

ISSN 0392-5942

Anno XXXI, n. 3, 2009

Giornale di Didattica e Cultura della Società Chimica Italiana

# C<sub>n</sub>S

LA CHIMICA NELLA SCUOLA

DIDATTICA  
STORIA  
EPISTEMOLOGIA  
AGGIORNAMENTO  
ETICA

<http://www.soc.chim.it>  
<http://www.didichim.org>



## LA CHIMICA NELLA SCUOLA

Anno XXXI  
Luglio - Settembre 2009

### Direttore responsabile

**Pierluigi Riani**  
Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale  
Via Risorgimento, 35 - 50126 Pisa  
Tel. 0502219398 - fax 0502219260  
e-mail: riani@dcci.unipi.it

### Past-Editor

**Paolo Mirone**  
e-mail: paolo.mirone@fastwebnet.it

### Redattore

**Pasquale Fetto**  
Via Carlo Iussi, 9  
40068 San Lazzaro di Savena (BO)  
Tel. 051463312 cell. 3280221434  
e-mail: pasquale.fetto@didichim.org

### Comitato di redazione

Liberato Cardellini, Marco Ciardi, Pasquale Fetto,  
Paolo Mirone, Ermanno Niccoli, Fabio Olmi,  
Pierluigi Riani, Paolo Edgardo Todesco,  
Francesca Turco, Giovanni Villani

### Comitato Scientifico

Rinaldo Cervellati, Rosarina Carpignano,  
Aldo Borsese (*Presidente della Divisione di  
Didattica*), Luigi Cerruti, Giacomo Costa,  
Franco Frabboni, Gianni Michelon, Ezio Roletto

### Editing

**Pasquale Fetto**  
pasquale.fetto@didichim.org

Periodicità: bimestrale (5 fascicoli all'anno)

### Abbonamenti annuali

Italia euro 48 - Paesi comunitari euro 58  
Fascicoli separati Italia euro 12  
Fascicoli separati Paesi extracomunitari euro 15

Gli importi includono l'IVA e, per l'estero le spese di  
spedizione via aerea  
Spedizione in abbonamento postale Art.2 comma 20/C  
Legge 662/96 Filiale di Bologna

### Ufficio Abbonamenti

Manuela Mostacci  
SCI, Viale Liegi, 48/c - 00198 - Roma  
Tel. 068549691 fax 068548734  
E-mail: soc.chim.it@agora.stm.it

Copyright 1995 Società Chimica Italiana

Pubblicazione iscritta al n. 219 del registro di  
Cancelleria del Tribunale di Roma in data 03.05.1996

La riproduzione totale o parziale degli articoli e delle  
illustrazioni pubblicate in questa rivista è permessa  
previa autorizzazione della Direzione

La direzione non assume responsabilità per le opinioni  
espresse dagli autori degli articoli, dei testi redazionali  
e pubblicitari

Editore  
SCI - Viale Liegi 48/c - 00198 Roma

Stampa  
Centro Stampa DE VITTORIA r.s.l.  
Via Degli Aurunci, 19 - 00185 ROMA

## SOMMARIO

### EDITORIALE

Didattica della Chimica fra scuola e università **159**  
di *Antonio Floriano*

Icilio Guareschi **163**  
di *Francesca Turco, Luigi Cerruti*

Il futuro della chimica: dispositivi e macchine  
a livello molecolare **165**  
di *Margherita Venturi, Vincenzo Balzani*

Approfondimenti e suggerimenti didattici relativi alle  
celle galvaniche. Parte seconda: il funzionamento delle  
celle galvaniche **178**  
di *Ermanno Niccoli*

Polipirrolo: un polimero conduttore **188**  
di *Ermelinda Falletta, Cristina Della Pina*

Storia e filosofia dei rifiuti. Prima parte: storia **196**  
di *Giulia Quadrelli*

## RUBRICHE

**VARIE ED EVENTUALI** **207**  
di *Ermanno Niccoli*

**DALLA DIVISIONE DI DIDATTICA**  
Sintesi delle iniziative/attività della Divisione nel 2009 **209**  
di *Aldo Borsese*

Appello in difesa dell'educazione scientifica **210**

**RECENSIONE**  
N. Armaroli, V. Balzani - Energia per l'astronave Terra **211**  
di *Marco Taddia*

Le figure esornative sono tratte dal testo: L. Troost et E.  
Pécharde – *Traité Élémentaire de Chimie* – Paris, Masson et Cie  
Éditeurs, 1910

## Didattica della Chimica fra scuola e università

Ci avviamo verso la conclusione di un triennio ricco di eventi importanti e di intensa attività per la Divisione di Didattica.

Nel 2009 concluderanno il loro mandato il Presidente Aldo Borsese e i componenti dell'attuale Consiglio Direttivo e si procederà al rinnovo delle cariche per il triennio 2010-2012. Con l'approssimarsi della chiusura di un ciclo, è opportuno delineare un bilancio che sia base di partenza per le attività future.

È del tutto evidente che sotto la guida di Aldo Borsese la Divisione ha sensibilmente accresciuto la propria visibilità e consolidato il proprio ruolo, non solo all'interno della SCI, ma anche verso l'esterno.

Nel prendere in esame alcune delle tappe che hanno caratterizzato il cammino della Divisione in questo triennio, è probabilmente prendere spunto dagli eventi più recenti che, tra l'altro, sono stati particolarmente significativi.

Durante la prima settimana di luglio 2009 si è tenuto a Sorrento (NA) il XXIII Congresso Nazionale della Società Chimica Italiana, che ha rappresentato il Congresso del centenario e al suo interno si è svolto il XVI Congresso Nazionale della Divisione di Didattica. Come spesso accade in queste occasioni, l'attività è stata molto intensa, con numerose sessioni plenarie e parallele. Una delle sessioni plenarie è stata interamente dedicata alla Didattica della Chimica. Non si tratta di un risultato da poco se si tiene conto del ruolo, spesso marginale, che alla ricerca educativa e all'insegnamento viene riconosciuto, soprattutto in contesti di tipo accademico. Diversi fattori hanno certamente contribuito a determinare questa rinnovata centralità della Divisione, compresa la grande attenzione e sensibilità mostrate dal Presidente Campanella nei riguardi dei processi di insegnamento/apprendimento, dell'immagine della chimica e del ruolo e della rilevanza della Chimica come disciplina di insegnamento.

Non c'è dubbio, inoltre, che le continue riflessioni riguardanti il declino delle vocazioni scientifiche, che hanno dato luogo al Progetto Lauree Scientifiche, ed i sostanziali cambiamenti introdotti negli ordinamenti universitari abbiano generato maggiore attenzione verso la didattica universitaria e spinto a cercare una stretta collaborazione fra scuola e università. Per questi motivi e per la qualità dei relatori, non sorprende che la sessione plenaria sulla didattica di Sorrento abbia visto una lusinghiera partecipazione di pubblico. L'appassionata introduzione del Prof. Richard Zare della Stanford University (USA) ha inquadrato alcuni dei temi al centro dell'attenzione da parte della Divisione, che sono stati poi sviluppati negli interventi successivi e, in maniera più specifica, nel congresso ad essa dedicato.

Come è ormai ampiamente accettato anche a livello internazionale, per incidere in maniera sensibile nel processo formativo dei giovani, contribuendo, da un lato, alla formazione di una solida cultura scientifica di base e, dall'altro, allo sviluppo di interessi specifici verso le discipline scientifiche, occorre intervenire fin dai primi livelli scolari. Questa considerazione è fra i presupposti del Piano Insegnare Scienze Sperimentali (ISS), ormai in vigore da tre anni e nel quale la Divisione ha investito notevoli risorse fisiche e intellettuali. Un importante risultato del lavoro svolto nei presidi e negli organismi di gestione del Piano ISS è il sensibile avvicinamento e la sintonia di azione sviluppatasi con le altre associazioni, in particolare l'Associazione Insegnanti di Fisica (AIF) e l'Associazione Nazionale Insegnanti di Scienze Naturali (ANISN). Gli organi dirigenti della DD-SCI si sono fatti promotori della creazione di un organismo di consultazione comune e hanno insistito perché si creassero le condizioni di una linea di azione concordata nei riguardi del Ministero.

Possiamo certamente rivendicare alla Chimica alcune degli aspetti caratterizzanti dell'attuale Piano ISS e, qualunque sia l'incerto futuro che non è stato ancora chiarito a livello ministeriale, si può sicuramente affermare che è stata costituita una solida base culturale e metodologica e che sono state create competenze specifiche utili per un lavoro interdisciplinare proficuo. Le sinergie messe in atto e le esperienze maturate ci inducono a riflettere sul piano organizzativo ma anche sulle strategie messe in atto nelle nostre iniziative in ambiti diversi come, per esempio, la scuola secondaria e l'università.

Il mondo della scuola è soggetto a profondi cambiamenti sul piano dell'organizzazione e della struttura ma anche su quello dei contenuti e delle metodologie didattiche. Numerosi provvedimenti approvati e/o annunciati, anche riguardanti la formazione iniziale degli insegnanti, lasciano prevedere che il sistema educativo del nostro Paese nei prossimi anni sarà profondamente modificato e, come appare evidente, non sempre in modo culturalmente fondato.

Purtroppo nel quadro di generale ridimensionamento dell'educazione scientifica prefigurato dai progetti di riforma, la presenza della Chimica è sensibilmente penalizzata, talvolta fino all'azzeramento. L'impegno della Divisione e della SCI nel suo complesso deve quindi essere prioritariamente rivolto alla difesa degli spazi culturali che ci competono, per difendere l'esigenza del cittadino di ricevere un'educazione scientifica di base. Essa, in controtendenza rispetto ai processi in atto, dovrebbe essere, se mai, rafforzata. È sorprendente, a volte, verificare che esiste una certa difficoltà a riconoscere gli aspetti chimici di base in tematiche generali ma di grande interesse come l'ambiente, la salute, l'energia, gli alimenti o lo sviluppo di nuovi materiali. Occorre sicuramente uno sforzo in questa direzione se vogliamo affermare il ruolo e la rilevanza della nostra disciplina.

Una delle esperienze che negli ultimi anni, sebbene su scala decisamente ridotta, ha fornito spunti interessanti riguardo le potenzialità di un approccio sistemico all'educazione scientifica è rappresentata dalla Scuola Permanente per l'Aggiornamento degli Insegnanti di Scienze (SPAIS. [www.unipa.it/flor/spais.htm](http://www.unipa.it/flor/spais.htm)). La scuola, rivolta a insegnanti di tutte le discipline scientifiche, ha lo scopo di identificare e discutere i contenuti di base di chimica, fisica, scienze della vita e della Terra necessari per comprendere l'innovazione. L'esperienza maturata in quattro anni di attività consente di affermare che il confronto dialettico fra specialisti delle varie discipline su temi concreti e rilevanti è di grande utilità per tutti. Purtroppo, per quanto riguarda la formazione dei futuri insegnanti, questi aspetti trasversali sembrano essere eccessivamente presenti. Infatti è prevalsa la logica degli accorpamenti fra le classi di abilitazione, contro il suggerimento della Divisione di prevedere classi bidisciplinari, come avviene in diversi Paesi europei, per garantire un'adeguata preparazione dei futuri docenti. In realtà, quello che più preoccupa del nuovo sistema di formazione dei docenti è la notevole riduzione degli insegnamenti di didattica disciplinare e del prezioso rapporto di collaborazione fra scuola e università che hanno caratterizzato molte delle vecchie SSIS. Tale esperienza ha stimolato un rinnovato interesse per una fattiva collaborazione fra scuola e università, che deve essere mantenuto e sviluppato.

La riproposizione, che sembra ormai certa, del Progetto Lauree Scientifiche deve vedere un coinvolgimento più evidente della Divisione di Didattica. Nel passato, sebbene numerosi colleghi abbiano dato un contributo di idee e azioni non indifferente all'attuazione dei vari progetti locali, non è facile identificare un filo conduttore riconducibile ad una politica didattica coordinata. La Divisione ha organizzato e gestito i due concorsi a borse di studio per neo-immatricolati a corsi di studio chimici e ha contribuito nel progetto trasversale alla compilazione di tutte le attività didattiche proposte dalle sedi durante i primi due anni del PLS. Occorre adesso formulare proposte didattiche coordinate che possano essere adottate dai responsabili locali dei progetti, così come occorre ricercare elementi di continuità e connessioni logiche e operative fra azioni intraprese in

ambito ISS e quelle proposte nel PLS. A livello ministeriale, a causa dei diversi uffici competenti, non c'è mai stato alcuno sforzo concreto in questa direzione.

Nonostante queste positive iniziative, nell'università permane la diffusa convinzione che la didattica sia solo una fastidiosa incombenza che distoglie dalla ricerca scientifica, unica e vera missione di chi, nonostante ciò, viene chiamato "docente" universitario. Questa convinzione è legittimata anche dal fatto che nel nostro Paese la carriera universitaria è esclusivamente determinata dalla produzione scientifica e non viene operata alcuna concreta valutazione sulla qualità dell'insegnamento.

In ambito universitario è molto diffusa la convinzione che una adeguata padronanza dei contenuti disciplinari sia condizione sufficiente (è certamente condizione necessaria) per una didattica efficace e coinvolgente. I risultati della moderna ricerca educativa che, al pari della ricerca scientifica opera secondo gli standard tipici di qualsiasi indagine conoscitiva, sono trascurati o, più frequentemente, del tutto ignorati. Per queste ragioni, la ricerca educativa a livello universitario, anche in ambito chimico, è praticamente inesistente. Questa situazione, come efficacemente testimoniato dal Prof. Zare al congresso di Sorrento, è profondamente diversa in altri Paesi dove esistono perfino intere Facoltà di Didattica delle scienze e della Chimica, nel nostro Paese ha notevoli conseguenze anche pratiche. La pessima immagine pubblica che caratterizza la nostra disciplina ed il modo in cui la stessa viene percepita dalla società nel suo complesso sono riconducibili anche a difetti educativi e di comunicazione sia a livello scolastico sia universitario. Subito dopo il congresso di Sorrento, nella settimana dal 13 al 18 luglio 2009, la DD-SCI ha organizzato a Urbino la prima Scuola Estiva di Ricerca Educativa e Didattica Chimica "Ulderico Segre" rivolta a giovani universitari che hanno usufruito di un supporto economico a carico dei progetti PLS delle sedi di provenienza. Si è perseguito l'obiettivo di indurre interesse verso la didattica in chi sarà presto coinvolto, se non lo è già, nell'insegnamento.

Le sessioni pomeridiane di lavoro, in cui i corsisti hanno avuto modo di ideare e discutere alcuni progetti didattici loro proposti, hanno offerto spunti particolarmente interessanti. L'esperienza è stata giudicata in termini molto positivi e ciò sicuramente incoraggia nel proseguimento dell'iniziativa anche ricercando un maggiore coinvolgimento da parte delle altre Divisioni della SCI.

Una delle ricchezze della nostra Società, che ci differenzia da quelle di altre discipline e che è assolutamente da difendere e valorizzare, è la presenza all'interno della Divisione preposta alle tematiche che riguardano la didattica, di docenti di tutti i livelli scolastici, dalla scuola elementare all'università e anche di esperti nella formazione professionale e di impresa. Perché la Divisione possa fungere da cerniera fra le esigenze e le aspettative di tutti gli attori, occorre che anche a livello universitario ne venga riconosciuto il ruolo. Pertanto, un potenziamento del ruolo della Divisione Didattica nei rapporti con le altre non può che essere di beneficio generale.

In questo processo di rafforzamento va inquadrato anche l'impegno a livello internazionale. Diversi soci della SCI, che fanno riferimento alla Divisione Didattica, operano all'interno di organismi dirigenti di diverse importanti organizzazioni internazionali come l'International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC), la European Association for Chemical and Molecular Sciences (EuCheMS) e la European Chemistry Thematic Network Association (ECTNA). Fra le varie importanti attività che sono attualmente in corso, la SCI svolge opera come agenzia di accreditamento per la certificazione Eurolabels (Eurobachelor, Euromaster e Eurodoctorate). Questi riconoscimenti vengono concessi ai corsi di studio chimici la cui struttura è coerente con alcuni standard stabiliti su base europea.

La presenza attiva in questi organismi internazionali consente di partecipare alle decisioni e, soprattutto, di stabilire e mantenere rapporti con esperti di altri Paesi sui temi della didattica e della

ricerca educativa. Un importante risultato di questo impegno è l'attribuzione all'Italia e alla SCI, tramite la Divisione Didattica, dell'organizzazione della XXII International Conference on Chemical Education (ICCE) che si terrà a Roma nel mese di luglio 2012. Questa conferenza biennale riunisce esperti di didattica della chimica provenienti da tutto il mondo e metterà quindi la didattica chimica italiana al centro dell'attenzione. È nostro compito, nel tempo che ci separa dall'evento, mettere a punto tutti gli aspetti organizzativi secondo standard qualitativi che ne facciano un avvenimento memorabile ma, soprattutto, realizzare un percorso che sia in grado di consolidare e allargare l'interesse verso iniziative didattiche in modo da assicurare una adeguata (in termini quantitativi e qualitativi) partecipazione italiana che costituisca anche una solida base per il futuro.

Si apre una fase che può essere molto feconda dal punto di vista della crescita della Divisione. In continuità con il triennio che si conclude, durante il quale la Divisione è stata in grado di ottenere l'elezione di uno dei due vice Presidenti della SCI, dovremo mettere a frutto i numerosi e preziosi semi piantati dall'attuale presidente Aldo Borsese.

È del tutto ovvio che la Divisione potrà operare in maniera efficace se il nuovo Presidente SCI, che eleggeremo alla fine dell'anno, ne riconoscerà il ruolo, ne condividerà gli obiettivi e, coerentemente, metterà a disposizione le risorse necessarie

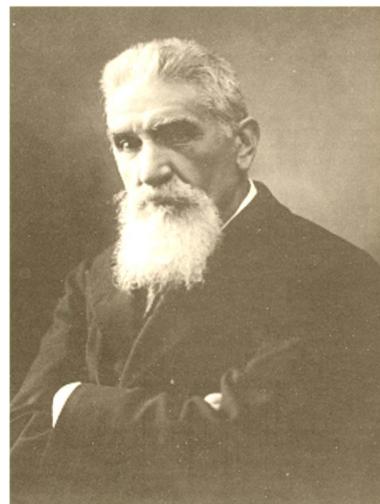
Gli ultimi presidenti SCI, Franco De Angelis e Luigi Campanella sono stati esemplari da questo punto di vista, riconoscendo alla nostra Divisione la centralità e rilevanza che le spettano e che hanno consentito di produrre risultati significativi per l'intera SCI.

È lecito attendersi dal nuovo Presidente un impegno almeno pari a quello dei suoi predecessori.

## Icilio Guareschi

(S. Secondo Parmense, 1847 - Torino, 1918)

Francesca Turco  
Luigi Cerruti



*I. Guareschi*

**Icilio Guareschi**

Icilio Guareschi nacque a S. Secondo Parmense il 24 dicembre 1847 da Giacinto e Teresa Scaramuzza, in una famiglia che esercitava la professione farmaceutica da ben quattro secoli. Tuttavia la 'vocazione' di Guareschi fu imposta da circostanze casuali e luttuose. Condusse gli studi secondari nel Ginnasio Liceo di Parma, dove strinse amicizia con il futuro grande orientalista I. Pizzi, ma prima del termine del corso si arruolò volontario per prendere parte all'infelice guerra del 1866. Partecipò alla presa di Borgoforte e tornò dalla breve campagna con i gradi di sergente, e con il marchio della 'camicia rossa', pur avendo combattuto nell'esercito regolare. Conclusi gli studi liceali si determina quella che molti anni dopo Guareschi stesso definirà una "fatale condizione di cose". La morte di un fratello lascia senza titolare la farmacia di famiglia, per cui la scelta professionale diventa improvvisamente 'obbligata'. Guareschi scopre la chimica nella piccola, ma scelta, biblioteca del fratello scomparso, e la passione per questa disciplina, in tutte le sue innumerevoli manifestazioni, non lo abbandonerà più.

Si iscrive quindi alla Scuola di Farmacia dell'Università di Bologna, dove nasce una seconda vocazione, parallela a quella per la chimica: ancora studente, si innamora della didattica. Quando consegue il diploma (1870), le condizioni familiari sono però mutate e, potendo continuare gli studi, Guareschi si trasferisce a Firenze, per ottenere la laurea in scienze naturali. Durante il soggiorno fiorentino lavora nel laboratorio di Ugo Schiff e stringe salda amicizia con Angelo Mosso, il fisiologo torinese suo coetaneo che diventerà - come il Nostro - uno scienziato di notorietà internazionale. Il tono di questo incontro è rivelato da un telegramma augurale di Mosso (1904) in cui parla di "giovinezza passata insieme lavorando". Dopo la laurea in scienze naturali Guareschi torna a Bologna, come assistente di Francesco Selmi, e viene incaricato dell'insegnamento di chimica analitica. Questa carriera viene però interrotta perché in vista del matrimonio Guareschi preferisce seguire un diverso percorso, più legato all'insegnamento. Nel 1873, in seguito a concorso, ottiene la cattedra di chimica all'Istituto Tecnico di Livorno, dove l'anno successivo si sposa. Nel 1876 Guareschi ritorna all'Università, essendo stato chiamato come straordinario a dirigere l'Istituto di chimica farmaceutica dell'Università di Siena.

Nella nuova sede le risorse sono limitatissime, così come il numero di allievi, ma fra questi compare un audace e di eccezione: il giovane professore di fisiologia Pietro Albertoni. I due docenti non solo sono coetanei, ma scoprono di avere un comune passato come volontari nella guerra del 1866, e una visione analoga per quanto riguarda lo sviluppo delle discipline che insegnano, fisiologia e farmacia, poste entrambe al confine fra medicina e chimica. È l'inizio di un'amicizia e di una collaborazione duratura. Nel dicembre 1879 Guareschi vince la cattedra di Chimica farmaceutica e tossicologica dell'Università di Torino e si trasferisce nel capoluogo subalpino. Nei ristretti locali di via S. Francesco da Paola si creò fra il professore, gli assistenti e gli studenti "una vera società comunista". Dal punto di vista degli spazi disponibili la situazione migliorò nettamente solo con il trasferimento nella nuova grande sede di corso Raffaello (novembre 1894).

Guareschi condusse le sue prime ricerche sperimentali quando era ancora studente nel laboratorio di U. Schiff a Firenze e, pur con gli scarsi mezzi dell'Istituto livornese, si cimentò nello studio di sostanze naturali quali il cimene, l'asparagina e l'acido aspartico. È da osservare che questa attività di ricerca condotta in un Istituto tecnico non era cosa insolita, in quanto, fino alla prima guerra mondiale, questi Istituti fondati dai governi liberali furono veri e propri presidi scientifico-tecnologici delle diverse regioni d'Italia. La prima ricerca di ampio respiro fu però avviata a Siena e proseguita a Torino: fra il 1877 e il 1888 Guareschi pubblicò una decina di note sui derivati del naftalene. Ma le ricerche

## Dalla copertina

chimiche di Guareschi eccelsero in quello che allora era il campo privilegiato della chimica organica italiana: la scoperta e lo sviluppo di nuove reazioni di sintesi. Il nostro chimico è uno dei pochissimi italiani ad avere il proprio nome legato ad una classe di reazioni; esse sono dette appunto *reazioni di Guareschi* e permettono di sintetizzare numerosi composti eterociclici. Fra il 1891 e il 1911 Guareschi diede alle stampe sedici lavori su questo tema. Svolsse anche numerose ricerche di chimica tossicologica, farmaceutica e fisiologica, settori più strettamente connessi al suo specifico ruolo accademico. Nel 1892, insieme ad altri sei scienziati (fra cui J. Moleschott e Dioscoride Vitali) portò a compimento la prima *Farmacopea ufficiale del Regno d'Italia*. Il fatto che fossero trascorsi più di trenta anni dall'Unità è ben indicativo della lentezza con cui si andarono unificando le strutture professionali e tecniche del Paese.

Nei decenni a cavallo fra i due secoli Torino fu un rigoglioso centro di ricerca scientifica e tecnologica, costituendo un *habitat* vitale per uno scienziato dagli ampi interessi. Spesso con incarichi direttivi Guareschi fu parte attiva di tutte le principali istituzioni scientifiche della città: l'Accademia delle Scienze, l'Accademia di Medicina, l'Accademia di Agricoltura; fu però nell'Associazione chimica industriale che poté partecipare più direttamente alla costruzione di quei rapporti fra scienza e industria così indispensabili allo sviluppo del Paese. Fu socio fin dalla fondazione (1899) e membro del Consiglio direttivo, nel 1911 fu Presidente del Comitato organizzatore del II Convegno Nazionale di Chimica Applicata, che riuni a Torino, in occasione del Cinquantenario dell'Unità, scienziati, tecnici ed imprenditori di tutta Italia. Nello stesso anno, ricorrendo il centenario della pubblicazione del famoso saggio di Avogadro sulle proprietà dei gas, Guareschi si fece promotore di solenni onoranze per il fisico torinese, culminate con un discorso celebrativo tenuto dinanzi al Re nello splendido salone dell'Accademia delle Scienze (24 settembre 1911).

Torino si dimostrò una sede congeniale all'intraprendenza culturale di Guareschi anche da un ulteriore punto di vista: quello dell'attività editoriale nel campo dell'informazione scientifica. È proprio dal punto di vista della formazione e crescita della comunità dei chimici italiani che l'attività di Icilio Guareschi è stata mirabile, sia come Direttore editoriale sia come Autore. Per ciò che riguarda il primo ruolo, di organizzatore e promotore della cultura chimica nell'editoria specializzata, Guareschi si cimentò in diverse imprese, di cui qui ricordiamo solo quelle di più lunga durata. Dal 1884 al 1918, anno della morte, il Nostro diresse un *Supplemento Annuale alla Enciclopedia di Chimica*, edito a Torino dalla UTET. Sempre per la stessa Casa editrice concepì in modo innovativo, e diresse per quasi un ventennio, una *Nuova Enciclopedia di Chimica*, il cui primo volume apparve nel 1901. Infine, per circa tre lustri Guareschi fu coinvolto nella pubblicistica periodica: nel 1883 con il grande fisiologo Pietro Albertoni fondò la *Rivista di chimica medica e farmaceutica, tossicologica, farmacologia e terapia*, edita a Torino, ancora per i tipi della UTET; nel 1885 la rivista spostò la sua sede editoriale a Milano, presso i Fratelli Rechiedei, e assunse una nuova testata (*Annali di chimica medico-farmaceutica e di farmacologia*), che nel 1886 divenne *Annali di chimica e farmacologia*. Guareschi cessò la collaborazione con questi annali nel 1897. Lo stesso *Supplemento* fu uno dei veicoli editoriali privilegiati dal nostro studioso per far giungere la sua ricchissima produzione di storia della chimica (saggi monografici, ad esempio su Malaguti, Lavoisier, Biringucci) ad un pubblico più ampio di quello degli *Atti* e delle *Memorie* dell'Accademia delle Scienze di Torino, dove pure apparvero molte monografie di grande rilievo. L'opera storica costituisce indubbiamente - per ampiezza e qualità - il maggiore contributo personale di Guareschi alla cultura chimica in senso lato. L'interesse per le letture storiche risaliva all'adolescenza, tuttavia fu solamente nel 1901 che iniziò ad inoltrarsi in profondità sul terreno storico-critico. Guareschi fu uno storico appassionato, documentato, mai reso inerte dal peso dell'erudizione, apprezzato in tutta Europa, come è testimoniato dalle traduzioni e dagli articoli originali apparsi in Francia e in Germania, e, in particolare dall'invito di George Sarton a contribuire fin dal primo fascicolo a quella che diventerà la più prestigiosa rivista di storia della scienza: *Isis*.

Lo scoppio della guerra con tutte le sue atrocità sconvolse Guareschi che la riteneva insensata come le antiche guerre di religione. Tuttavia, dal momento stesso dell'entrata in guerra dell'Italia, la sua adesione alla mobilitazione bellica fu totale. Il flusso delle pubblicazioni diventò imponente, e il *Supplemento* curato per la UTET divenne un veicolo privilegiato di informazioni utili per il sostegno del fronte interno, talvolta non prive di connotazioni propagandistiche. Anche quando il tema sembra lontano dalla guerra le note sono redatte con un unico pensiero fisso: "mentre muoiono milioni di uomini!". Nel 1917 Guareschi stampa nel suo *Supplemento* ben nove monografie sulle questioni della nutrizione. Nello stesso anno dovette accorrere al capezzale del figlio Pietro, gravemente ferito sull'altipiano della Bainsizza, in tempo per sottrarlo alla prigionia con una fuga avventurosa dopo la rotta di Caporetto. Il lavoro eccessivo, l'esacerbato senso di responsabilità, gli esperimenti alimentari, che conduceva su se stesso, minarono la sua pur robusta costituzione. Colto da male in quello che considerava il suo posto di combattimento, il laboratorio di Corso Raffaello, morì pochi giorni dopo nella notte del 20 giugno 1918.

Scienziato di livello europeo, intellettuale laico rigoroso e di immensa cultura, il carattere estremamente severo e l'isolamento dai centri di potere accademico gli impedirono di costituire una scuola che radicesse nella sua Città di adozione gli interessi di ricerca che avevano animato la sua opera poderosa, costituita da oltre 500 articoli, trattati, conferenze e monografie.

**Per chi vuole approfondire:** La presente biografia è tratta da: F. Turco, L. Cerruti "Tutto quanto è buono e utile da leggersi. L'attività editoriale di Icilio Guareschi", A. d'Orsi, a cura di, Quaderni di Storia dell'Università di Torino, Torino: il Segnalibro (2000), pp. 165-220.

# Il futuro della chimica: dispositivi e macchine a livello molecolare

**Margherita Venturi e Vincenzo Balzani**

*Dipartimento di Chimica "G. Ciamician", Università di Bologna*

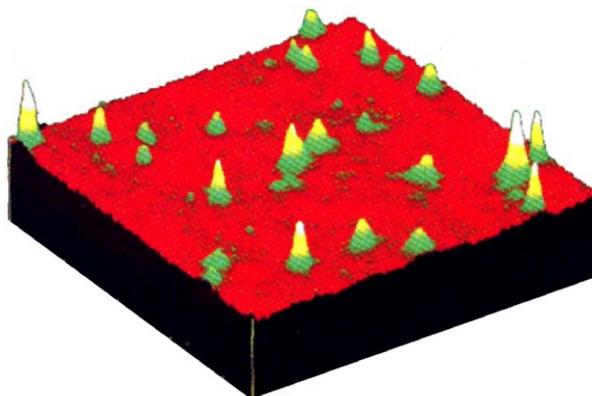
## Introduzione

È difficile immaginare una qualsiasi manifestazione della nostra vita quotidiana in cui la chimica non sia in qualche modo coinvolta. Tutto, infatti, attorno a noi ed in noi, è chimica: è attorno a noi nei fenomeni naturali indispensabili per la vita, come la fotosintesi, e nei prodotti artificiali di primaria importanza per la civiltà, come i farmaci, i fertilizzanti, le materie plastiche, i semiconduttori ed i detergenti; è in noi perché il funzionamento o il mal funzionamento del corpo umano è regolato da reazioni chimiche. La vita è chimica in azione. Senza fare del riduzionismo, si può dire che tutte le manifestazioni della vita, comprese quelle che chiamiamo categorie mentali (l'apprendimento, la memoria, il pensiero, l'esperienza e i sogni) sono, in ultima analisi, il risultato di reazioni chimiche, sia pure così complesse da non poter essere, almeno per ora, interpretate.

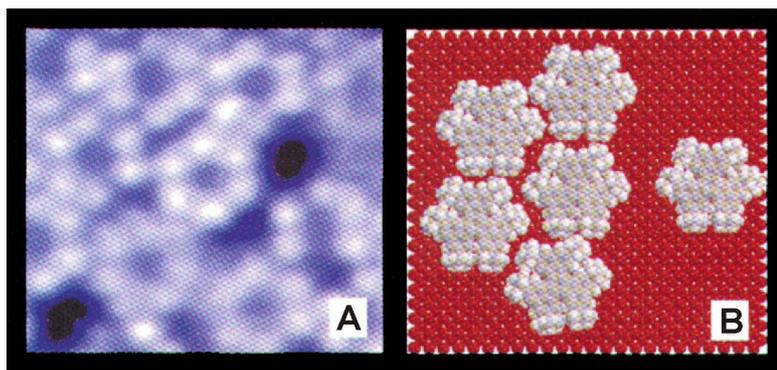
Per capire l'intima essenza dei fenomeni che avvengono attorno a noi ed in noi, occorre scendere a livello atomico e molecolare. Ad esempio, per capire come realmente avviene il processo fotosintetico naturale bisogna scendere giù nel piccolo, come in una "zoomata", dall'albero (dimensioni dell'ordine del metro) alle foglie ( $10\text{ cm} \times 0,3\text{ mm}$ ), alle cellule ( $5 \times 10^{-2}\text{ mm}$ ), ai cloroplasti ( $5 \times 10^{-3}\text{ mm}$ ), ai grani ( $2 \times 10^{-4}\text{ mm}$ ), fino ad arrivare a "congegni" costituiti da un certo numero di componenti molecolari assemblati in modo opportuno. È a questo livello, cioè a livello molecolare, che avviene l'assorbimento della luce da parte della materia con il quale ha inizio il processo fotosintetico.

Le molecole sono le più piccole entità della materia con composizione ben definita e forma propria. Ad esempio, la molecola d'acqua,  $\text{H}_2\text{O}$ , è costituita da due atomi di idrogeno (H) legati ad un atomo di ossigeno (O), ha geometria angolare e dimensioni inferiori al nanometro (1 nanometro =  $10^{-9}$  metri). Oggetti di così piccole dimensioni sfuggono alla nostra quotidiana esperienza e alle comuni indagini sperimentali, tanto che è difficile non solo accettarne l'utilità, ma anche, addirittura, credere nella loro reale esistenza. Goethe, ad esempio, diceva che la scienza deve essere a scala umana e si opponeva all'uso del microscopio affermando che ciò che non si può vedere a occhio nudo non deve essere cercato, perché evidentemente è nascosto all'occhio umano per qualche buona ragione. Questa affermazione è contraria alla logica della scienza che, particolarmente negli anni più recenti, ha spinto le sue indagini sempre più verso il "piccolo", non solo per conoscere meglio la Natura, ma anche per sfruttare, da un punto di vista tecnologico, i vantaggi che ne possono derivare.

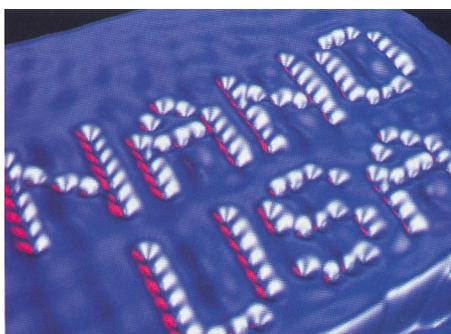
Le molecole, anche se prese singolarmente, non possono essere né viste, né pesate, né misurate, non hanno segreti per i chimici, che da oltre cent'anni hanno imparato a caratterizzarle, a distinguerle, a conoscerle attraverso le loro proprietà collettive e ad usarle. Oggi, poi, con i più recenti progressi della scienza, è possibile "vedere" (tramite immagini ottenute con dispositivi elettronici, Figura 1 e 2) e persino "toccare" (con punte ultrasottili) singole molecole, tanto da riuscire ad utilizzarle come mezzo per una "nanoscrittura" (Figura 3).



**Figura 1.** Immagini ottenute da un esperimento di fluorescenza a campo ravvicinato. Ogni picco corrisponde al segnale emesso da singole molecole di oxazina disperse su una superficie di polimetilmetacrilato. La larghezza di ogni picco non riflette la dimensione della molecola, ma è legata alla lunghezza d'onda della luce emessa dalla molecola stessa. (Figura ripresa e modificata da *Science*, 1999, vol. 283, p.1670).



**Figura 2.** (A) Immagine ottenuta con la tecnica della microscopia a scansione variabile di molecole di esa-*tert*-butildecaciclene; (B) rielaborazione ottenuta al computer che meglio evidenzia la forma delle molecole. (Figura ripresa e modificata da *Science*, 1999, vol. 283, p. 1683).



**Figura 3.** Un esempio di nanoscrittura. Le parole sono state scritte posizionando con una punta ultrasottile 110 molecole di ossido di carbonio (CO) su una superficie di rame (Figura ripresa da *Chemistry in Britain*, dicembre 2000, p. 46).

### Le molecole: le "parole" della Chimica

Per capire come è fatta la materia e cos'è la Chimica può essere molto utile fare un paragone fra chimica e linguaggio (Figura 4).

Ogni linguaggio è basato su lettere, una ventina nella lingua italiana (a, b, c, ecc.), raccolte in un alfabeto. Le lettere della chimica sono gli atomi (H, O, C, ecc., circa un centinaio) ordinati nella Tavola Periodica che può essere considerato l'alfabeto della chimica.

Le lettere dell'alfabeto si possono combinare in gruppi, secondo una logica inventata dall'uomo: si ottengono, così, le parole. La stessa cosa accade nella chimica: combinando gli atomi secondo regole imposte dalla natura (il legame chimico), si ottengono le molecole, che sono quindi le parole della chimica. Come ci sono parole corte (cioè fatte di poche lettere) e parole lunghe, così ci sono molecole fatte di pochi atomi (come la molecola d'acqua, che ha due atomi di idrogeno e uno di ossigeno, H<sub>2</sub>O) e molecole grandi (come il glucosio, formato da 24 atomi, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>). Una prima conclusione, allora, è che il mondo è fatto di molecole, così come il linguaggio è fatto di parole.

Con una sola parola non è possibile esprimere un concetto. Nel linguaggio, infatti, le parole vengono combinate, secondo certe regole, in frasi. La stessa cosa avviene nella chimica: se voglio ottenere qualcosa di particolarmente pregiato, come ad esempio svolgere una funzione, una molecola non è sufficiente; ho bisogno, infatti, di sistemi composti da più molecole, chiamati supermolecole.

Andando avanti con questo parallelo, in modo molto grossolano e quasi per gioco, si può passare a sistemi più complessi, e quindi paragonare un paragrafo ad un enzima, un capitolo di un libro a un mitocondrio, un libro ad un protozoo, una collana di libri ad un animale poco evoluto ed infine, un'intera biblioteca ad un uomo.

Arrivati a questo punto ci si può chiedere: ci sono più lettere in una biblioteca o atomi in un uomo? La biblioteca di Parigi, che è forse la più grande del mondo, contiene circa 10 milioni di volumi, per un totale di circa 10<sup>13</sup> lettere (cioè, diecimila miliardi di lettere). Il numero di atomi contenuto nel corpo di un uomo è dell'ordine di 10<sup>28</sup>, che è un numero centomila miliardi di volte più grande del precedente. È facile a questo punto capire che il paragone biblioteca-uomo è

certamente irriverente per l'uomo anche sul piano puramente quantitativo, in quanto il numero di atomi contenuti nel corpo di un uomo è pari al numero di lettere che si trovano in un milione di miliardi di biblioteche. Ma il paragone non è banale. Infatti, come le lettere contenute nelle biblioteche non sono messe a caso, bensì ordinate in parole, frasi, paragrafi, capitoli, volumi e collane al fine di esprimere informazioni e concetti, così gli atomi del corpo umano sono ben ordinati in molecole, sistemi supramolecolari, enzimi, cellule e organi per compiere le funzioni necessarie alla vita. Il paragone fra chimica e linguaggio, pur nei suoi limiti, ha quindi il pregio di farci comprendere che: (a) le molecole sono le parole della chimica; (b) i corpi macroscopici sono costituiti da un numero incredibilmente grande di molecole; (c) gli organismi viventi sono sistemi chimici dove un numero incredibilmente grande di molecole è disposto in modo altrettanto incredibilmente ordinato.

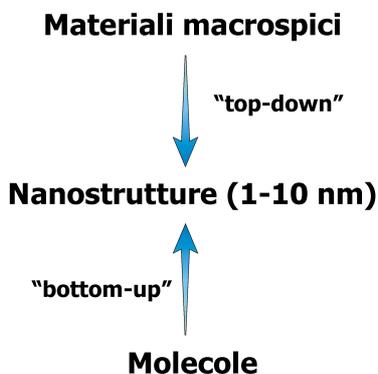
LINGUAGGIO	CHIMICA
lettere (a, b, c, ...)	atomi (C, H, O, ...)
alfabeto	tavola periodica
insieme di lettere (atctiecbil)	insieme di atomi (CHHHCNHHOO)
↓ LOGICA UMANA	↓ LOGICA NATURALE
parole (bicicletta)	molecole ( <i>glicina</i> , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ )
frasi	supermolecole semplici
paragrafi	supermolecole complesse ( <i>enzimi</i> )
capitoli di un libro	organi intracellulari ( <i>mitocondri</i> )
libri	organismi unicellulari ( <i>protozoi</i> )
collane di libri	organismi pluricellulari semplici ( <i>molluschi</i> )
biblioteche	organismi pluricellulari complessi ( <i>uomo</i> )

**Figura 4.** Parallelismo fra il linguaggio e la chimica; da un numero discreto di semplici elementi (le lettere per il linguaggio, gli atomi per la chimica) nasce un'incredibile complessità.

### Il Chimico, ingegnere a livello nanometrico

Un problema sempre più stringente della tecnologia è quello della miniaturizzazione. Basti pensare, a questo proposito, ai calcolatori dove la riduzione delle dimensioni dei componenti permette la costruzione di apparecchi sempre più piccoli e allo stesso tempo sempre più potenti.

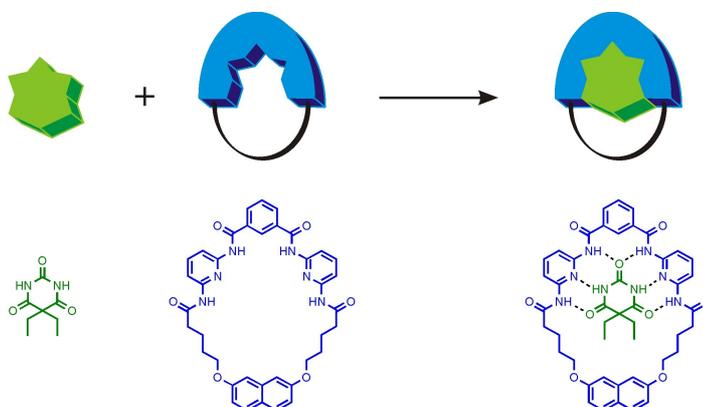
Nella corsa verso la miniaturizzazione (Figura 5) finora si è seguito l'approccio "dall'alto" (*top down*) lavorando, con tecniche speciali, pezzi macroscopici di materiali. Questo approccio "fisico" ha però limitazioni intrinseche quando si vuole scendere a dimensioni minori del decimo di micrometri. Un'alternativa decisamente più promettente per lo sviluppo della nanotecnologia (cioè della tecnologia a livello dei nanometri) è l'approccio "dal basso" (*bottom up*) che parte dalle molecole. I chimici, per la natura stessa della loro disciplina, sono nella posizione ideale per sviluppare questo tipo di approccio.



**Figura 5.** I due diversi approcci, *top-down* e *bottom-up*, alla miniaturizzazione.

## Il futuro della chimica

Ogni molecola ha proprietà intrinseche che possono essere viste come un corredo di "informazione" utilizzabile nell'interazione con altre molecole. Infatti, quando le molecole si incontrano, ciascuna "legge" gli elementi di informazione contenuti nelle altre e, a seconda di tali elementi, può succedere che dopo l'incontro esse si separino inalterate, oppure che reagiscano con formazione di nuove specie, oppure, ancora, che si associno dando origine a sistemi detti supramolecolari. L'associazione fra molecole avviene sfruttando il cosiddetto riconoscimento molecolare, basato su interazioni molto specifiche come, ad esempio, il legame a idrogeno (Figura 6).



**Figura 6.** Esempio di molecole capaci di riconoscersi ed associarsi. Nel caso illustrato, l'interazione responsabile del riconoscimento e dell'associazione è basata sulla formazione di legami a idrogeno N-H...O e N-H...N. Sono mostrate sia le formule chimiche delle due molecole, che una loro rappresentazione schematica.

Un fatto molto importante è che nel passaggio dalle molecole ai sistemi supramolecolari possono emergere nuove proprietà, spesso di grande pregio tecnologico; inoltre queste proprietà emergenti, derivando dall'integrazione delle caratteristiche e dal lavoro cooperativo delle singole molecole una volta che sono state organizzate nella struttura supramolecolare, possono essere programmate scegliendo in modo opportuno i "pezzi" da assemblare. Si tratta di una vera e propria ingegneria a livello molecolare.

L'ambizioso progetto dei chimici è quello di costruire dispositivi e macchine a livello molecolare capaci di svolgere funzioni utili.

Per capire cosa significa congegno o macchina a livello molecolare e la logica che i chimici intendono seguire per costruire questi dispositivi, può essere utile un paragone molto semplice.

Per ottenere un'apparecchiatura del mondo macroscopico (per esempio, un asciugacapelli), l'ingegnere costruisce dei componenti (un interruttore, un ventilatore, una resistenza), ciascuno dei quali è in grado di svolgere un'azione specifica, e poi li assembla in modo opportuno (ad esempio, nell'asciugacapelli la resistenza va messa davanti al ventilatore, e non dietro). Collegando i componenti con fili metallici secondo uno schema appropriato, si ottiene un'apparecchiatura che, alimentata da energia elettrica, compie una funzione utile.

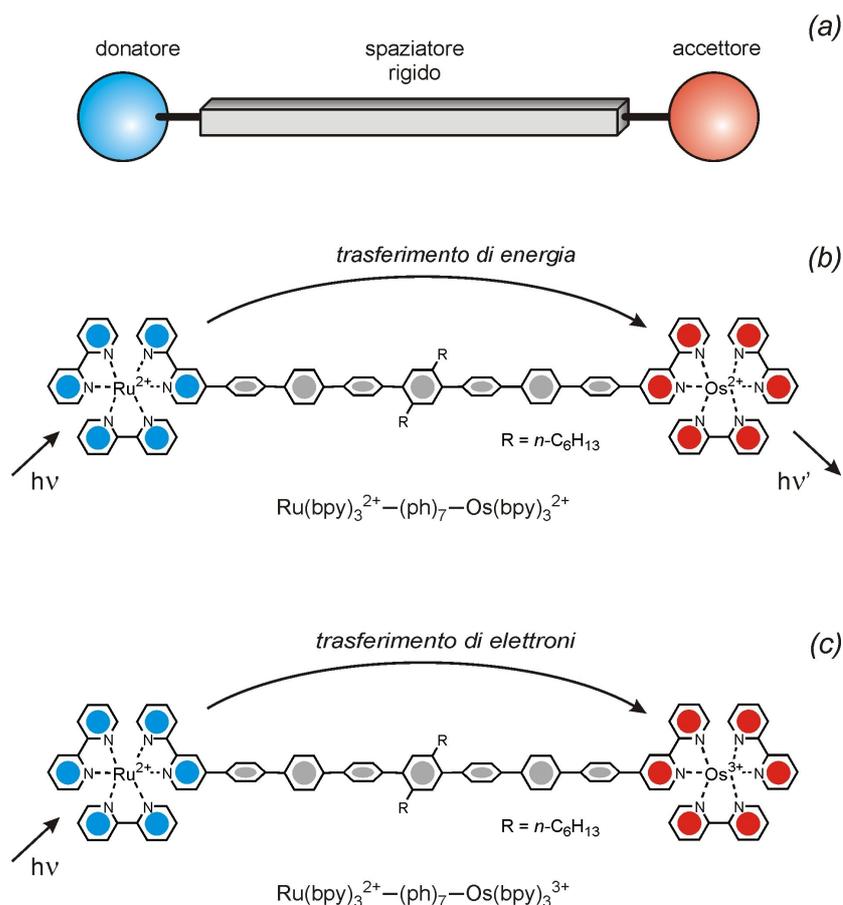
Il chimico procede allo stesso modo, ma a livello molecolare. Prima di tutto si tratta di costruire molecole capaci di svolgere compiti specifici (come fanno, nell'asciugacapelli, l'interruttore, la resistenza, il ventilatore) e poi di assemblarle in strutture supramolecolari organizzate, in modo che l'insieme coordinato delle azioni dei componenti possa dar luogo ad una funzione utile.

### Dispositivi a livello molecolare

La ricerca in questo campo ha già permesso di ottenere tutta una serie di dispositivi a livello molecolare capaci di imitare le funzioni compiute dai componenti delle odierne apparecchiature macroscopiche: fili capaci di condurre elettroni o energia, interruttori capaci di permettere o proibire il passaggio di questi flussi, sistemi presa/spina e prolunga, rettificatori di corrente, antenne per la raccolta dell'energia luminosa, elementi di memoria, porte logiche, ecc. Per ragioni di spazio, ci limiteremo ad illustrare solo alcuni esempi.

#### Fili

La realizzazione di fili molecolari lungo i quali possono passare elettroni od energia è un problema di grande interesse che può essere risolto assemblando in maniera appropriata opportuni componenti molecolari, come mostrato in Figura 7a. Ad esempio, collegando i complessi  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  e  $\text{Os}(\text{bpy})_3^{2+}$  ( $\text{bpy} = 2,2'$ -dipiridina) mediante una catena polifenilenica, si ottiene un sistema supramolecolare lungo circa 4,2 nm, in cui l'eccitazione luminosa del complesso di rutenio è seguita dal veloce trasferimento di energia elettronica ( $k = 1,3 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ) al complesso di osmio, con conseguente emissione di luce da parte di quest'ultimo (Figura 7b).

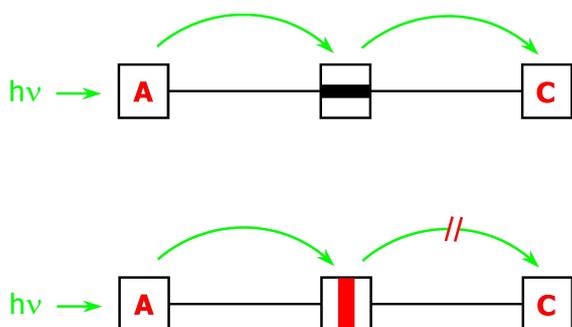


**Figura 7.** Rappresentazione schematica di un filo a livello molecolare (a) ed esempi di sistemi capaci di condurre energia (b) od elettroni (c) per eccitazione luminosa.

Se come terminale di destra si usa il complesso  $Os(bpy)_3^{3+}$ , ottenibile per semplice ossidazione di  $Os(bpy)_3^{2+}$  usato nel caso precedente, l'eccitazione luminosa del complesso di rutenio è seguita dal trasferimento di un elettrone al complesso di osmio, con costante di velocità pari a  $2,7 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$  (Figura 7c). In generale la velocità del processo dipende dalla lunghezza del filo e dalla sua natura chimica, tanto è vero che, se uno degli anelli benzenici del filo viene sostituito, ad esempio, con un bicicloottano, che ha circa la stessa lunghezza del benzene, ma interrompe la coniugazione  $\pi$  lungo il filo, la costante di velocità del processo diminuisce di alcuni ordini di grandezza.

### Interruttori

Se lungo un filo molecolare si introduce un appropriato componente capace di esistere in due stati (ad esempio, due forme redox diverse), interconvertibili con input esterni (ad esempio, per via elettrochimica) ed aventi caratteristiche chimiche molto diverse, è possibile permettere od impedire passaggio di energia o di elettroni, come indicato schematicamente in Figura 8. Questo componente svolge, quindi, a livello molecolare la funzione di un interruttore.

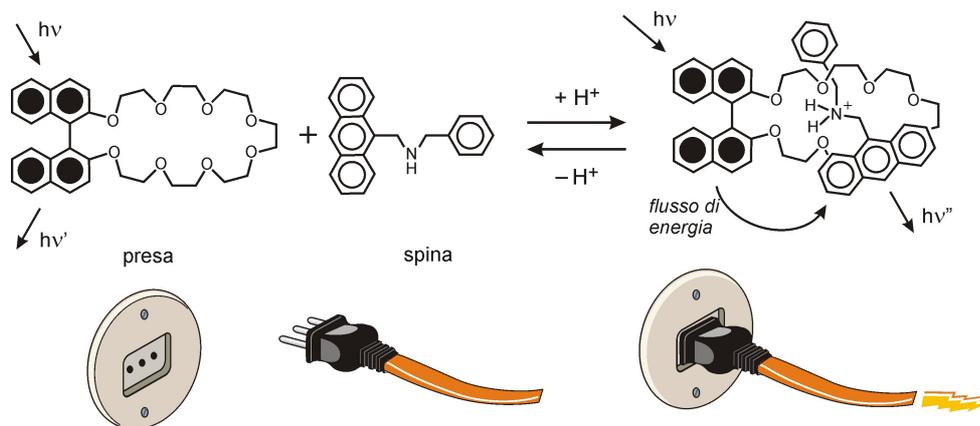


**Figura 8.** Rappresentazione schematica di un interruttore posto lungo un filo molecolare. Il componente centrale è una molecola che può esistere in due forme (stati) diverse, la prima delle quali permette, mentre la seconda impedisce, il passaggio di energia da A a C. L'interconversione delle due forme mediante stimoli esterni ha l'effetto di un interruttore.

**Presa/spina**

Nella Figura 9 è mostrato un sistema chimico a due componenti che presenta esattamente le caratteristiche del sistema macroscopico presa/spina; è, infatti, possibile connettere/disconnettere i due componenti in modo reversibile e, una volta che i due componenti sono connessi, è possibile far passare energia dall'uno all'altro. Il sistema è costituito da un etere corona contenente un'unità binafile e da un'ammina secondaria, legata ad una unità antracene da una parte e ad un benzene dall'altra. In soluzione, per aggiunta di un acido in grado di protonare il gruppo amminico, il risultante ione ammonio si infila, con la sua terminazione benzenica, nell'etere corona.

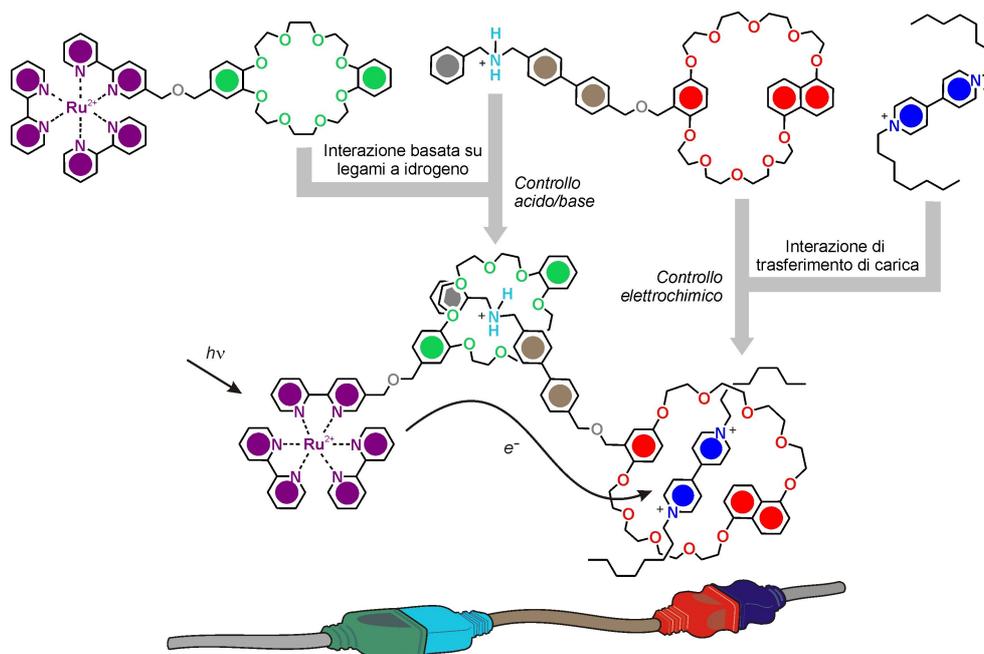
Questo addotto, che è stabilizzato da forti legami ad idrogeno, può essere reversibilmente dissociato per aggiunta di una base che trasforma nuovamente lo ione ammonio in ammina. Quando i due componenti sono associati, l'eccitazione luminosa dell'unità binafile è seguita dal trasferimento di energia all'unità antracene che, come conseguenza, emette luce. Cambiando i componenti, è possibile costruire una presa/spina molecolare per il trasporto di elettroni anziché di energia. Si può anche notare che, come per i corrispondenti sistemi macroscopici, nel sistema a livello molecolare la connessione può avvenire solo se presa e spina hanno dimensioni compatibili; è inoltre possibile introdurre nella connessione un elemento di riconoscimento legato alla chiralità.



**Figura 9.** Un sistema presa/spina a livello molecolare.

**Prolunga**

Il concetto sopra riportato di presa/spina può essere ulteriormente sviluppato costruendo prolungha a livello molecolare, di cui un esempio è illustrato nella Figura 10.



**Figura 10.** Una prolunga a livello molecolare.

Il sistema è costituito da tre componenti appositamente progettati e costruiti. Il componente di sinistra contiene il complesso  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ , che gioca il ruolo di antenna per l'energia luminosa, e un etere corona che, attraverso la formazione di legami a idrogeno, può funzionare da presa nei confronti dell'unità ammonio presente nel componente centrale. Quest'ultimo contiene anche un etere corona che avendo proprietà elettrone-donatrici svolge la funzione di presa per il terzo componente costituito da un composto elettrone-accettore.

La connessione fra il componente di sinistra e quello centrale è controllata mediante stimoli acido/base, mentre quella fra il componente centrale e il composto di destra da stimoli redox. Quando i tre componenti sono connessi, l'eccitazione luminosa dell'unità  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  del primo componente causa il trasferimento di un elettrone al terzo componente; tale trasferimento è reso possibile dalla presenza del secondo componente che funge da tramite fra i due estremi del sistema e che, quindi, svolge a livello molecolare la funzione di prolunga elettrica.

### **Macchine molecolari**

Le macchine molecolari sono sistemi supramolecolari costituiti da un numero discreto di componenti molecolari capaci di compiere movimenti meccanici sotto l'azione di opportuni stimoli esterni.

#### *Caratteristiche*

Per le macchine molecolari, come per quelle del mondo macroscopico, possono essere individuati alcuni aspetti caratteristici quali: 1) il tipo di energia usato per fare lavorare la macchina; 2) il tipo di movimento effettuato; 3) il modo con cui i movimenti possono essere controllati; 4) i segnali che evidenziano i movimenti stessi; 5) la necessità di operare in maniera ciclica e ripetitiva; 6) il tempo impiegato per completare un ciclo; 7) la funzione che può derivare dai movimenti compiuti.

Nelle macchine a livello molecolare i movimenti meccanici implicano spostamenti di elettroni e nuclei e ciò può essere ottenuto solo se almeno uno dei componenti molecolari della macchina è coinvolto in una reazione chimica. Occorre quindi fornire, sotto una qualche forma, l'energia necessaria (punto 1) per far avvenire la reazione chimica alla base del movimento meccanico, che (punto 2) può essere di vario tipo (ad esempio, rotatorio o lineare), ed il cui controllo (punto 3) può essere effettuato con reazioni chimiche antagoniste. I segnali in grado di evidenziare il funzionamento della macchina (punto 4) provengono da cambiamenti di proprietà del sistema (ad esempio, variazioni di colore) che si verificano durante i movimenti, i quali, per permettere alla macchina di lavorare in modo ciclico (punto 5), devono coinvolgere reazioni reversibili; inoltre, la scala dei tempi in cui si completa un ciclo (punto 6) può andare dai picosecondi ( $10^{-12}$  s) alle ore, a seconda della natura chimica del sistema. Per quanto riguarda, infine, le funzioni ottenibili dal lavoro della macchina (punto 7), esse possono essere le più varie, come avremo modo di vedere in seguito.

#### *Nanomacchine naturali*

La capacità delle molecole ad associarsi ha permesso di formare in Natura sistemi supramolecolari molto complessi (gli enzimi) capaci di compiere le funzioni necessarie alla vita. Alcuni di questi sistemi operano mediante movimenti meccanici rotatori o lineari, tanto da poter essere considerati dei veri e propri motori o macchine di dimensioni nanometriche. Anche se l'esistenza delle nanomacchine naturali è nota da molto tempo, solo di recente si è cominciato ad analizzare e capire l'intimo e complesso meccanismo del loro funzionamento.

Una delle nanomacchine più studiate è certamente quella preposta alla sintesi dell'adenosintrifosfato (ATP), molecola che fornisce l'energia per le funzioni vitali. Questo congegno, illustrato nella Figura 11, ha dimensioni dell'ordine di 10 nm ed è costituito da un'unità C, formata da proteine ad elica che attraversano una membrana, e da una unità  $\gamma$  solidale a C. Quando la concentrazione dei protoni all'interno della membrana è superiore a quella esterna, si genera un flusso di protoni che causa la rotazione di C e, di conseguenza, di  $\gamma$  (Figura 11a). Quest'ultima unità agisce come una camma meccanica che, ruotando, deforma in successione tre siti nel sistema proteico che la circondano, causando, in ognuno di essi, la trasformazione di ADP in ATP (Figura 11b).

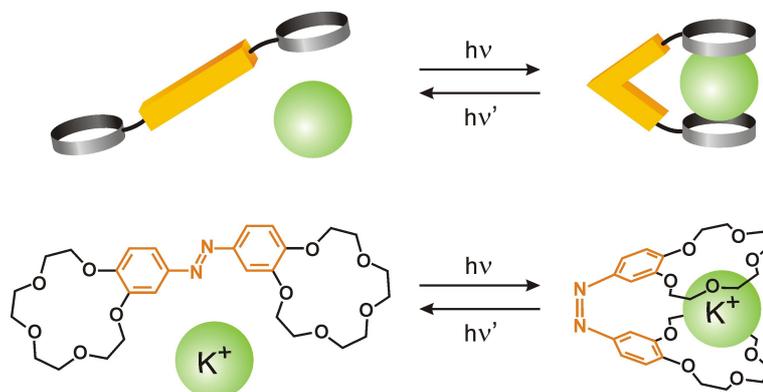
Un altro esempio ben noto di motore naturale, che però a differenza del precedente sviluppa un movimento di tipo lineare, è rappresentato dalla miosina, termine usato per indicare numerose classi di proteine che sono alla base di tutti i movimenti muscolari volontari ed involontari. La miosina, che è costituita da due grosse "teste" collegate ad una lunga "coda", si associa con le "teste" ad un'altra proteina a forma di scala, lungo la quale si muove grazie all'energia fornita dall'ATP. In un muscolo che si contrae rapidamente, ciascuna unità di miosina si muove 5 volte al secondo, percorrendo una distanza di circa 10 nm.

Come per le macchine del mondo macroscopico, così anche per le macchine molecolari è possibile ottenere il movimento meccanico solo se si fornisce energia. Per la maggior parte delle macchine del mondo macroscopico l'energia necessaria è prodotta dalla reazione fra ossigeno e sostanze ad alto contenuto energetico (combustibili) che avviene in motori detti a "combustione interna". Ovviamente, le macchine molecolari, costituzionalmente molto più fragili di quelle macroscopiche, non possono essere alimentate da un motore di questo tipo, che lavora ad alte temperature ed elevate pressioni; possono però sfruttare, analogamente alle macchine del mondo macroscopico, una



Per la costruzione delle nanomacchine artificiali la fase della progettazione è, ovviamente, la più delicata e non può prescindere dalle caratteristiche di cui ai punti 1-7 descritti in una delle sezioni precedenti. Alcune di queste caratteristiche, e precisamente quelle relative al controllo della macchina, ai segnali per verificarne il funzionamento, alla necessità di avere un comportamento ciclico e alla verifica dei tempi di lavoro, sono problematiche che il chimico è in grado di affrontare abbastanza facilmente; sono, invece, molto più critici gli aspetti che riguardano l'energia, i movimenti e le funzioni.

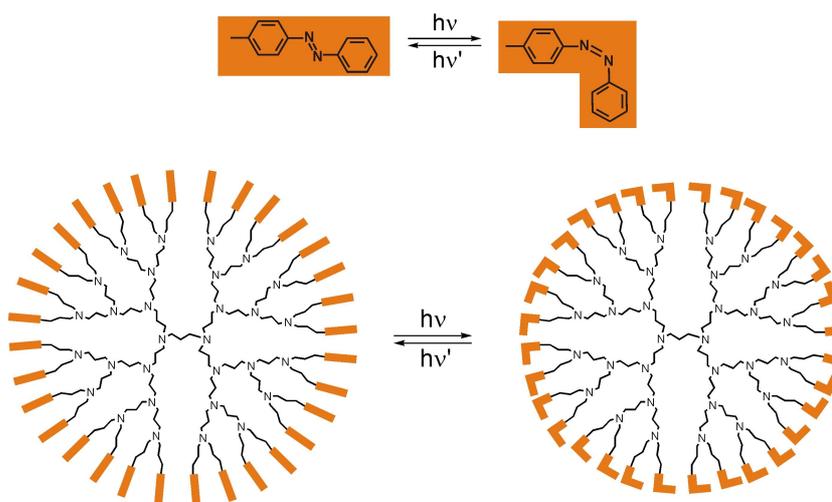
Uno dei primi esempi di macchina molecolare artificiale, basata su un solo componente e su una reazione chimica molto semplice, è illustrato in Figura 12.



**Figura 12.** Una pinza a livello molecolare azionata dalla luce ed una sua rappresentazione schematica.

Si tratta di un sistema costituito da due molecole ad anello collegate ad un'unità centrale che può cambiare struttura per assorbimento di luce di appropriata lunghezza d'onda. Quando una soluzione contenente questo sistema viene illuminata, il cambiamento di struttura dell'unità centrale causa l'avvicinamento dei due anelli laterali, che possono così racchiudere uno ione di dimensioni opportune. Utilizzando luce di un'altra lunghezza d'onda si può ottenere il processo inverso con conseguente rilascio dello ione. Questa azione meccanica è paragonabile a quella di una pinza di dimensioni nanometriche che, in un futuro non troppo lontano, potrebbe portare alla costruzione di sistemi capaci di "ripulire" un organismo da sostanze dannose.

Più di recente sono state ottenute grandi molecole aventi struttura ramificata (dendrimeri) dove la parte più esterna dei "rami" è formata da unità simili a quella centrale dell'esempio precedente. Sotto l'azione della luce, il cambiamento di struttura delle unità periferiche provoca, almeno parzialmente, la chiusura/apertura del guscio esterno della molecola (Figura 13). Questi sistemi possono essere visti come "scatole" di dimensioni nanometriche utilizzabili, ad esempio, per il rilascio controllato di piccole molecole racchiuse nelle cavità della struttura dendrimerica.

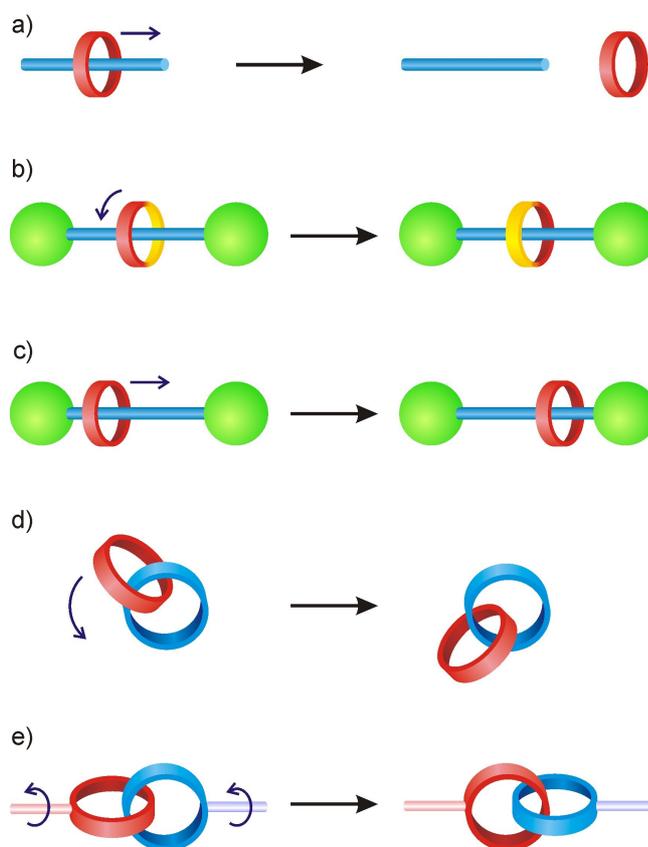


**Figura 13.** Una scatola molecolare che può essere aperta e chiusa per azione della luce.

La maggior parte delle attuali ricerche nel campo delle macchine molecolari artificiali è, però, concentrata su sistemi supramolecolari chiamati pseudorotassani, rotassani e catenani, con i quali è possibile ottenere semplici movimenti lineari o rotatori. Di seguito sono illustrati alcuni esempi di nanomacchine basate su tali sistemi, scelti anche per mostrare come sia possibile utilizzare energia luminosa, chimica o elettrica per far avvenire la reazione responsabile del movimento.

**Macchine artificiali basate su pseudorotassani, rotassani e catenani**

Uno pseudorotassano è un sistema supramolecolare formato da una molecola ad anello infilata in un componente lineare (Figura 14a). Un rotassano può essere immaginato come formato da uno pseudorotassano in cui, all'estremità del componente lineare, sono stati aggiunti due gruppi ingombranti per impedire lo sfilamento dell'anello (Figura 14b,c). Un catenano, infine, è un sistema supramolecolare formato da due molecole ad anello incatenate una all'altra (Figura 14d,e). In sistemi di questo genere, se accuratamente progettati, è possibile, mediante l'uso di opportuni stimoli energetici, mettere in atto movimenti meccanici come quelli mostrati nella Figura 14.

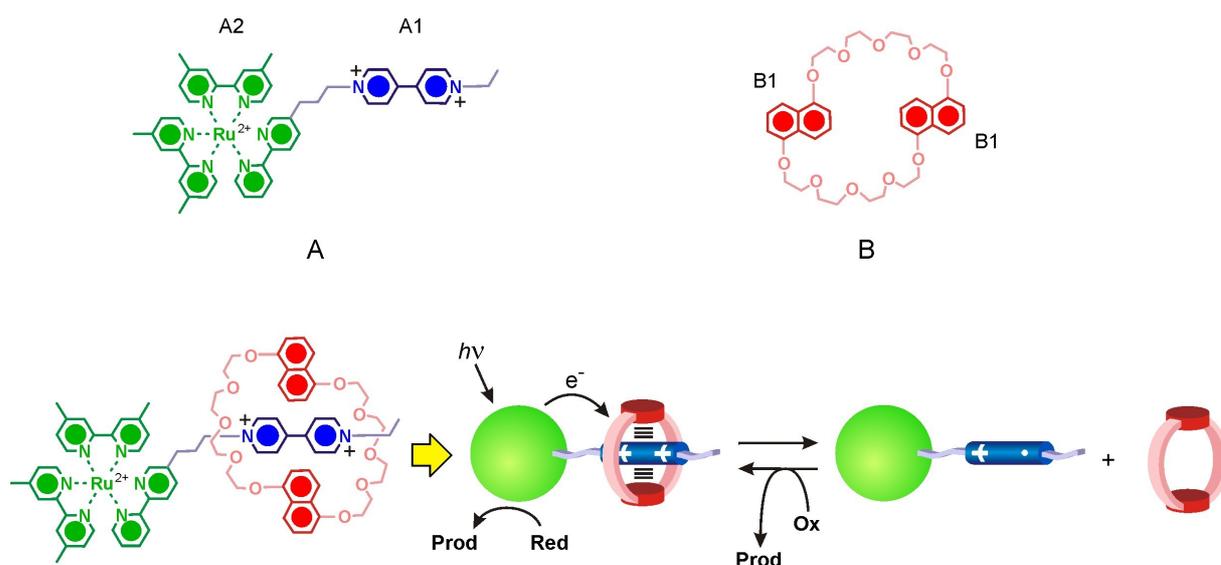


**Figura 14.** Alcuni esempi di semplici movimenti che possono essere ottenuti in sistemi supramolecolari di tipo pseudorotassano (a), rotassano (b,c) e catenano (d,e).

Al fine di controllare movimenti di questo genere è, però, necessario che siano verificati quattro requisiti fondamentali: (a) il sistema deve avere solo due situazioni strutturalmente stabili (ad esempio, per il sistema di Figura 14a le due situazioni corrispondono ad avere i componenti associati o separati); (b) una delle due strutture deve essere più stabile dell'altra, così da avere una situazione iniziale in cui è presente una sola struttura (ad esempio, per il sistema di Figura 14a la situazione più stabile è generalmente quella in cui i due componenti sono associati); (c) con uno stimolo esterno deve essere possibile destabilizzare la struttura iniziale e costringere quindi il sistema a riorganizzarsi nell'altra struttura; (d) con un secondo stimolo esterno, che a volte è una semplice conseguenza del primo, deve essere possibile annullare l'effetto destabilizzante e ritornare alla struttura originale.

*Sistema pistone/cilindro azionato dalla luce*

Il movimento di sfilamento/infilamento dei due componenti molecolari di uno pseudorotassano (Figura 14a) ricorda quello di un pistone in un cilindro ed in Figura 15 è illustrato un esempio reale di sistema in grado di comportarsi in tal modo.



**Figura 15.** Movimento pistone/cilindro in uno pseudorotassano azionato dalla luce. Red e Ox sono rispettivamente un riducente ed un ossidante; Prod rappresenta genericamente i prodotti di scarto legati al funzionamento della macchina.

Il componente lineare **A** possiede l'unità **A1** che ha tendenza ad accettare elettroni, mentre il componente ciclico **B** possiede due unità **B1** che hanno tendenza a donare elettroni. In virtù di questa complementarità nelle proprietà chimiche, i due componenti, quando sono messi nella stessa soluzione, si associano spontaneamente dando origine alla struttura di tipo pseudorotassano. Si può notare che il componente lineare contiene anche un'altra unità, il complesso metallico **A2**, che non gioca alcun ruolo nell'associazione, ma che costituisce il "motore a luce" del sistema. Infatti, quando il sistema viene illuminato con luce di opportuna lunghezza d'onda, l'assorbimento di un fotone da parte dell'unità **A2** causa il trasferimento di un elettrone da **A2** (che si ossida) ad **A1** (che si riduce). L'unità **A1** perde così la sua proprietà di accettare elettroni e non è più in grado di interagire con le unità elettrondonatrici **B1** del componente ciclico. In altre parole, l'eccitazione fotonica distrugge l'interazione che tiene associati i due componenti, inducendo il movimento di sfilamento. Si deve, però, notare che tale processo, essendo relativamente lento, può avvenire solo se nella soluzione è presente una sostanza **Red** che cede un elettrone all'unità **A2**, non appena questa ha trasferito un elettrone all'unità **A1**. In caso contrario, l'elettrone acquistato dall'unità **A1** tornerebbe molto velocemente sull'unità **A2** con immediato ripristino dell'interazione donatore-accettore che mantiene associati i due componenti.

Il ri-infilamento dei componenti può essere ottenuto aggiungendo alla soluzione un ossidante **Ox** (in molti casi, semplicemente ossigeno) che, togliendo ad **A1** l'elettrone acquistato nel processo di riduzione, ripristina le sue proprietà elettrondonatrici.

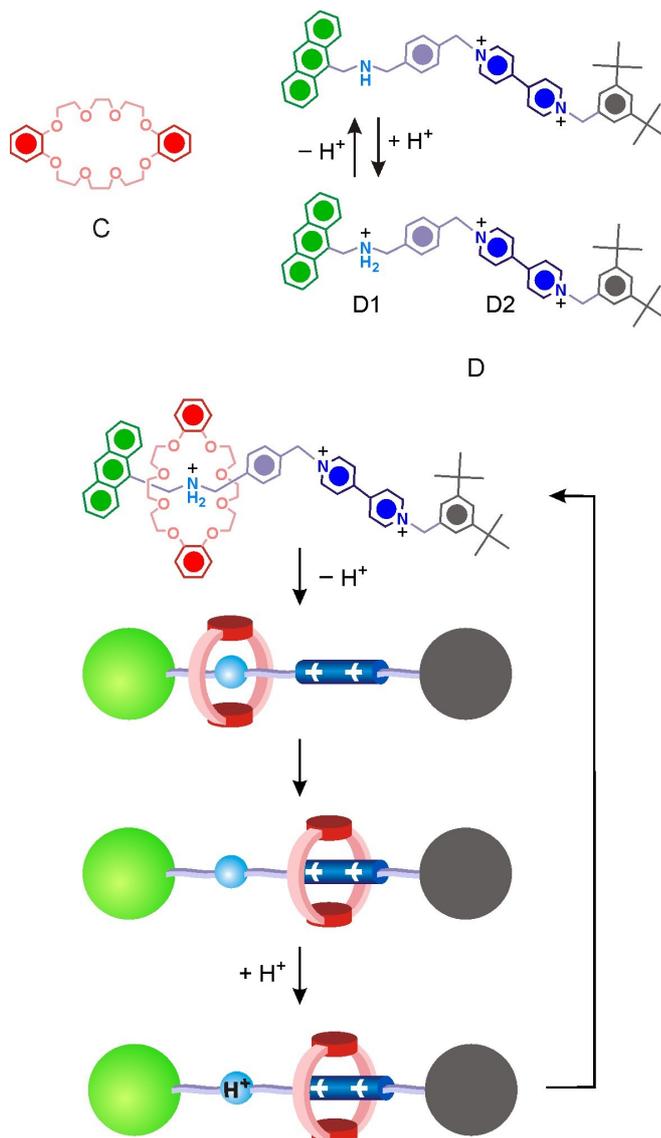
È importante sottolineare che in questo sistema il movimento meccanico è indotto dalla luce, ma sono anche necessarie due sostanze chimiche, **Red** e **Ox**, per far sì che avvenga il ciclo completo di sfilamento e ri-infilamento, con inevitabile formazione di prodotti di scarto (**Prod**).

Di recente sono stati ottenuti sistemi pistone/cilindro il cui funzionamento, essendo esclusivamente "guidato" da impulsi luminosi, non comporta la formazione di prodotti di scarto.

#### *Una navetta azionata da energia chimica*

Il movimento dell'anello di un rotassano lungo il filo (Figura 14c) corrisponde, a livello molecolare, al movimento di una "navetta" (in inglese, "shuttle") lungo un binario.

Un esempio di questo tipo è rappresentato dal rotassano di Figura 16, formato dall'anello **C** e dal componente lineare **D** in cui sono presenti due unità distinte, **D1** ed **D2**; la prima unità è costituita da un ammonio secondario, che può essere deprotonato reversibilmente ad ammina, mentre la seconda è formata dalla stessa unità elettrondonatrice vista nell'esempio precedente. Queste unità rappresentano due potenziali "stazioni" per l'anello **C**, dal momento che esso può interagire sia con **D1**, grazie alla formazione di legami ad idrogeno, sia con **D2**, dando un'interazione di tipo elettrondonatore/elettrondonatore. Poiché il primo tipo di interazione è più forte del secondo, l'anello si trova inizialmente sulla stazione **D1**. Se, però, alla soluzione contenente il rotassano viene aggiunta una base, l'unità ammonio **D1** si deprotona, perdendo così la sua capacità di formare legami ad idrogeno con l'anello. Come conseguenza, l'anello **C** si sposta sulla stazione **D2**; se, però, a questo punto si aggiunge alla soluzione un acido, si ricostituisce l'unità ammonio **D1** e l'anello trova conveniente tornare su questa stazione.



**Figura 16.** Una "navetta" molecolare azionata da protoni.

Il movimento alternato di **C** da **D1** a **D2** e viceversa può essere ripetuto molte volte perché la reazione acido/base che lo governa è perfettamente reversibile. L'unica limitazione deriva dal fatto che le successive aggiunte di base e di acido comportano la formazione di sostanze che, alla lunga, compromettono il funzionamento del sistema. Recentemente sono stati anche riportati esempi di "shuttle" che operano per azione di stimoli luminosi.

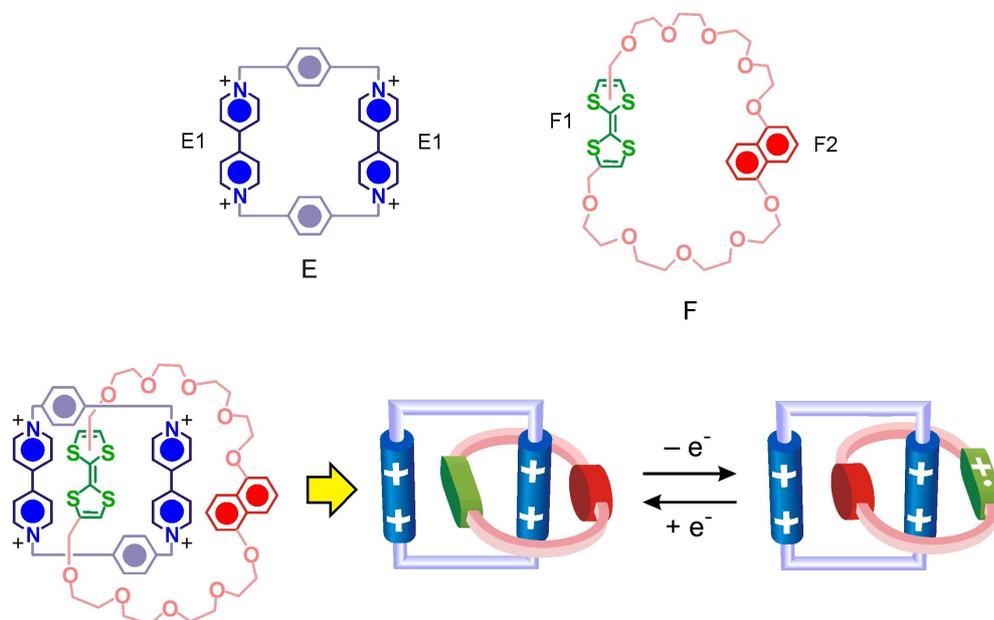
*Rotazione di un anello azionata da energia elettrica*

In catenani appositamente progettati, è possibile far ruotare un anello rispetto all'altro (Figura 14d) ma, per evidenziare questo movimento, occorre che almeno uno dei due anelli del catenano sia non simmetrico, come è appunto il caso del sistema illustrato nella Figura 17.

Tale catenano è costituito dall'anello **E**, che contiene due unità **E1** uguali ed elettrone-accettrici, e dall'anello **F**, che contiene due unità elettrone-donatrici diverse, **F1** ed **F2**, con **F1** più forte di **F2**. La struttura inizialmente stabile è quella in cui l'unità **F1** è contenuta all'interno dell'anello **E**, così da poter interagire con entrambe le unità elettrone-accettrici di quest'ultimo. Per far ruotare l'anello, è necessario destabilizzare questa struttura e ciò può essere ottenuto con uno stimolo elettrochimico che, togliendo un elettrone all'unità **F1** (cioè ossidandola), annulla la sua proprietà di donare elettroni. La struttura più stabile diventa, allora, quella con l'unità **F2** all'interno dell'anello **E**, situazione che viene rag-

raggiunta per rotazione di 180° dell'anello **F**.

Se a questo punto, sempre mediante uno stimolo elettrochimico, viene fornito un elettrone all'unità **F1** precedentemente ossidata (cioè viene ridotta), essa riacquista le sue caratteristiche elettron-donatrici e, di conseguenza, l'anello **F** ruota nuovamente riportando il sistema alla struttura iniziale.



**Figura 17.** Movimento di rotazione di un anello controllato da stimoli elettrochimici.

#### *Nanomacchine e logica a livello molecolare*

Le macchine molecolari artificiali discusse negli esempi sopra riportati sono interessanti non solo per il loro aspetto meccanico, ma anche dal punto di vista della logica perché possono esistere in due stati distinti e convertibili mediante impulsi esterni di natura luminosa, chimica o elettrica. Su questi sistemi, dunque, si possono "scrivere" informazioni secondo una logica binaria. Lo stato in cui si trova il sistema, d'altra parte, può essere "letto" facilmente poiché alcune sue proprietà (ad esempio, assorbimento od emissione di luce di specifica lunghezza d'onda) cambiano drasticamente nel passaggio da uno stato all'altro. È interessante notare che sono stati anche ottenuti sistemi che hanno un comportamento simile a quello dei neuroni.

Alcuni scienziati vedono in queste ed in altre ricerche collegate i primi passi verso la costruzione di una nuova generazione di computer (computer chimici) che, basandosi su componenti di dimensioni nanometriche, potrebbero offrire prestazioni molto superiori a quelle dei calcolatori oggi in uso. La cosa, forse, non stupisce più di tanto, se si pensa alle capacità di quello speciale (e forse inimitabile) computer chimico, chiamato cervello, di cui ogni individuo è dotato.

#### **Bibliografia**

Per una descrizione dettagliata dei congegni e delle macchine molecolari illustrati in questo articolo si può consultare: V. Balzani, A. Credi e M. Venturi "Molecular Devices and Machines – Concepts and Perspectives for the Nanoworld", Seconda Edizione, Wiley-VCH: Weinheim, 2008.

# Approfondimenti e suggerimenti didattici relativi alle celle galvaniche

## Parte seconda: il funzionamento delle celle galvaniche

Ermanno Niccoli

niccoliermanno@alice.it

### Riassunto

Inizialmente viene fatta una breve riflessione su alcuni problemi relativi all'insegnamento dell'Elettrochimica quindi l'articolo descrive il funzionamento delle celle galvaniche a partire dalle tre fondamentali leggi di Volta. Prende in esame, oltre ai potenziali di contatto dei due elettrodi, anche l'effetto Volta delle giunzioni metalliche e i salti di potenziale generati dalle giunzioni liquide e infine viene considerata la caduta di potenziale dovuta resistenza elettrica dei vari tipi di conduttori che formano le celle galvaniche. Successivamente viene introdotta la serie potenziali standard di riduzione. L'articolo si conclude con la descrizione del funzionamento di alcune celle galvaniche, in particolare modo di pile campione, di pile a combustione, di pile a concentrazione, di pile a secco e, con particolare riferimento all'uso che se ne fa nella vita quotidiana, di batterie e di pile reversibili.

### Premessa

L'Elettrochimica nella sua forma estesa è una disciplina a se stante mentre nella sua forma riassuntiva costituisce un capitolo importante della Chimica generale e quindi dell'insegnamento della Chimica nella scuola secondaria superiore a livello non specialistico. In questo ultimo caso, essendo il numero di ore destinato all'insegnamento della Chimica decisamente ristretto, a fronte di altri contenuti l'Elettrochimica viene troppo spesso trascurata oppure trattata in modo del tutto parziale.

Queste conoscenze sono culturalmente importanti in quanto costituiscono la base per la comprensione di aspetti ormai centrali della vita moderna quali l'alimentazione, la salute, le mutazioni climatiche, le mutazioni genetiche, il consumo idrico ed energetico e, non ultimo, l'uso crescente di tecnologie legate all'informazione e al trasporto: i cittadini dovrebbero padroneggiare queste conoscenze in piccola misura già al termine della scuola dell'obbligo, anche se ciò può apparire utopistico.

La presente proposta rappresenta la prosecuzione di un articolo sulla didattica dell'elettrochimica pubblicato nel precedente numero di CnS, presuppone la conoscenza di alcuni fondamenti della Termodinamica, non vuole essere un lavoro di programmazione didattica ma riprende alcuni contenuti basilari dell'Elettrochimica e li organizza secondo criteri che si sperano funzionali ai bisogni dell'insegnante. Contestualmente vengono fatte alcune sottolineature e offerti dei suggerimenti sperimentali.

In un laboratorio scolastico non è difficile assemblare delle celle galvaniche che approssimativamente "funzionino", il difficile è assemblare delle celle galvaniche che siano "convincenti" cioè che presentino un funzionamento almeno in parziale accordo con i dati di letteratura.

Nessun docente possiede una conoscenza "totale" di un qualsiasi argomento, vale però il principio che più ampio e profondo è il bacino di conoscenze a cui il docente attinge tanto più puntuale e didatticamente efficace sarà la sua programmazione.

### Funzionamento delle celle galvaniche.

Come è stato accennato, gli elettrodi descritti nella prima parte, se debitamente collegati, formano le celle galvaniche caratterizzate da una differenza di potenziale e da certe modalità di funzionamento. Può tuttavia essere utile e opportuno rivedere l'argomento anche da un altro punto di vista.

Nella prima parte dell'articolo sono state fatte delle considerazioni a carattere generale sui conduttori metallici, sui conduttori elettrolitici e sui differenti tipi di potenziali di contatto; da quanto detto si ricava che questi materiali opportunamente assemblati *formano una catena galvanica e generano una differenza di potenziale*.

A questo proposito per dare una definizione soprattutto a carattere operativo del fenomeno possiamo ripartire dalle leggi di Volta.

La I<sup>a</sup> legge di Volta afferma che due differenti conduttori di *prima classe* (metalli), se posti alla stessa temperatura in contatto tra loro, mostrano agli estremi liberi una differenza di potenziale, detto appunto potenziale di contatto o *effetto Volta*.

La II<sup>a</sup> legge di Volta definisce la caratteristica di una catena galvanica a temperatura uniforme: dati più conduttori di prima classe collegati a formare una catena galvanica, che si trovano alla stessa temperatura, questi mostrano la medesima differenza di potenziale che si osserverebbe se si mettessero, a contatto direttamente il primo e l'ultimo conduttore. Di conseguenza se ai due estremi di una catena isoterma di conduttori di prima classe è presente lo stesso metallo, non osserviamo più alcuna differenza di potenziale e in questo caso la catena viene detta *regolarmente aperta*.

La seconda legge di Volta è dimostrabile a partire da considerazioni relative ai potenziali di contatto tra metalli.

La *III<sup>a</sup> legge di Volta* fa definizione operativa dei conduttori di *seconda classe*: i conduttori di seconda classe, o conduttori elettrolitici, sono quelli che inseriti tra due metalli di diversa natura, *facenti parte di una catena isoterma regolarmente aperta*, producono una differenza di potenziale.

In sintesi le leggi di Volta descrivono, seppure in modo conciso e dal punto di vista dell'elettrologia, il funzionamento delle celle.

Tenuto conto di quanto è stato detto nel secondo paragrafo, immaginiamo di assemblare parti diverse per formare una catena galvanica, ancora una volta possiamo ad esempio prendere in esame la pila Daniell rappresentata nella prima parte dell'articolo in figura 1a<sup>1</sup>.

Ai capi della catena galvanica si misura una differenza di potenziale<sup>2</sup>; tale misura deve essere fatta mediante un potenziometro, strumento di misura che, come noto, opera in condizioni di corrente pressoché nulle. La caduta di potenziale complessiva,  $\Delta E$ , che viene misurata in questo caso corrisponde alla somma di una serie di cadute di potenziale che indicheremo nel seguente modo:

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 + \Delta E_4 + \Delta E_5$$

dove  $\Delta E_1$  e  $\Delta E_2$  sono i potenziali di Nernst dei due elettrodi,  $\Delta E_3$  è il potenziale di Volta dovuto a eventuali contatti tra metalli diversi,  $\Delta E_4$  è il potenziale di giunzione liquida e  $\Delta E_5$  è la caduta di potenziale ohmica. Esaminiamo brevemente la natura di queste cadute di potenziale.

Lo strumento di misura, il metallo degli elettrodi e le varie giunzioni metalliche rappresentano la parte lungo la quale la corrente elettrica consiste in un flusso di elettroni. In base alla prima legge di Volta, i contatti tra parti metalliche diverse a circuito aperto sono sede di potenziali, detti appunto *potenziali di Volta*, complessivamente indicati con  $\Delta E_3$ . Questo salto di potenziale rappresenta un incremento o un decremento del potenziale totale, anche se normalmente corrisponde a un valore di pochi millivolt e quindi in molte misure può essere trascurato<sup>3</sup>.

Si può tuttavia annullare questo effetto facendo in modo che la catena dei conduttori metallici, abbia lo stesso metallo alle due estremità dove si effettua la misura, ossia che sia una catena regolarmente aperta. Ad esempio la pila Daniell se strutturata a catena regolarmente aperta viene schematizzata nel seguente modo:



La barra tratteggiata, come è già stato accennato, rappresenta la giunzione liquida attraverso un setto poroso delle due soluzioni. Il setto poroso è indispensabile per chiudere il circuito elettrico e permettere alla cella galvanica di funzionare, nello stesso tempo impedisce che i contenuti di una semicella vengano direttamente a contatto con l'elettrodo dell'altra semicella: nel caso della pila Daniell la soluzione del solfato di rame reagirebbe con l'elettrodo di zinco con formazione solfato di zinco e deposizione di rame metallico e il funzionamento della cella galvanica risulterebbe completamente alterato.

Questo problema si pone quando le due soluzioni sono formate dallo stesso solvente, per lo più acqua, o comunque da due solventi reciprocamente solubili; *per impedire che i due elettroliti si diffondano rapidamente e permettere nel contempo il trasporto della corrente da parte degli ioni* si usa appunto interporre tra le due semicelle un setto poroso<sup>4</sup>, attraverso il quale il mescolamento è lentissimo.

Tuttavia se *le velocità di diffusione del catione e dell'anione attraverso il setto sono differenti*, subentra un altro effetto: poniamo che la velocità di diffusione dei cationi di una delle due soluzioni sia maggiore di quella dei corrispondenti anioni, allora i cationi sopravanzano gli anioni e nelle vicinanze del setto si forma un doppio strato elettrico. Ma con la formazione del doppio strato, la parte negativa trattiene cioè "frena" i cationi, più veloci, mentre lo strato positivo accelera cioè "sollecita" gli anioni più lenti. A regime si crea una situazione dove il doppio strato ha una struttura stabile.

Il salto di potenziale corrispondente al doppio strato elettrico così formatosi si chiama *potenziale di giunzione liquida*, indicato con  $\Delta E_4$  e va a sommarsi al potenziale di Nernst della pila alterandolo.

Naturalmente la diffusione avviene da ambedue i lati del setto poroso cioè in ambedue i sensi e la velocità di diffusione di ciascun tipo di ione dipende, dalla concentrazione, dalla temperatura e dalla natura degli ioni stessi: in sostanza si possono creare situazioni molto differenti.

1. Vedere la parte prima del presente lavoro.

2. Detto sinteticamente potenziale della pila oppure, secondo quanto è stato precisato, forza elettromotrice della pila (f.e.m.).

3. Soprattutto in quelle misure dove ha più importanza la precisione, ossia la riproducibilità, piuttosto che l'accuratezza, ossia l'esattezza dei dati, come ad esempio in molte procedure analitiche.

4. Può essere costituito da vari materiali porosi purché chimicamente inerti, ad esempio un setto poroso di polvere di quarzo sinterizzata, di ceramica porosa, di fibre polimeriche oppure possiamo avere un collegamento tramite capillari ecc.

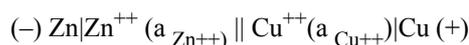
## Il funzionamento delle celle galvaniche

La diffusione attraverso il setto poroso è indipendente dal fatto che il circuito sia aperto o chiuso, e comunque prosegue, seppure molto lentamente, sino a quando le due soluzioni avranno la stessa composizione.

Per contenere il potenziale di giunzione si usa di norma interporre tra le due soluzioni invece del setto poroso una soluzione concentrata o addirittura satura di un sale formato da *cationi e anioni aventi all'incirca la stessa velocità di diffusione* (KCl, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, ecc.). Questo può essere fatto mediante il cosiddetto *ponte salino* cioè un tubo ad **U**, capovolto, colmo di una gelatina a base di *agar agar* impregnata ad esempio da una soluzione di KCl<sup>5</sup>.

Tenuto conto che in questi casi la diffusione è maggiormente a carico della soluzione più concentrata, alle due estremità del tubo si formano comunque per effetto della diffusione due distinti potenziali di giunzione liquida che però verranno molto attenuati perché gli ioni K<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> del ponte salino andranno rapidamente a compensare le cariche di segno opposto.

Nello schema che segue la doppia barra, apposta in sostituzione della barra tratteggiata, sta ad indicare la presenza del ponte salino:



Si tenga presente che, se si opera a circuito chiuso, oltre alla diffusione abbiamo la migrazione degli ioni (*mobilità ionica*) richiamati dalle cariche rimaste in eccesso nella semipila opposta.

Complessivamente si può dire che il potenziale di giunzione liquida può essere molto ridotto ma non eliminato completamente; il fenomeno è piuttosto complesso e non prevedibile attraverso equazioni teoriche:

Un altro fattore che può alterare il potenziale di Nernst è la *caduta di potenziale ohmica*,  $\Delta E_5$ , dovuta alla resistenza interna della pila.

$$\Delta E_5 = I R$$

dove I rappresenta l'intensità della corrente, espressa in *ampère*, e R la resistenza interna, espressa in *ohm*.

In altre parole a circuito chiuso una parte di energia si perde sotto forma di calore ma dal momento che la misura della differenza di potenziale avviene praticamente a circuito aperto, tale caduta è da considerarsi nulla.

Quindi *nelle dovute condizioni sperimentali* è possibile misurare il voltaggio:

$$\Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 \quad [2.2]$$

dove con  $\Delta E_1$  viene indicato il potenziale del catodo e con  $\Delta E_2$  il potenziale dell'anodo. Se in base alle convenzioni adottate il potenziale catodico, dove avviene la riduzione, è considerato positivo e quello anodico, dove avviene l'ossidazione, viene considerato negativo, la [2.2] coincide con l'espressione:

$$\Delta E = E_c - E_a$$

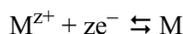
### La serie dei potenziali normali di riduzione

Come è già stato detto, mentre si può misurare  $\Delta E$  cioè il salto di potenziale tra il catodo e l'anodo, non è possibile misurare separatamente  $E_c$  o  $E_a$  perché in questo caso significherebbe *determinare il salto di potenziale attraverso il doppio strato elettrico alla superficie di contatto* e questo non può essere fatto senza alterare il sistema; da un punto di vista puramente chimico è come se si volesse eseguire la semireazione di ossidazione oppure su quella di riduzione senza considerare la reazione di ossidoriduzione nel suo insieme.

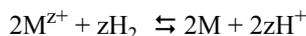
Per superare questa difficoltà si ripiega quindi su di una *misura relativa del potenziale dell'elettrodo* vale a dire si confronta il potenziale del nostro elettrodo con quello di un elettrodo convenzionalmente assunto come riferimento (potenziale zero).

*Il riferimento assunto è l'elettrodo normale a idrogeno cioè un elettrodo a idrogeno con  $p_{\text{H}_2} = 1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  ossia 1 atm e attività unitaria degli ioni idrogeno, a questo elettrodo viene convenzionalmente assegnato a tutte le temperature un potenziale  $E_{\text{H}_2} = 0,00 \text{ Volt}$ .*

Supponiamo ora di considerare il solito, generico elettrodo di prima specie:

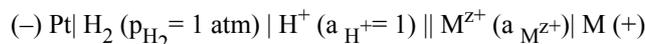


e di costituire una pila con un elettrodo a idrogeno. La reazione complessiva sarà:



5. Questa è solamente una delle modalità di creazione di un ponte salino.

Come è stato detto, nel rappresentare la pila le convenzioni prevedono, che si riporti a sinistra l'elettrodo che funziona da anodo, iniziando con il simbolo dell'elettrodo e, a seguire, quanto già indicato per i singoli elettrodi; a destra, dopo il simbolo del setto poroso (barra tratteggiata) o del ponte salino (doppia barra verticale) si riporta l'elettrodo che funziona da catodo nell'ordine inverso a quello usato per l'anodo, ossia:



Supponiamo ora di effettuare la misura di differenza di potenziale rispetto all'elettrodo a idrogeno in condizioni standard vale a dire  $T = 298,16 \text{ K}$ ,  $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ atm}$ ,  $a_{\text{H}^+} = 1$ ,  $a_{\text{M}^{z+}} = 1$  e assumiamo convenzionalmente che  $\Delta E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0$  sia uguale a 0 volt a tutte le temperature, supponiamo inoltre che l'elettrodo di prima specie funzioni da catodo e l'elettrodo a idrogeno da anodo, il potenziale della pila sarà:

$$\Delta E_{\text{pila}} = \Delta E_{\text{M}^{z+}}^0 + \frac{0,059}{z} \log a_{\text{M}^{z+}} - \Delta E_{\text{H}^+, \text{H}_2}^0 + 0,029 \log p_{\text{H}_2} - 0,059 \log a_{\text{H}^+}$$

e nelle condizioni standard:

$$\Delta E_{\text{pila}} = \Delta E_{\text{M}^{z+}}^0 \quad [3.1]$$

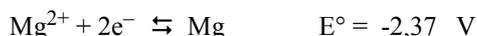
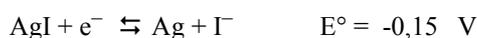
Se l'elettrodo normale a idrogeno funziona da catodo, avremo inversamente:  $\Delta E_{\text{pila}} = -\Delta E_{\text{M}^{z+}}^0$

In questo modo si determinano i *potenziali standard* dei vari elettrodi e poiché secondo le convenzioni I.U.P.A.C. le semireazioni vengono scritte tutte nel verso della riduzione i suddetti potenziali, parte dei quali riportati a titolo di esempio in Tabella 2, vengono detti *potenziali standard di riduzione*.

Nella pratica, come è stato detto, invece dell'elettrodo standard a idrogeno si possono usare elettrodi più stabili e di facile costruzione come l'elettrodo a cloruro di argento o l'elettrodo a calomelano, naturalmente dopo che il loro potenziale standard di riduzione sia stato a loro volta determinato per confronto con l'elettrodo a idrogeno.

La Tabella 2 deve essere letta nel senso che, scendendo dall'alto verso il basso, diminuisce la tendenza alla riduzione e aumenta la tendenza all'ossidazione quindi quanto maggiore è il valore del potenziale di riduzione tanto più forte è la tendenza dell'elettrodo corrispondente a ridursi. Si noti come gli elementi più elettronegativi hanno potenziali più positivi cioè tendono maggiormente ad acquistare elettroni, ben inteso che il segno + o - deriva esclusivamente dal fatto di avere assegnato lo zero della scala all'elettrodo standard a idrogeno.

Se accoppiamo due elettrodi qualsiasi tra quelli riportati in tabella, l'elettrodo con potenziale di riduzione maggiore opererà da catodo e quello con potenziale minore da anodo, vale a dire nel verso della ossidazione e si può facilmente verificare, come stabilito dalle convenzioni I.U.P.A.C., che applicando la [3.1] il *potenziale standard della pila risulterà sempre positivo*; per esempio se combiniamo nelle condizioni standard le due semireazioni elettrodiche:



si forma la pila



applicando la [3.1] avremo che il potenziale standard della pila è:

$$\Delta E^\circ = E^\circ_c - E^\circ_a = -0,15 - (-2,37) = 2,22 \text{ V}$$

Per avere una misura approssimata del potenziale di una pila si può inserire tra gli elettrodi della pila stessa un voltmetro. Questo strumento presenta una elevata resistenza interna e quando è in funzione viene attraversato da una piccola quantità di corrente con una caduta minima di potenziale.

## Il funzionamento delle celle galvaniche

Tabella 2	
Alcuni potenziali elettrodi standard di riduzione	
Semireazione	E°, V
$F_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$	3,06
$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$	2,01
$Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$	1,84
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,77
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	1,69
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	1,45
$Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,36
$Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$	1,25
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	1,23
$2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg$	0,85
$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,77
$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	0,34
$AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$	0,222
$Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0,268
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	0,15
$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0,00
$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	-0,13
$Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$	-0,14
$AgI + e^- \rightleftharpoons Ag + I^-$	-0,15
$PbSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$	-0,36
$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0,44
$2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$	-0,49
$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0,76
$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,83
$Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$	-2,37
$Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$	-2,71
$Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba$	-2,90
$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,04

Nella scheda 2 viene suggerito un possibile assemblaggio, ad uso didattico, della pila Daniell con ponte salino.

*Scheda n. 2 – Costruzione di un ponte salino e assemblaggio della pila Daniell.*

*Si prendono 5 g di polvere di agar-agar si aggiunge a piccole porzioni acqua distillata calda ad intervalli di tempo sino a quando l'agar si è disciolto e si pesa per valutare l'acqua assorbita. Successivamente si aggiunge acqua sino a complessivi 180 g, compresa l'acqua precedentemente assorbita. Si aggiungono 76 g di KCl e si scalda blandamente il tutto, agitando, sino a quando la soluzione è omogenea e consistente. Si riempiono i tubicini ad U, badando che non rimangano bolle di aria, si lasciano raffreddare in modo che il gel coaguli.*

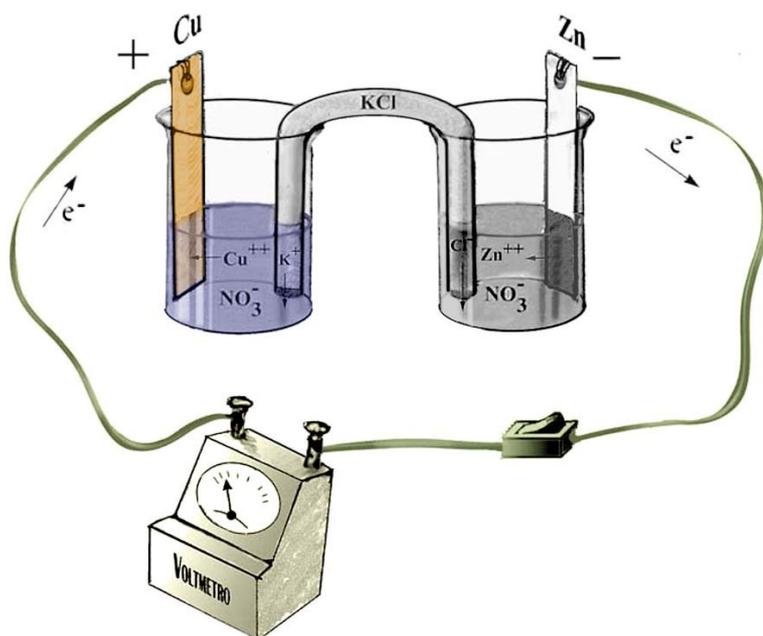


fig. 1

Se il ponte non viene usato, si conserva con le estremità immerse in una soluzione saturata di KCl.

Quindi, come indicato in figura 1, si pongono in un becker ca. 100 mL di soluzione 0.1 M di solfato di rame e si immerge la lamina di rame. In un secondo becker si pone una identica quantità di solfato di zinco sol. 0.1 M e si immerge la lamina di zinco. Con due fili elettrici si collegano la lamina di rame all'ingresso positivo del voltmetro e la lamina di zinco all'ingresso negativo e si pone il ponte salino, badando che non vi siano bolle di aria che interrompono il contatto elettrico e controllando che la temperatura delle soluzioni sia di poco superiore a 20°C.

Se tutto è stato fatto correttamente, sul voltmetro si può osservare una f.e.m. che si avvicina al potenziale di Nernst di circa 1.1 volt, dato dalla differenza:

$$E = E^0_{(Cu^{2+}/Cu)} - E^0_{(Zn^{2+}/Zn)} = 0.34 - (-0.76) = 1.1 \text{ volt}$$

Nelle condizioni nelle quali viene effettuata questa misura la corrente che passa attraverso il circuito è quasi nulla, quindi i contributi dovuti all'effetto Volta e alla caduta ohmica sono assolutamente trascurabili, viceversa per quanto piccolo non si può dire altrettanto per il potenziale di giunzione liquida.

L'apparecchiatura comunemente usata per la determinazione sperimentale della forza elettromotrice di una pila è il potenziometro, schematizzato per sommi capi nella figura 2. Il metodo usato è quello della compensazione. Con riferimento alla figura abbiamo che il filo AB è a sezione costante e quindi la caduta di potenziale lungo il filo varia con la lunghezza del filo stesso, EA è la tensione di una pila campione ad esempio di 2 V, C è un cursore mobile e G un galvanometro. Tra i due estremi del filo AB abbiamo una caduta di potenziale di 2 V, tra i punti A e C la caduta di potenziale sarà necessariamente proporzionale alla lunghezza del tratto AC. Se si inserisce una pila di forza elettromotrice incognita,  $E_x$ , inferiore a 2 V, con le polarità in opposizione alla pila campione, muovendo il cursore possiamo sempre trovare un punto C per il quale non si ha passaggio di corrente, quindi la caduta di potenziale lungo il tratto A e C è proporzionale al potenziale incognito della pila. In altre parole le due forze elettromotrici in opposizione sono in equilibrio.

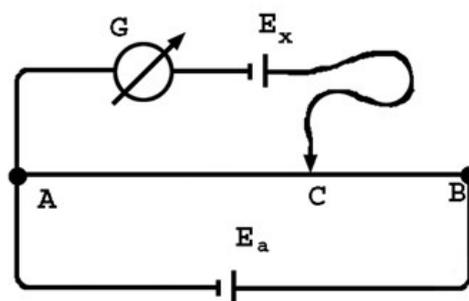


fig. 2

A questo punto possiamo dire che:

$$AB : E_A = AC : E_x$$

da cui si ricava:

$$E_x = (AC / AB) \cdot E_A$$

## Il funzionamento delle celle galvaniche

### Alcuni esempi rilevanti di celle galvaniche

Gli aspetti basilari relativi al funzionamento degli elettrodi e delle pile sono stati illustrati ricorrendo ad esempi particolarmente semplici, ma le celle galvaniche a volte debbono soddisfare esigenze molto specifiche, la loro struttura può essere alquanto più complicata e a prima vista non immediatamente comprensibile.

Ci si può chiedere perché occuparsene visto che questa è una rassegna a carattere generale ad uso dell'insegnante. La ragione sta nel fatto che alcune di queste pile sono famigliari e di uso comune tra gli alunni e altre, singolari per il loro funzionamento, possono sollecitare la loro curiosità e, come i docenti sanno, famigliarità e curiosità sono atteggiamenti molto positivi sui quali si può fare leva per una efficace approccio didattico.

Per una più agevole lettura delle illustrazioni riportate di seguito teniamo presente che i problemi legati al potenziale di giunzione liquida possono essere affrontati con vari tipi di assemblaggio, ad esempio se, come illustrato nella figura 3, abbiamo elettrodi

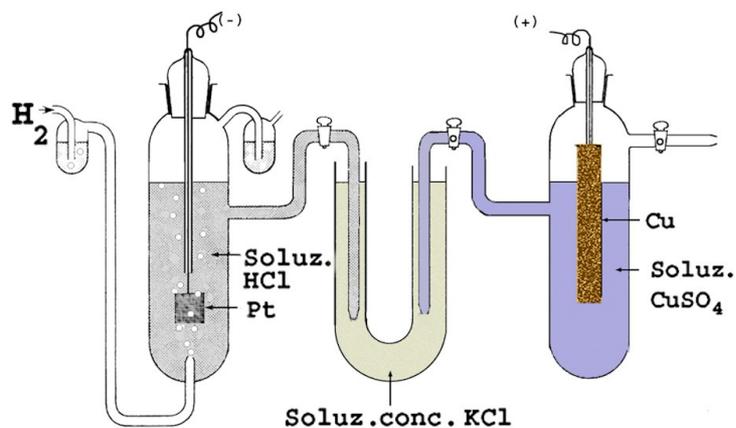


fig. 3

contenuti in recipienti chiusi, il ponte salino può essere realizzato interponendo una soluzione concentrata di KCl.

In molti testi troviamo rappresentato questo tipo di configurazione

*Pila campione.* - Di un certo interesse sono le pile campione, destinate a fornire un valore preciso e costante di potenziale, si richiede che siano fisicamente e chimicamente stabili anche per un lungo periodo, che siano di facile assemblaggio e che forniscano una tensione costante nel tempo e un coefficiente di temperatura non troppo elevato.

La pila Weston soddisfa questi requisiti e presenta la seguente catena elettrodica:2

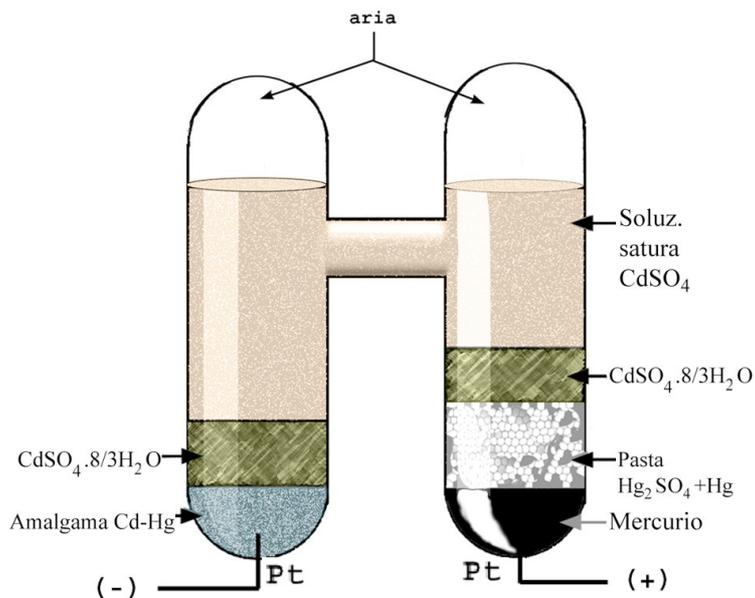
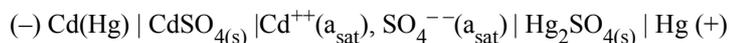


fig. 4

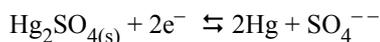


La catena elettrodica può essere meglio compresa guardando lo schema riportato nella figura 4. Il suo coefficiente di temperatura è molto ridotto.

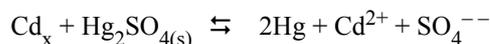
Le due semireazioni corrispondenti ai due elettrodi sono:



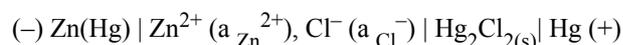
all'anodo e



al catodo, dove x rappresenta la concentrazione del cadmio nell'amalgama. La reazione complessiva è:



In realtà abbiamo due versioni della pila Weston: la versione sopra descritta lavora con solfato di cadmio saturo alla temperatura ambiente e poiché la solubilità del sale varia sensibilmente con la temperatura, si possono osservare piccole variazioni del potenziale; una seconda versione lavora con una soluzione non satura di solfato di cadmio di conseguenza l'attività è pressoché costante e le variazioni del potenziale con la temperatura sono ancora minori. Un'altra pila campione è la pila Helmholtz basata sulla seguente catena elettrodica:



Come si può vedere (fig. 5), anche in questo caso non necessita la presenza di un ponte salino in quanto, essendo la fase liquida una soluzione di cloruro di zinco, un elettrodo è in equilibrio con gli ioni zinco mentre l'altro è in equilibrio con gli ioni cloruro. Anche la pila Helmholtz presenta un basso coefficiente di temperatura.

*Pile a combustione.*- Assolutamente attuali e interessanti sono le pile a combustione. Uno schema molto elementare è riportato in figura 6a dove si vede come i gas interagiscono elettroliticamente dopo essere stati adsorbiti su carbone poroso contenente catalizzatori, in particolare all'anodo reagisce il metano o l'idrogeno e al catodo l'ossigeno. I due elettrodi sono immersi in una soluzione di KOH.

Questo tipo di pile assume ogni giorno maggiore importanza per la loro caratteristica di fornire energia con elevato rendimento e soprattutto un impatto ambientale molto ridotto.

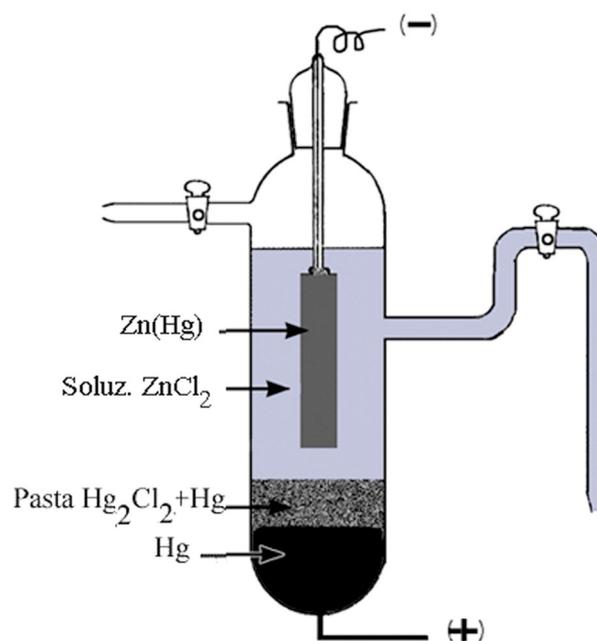
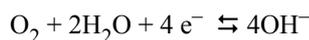
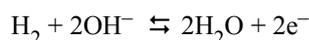


fig. 5

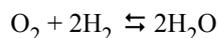
La pila a combustione a idrogeno fondamentale funziona sulla base delle seguenti semireazioni, al catodo:



all'anodo:



La reazione complessiva corrisponde evidentemente alla combustione dell'idrogeno:



Il rendimento della combustione elettrochimica dell'idrogeno è nettamente superiore a quella che si otterrebbe utilizzando la combustione diretta dell'idrogeno.

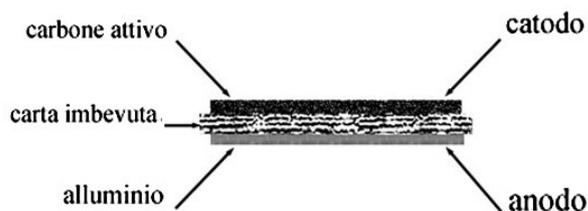


fig. 7

Ovviamente nell'ambito della tecnologia spaziale sono state messe a punto versioni più avanzate (fig. 6b).

*Scheda n.3 Assemblaggio di una pila a ossigeno molto semplice.*

In letteratura (*J. Chem. Ed.*, **84**, 1936, 2007) si trova un interessante suggerimento su come costruire una semplicissima pila a ossigeno. È sufficiente, come indicato in figura 7, ritagliare un pezzo di foglio di alluminio di circa 15x15 cm, a questo si sovrappone un foglio di carta da filtro (30x30cm) che è stato piegato in quattro e impregnato di una soluzione satura di cloruro di sodio, quindi si pone sopra alla carta da filtro umida del

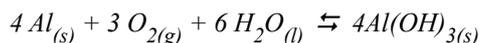
## Il funzionamento delle celle galvaniche

carbone attivo che viene pressato delicatamente con una spatola fino a formare uno strato compatto (Attenzione: il carbone non deve toccare direttamente il foglio di alluminio). Otteniamo così un sandwich. Con un millivoltmetro si può mettere in evidenza la differenza di potenziale di questa cella galvanica.

Volendo aumentare la tensione si può impilare una sull'altra più celle, sempre facendo attenzione che alluminio e carbone non si tocchino, ottenendo così una vera e propria batteria di tipo voltaico. Lo strato di carbone funziona da catodo e l'alluminio da anodo e le due semireazioni sono le seguenti:

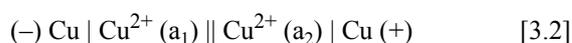


complessivamente:



*Pile a concentrazione.* - Una categoria molto varia e particolare di celle galvaniche sono le *pile a concentrazione*<sup>6</sup>.

Il funzionamento è legato ovviamente ad un processo spontaneo che comporta una diminuzione di energia libera del sistema, solamente che in questo caso non si tratta di una reale trasformazione chimica. Prendiamo ad esempio una cella così concepita:



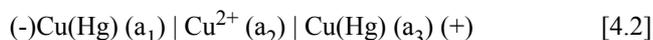
dove  $a_1 < a_2$ , si osserva una differenza iniziale di potenziale. A circuito chiuso, mentre la differenza di potenziale diminuisce, il rame dell'anodo passa in soluzione e  $a_1$  aumenta, viceversa gli ioni della soluzione catodica si riducono a rame metallico,  $a_2$  diminuisce e il processo continua fino a quando  $a_1 = a_2$ .

A questo punto la differenza di potenziale evidentemente è nulla. Il processo spontaneo, che ha prodotto energia elettrica, consiste nella diffusione dell'elettrolita dalla soluzione più concentrata a quella più diluita.

Il potenziale della [3.2] a 298 K è il seguente:

$$\Delta E_{conn.} = 0,029510 \text{ g} \frac{a_2}{a_1}$$

Si possono realizzare anche pile a concentrazione ad amalgama dove in due elettrodi, formati ad esempio da rame amalgamato con mercurio l'attività del rame non è più unitaria. Se i due elettrodi sono immersi nella stessa soluzione abbiamo la seguente pila<sub>3</sub>:



Il potenziale di questa pila sarà dato da:

$$\Delta E_{conn.} = 0,029510 \text{ g} \frac{a_1}{a_3}$$

Se i due elettrodi sono immersi in soluzioni che hanno concentrazione diversa, la catena elettrodica è del seguente tipo:

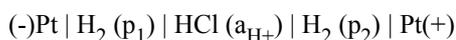


si può facilmente verificare che in questo caso la differenza di potenziale è data da:

$$\Delta E_{conn.} = 0,029510 \text{ g} \frac{a_1 \cdot a_3}{a_2 \cdot a_4}$$

Con il funzionamento della pila  $a_1$  e  $a_3$  diminuiscono mentre  $a_2$  e  $a_4$  aumentano quindi la pila avrà potenziale nullo quando  $a_1 \cdot a_3 = a_2 \cdot a_4$ .

Un'altra interessante tipo di pila, che in un certo senso potrebbe essere considerata dello stesso tipo della pila [4.2], è quella formata da due elettrodi a gas aventi pressioni diverse, immersi nella stessa soluzione che sfruttano la tendenza spontanea di un gas a espandersi da una zona a pressione maggiore  $p_1$ , a una a pressione minore  $p_2$ . La catena galvanica è la seguente:



<sup>6</sup>. Le pile a concentrazione in realtà andrebbero distinte in pile a concentrazione con trasporto e pile a concentrazione senza trasporto, quest'ultime peraltro non sono state prese in esame e quindi la distinzione non si è resa necessaria.

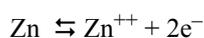
e il potenziale di questa pila, sempre calcolato per semplicità a 298 K, è:

$$\Delta E_{conc.} = \log^{-1}$$

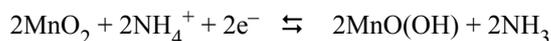
*Pila a secco.*- Questo tipo di pile, dette pile a secco in quanto prive di fasi liquide vere e proprie, per le loro caratteristiche sono particolarmente adatte ad essere commercializzate. La più comune è la pila Leclanché, così chiamata dal nome del suo scopritore.

Essa è costituita da un anodo di zinco metallico che costituisce anche il contenitore della pila e da un catodo di grafite, tra i due elettrodi si trova una pasta gelatinosa di biossido di manganese e di cloruro di ammonio; lo schema in sezione della pila è riportato nella figura 8.

Anche se la stechiometria della reazione non è esattamente nota si può ipotizzare quanto segue. La semireazione anodica è:



mentre la semireazione catodica è:

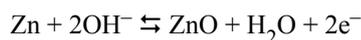


All'anodo l'ammoniaca a sua volta ha la funzione di complessare gli ioni zinco con formazione di  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{++}$ , con l'effetto di mantenere elevato e costante il potenziale ma l'ammoniaca ha la tendenza ad accumularsi formando un velo gassoso attorno al catodo, che progressivamente rimane isolato per cui il potenziale della pila rapidamente decade. La pila Leclanché non è reversibile.

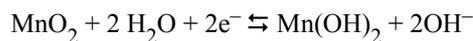
Una evoluzione delle pile a secco sono le cosiddette batte-

rie alcaline. Esse sono riempite da una pasta di biossido di manganese e idrossido di potassio; ai poli la differenza di potenziale è di 1,5 V.

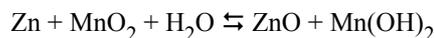
La semireazione anodica è:



mentre la semireazione catodica è:

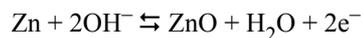


la reazione completa sarà:

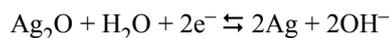


Altre batterie a secco sono le batterie a argento con la tipica forma "a bottone", utilizzano un anodo di zinco e un catodo di argento, l'elettrolita è la solita pasta alcalina a base di KOH la sua differenza di potenziale è di 1,6 V.

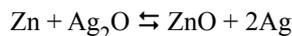
La reazione anodica è la seguente:



quella catodica:



la reazione completa



Dello stesso tipo sono le batterie a mercurio (1,3 V) che però presentano il problema di essere molto inquinanti.

*Batterie e pile reversibili.*- Sono singole celle o serie di celle reversibili, pertanto "ricaricabili". Una delle batterie maggiormente in uso è l'*accumulatore al piombo* utilizzato, come noto, per fornire corrente continua nelle automobili.

Esso è formato da alcune pile al piombo e all'acido solforico collegate in serie, dove ciascuna pila fornisce una tensione di circa 2,2 V.

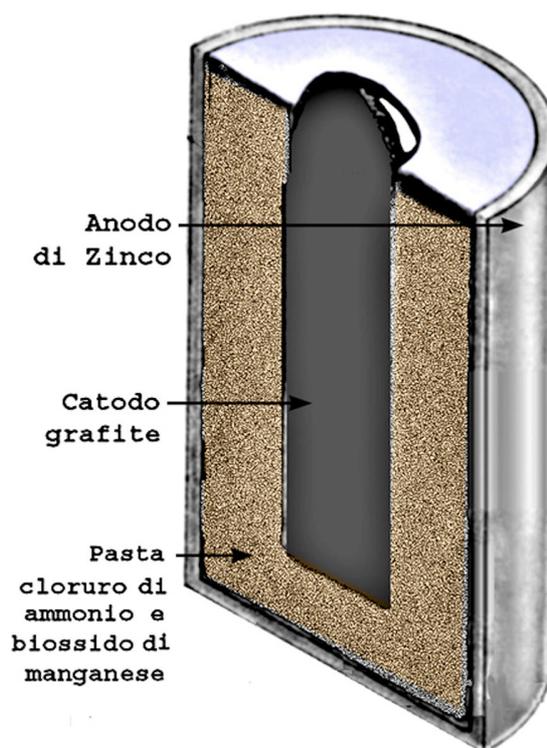
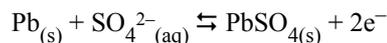


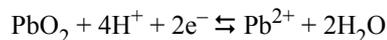
fig. 8

## Il funzionamento delle celle galvaniche

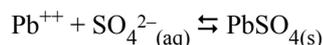
A parte i dettagli costruttivi in ciascuna delle pile la semireazione anodica corrisponde al seguente elettrodo di seconda specie:



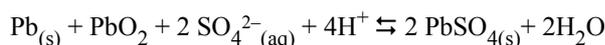
La semireazione catodica corrisponde alla semireazione:



alla quale va sommata la precipitazione degli ioni piombo sotto forma di solfato di piombo insolubile.:



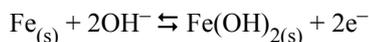
la reazione complessiva è la seguente:



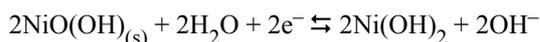
e corrisponde ad un *disproporzionamento inverso* del solfato di piombo.

Il processo di scarica dell'accumulatore può essere invertito attraverso un processo elettrolitico e l'accumulatore può essere ricaricato. Si omettono in questa sede i problemi legati alla loro ricarica.

Più costosi ma con prestazioni molto più brillanti di quelli al piombo sono gli *accumulatori al ferro-nichel*, dove all'anodo si verifica la seguente semireazione:

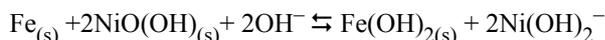


mentre al catodo avviene:



ambidue corrispondono a elettrodi di seconda specie.

La reazione complessiva è:



Una potente pila ricaricabile è il cosiddetto "accumulatore al litio", ce ne sono di vari tipi e tutti hanno prestazioni complessive molto superiori a quelle possedute dalle batterie commerciali precedentemente descritte. Vengono usati praticamente in tutti i dispositivi portatili ad alta tecnologia in particolare nei computer e nei telefoni cellulari.

La struttura è alquanto più complessa delle precedenti, questo tipo di batteria utilizza soluzioni costituite da solventi a elevata costante dielettrica come il carbonato di propilene, carbonato di etilene, dimetilsolfossido ecc., nei quali vengono disciolti sali di litio. All'anodo abbiamo degli "atomi" di litio immersi in strati di grafite, il catodo è un suo sale (solitamente  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ) e l'elettrolita è una soluzione di perclorato di litio ( $\text{LiClO}_4$ ) in etilencarbonato ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{CO}_3$ ). La differenza di potenziale ai poli è di 3,7 V.

### Alcune conclusioni

In questo articolo sono stati affrontati alcuni aspetti generali sul funzionamento delle celle elettrochimiche e sulle convenzioni che riguardano la loro rappresentazione e quella degli elettrodi.

In particolare si è cercato di chiarire, senza pretese di eccessivi approfondimenti, i meccanismi attraverso i quali si generano le differenze di potenziale nelle pile.

La conoscenza dei vari tipi di elettrodi è necessaria per una normale programmazione a livello della scuola secondaria ma è indispensabile soprattutto all'insegnante per una corretta lettura del funzionamento dei vari tipi di pile che sono oggetto delle attività di laboratorio. In questo contesto non deve mai essere perso di vista il parallelismo tra reazioni elettrochimiche e reazioni di ossidoriduzione, comprese quelle che si verificano in campo biochimico.

Un minimo di conoscenza del funzionamento degli elettrodi e delle pile serve agli alunni che utilizzano quotidianamente apparati digitali alimentati mediante pile e che hanno occasione di effettuare le esercitazioni di laboratorio o che si troveranno impegnati ad affrontare i problemi della corrosione, dell'energia e dell'ambiente.

I problemi di natura energetica ed ambientale, assieme alle tecnologie digitali e spaziali hanno portato a un forte incremento della ricerca in questo settore e le conoscenze fondamentali di elettrochimica faranno certamente parte del bagaglio culturale di base dei cittadini di domani.

Si lascia alla competenza degli insegnanti l'arduo compito di "estrarre" gli aspetti essenziali e d'individuare i percorsi didattici più efficaci attraverso questa complessa materia.

# Polipirrolo: un polimero conduttore

Ermelinda Falletta,\* Cristina Della Pina

Dipartimento di Chimica Inorganica, Metallorganica e Analitica "Lamberto Malatesta"

Università degli Studi di Milano - via G. Venezian, 21-20133, Milano.

E-mail: ermelinda.falletta@unimi.it

## Riassunto

Tra i polimeri organici intrinsecamente conduttori il polipirrolo occupa un posto di particolare rilievo grazie alle sue straordinarie caratteristiche chimico-fisiche che lo rendono sempre più prezioso nelle applicazioni in campo tecnologico. Per quanto i film siano i materiali maggiormente noti ed impiegati anche le polveri trovano interessanti applicazioni. Di seguito verranno trattate le principali applicazioni del polipirrolo in campo elettronico.

## Abstract

Among the organic intrinsic conducting polymers, polypyrrole occupies a place of particular importance because of its unique chemical and physical characteristics that make it increasingly valuable in technological applications. Although the film are the most known and used materials, even the dust found interesting applications. Here, the main polypyrrole applications in electronics will be treated.

## Introduzione

Era l'11 marzo del 1954 quando l'italiano Giulio Natta annotava nella sua agenda "fatto il polipropilene" (fig. 1). Si apriva così la strada allo sviluppo ed alla realizzazione di nuove tecnologie applicate alle materie plastiche. La straordinaria intuizione di cui Natta disponeva lo portò presto ad indirizzare i propri sforzi nella realizzazione del poliacetilene, che sarebbe dovuto diventare il primo polimero organico con capacità di conduzione simili a quelle dei metalli. Tuttavia gli innumerevoli tentativi effettuati portarono soltanto ad un materiale di scarsa qualità e non conduttore. Soltanto nel 1975 all'Istituto di Tecnologia di Tokyo il professor Shirakawa ripeté la preparazione di questo materiale. Tuttavia accidentalmente lo studente preposto alla preparazione del polimero impiegò un forte eccesso di catalizzatore, ottenendo una sottile pellicola flessibile argentea simile ad un metallo laminato. Nell'Università della Pennsylvania Shirakawa in collaborazione con MacDiarmid e Heeger approfondì lo studio di questo nuovo materiale. Essi scoprirono che, esposto a vapori di iodio o bromo, il materiale ottenuto incrementava enormemente la sua conducibilità. Era stato preparato il poliacetilene conduttore.

Per aver scoperto i polimeri conduttori a A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid e H. Shirakawa fu conferito il premio Nobel per la chimica.

Negli anni successivi molti studi portarono alla preparazione di poliacetileni con conducibilità straordinariamente elevate ( $10^6$  S/cm), simili a quelle dei metalli.

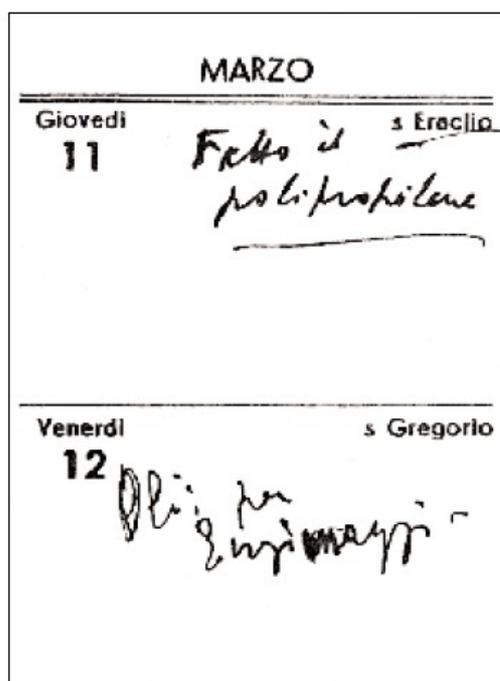
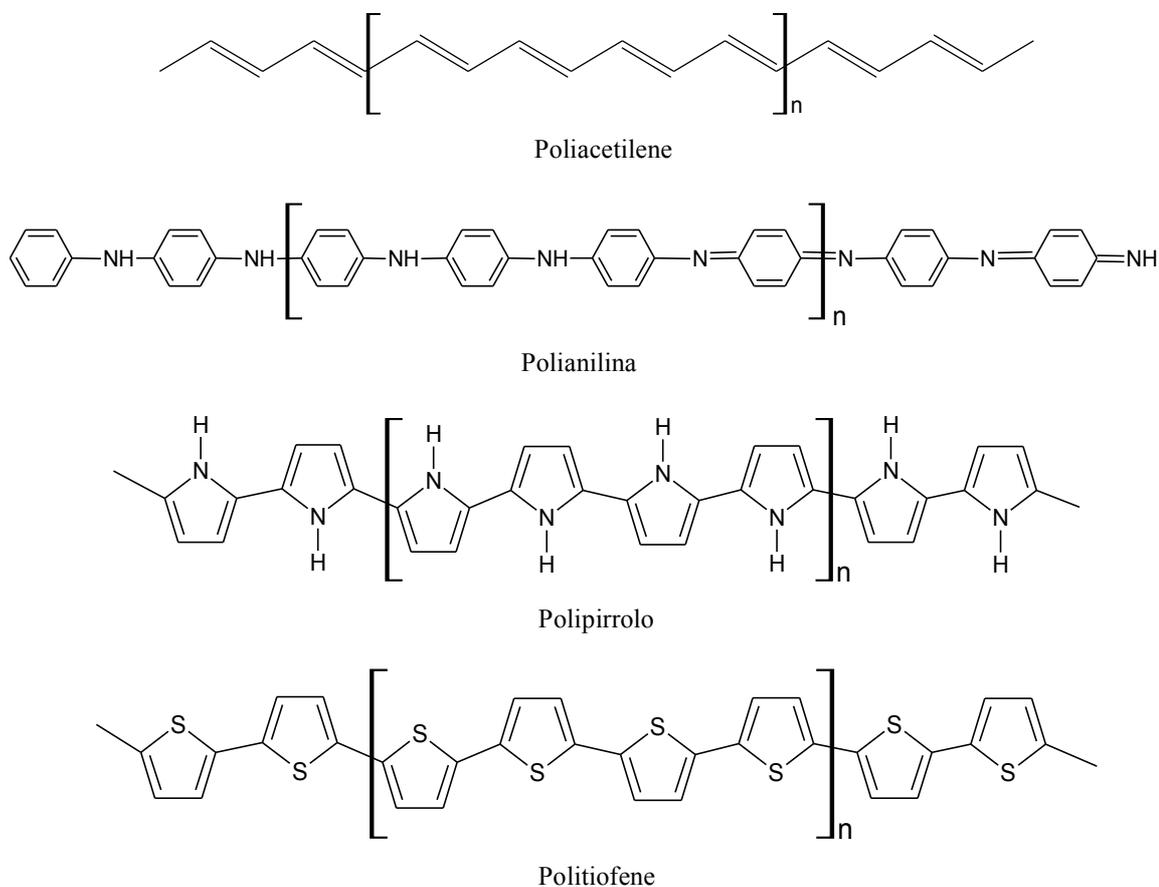


Figura 1. Pagina dell'agenda del 1954 del professor Giulio Natta

Polipirrolo: un polimero conduttore

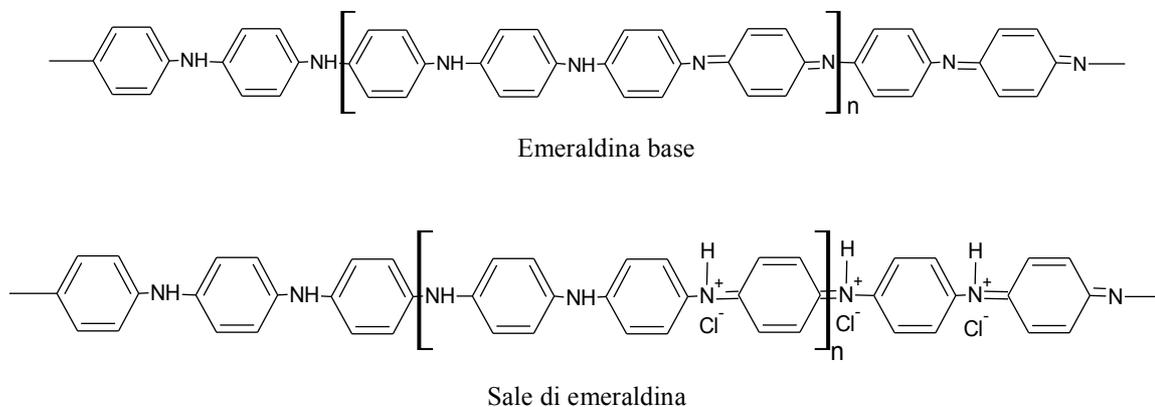
### I polimeri organici conduttori

I polimeri conduttori, detti anche “metalli sintetici”, sono composti organici policoniugati che presentano proprietà simili a quelle dei metalli e dei semiconduttori (fig. 2).



**Figura 2.** Esempi di polimeri organici conduttori

Gli elettroni dei legami coniugati possono essere facilmente rimossi o addizionati mediante opportuni “agenti dopanti”. I portatori di carica formati sono responsabili dei processi di conduzione. Nel caso della polianilina ad esempio la forma elettricamente conduttiva è quella del sale dell'emeraldina, ossia l'emeraldina base in cui metà degli anelli aromatici sono ossidati ed in forma chinoide e parte degli atomi di azoto (gli atomi di azoto imminico) sono protonati, mentre la forma non protonata, emeraldina base, è totalmente isolante (fig. 3).



**Figura 3.** Polianilina isolante (emeraldina base) e polianilina elettricamente conduttiva (sale di emeraldina)

Inizialmente la conducibilità elettrica dei polimeri organici conduttori fu interpretata sulla base del “modello a bande”. Tuttavia ci si rese presto conto del fatto che questa teoria non riusciva a spiegare perché la conducibilità fosse associata a portatori di carica di spin zero e non ad elettroni delocalizzati. Le indagini successive portarono all’elaborazione di nuove teorie che si avvalgono del concetto di polarone.

Da un punto di vista chimico un polarone è un radicale ione con carica unitaria e spin 1/2, derivante dalla rimozione di un elettrone.[1] L’estrazione di un altro elettrone dal polimero porta alla formazione di un di-catione. Il secondo elettrone può essere rimosso da una parte neutra del polimero oppure dal polarone. Nel primo caso si forma un altro polarone, nel secondo caso invece si crea un di-catione compreso tra due cariche positive accoppiate attraverso la distorsione del reticolo (electron-phonon coupling), ossia un bipolarone, una struttura con due cariche positive associate con una forte distorsione del polimero. Per quanto possa sembrare insolito, la formazione di un bipolarone è preferita alla rimozione di un altro elettrone da un punto neutro della catena polimerica e questo perché l’energia guadagnata dalla distorsione reticolare è maggiore della repulsione coulombiana tra le due cariche presenti nella stessa parte del polimero.

### I primi studi sui derivati del pirrolo

Lo studio dell’ossidazione del pirrolo è stato oggetto di interesse per molti anni ed ancora oggi affascina il mondo scientifico per le molteplici ed interessantissime applicazioni che questi materiali trovano.

Le prime esperienze al riguardo videro come protagonista Ciamician,[2] il quale trovò che i pirroli mediante trattamento con acido nitrico forniscono derivati della maleinimide.

Agli inizi del ‘900 Ciamician e Silber [3] studiarono il processo di autossidazione che il pirrolo subisce sotto l’influenza dei raggi luminosi, trasformandosi completamente in prodotti catramosi e carboniosi (che essi non caratterizzarono), in sali ammoniaci, in derivati cristallini complessi ed in imide succinica.

Negli stessi anni Angeli intraprese lo studio del comportamento del pirrolo in soluzione acetica in presenza di acqua ossigenata.[4] Egli notò che in queste condizioni il pirrolo si comporta nello stesso modo, portando alla formazione di un prodotto che possiede tutte le caratteristiche dell’imide succinica, ma contemporaneamente egli osservò la formazione di un altro prodotto colorato in nero, comunemente indicato come *nero di pirrolo* (*pyrrole black*), oggi noto come polipirrolo, insolubile in tutti i solventi ma solubile negli alcali.

Quello che colpì maggiormente l’attenzione di Angeli fu la grande somiglianza che questo composto presentava con le melanine. I passi avanti compiuti da allora sono stati tanti e molto importanti e sono stati volti soprattutto ad aumentare la processabilità di detti materiali.

### Principali metodi di preparazione del polipirrolo

I metodi di preparazione dei polipirroli sono principalmente tre: polimerizzazione chimica,[5] elettrochimica [6] e fotochimica.[7]

#### Polimerizzazione chimica

La polimerizzazione chimica rappresenta il metodo più veloce e semplice da realizzare anche in scala industriale. Esso permette di ottenere elevate quantità di prodotto in breve tempo.

I più convenzionali metodi chimici vedono l’impiego di forti ossidanti inorganici in quantità stechiometrica come  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{Br}_2$ , [8, 9]  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ , [10] a cui sono correlati i classici problemi ambientali di smaltimento dei sottoprodotti durante la fase di purificazione del polimero. Recentemente la polimerizzazione chimica del polipirrolo è stata rivalutata grazie alla possibilità di disporre di catalizzatori che permettono di impiegare ossidanti blandi ed eco-compatibili come aria, ossigeno molecolare e acqua ossigenata.

I catalizzatori più utilizzati a tale scopo sono i sali di  $\text{Fe}^{3+}$ , [8, 9] nonostante siano riportati in letteratura anche sistemi più complessi come  $\text{AlCl}_3\text{-Cu-Cl}$ . [11]

Recentemente il nostro gruppo di ricerca ha studiato attentamente l’attività catalitica dell’oro nanometrico in questo tipo di reazione. I nostri studi ci hanno permesso di dimostrare che, in soluzione acquosa ed in condizioni blande, le nanoparticelle d’oro sono in grado di catalizzare la polimerizzazione ossidativa del pirrolo impiegando aria, ossigeno molecolare o acqua ossigenata come ossidanti. [12]

La polimerizzazione chimica rappresenta un ottimo metodo per la preparazione di polipirroli sottoforma di polveri che, sebbene trovino impiego in diversi settori tecnologici, sono comunque materiali non fusibili e non processabili.

#### Polimerizzazione elettrochimica

Al fine di ottenere sistemi più trattabili da un punto di vista meccanico e quindi più processabili, la polimerizzazione elettrochimica sembra essere la soluzione migliore. L’impiego di pirroli 3-alcil sostituiti, inoltre, permette di ottenere film sottili, maggiormente flessibili e facilmente malleabili. In una reazione di polimerizzazione elettrochimica il monomero, sciolto in un opportuno solvente ed in presenza di un sale dopante, viene ossidato sulla superficie di un elettrodo mediante l’applicazione di un opportuno potenziale. Il pirrolo ha un potenziale di ossidazione più basso di

## Polipirrolo: un polimero conduttore

quello di altri starters (tiofene, benzene,...) [13] e questo consente di condurre l'elettropolimerizzazione in elettroliti acquosi.[14] La polimerizzazione elettrochimica porta alla formazione di film (fig. 4) di spessore controllabile che trovano applicazioni in molti campi dell'elettronica.

### *Polimerizzazione fotochimica*

Kobayashi [15] nei suoi studi riporta che le reazioni di polimerizzazione fotochimica possono essere suddivise in due categorie: reazioni di polimerizzazione fotochimica che impiegano trasferitori di carica intermedi e reazioni che consistono nella fotoeccitazione diretta del monomero. Similmente alla polimerizzazione chimica, la polimerizzazione fotochimica si basa sulla generazione di una specie ossidante in grado di ossidare il monomero a polimero mediante l'impiego di una radiazione. Generalmente il processo fotocatalitico viene realizzato mediante l'irradiazione con luce visibile o ultravioletta di un complesso metallico intermedio che agisce da trasferitore di elettroni.[9, 16] Alternativamente la fotopolimerizzazione

può essere condotta senza l'impiego di complessi intermedi, direttamente sul monomero, ottenendo ugualmente polimeri con buone proprietà chimico-fisiche.



Figura 4. Film sottile.

### **Principali applicazioni dei film di polipirrolo**

Rispetto alle polveri che, come precedentemente affermato, risentono dei limiti di processabilità e solubilità i film compositi di polipirrolo sono materiali abbondantemente impiegati da diversi anni in molti campi dell'elettronica. Di seguito sono riportate alcune delle loro principali applicazioni

#### *Sensori*

Un gran numero di sensori per gas utilizza polimeri conduttori, sfruttando la loro particolare versatilità, proprietà di scambio ionico, proprietà conduttive. Essi possono formare strati selettivi in cui l'interazione tra gas analita e matrice conduttiva genera un cambio dei parametri fisici nel meccanismo di traduzione. Questo può avvenire perché tali materiali sono sistemi aperti all'assorbimento ad esempio di gas e questo provoca variazioni nelle proprietà elettroniche del polimero.

Alterando la struttura dei gruppi funzionali legati al polimero ed utilizzando differenti ioni dopanti si hanno cambi nella selettività e nella sensibilità. I dispositivi che si avvalgono di polimeri conduttori possono operare a temperatura ambiente, sono di facile costruzione, hanno dimensioni ridotte e consumano poco. I polipirroli ed i politiofeni mostrano variazioni di conducibilità quando esposti a gas ossidanti ( $\text{NO}_2$ ) o riducenti ( $\text{NH}_3$ ) [17-19] ed inoltre sono sensibili agli anioni. Il polipirrolo, nello specifico, è sensibile al perclorato ed al nitrato. Il concetto di **naso elettronico** (fig. 5) che mima quello dei mammiferi è ormai oggetto di ricerca e studio.



Figura 5. Riproduzione di un naso elettronico

Una caratteristica dell'organo olfattivo dei mammiferi è la presenza di una schiera di elementi sensibili a vari odori, che rispondono alle diverse molecole gassose.[20]

Il polipirrolo è il materiale di scelta per la costruzione di sensori con queste caratteristiche. Apportando specifiche variazioni al polimero si possono ottenere sensori sensibili a diversi analiti.[21] Pearce ottenne un naso elettronico sensibile verso 12 elementi.[22]

Con lo stesso principio possono essere realizzate **lingue artificiali** (fig. 6). Riul mise a punto una lingua artificiale costituita da 4 sensori, costituiti da film ultrafini di polipirrolo depositati su elettrodi d'oro.[23, 24] Questo dispositivo è in grado di distinguere i 4 gusti base: salato, acido, dolce e amaro. Alcuni di questi dispositivi, inoltre,

risultano sensibili a concentrazioni inferiori alla soglia umana (5 mM di NaCl o zucchero). Successivamente Riul costruì una lingua elettronica a 6 componenti: un elettrodo nudo, un elettrodo ricoperto di acido stearico, uno ricoperto di oligomeri di polianilina, uno rivestito di polipirrolo, uno rivestito di una miscela (1: 1 in peso) di acido stearico/oligomeri di polianilina, ed uno rivestito di una miscela (1: 1 in peso) di polipirrolo/acido stearico. Questo dispositivo è non solo in grado di discriminare tra i 4 gusti base ma è anche in grado di distinguere tra diverse tipologie di acqua minerale, tè, caffè con una sensibilità superiore al limite umano.[25, 26]



**Figura 6.** Riproduzione di una lingua elettronica

Un piccolo accenno meritano anche i **biosensori**: dispositivi che danno un segnale elettrico in seguito all'interazione con un analita, la sensibilità è legata alla presenza di un enzima immobilizzato nella struttura.[27]

#### *Membrane*

Una grande varietà di anioni possono essere incorporati nei film di polipirrolo. Gli anioni poi possono essere eliminati da questi materiali mediante scambio ionico, quando il materiale è messo a contatto con una soluzione ionica o mediante riduzione del polimero. Grazie a queste caratteristiche il polipirrolo può essere utilizzato come materiale per **pompe elettrochimiche**: i metalli pesanti sono trasferiti da una soluzione al pirrolo mediante elettroreduzione del materiale, successivamente, mediante ossidazione, questi verranno rilasciati in un'altra soluzione.

I film di polipirrolo trovano inoltre impiego anche nella realizzazione di membrane per la separazione di gas (tipo  $O_2$  e  $N_2$ ) e per pervaporazione.[28]

#### *LED (Light Emitting Diodes)*

I LED polimerici (PLED) (fig. 7) hanno suscitato molto interesse dalla scoperta dell'elettroluminescenza (EL) in un sottile strato di poli-fenilenvinilene da parte del gruppo di ricerca di Fried nel 1990.[29, 30]

I polimeri organici conduttori sono materiali potenzialmente luminescenti e possono rimpiazzare i materiali inorganici, soprattutto in quelle aree di mercato che necessitano di materiali con caratteristiche peculiari come leggerezza e flessibilità (ad esempio il mercato dei displays). Tutti i polimeri conduttori in forma di film sottile sono potenzialmente elettrocromici, sebbene il polipirrolo risulti essere il meno adatto.

I principali vantaggi che questi materiali offrono rispetto ai convenzionali materiali inorganici luminescenti attualmente impiegati sono: variazione della lunghezza d'onda alla quale emettono in seguito a modificazioni chimiche, basso voltaggio, flessibilità, facile processabilità, basso costo, possibilità di realizzare dispositivi con vasta area ed emissione di colori in tutto lo spettro del visibile. E' noto che le proprietà ottiche dei polimeri conduttori possono essere modificate anche mediante il controllo del doping.

L'elettrocromismo del polipirrolo tuttavia non è ancora ben noto a causa della rapida degradazione dei film durante l'uso.[31]



**Figura 7.** Alcune applicazioni dei PLED

#### *Batterie leggere*

Un'altra applicazione dei polimeri organici conduttori riguarda le batterie riciclabili, dove vengono impiegati come materiali elettronici estremamente leggeri.[31]

#### *Condensatori*

Mediante le convenzionali tecniche litografiche è stato fabbricato un condensatore costituito completamente da polimero, simile ai dispositivi semiconduttori con ossidi di metalli (MOS).

Mediante ossidazione chimica del pirrolo sulla superficie di una matrice di grafite porosa sono stati inoltre preparati elettrodi compositi per supercondensatori.[31]

## Polipirrolo: un polimero conduttore

### *Rivestimenti anticorrosivi*

Ferriera ed il suo gruppo di ricerca hanno ottenuto film di polipirrolo omogenei ed aderenti, trattando una superficie di acciaio su cui era stato depositato del pirrolo con acido nitrico diluito. E' stato dimostrato che la reazione dell'acido nitrico con il ferro porta alla formazione di ferro nitrato (FeN), che è responsabile della formazione di film omogenei ed aderenti di polipirrolo su ferro.[32]

### **Perché le polveri?**

Se da una parte l'ottenimento di film sottili di polipirrolo risulta essere la scelta vincente per alcune applicazioni, dall'altra detti film talvolta risultano essere troppo sottili e troppo fragili per la realizzazione di altri dispositivi.

In alcuni casi infatti si predilige la preparazione di polveri di polipirrolo per ossidazione chimica, che possono essere impiegati come materiali conduttivi in diversi dispositivi.

Un altro limite cruciale per la preparazione di film di polipirrolo riguarda l'impiego di questi materiali nella creazione di elettrodi. Infatti, risulta estremamente difficile rivestire i fogli di alluminio di un collettore con film di polipirrolo. Di contro, la preparazione di polveri per ossidazione chimica presenta diversi vantaggi come la possibilità di una produzione massiva del materiale in modo facile, inoltre il metodo di rivestimento permette l'applicazione della polvere sui fogli di alluminio dei collettori.

Le polveri trovano altresì applicazione nelle batterie ricaricabili a Li/S, in alternativa al carbon black, normalmente impiegato come materiale conduttore.[33]

Alcune proprietà caratteristiche di materiali compositi, quali alta rigidità specifica ed alta resistenza, basso coefficiente di espansione termica e buona resistenza termica, fa sì che detti materiali possano essere impiegati come materiali di assorbimento radar (RAM)/strutture di assorbimento radar (RAS) quando all'interno della matrice polimerica viene aggiunto un *dielectric loss material*. Composti così strutturati mostrano caratteristiche di assorbimento di microonde con un aumento in peso trascurabile. Diversi studi hanno messo in evidenza la possibilità di utilizzare polveri di PPy come *dielectric loss material* per dispositivi RAM/RAS.[34]

### **Conclusioni**

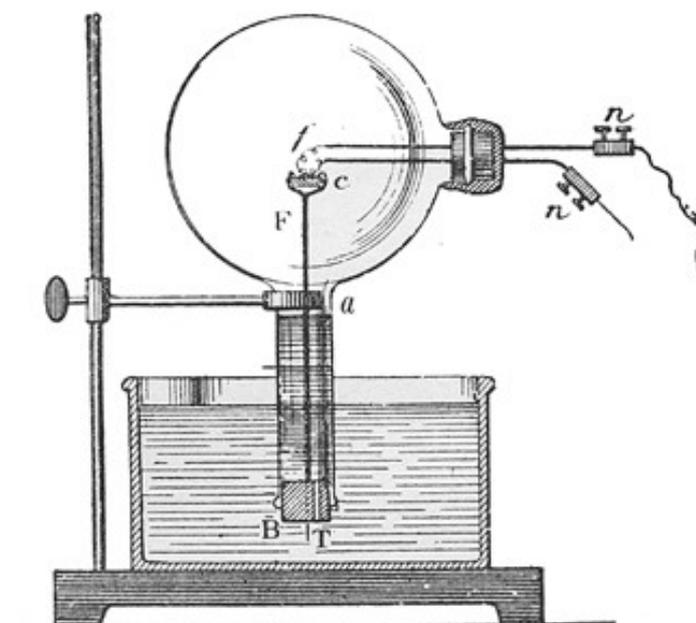
Per quanto detto e per quanto ancora ci sarebbe da dire le caratteristiche del polipirrolo fanno di questo materiale una straordinaria risorsa per lo sviluppo e la realizzazione di dispositivi elettronici sempre più piccoli, leggeri ed economici. Sebbene il mercato mondiale impieghi questo polimero in diversi settori, tutto il mondo scientifico è volto allo studio ed allo sviluppo di applicazioni sempre nuove, giocando ad esempio sulle facili modificazioni chimiche del monomero di partenza.

Ulteriori sforzi sono inoltre rivolti all'indagine approfondita del meccanismo di formazione del polimero ancora incerto, al miglioramento della riproducibilità dei dati finora raccolti, all'incremento di stabilità e selettività dei dispositivi già realizzati.

### **Bibliografia**

- [1] M. Reed in Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, 1980, American Scientific Publishers.
- [2] Berliner Berichte, 1904, **37**,4212.
- [3] Questi Rendiconti 1° sem., 1912, 619.
- [4] Rendiconti Lincei, 1915, **vol. XXIV**, 2° sem., 3.
- [5] N. Toshima, Makromol. Chem., Macromol. Symp., 1992, **59**, 123.
- [6] N. C. Billingham, P. D. Calvert, Adv. Polym. Sci., 1989,**90**, 1.
- [7] A. W. Rinaldi, M. H. Kunita, M. J. L. Santos, E. Radovanovic, A. F. Rubira, E. M. Giroto, Eur. Polym. J., 2005, **41**, 2711.
- [8] H. V. Rasika Dias, M. Fianchini, R. M. Gamini Rajapakse, Polymer, 2006, **47**, 7349.
- [9] N. Toshima, O. Ihata, Synth. Met., 1996, **79**, 165.
- [10] Y. Kudoh, Synth. Met. 1996, **79**, 17.
- [11] N. Toshima, J. Tayanagi, Chem. Lett., 1990, 1369.
- [12] C. Della Pina, E. Falletta, M. Lo Faro, M. Pasta, M. Rossi, Gold Bulletin, in press.
- [13] J. Rodriguez, H. J. Grande, T. F. Otero, Handbook of organic conductive molecules and polymers, ed. H. S. Nalwa, John Wiley & Sons, New York, 1997.
- [14] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud, Chem. Soc. Rev., 2000, **29**, 283.
- [15] N. Kobayashi, K. Teshima, R. Hirohashi, J. Mater. Chem., 1998, **8**, 497.
- [16] K. Yamada, Y. Kimura, S. Suzuki, J. Sone, J. Chen, S. Urabe, Chem. Lett. 2006, **35**, 908.
- [17] J. Miasik, A. Hopper, B. C. J. Tofield, Chem. Soc. Faraday Trans I, 1986, **82**, 1117.
- [18] T. Hanawa, S. Kuwabata, H. Hashimoto, H. Yoneyama, Synth. Met., 1989, **30**, 173.
- [19] S. Dong, Z. Sun, Z. Lu, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1988, 993.
- [20] H. V. Shurmer, P. Corcoran, J. W. Gardner, Sens. Actuator B Chem., 1991, **4**, 29.
- [21] D. M. Hudgins, Sens. Actuator B, 1995, **27**, 255.
- [22] T. C. Pearce, J. W. Gardner, S. Friel, P. N. Bartlett, N. Blair, Analyst, 1993, **118**, 371.

- [23] A. Riul, Jr. D. S. dos Santos, Jr. K. Wohnrath, R. Di Tommazo, A. C. P. L. F. Carvalho, F. J. Fonseca, O. N. Oliveira, Jr. D. M. Taylor, L. H. C. Mattoso, *Langmuir*, 2002, **18**, 239.
- [24] A. R. Riul, R. R. Malmegrim, F. J. Fonseca, L. H. Mattoso, *Artif. Organs*, 2003, **27**(5), 469.
- [25] A. Jr. Riul, R. R. Malmegrim, F. J. Fonseca, L. H. Mattoso, *Biosensors Bioelectro.*, 2003, **18**, 1365.
- [26] A. Jr. Riul., A. M. G. Soto, S. V. Mello, S. Bone, D. M. Taylor, L. H. C. Mattoso, *Synth. Met.*, 2003, **132**, 109.
- [27] B. D. Malhotra, A. Chaubey, *Sensor. Actuat.* 2003, **91**, 117.
- [28] J. Sarrazin, M. Persin, M. Cretin, *Macromol. Symp.*, 2002, **188**, 1.
- [29] A. Lux, S. C. Moratti, X. C. Li, A. C. Grimsdale, J. E. Davies, P. R. Raithby, J. Gruner, F. Cacialli, R. H. Friend, A. B. Holmes, American Chemical Society, *Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry*, 1996, 202.
- [30] Friend R. H., Gymer R. W., Holmes A. B., Burroughes J. H., Marks R. N., Taliani C., Bradley D. D. C., Dos Santos D. A., Brédas J. L., Lögdlund M., Salaneck W. R., *Nature*, 1999, **397** (6715), 121.
- [31] H. Ding, M. K. Ram, *Supramolecular Engineering of Conducting Materials*, 2005, 199.
- [32] C. A. Ferriera, S. Aeiych, J. J. Aaron, P. C. Lacaze, *Electrochim. Acta*, 1996, **41**, 1801.
- [33] J. Wang, J. Chen, K. Konstantinov, L. Zhao, S. H. Ng, G. X. Wang, Z. P. Guo, H. K. Liu, *Electrochim. Acta*, 2006, **51**, 4634.
- [34] W. J. Lee, S. E. Lee, C. G. Kim, *Symposium on Composite Materials, 5th Korea-Japan Joint, Matsuyama City, Ehime, Japan, ottobre 19-20, 2005*, 25-26.



La combustion de soufre

## Storia e filosofia dei rifiuti

### Prima parte: storia

Giulia Quadrelli

Bologna

giulia\_quadrelli@yahoo.com

#### Dalla preistoria all'antica Roma

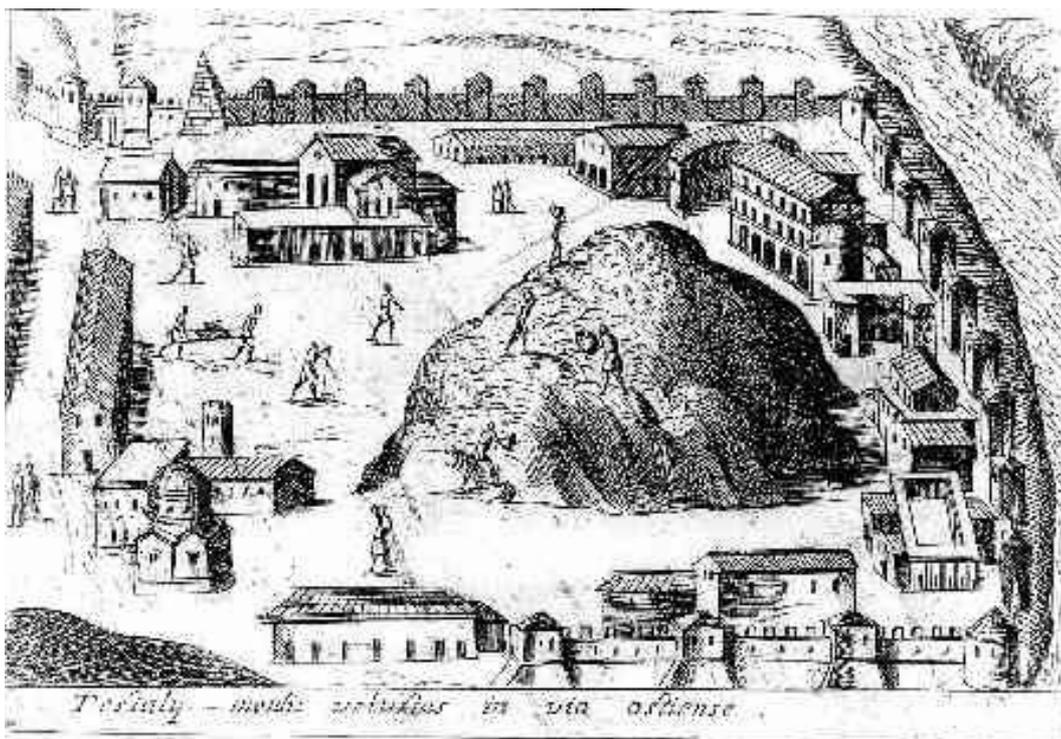
La questione dei rifiuti accompagna la storia dell'uomo dalle sue origini fino ad oggi. A partire dalla sua comparsa sulla Terra, infatti, l'uomo ha fatto parte del ciclo naturale, consumando risorse e producendo scarti. Durante l'era preistorica, quando lo stile di vita era ancora nomade e i popoli si spostavano continuamente in cerca di nuovi approvvigionamenti, gestire i rifiuti non rappresentava una difficoltà: i resti degli animali con i quali ci si nutriva e gli escrementi umani venivano accumulati sul suolo delle caverne finché lo spazio lo permetteva, dopodiché si abbandonava il luogo per un nuovo riparo. La preoccupazione per la gestione e lo smaltimento dei rifiuti nasce con l'insediamento stabile avvenuto grazie alla rivoluzione agricola dell'era neolitica, nella quale si trovano le prime tracce di uno sviluppo economico, tecnico, demografico e istituzionale. Ma fino a quando lo scambio tra insediamento umano e ambiente circostante avviene in maniera semplice e diretta, cioè fino a quando ciò che l'uomo prende dall'ambiente per provvedere al proprio sostentamento, attraverso la coltivazione e l'allevamento, viene restituito sotto forma di deiezioni, ceneri o carcasse animali in quantità tali da essere immediatamente utilizzabile come concime, i rifiuti umani possono essere considerati risorse che fanno parte del normale ciclo naturale, esattamente allo stesso modo dei resti prodotti dagli altri animali.



Il vero problema della gestione e dello smaltimento dei rifiuti incomincia con l'insediamento urbano, con la concentrazione di uomini e di attività produttive. Le prime, poche notizie che abbiamo relativamente al rapporto tra ambiente e rifiuti risalgono alla antica Grecia, la cui decadenza secondo gli storici è in parte da attribuire ad un eccessivo sfruttamento delle risorse naturali durante il periodo ellenistico. È però a partire dalla Roma antica, definita da Ercole Sori "la prima vera metropoli della storia" (la città conta probabilmente tra 700.000 e 900.000 abitanti alla fine del periodo repubblicano e tra 1 e 1,5 milioni all'inizio del II secolo d.C.) che si manifestano evidenti tensioni nel rapporto tra ambiente urbano e cittadini. Nonostante le ampie conoscenze idrauliche ereditate da Assiri e Babilonesi che permisero loro di realizzare il primo sistema integrato di approvvigionamento idrico e di pratiche igienizzanti costituito da acquedotti, fontane, latrine, pozzi neri e fognature, i Romani non misero mai a punto un sistema pubblico di raccolta e smaltimento dei rifiuti, motivo per cui le vie e le piazze della città erano spesso ingombre di sporcizia, di feci umane ed animali. Non essendoci un servizio professionale e organizzato di pulizia urbana, quest'ultima era completamente affidata ai privati, i quali erano tenuti a pulire le aree antistanti le loro abitazioni per non incorrere nelle sanzioni degli edili, i funzionari preposti alla cura e alla nettezza della città. In questo modo veniva a crearsi una profonda differenza tra le condizioni igieniche dei quartieri abitati dai ricchi nobili e quelle dei quartieri popolari. In questi ultimi, ad esempio, era frequente l'usanza di buttare giù dalle finestre durante la notte immondizia ed escrementi, creando così pantani maleodoranti e mucchi di rifiuti che venivano a costituire un ricettacolo per insetti e topi, i quali favorivano la diffusione delle epidemie.

Un altro luogo nel quale spesso venivano scaricati i rifiuti, tanto domestici quanto derivanti dalle attività artigianali, era il Tevere, già molto inquinato nel I secolo d.C. e alle volte talmente ostruito da rendere impossibile la navigazione, fondamentale per una grande città come Roma, fortemente sostenuta dalle derrate alimentari importate da altre località. Per cercare di risolvere questo problema, anche se ovviamente in maniera non definitiva, venne istituita una discarica controllata posta al di fuori della cinta muraria nella quale furono ammassati mano a mano tanti cocci da creare una collina artificiale, ancora oggi nota come monte Testaccio (*testa* = terracotta).<sup>1</sup>

1. Ulteriori riferimenti a questo proposito in E. Sori, *Il rovescio della produzione. I rifiuti in età pre-industriale e paleotecnica*, Il Mulino, Bologna 1999, p. 22.



Al fine di garantire la pulizia delle strade, Giulio Cesare, con l'editto di Eraclea, bandì una gara d'appalto che prevedeva una ripartizione delle spese tra amministrazione pubblica e privati, un primo tentativo di realizzare una collaborazione tra apparato gestionale e cittadini rispetto alla questione. Alcuni storici, inoltre, ritengono che nelle città romane dovesse esistere un qualche sistema di rimozione dei rifiuti solidi, nonostante non ci siano pervenuti documenti che lo dimostrino, poiché negli edifici residenziali urbani non c'erano tracce di aree adibite alla funzione di discariche e ciò "fa pensare che, almeno in una fase iniziale fosse previsto un organico sistema di raccolta e trasferimento extra urbe di rifiuti"<sup>2</sup>. È interessante sottolineare la costante tendenza a decentrare l'immondizia rispetto al nucleo urbano, che sarà conservata in tutte le epoche successive, fino ai giorni nostri. Anche la cultura del reimpiego produttivo inizia già nel mondo antico caratterizzato, come spiega Ercole Sori, "da un'economia a risorse scarse e da una tecnica rudimentale a base organica"<sup>3</sup>. La manutenzione stradale urbana veniva fatta con coccio pesto e con il materiale dei templi pagani demoliti; l'urina veniva raccolta dai privati e rivenduta ai conciatori di pelli, ai follatori e ai tintori di lana; le ceneri, grazie alla loro componente di soda, venivano usate per lavare i tessuti.

Malgrado la mancanza di un sistema pubblico organizzato e di un'equa distribuzione delle risorse, un bilancio complessivo del peso dei rifiuti sull'ecologia di Roma e della sua situazione igienica, tenendo conto delle dimensioni della città e della densità di popolazione, non sembra in fondo così negativo. I Romani trovarono nei problemi di inquinamento delle acque fluviali e del suolo dell'area urbana un incentivo alla sperimentazione di nuovi metodi idraulici e di gestione dei rifiuti, la quale permise loro di capire l'importanza della variabilità delle tecniche a seconda delle caratteristiche morfologiche e geologiche del territorio. Tutto questo fu certamente dovuto alla presenza di un potere centrale forte e una articolata struttura amministrativa delle province, le quali resero possibili grandi investimenti in infrastrutture (acquedotti, fognature, strade, marciapiedi). È infine importante considerare come l'assetto sociale romano, determinato dalla presenza della schiavitù e da una non sempre netta divisione tra spazio pubblico e spazio privato, abbia in alcuni casi agevolato interventi privati di pulizia e manutenzione dell'ambiente pubblico.<sup>4</sup>

Approfondire il tema dei rifiuti nelle società antiche, come sostiene Ercole Sori, non è affatto un'operazione inutile, anzi. In quanto "un gran numero di questioni, comportamenti, tecniche e norme riferibili ai rifiuti sono già sul tappeto della storia. Li ritroveremo, con pochi cambiamenti, in età medievale, moderna e persino contemporanea"<sup>5</sup>. Così, ricostruendo questo problema dalle sue (nostre) origini, fino ad oggi, risulterà forse più semplice capire quali siano le sue caratteristiche fondamentali, quali gli errori fatti, quali le nuove possibili strade da percorrere nel cercare di affrontarlo e risolverlo ancora una volta.

2. G. P. Brogiolo, *La città nell'alto medioevo. Archeologia e storia*, Laterza, Roma-Bari 1998, p. 82.

3. E. Sori, *Il rovescio della produzione. I rifiuti in età pre-industriale e paleotecnica*, cit., p. 27.

4. *ivi*, p. 222.

5. *ivi*, p. 29.

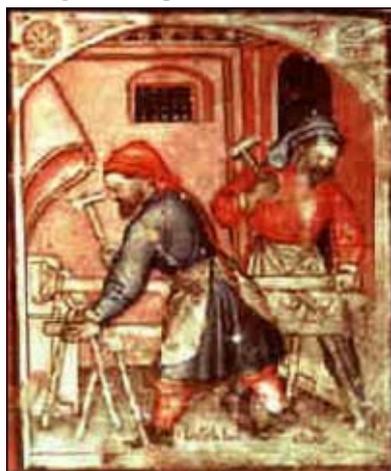
## Il Medioevo

Con la fine dell'impero romano assistiamo ad una crisi amministrativa, istituzionale ed economica che chiaramente porta con sé un'involuzione delle condizioni igieniche e delle tecniche di smaltimento dei rifiuti urbani, i cui primi sintomi, già presenti nel basso impero, sono il collasso dei sistemi fognari e l'interruzione delle connessioni tra singole abitazioni e canali di scarico. La città dell'alto Medioevo, quindi, perde la consapevolezza delle virtù igienico-sanitarie e dell'importanza di una logica pianificazione urbanistica che erano state acquisite dalla città classica. La struttura cittadina diviene piccola e complessa: le strade sono strette e irregolari, le attività artigianali situate casualmente e non in luoghi strategici, compaiono orti e coltivi all'interno delle mura cittadine. In questo modo aumenta notevolmente la densità di rifiuti urbani (si ha una sproporzione tra dimensioni cittadine e quantità di rifiuti prodotti) e la difficoltà di smaltirli e farli defluire verso le campagne.

Tuttavia, la qualità di rifiuti prodotti (costituiti principalmente da materiale organico biodegradabile: carcasse animali, deiezioni umane ed animali, ceneri) e lo stretto rapporto tra popolazione urbana e agricolo-rurale rendono ancora possibile la presenza di un ciclo naturale all'interno del quale i residui recuperati dalla città, in quanto riutilizzabili come concimi, rappresentano una risorsa per la campagna, che, come suggerisce Ercole Sori, ha bisogno di coprire "i deficit causati dalla sistematica asportazione di elementi in forma di prodotto agricolo consumabile o di lisciviatura".<sup>6</sup>

Vi sono poi altri fattori da considerare riguardo al rapporto tra rifiuti e ambiente urbano. Innanzi tutto, essendo la società altomedievale molto povera, fatta eccezione per il ricco possidente terriero, tutti i prodotti e le materie prime disponibili vengono consumati completamente o reimpiegati finché possibile, cosa che riduce molto la produzione di scarti. Nulla che possa ancora avere una qualche utilità viene eliminato. Inoltre, come già avveniva nelle città antiche, la presenza di fiumi, canali e in particolare un sbocco sul mare, costituisce sempre un semplice ed efficace metodo di eliminazione dell'immondizia, il quale però, ci si accorgerà presto, porta con sé inevitabili conseguenze negative dal punto di vista igienico: fiumi e canali inquinati favoriscono la diffusione delle epidemie e diffondono in tutta la città miasmi maleodoranti, mentre il mare spesso restituisce attraverso le maree le montagne di rifiuti in esso gradualmente accumulati.

Da un punto di vista politico, la mancanza di una gestione centralizzata che viene a crearsi in epoca medievale, favorisce il progressivo sviluppo di piccole collettività urbane amministrativamente ed economicamente autonome: i comuni. Questa nuova situazione, essendo caratterizzata da un assetto sociale e politico cooperativo e da un'economia basata principalmente sulla manifattura e sul commercio, da un lato renderà sempre più evidente la necessità di una gestione pubblica del problema dei rifiuti (pur non riuscendo a realizzarla ancora in modo definitivo), dall'altro provocherà una maggiore separazione della sfera pubblica da quella privata, rappresentando così un passo avanti sulla via dell'individualismo.<sup>7</sup> I singoli cittadini divengono a poco a poco inclini ad approfittare dei benefici dell'ambiente urbano scaricando i costi privati (tra cui quelli dello smaltimento dei rifiuti) sulla amministrazione pubblica. Allo stesso tempo risulta evidente come l'apparato comunale tenda a classificare ambienti e percorsi urbani e a tutelare maggiormente la pulizia e il decoro dei luoghi pubblicamente visibili ed economicamente strategici per la città (le piazze dei mercati, le vie di transito dei commerci), a discapito di zone secondarie abbandonate alla discrezione e al buon gusto dei privati.



Tra i secoli X e XIII le città medievali vivono un momento di forte sviluppo produttivo e crescita demografica, chiamato "rivoluzione urbana", che determina la prima netta separazione tra realtà urbana e realtà rurale. Questo fenomeno produce conseguenze contrastanti. Per la prima volta lo spazio urbano viene percepito come "territorio artificiale", distinto dalla campagna e rispetto ad essa privilegiato. La città diventa un luogo centrale di produzione artigianale, di scambio commerciale il quale, come riporta Fumagalli, "non deve più offrire spettacoli sgradevoli: [...] capre e caproni, animali puzzolenti e dannosi alle piante, devono essere allontanati dalla città [...]".<sup>8</sup> Piazze, portici, vie, canali, strade vanno tenuti puliti ed agibili: non si può gettare acqua dalle finestre, né depositare letame nelle strade".<sup>8</sup> D'altra parte sono proprio l'aumento della densità di popolazione e il fiorire di numerose attività commerciali (macellazione, conciatura di pelli, lavorazione della ceramica, compravendita del bestiame) a costituire le principali fonti di inquinamento e produzione di rifiuti. Il basso Medioevo, dunque, sarà teatro dei primi esperimenti di intervento pub-

6. E. Sori, *op. cit.*, p. 222.

7. Cfr E. Sori, *op.cit.*

8. V. Fumagalli, *La pietra viva. Città e natura nel Medioevo*, Il Mulino, Bologna 1988, p. 38.

lico diretto o sostitutivo (attraverso appalti) volti a risolvere questa situazione contraddittoria, il cui primo sintomo consiste in una vasta produzione normativa riguardante la manutenzione dell'ambiente urbano, la quale però, secondo Ercole Sori, è da considerare "come indice sia di coscienza dei problemi, sia di impotenza verso una loro possibile soluzione".<sup>9</sup> Infatti la capacità di far rispettare norme e divieti, essendo dipendente dall'efficienza e dall'autorevolezza dei governi locali, non si presenta in maniera uniforme in tutti gli insediamenti urbani, ma varia a seconda delle zone geografiche.

Nella maggior parte dei casi, comunque, eliminare letame, spazzatura e rifiuti domestici, spoglie di animali e loro resti risulta davvero difficile. Con la grande epidemia di peste che nel 1348 colpisce l'intera Europa si rende evidente la necessità di nuove misure sanitarie e nuovi metodi di smaltimento. Avremo modo di accorgerci, esaminando anche le epoche successive a quella medievale, del fatto che spesso sono proprio le situazioni di emergenza, riportando l'attenzione sul problema, a favorire un progresso in materia di rifiuti, a far nascere nuove proposte riguardo alle tecniche di raccolta e smaltimento. Nonostante tutte le difficoltà delle quali abbiamo parlato, il basso Medioevo vede delinearsi quelle che saranno a lungo le due principali tecniche di smaltimento dei rifiuti urbani: l'allontanamento e la diluizione. Gli addetti alla nettezza urbana sono incaricati di trasportare i rifiuti con l'aiuto di carri trainati da animali fuori dalle mura cittadine dove saranno poi venduti ai coltivatori, ammassati in zone stabilite o scaricati nei corsi d'acqua. È importante sottolineare come proprio in quest'epoca si cominci a percepire la forte connessione tra l'inquinamento ambientale, soprattutto quello delle acque, e il benessere fisico ed economico cittadino. Risulta però evidente, come ci invita a considerare Ercole Sori, che in questo momento sarebbe del tutto anacronistico parlare di "una finalità di generale protezione ambientale perseguita in maniera diretta ed esclusiva". Al massimo la si può trovare nascosta dietro alla "preminente esigenza di proteggere economicamente il gruppo umano insediato e le risorse che lo tengono in vita, le sue attività di trasformazione manifatturiera e di scambio mercantile, la sua salute corporale, il suo equilibrio politico".<sup>10</sup>

In conclusione, evidenziare che già in epoca medievale la gestione dei rifiuti era fortemente subordinata alla necessità economica, permette di capire come purtroppo, da sempre, questo problema sia stato in grado di risvegliare l'attenzione politica e sociale solo nel caso in cui rappresentasse una minaccia per la stabilità economica oppure una possibilità di profitto.

### La grande città dell'età moderna

Le differenze amministrative relative allo smaltimento dei rifiuti e alle condizioni igienico-sanitarie venutesi a creare tra una zona e l'altra dell'Europa durante il Medioevo, si appianano con la nascita dello Stato moderno. La grande città capitale di un vasto territorio nazionale nella quale vengono accentrati tutti i poteri politici ed economici è una realtà assolutamente impreparata ad affrontare le problematiche ecologiche che le si presentano, tanto da un punto di vista tecnico quanto da un punto di vista amministrativo. Inoltre questa redistribuzione di potere tra centro e periferia, rischia di creare un vuoto assoluto nelle piccole realtà locali, i cui apparati amministrativi perdono progressivamente autonomia economica ed organizzativa e i cui problemi importano ben poco allo stato centrale. Va poi considerato che, da un punto di vista economico, i costosi investimenti per il risanamento urbano non rappresentano una priorità per lo Stato moderno assoluto che generalmente investe le risorse pubbliche in una politica di potenza e di rafforzamento militare.<sup>11</sup>

Insomma, tra XVII e XVIII secolo la situazione delle grandi città Europee come Londra, Roma e Parigi sono drammatiche: le strade sono disastrose, spesso ancora prive di pavimentazione e completamente invase di immondizie, gli acquedotti non servono che pochi quartieri, il sistema fognario funziona ancora malissimo, i fiumi sono inquinatissimi ed emanano odori terribili che pervadono i vicoli cittadini, il perimetro urbano è costellato di discariche di rifiuti. La costante crescita demografica, inoltre, comporta una sempre maggiore presenza di rifiuti da gestire e allo stesso tempo costringe il diametro cittadino ad ampliarsi a tal punto da inglobare le discariche di rifiuti prodotti dalle generazioni precedenti. Infine, la progressiva sostituzione del legno con un combustibile meno facile da reperire ma molto più abbondante e potente, cioè il carbone, provoca un forte aumento del numero delle fabbriche (come le fonderie e le fornaci) anche all'interno degli agglomerati urbani, aggravando così con i fumi l'inquinamento dell'aria. Questa situazione è causata dall'incapacità di intervento della gestione statale che a lungo si ostina ad applicare alla nuova realtà delle grandi città le vecchie legislazioni medievali pensate per piccole realtà locali. Ma la sempre più frequente comparsa di epidemie di colera mostra, ancora una volta, che il governo pubblico deve necessariamente farsi carico dello smaltimento delle immondizie e della pulizia della città. È interessante sottolineare che in quest'epoca si diffonde una teoria miasmatica secondo la quale i cattivi odori che invadono le città sarebbero il principale veicolo della trasmissione delle malattie (credenza che, pur essendo sbagliata, accentua ancor più l'interesse per i problemi di raccolta e smaltimento dei rifiuti).

9. *ivi*, p. 223

10. *ivi*, p. 179.

11. Cfr E. Sori, *La città e rifiuti*, cit.

## Storia e filosofia dei rifiuti

È però soltanto nella seconda metà del '700 che cominciano a comparire i primi organismi di sanità pubblica e sviluppano nuovi corpi di polizia sanitaria con competenze tecniche e scientifiche più solide di quelli delle epoche precedenti. In questo periodo inoltre, comincia a prendere forza l'idea che la sola soluzione possibile per i problemi di igiene urbana e di gestione dei rifiuti, causati dalla dimensione e della complessità ormai raggiunte da molti organismi urbani, consista in una riprogettazione edilizia e urbanistica della città<sup>12</sup>. L'architetto francese Pierre Patte, ad esempio, enuncia nelle sue *Mémoires sur les objets les plus importantes de l'architecture* del 1769 quelli che ritiene i temi funzionali più importanti dell'organizzazione urbana: "la depurazione e distribuzione delle acque, la localizzazione dei cimiteri e degli ospedali, dell'industria, l'evacuazione dei rifiuti e delle acque luride, l'orientamento igienico delle strade, la costruzione degli edifici con le precauzioni antincendio"<sup>13</sup>.

Ma la realizzazione di questi cambiamenti incontra molte resistenze. Spesso, infatti, si teme che le innovazioni (nei confronti delle quali si hanno ancora molti pregiudizi) possano avere conseguenze negative sugli equilibri sociali e politici esistenti. Un'ultima importante novità di questo periodo consiste nelle prime sperimentazioni in campo sanitario della nascente scienza chimica. In ambito igienico vediamo che si comincia ad utilizzare il cloruro di calce per disinfestare gli ospedali, le carceri e i luoghi di raduno in genere delle grandi città afflitte dalle epidemie. Il crollo dello Stato moderno assoluto sancito dalla Rivoluzione francese e dalla diffusione degli ideali illuministici, costituirà la spinta definitiva verso una municipalizzazione completa del servizio di raccolta e smaltimento dei rifiuti ed aprirà inoltre la strada ai grandi cambiamenti del XIX secolo.

### Il XIX secolo: una rivoluzione generale



Gli avvenimenti rivoluzionari che, a partire dalla fine del '700, coinvolgono scienza, tecnica, economia e politica determinano una svolta tale nella "questione dei rifiuti", da poter essere considerati il reale fondamento della situazione che tutt'oggi ci troviamo ad affrontare.

Il 1779, anno in cui James Watt brevettava in Inghilterra la caldaia a vapore, con la quale l'energia chimica del carbone veniva convertita in energia termica e poi in energia meccanica, può simbolicamente essere considerato l'inizio della prima rivoluzione industriale<sup>14</sup>. La progressiva sostituzione della forza muscolare umana ed animale e dell'energia dei mulini a vento o ad acqua con potenti macchine alimentate da combustibile fossile comporta il passaggio da un sistema produttivo basato su agricoltura e artigianato ad uno di tipo industriale moderno inizialmente incentrato soprattutto sull'attività tessile e metallurgica. Questo fenomeno provoca un'incredibile accelerazione nel processo di urbanizzazione e nel ritmo della produzione, influenzando così inevitabilmente la quantità di rifiuti da gestire. La manodopera delle campagne, resa inutile dall'introduzione di grandi macchinari nelle coltivazioni agricole, viene attirata dall'offerta di lavoro delle fabbriche cittadine nelle quali sono trasferite quelle attività (ad esempio tessile e siderurgica) che non è più possibile svolgere a livello domestico e familiare. Sotto la spinta pro-

produttiva, inoltre, le fabbriche vengono costruite con un ritmo elevatissimo e senza alcun tipo di pianificazione urbanistica logica, provocando una forte alterazione nella fisionomia dell'agglomerato urbano, accentuata ulteriormente dalla nascita di sobborghi destinati al proletariato industriale. Inutile dire che le conseguenze igienico-sanitarie di queste travolgenti trasformazioni, come dimostra l'alto tasso di mortalità, sono disastrose.

Viene in questo momento a crearsi un forte *gap* tra i rapidissimi tempi di innovazione tecnica, aumento demografico, processo produttivo e i lunghi tempi necessari per "digerire" questi rilevanti mutamenti, sia fisicamente che culturalmente<sup>15</sup>. Tutto viene prodotto e consumato ormai troppo velocemente tanto per le capacità del sistema urbano di smaltimento rifiuti, quanto per le capacità delle zone extraurbane di assorbire gli scarti ricevuti dalla città utilizzandoli come risorse, rompendo così definitivamente quell'equilibrio tra città e campagna già fortemente compromesso nell'età moderna. Va inoltre considerato che l'aumento dei rifiuti da gestire è determinato dal fatto che la

12. Cfr. E. Sori, *La città e i rifiuti*, cit., pp. 188-190.

13. Cit. in P. Sica, *Storia dell'urbanistica. Il Settecento*, Laterza, Roma-Bari 1976, p. 266.

14. Cfr. N. Armaroli e V. Balzani, *Energia oggi e domani. Prospettive, sfide, spersnze*, Bononia University Press, Bologna 2004, p. 29.

15. Cfr. E. Sori, *La città e i rifiuti*, cit., p. 191.

produzione di scarti non avviene più soltanto a livello di consumo, ma anche e principalmente a livello di produzione. I nuovi stabilimenti industriali però, non hanno bisogno di fare affidamento sui sistemi urbani di raccolta e smaltimento, in quanto, essendo collocati ai margini delle città, provvedono benissimo da soli a scaricare i loro scarti nelle campagne o nei corsi d'acqua. A questo proposito si nota infatti che per la prima volta "l'industria mostra un'elevata capacità di trasmettere al territorio non urbano i guasti ambientali fino ad allora tipici delle aree urbane"<sup>16</sup>.



Da un punto di vista economico, l'industrializzazione è resa possibile dalla disponibilità di capitali in paesi come l'Inghilterra, la Francia, la Germania, gli Stati Uniti e promossa dalla nascita di quello che viene chiamato "pensiero economico classico". Infatti, sulla base dell'opera *Indagine sulla natura e sulle cause della ricchezza delle Nazioni* pubblicata da Adam Smith nel 1776, si sviluppa una nuova dottrina economica (detta appunto "classica") che, influenzata dallo spirito analitico che andava a quel tempo diffondendosi in Europa, coltiva l'ambizione di strutturarsi come una scienza esatta, fondata su leggi e principi ineccepibili. L'economia di Smith, sostenendo che "l'arricchimento di un paese dipende dall'incessante accumulazione del capitale", la quale "non solo permette di accrescere la produttività del lavoro, ma anche di aumentare il numero dei lavoratori produttivi e in questo modo consente altresì il progresso e la crescita della produzione nazionale", poggia su un'idea di sfruttamento illimitato delle risorse e una politica economica di liberismo<sup>17</sup>. Questa

visione politica sostiene la necessità di limitare al massimo l'intervento del potere pubblico nella gestione dei problemi economici, nella convinzione che le iniziative dei privati, anche se spinte da un desiderio di guadagno personale, possano nel contempo realizzare l'interesse della collettività.

L'ideologia della crescita e la politica liberista costituiscono fino alla metà del 1800, in particolar modo in Inghilterra, due ostacoli enormi per l'organizzazione di un servizio municipalizzato di raccolta e smaltimento dei rifiuti urbani.

Ma presto, il dilagare delle epidemie di colera (1831 e 1849), principalmente nei quartieri in cui vivono gli operai, mostra l'insufficienza di una gestione frammentaria del problema e l'urgenza di un intervento organico delle strutture amministrative pubbliche che rinnovi l'azione legislativa. In Inghilterra, ad esempio, a partire dal primo *Public Health Act* promulgato nel 1848, incomincia una vasta produzione di normative sanitarie con le quali "si incarica l'ufficio di Sanità locale di pulire le strade e i marciapiedi e di rimuovere i rifiuti", anche se solo nel 1875 i municipi sono realmente obbligati a farsi carico direttamente o indirettamente della raccolta dei rifiuti e della pulizia delle strade<sup>18</sup>.

### L'influenza degli studi di Pasteur



Un'ulteriore incentivo ad occuparsi della "questione" rifiuti viene in questo momento dalla Francia, dove le nuove scoperte in ambito microbiologico dello scienziato Louis Pasteur, pongono la base scientifica della supposta responsabilità delle immondizie nella diffusione delle malattie. I suoi studi sui processi di fermentazione alcolica lo portano a scoprire che il "fermento" è un essere vivente mobile, in grado di riprodursi sia in presenza che in assenza di ossigeno ed invisibile ad occhio nudo: nasce in questo modo il concetto di microbo. Occupandosi poi dei bachi da seta egli arriva a collegare i microbi all'idea di malattia causata da agenti esterni. La scoperta dei parassiti, organismi in grado di introdursi e riprodursi in un organismo superiore causando la malattia, e la comprensione che il contagio avviene attraverso deiezioni, cibi ed animali infetti, permette infatti di spiegare perchè i rifiuti abbandonati agevolino la diffusione delle epidemie<sup>19</sup>.

16. *ivi*, p. 191 cfr. E. J. Hobsbawm, *La rivoluzione industriale e l'impero*, Einaudi, Torino 1972, p. 90.

17. *Storia economica. Dalla rivoluzione industriale all'Europa dei 25*, Esselibri, Napoli 2004, p. 39.

18. E. Sori, *La città e i rifiuti*, cit., p. 262.

19. Cfr. P. Dri, *Pasteur. Dal microscopio alla Legion d'onore*, in "I grandi della scienza" n. 21, giugno 2001.

Nasce così una forte corrente igienista che porta all'aumento della produzione normativa francese in materia di gestione dei rifiuti che culmina nel 1883 con il celebre decreto del prefetto Eugène Poubelle (il cui nome è da allora utilizzato in francese per indicare i bidoni della spazzatura) con il quale si obbligavano tutti i proprietari di immobili di Parigi a fornire agli abitanti di ciascun palazzo tre recipienti speciali nei quali riporre i propri rifiuti: uno per il materiale organico, uno per la carta e gli stracci e infine uno per il vetro e la ceramica.<sup>20</sup> I recipienti devono essere consegnati ogni mattina ben chiusi davanti ad ogni portone. Non è nuova in Francia l'idea di separare i rifiuti (era già stata proposta verso la metà del '700) ma non per questo risulta più semplice da mettere in pratica. I proprietari degli immobili non sono contenti dei nuovi obblighi loro imposti e sensibilizzare i cittadini risulta sempre molto difficile. La situazione non può che peggiorare in seguito al decreto del 1875, ribattezzato *tout-à-l'égout* (letteralmente tutto alla fogna), con il quale lo scarico fognario, altro risultato dei progressi tecnici di questo secolo, diviene il mezzo principale di eliminazione dei rifiuti organici, le deiezioni in particolare. Molte sono le proteste, tanto delle società che hanno in appalto lo svuotamento dei pozzi neri e la raccolta delle immondizie, quanto dei coltivatori, che perdono una fonte economica di concime.

Chiaramente questi nuovi regolamenti avranno bisogno di molto tempo prima di essere pienamente rispettati, infatti si dovrà aspettare la fine della seconda guerra mondiale perché i bidoni dell'immondizia siano di uso comune e molti anni ancora perché il sistema fognario possa garantire uno smaltimento efficiente. Ma questi provvedimenti rappresentano comunque un segnale di cambiamento nella comune considerazione dei rifiuti. Con le correnti igieniste di fine '800 la sporcizia diviene un vero e proprio tabù sociale da nascondere<sup>21</sup>.

Finora abbiamo parlato di grandi cambiamenti riguardo alla quantità di rifiuti generati e ai metodi di gestione adottati. Ma nella seconda metà del XIX secolo in Europa e negli Stati Uniti si assiste ad uno sviluppo scientifico senza precedenti, che comporta l'introduzione di nuove tecnologie e di conseguenza ulteriori tipologie di materiali da smaltire. Questa incredibile trasformazione qualitativa è dovuta in particolare all'affermarsi dell'industria chimica e alla diffusione di un nuovo combustibile: il petrolio<sup>22</sup>. L'industria chimica, tra le cui prime produzioni possiamo ricordare l'acido solforico, i fertilizzanti e i prodotti del ciclo cloro-soda, assume in questo periodo particolare rilevanza per quanto riguarda la produzione tessile, vetraria, della carta e dei saponi, l'agricoltura e le nuove pratiche mediche e terapeutiche. Questo successo, determinato dalla capacità di realizzare per via di sintesi nuove sostanze e nuovi prodotti, comporta però gravi conseguenze sul piano ambientale. I nuovi scarti di produzione che vengono scaricati nelle fogne e nelle discariche e le sostanze liberate in atmosfera dalle emissioni, non sono più biodegradabili, non possono cioè essere decomposti da organismi naturali. Inoltre, spesso contengono elementi tossici che inquinano aria, acqua e terreni, costituendo un grave pericolo per gli ecosistemi e per gli esseri umani che in essi vivono<sup>23</sup>. Si inizia così a sentire l'esigenza di una legislazione speciale per i problemi di inquinamento causati dall'industria chimica, che sarà però a lungo difficile da realizzare, fatta eccezione per l'*Alkali Act* del 1863 con il quale si vietava alle fabbriche di scaricare acido cloridrico in atmosfera.<sup>24</sup> Infatti, i sistemi giuridici dei paesi industrialmente più avanzati temono che punire le imprese che inquinano l'ambiente possa rivelarsi penalizzante per l'economia nazionale. Per quanto riguarda il petrolio, esso ebbe una rapida diffusione poiché la sua flessibilità ne permetteva l'impiego nei più diversi ambiti. Trattandolo chimicamente se ne potevano derivare molti nuovi materiali, prima tra tutti la plastica, il cui largo utilizzo comincerà però solo nel '900, introducendo nuove e sostanziali problematiche per lo smaltimento.

Il generale atteggiamento di fiducia nelle possibilità salvifiche della scienza, caratteristico di quest'epoca, spinge a cercare nel progresso tecnico la risposta alla complessa situazione che si è venuta a creare.

Il primo settore che viene investito dalle sperimentazioni scientifiche è quello delle acque. Laghi, fiumi e canali, essendo fondamentali tanto per l'approvvigionamento idrico delle comunità quanto per lo smaltimento dei rifiuti, cominciano ad essere disinfettati e filtrati grazie all'utilizzo di sostanze chimiche e ad interventi ingegneristici.

La meccanizzazione, vera e propria mania del XIX secolo, arriva a coinvolgere anche le attività di raccolta e smaltimento. Come riporta Faucher visitando Manchester: "una macchina ha rimpiazzato l'occupazione degli uomini della spazzatura delle strade. Essa consiste in varie scope, poste in posizione orizzontale, fissate ad una catena senza fine, avvolta su pulegge, che sono fatte girare da pignoni e sono fatte girare attorno all'asse del carro. Uno di questi car-

20. Cfr. E. Sori, *La città e i rifiuti*, cit. p. 266 e C. De Silguy, *Histoire des hommes et de leurs ordures*, cit., p. 30.

21. Anche se da sempre le comunità urbane hanno cercato degli espedienti per rimuovere i rifiuti, sottrarli alla vista, o al contatto con i nostri sensi, quali possono ad esempio l'abbandono nelle discariche extraurbane o la dispersione nei corsi d'acqua, la storia che abbiamo fin qui ripercorso ha mostrato come fino a questo momento le immondizie abbiano costituito una "normale" componente del paesaggio urbano; qualcosa di certamente negativo, ma comunque, abituale.

22. Cfr. N. Armaroli e V. Balzani, *op.cit.*, p. 30.

23. Un'altro importante problema legato alla vasta attività industriale di questo periodo è l'inquinamento atmosferico causato inizialmente dalla combustione di carbone per far funzionare la caldaia a vapore e poi, sul finire del secolo, dalla combustione del petrolio e derivati; ma non è questa la sede adatta per parlarne, per ulteriori approfondimenti: E. Sori, *La città e i rifiuti*, cit., pp. 200-296.

24. M. Taddia, *La soda e le rose: considerazioni sull'Alkali Act, 1863*, in *Atti del XII Convegno nazionale di storia e fondamenti della chimica*, a cura di F. Calascibetta e L. Cerruti, Roma, Accademia Nazionale delle Scienze, pp. 465-481.

ri può spazzare, in un'ora, una superficie stradale che richiederebbe quattro uomini per un giorno intero, scopando a mano"<sup>25</sup>.

Infine, negli anni '70 nasce in Inghilterra il primo impianto di incenerimento, ideato da Alfred Fryer, da subito considerato l'alternativa perfetta ai "classici" metodi di smaltimento dei rifiuti solidi, divenuti insostenibili per l'ambiente e le popolazioni<sup>26</sup>. Le discariche sono ormai di dimensioni enormi, occupano suoli che potrebbero essere utilizzati dalle coltivazioni, inquinano i terreni ed emettono odori terribili. Le persone costrette a vivere nelle loro vicinanze cominciano a manifestare grande insofferenza, che alle volte sfocia in moti di rivolta. Anche lo scarico nei mari e nei fiumi, provocando la morte degli ecosistemi acquatici, suscita spesso la preoccupazione e le ire di chi trova in essi sostentamento idrico e alimentare.

Come dicevamo, avendo capito che l'eliminazione via terra e via acqua risulta ormai problematica, non resta che tentare con fuoco e aria<sup>27</sup>. Le grandi quantità di fumo prodotte dalle prime tipologie di "distruttori" creano però molto scontento e i tentativi che vengono fatti per rimediare a questo inconveniente si rivelano economicamente svantaggiosi. Tra gli anni '80 e gli anni '90, sempre in Inghilterra, appare una nuova generazione di inceneritori che sfrutta la combustione dei rifiuti per produrre energia termoelettrica. Ancora una volta la prodigiosa tecnologia sembra aver trovato la soluzione definitiva. La possibilità di liberare il mondo dai rifiuti una volta per sempre, ricavandone oltretutto nuove fonti di energia, suscita un entusiasmo tale che nel giro di pochi anni tra Europa e Stati Uniti vengono costruiti moltissimi impianti.

Ovviamente, compaiono presto nuovi problemi. I rifiuti non bastano affatto come solo combustibile e devono essere integrati col carbone. Inoltre ci si accorge che il funzionamento di questo tipo di tecnologie è strettamente legato alle peculiarità del territorio in cui vengono applicate. Non può esistere una produzione standardizzata. Già all'inizio del '900 molti impianti vengono chiusi o abbandonati, e "bruciare" rifiuti, lungi dall'essere la soluzione ottimale, non rappresenta altro che una delle tante tecniche di smaltimento. In particolare la Francia, dove esiste una lunga tradizione di compostaggio per riutilizzo agricolo e dove le ricerche scientifiche in materia di igiene si concentrano principalmente sul problema dei cattivi odori, non dimostra grande interesse verso questo genere di innovazioni.<sup>28</sup>

Il processo di diffusione delle tecnologie ambientali procede, dunque, lungo un percorso tortuoso e pieno di ostacoli. Ad esempio, in paesi come l'Inghilterra o gli Stati Uniti (con grosse potenzialità tecniche e finanziarie) è la paura di penalizzare il sistema produttivo a dissuadere l'imprenditoria dall'investire i capitali necessari per la ricerca scientifica. In seguito, in presenza di maggiore disponibilità economica, sono le caratteristiche ambientali e culturali dei singoli territori a porre limiti all'efficacia di alcune tecniche. Infine, essendo l'approccio ai problemi ambientali generalmente basato su una visione di breve periodo e quindi caratterizzato dalla necessità di intervenire rapidamente per risolvere situazioni di emergenza, vengono spesso adottati provvedimenti parziali che sul lungo periodo possono rivelarsi, non solo poco efficaci, ma anche controproducenti.

Nonostante le frequenti difficoltà di applicazione delle soluzioni tecnologiche, la scienza continuerà comunque ad essere considerata, anche nel secolo successivo, lo strumento privilegiato attraverso il quale cercare di risolvere i problemi legati alla gestione e allo smaltimento dei rifiuti. Come ci accorgeremo però, riporre grandi aspettative esclusivamente nelle capacità del progresso scientifico, senza mettere in discussione gli atteggiamenti che stanno all'origine del problema, si rivelerà essere il primo ingombrante ostacolo all'individuazione di una soluzione definitiva.

### **Il XX secolo: il trionfo dell'usa e getta**

I profondi cambiamenti avvenuti nel corso dell'800, tanto all'interno di ogni singola disciplina (economia, politica, scienza e tecnica), quanto sul piano degli equilibri interdisciplinari, si rivelano, come già accennato, determinanti per l'atteggiamento che nel '900, in particolare dalla seconda metà in poi, viene adottato nei confronti dei rifiuti. Infatti, fino alla seconda guerra mondiale, le difficili condizioni in cui vive la maggior parte della popolazione limitano fortemente gli sprechi. I rifiuti prodotti continuano ad essere soprattutto ceneri, stracci, vetri e metalli; i pochi

25. L. Faucher, *Manchester in 1844, its present condition and future prospects*, Simpkin, Marshall & Co-Abel Heywood, London-Manchester 1844, p. 70.

26. Cfr. E. Sori, *La città e i rifiuti*, cit., p. 298.

27. Interessante a questo proposito l'osservazione di Guido Viale, il quale nota che "a dispetto dei progressi della scienza, gli elementi attraverso i quali si smaltiscono i rifiuti non sono quelli del sistema periodico, bensì quelli costitutivi della fisica presocratica: i rifiuti si "interrano" nelle discariche; si sciolgono nelle acque meteoriche o nei corsi d'acqua che li trasportano al mare; si affidano alla catarsi del fuoco e, attraverso di esso, si inviano in cielo perchè si disperdano in mezzo all'aria. Oppure, ancora, si abbandonano in discariche a cielo aperto, alle cure degli agenti atmosferici." G. Viale, *Un mondo usa e getta*, cit., p. 24.

28. La complessa situazione politica italiana di fine '800, dovuta alla recente unificazione e dunque ad una gestione centrale ancora titubante, non permette al nostro paese di compiere grandi progressi tecnici in materia di rifiuti, come del resto negli altri settori. A differenza di paesi come la Francia, l'Inghilterra e gli Stati Uniti, l'Italia comincerà ad occuparsi seriamente di rifiuti solo molto più avanti, trovandosi così spesso di fronte ad un'"emergenza" piuttosto che ad un problema.

## Storia e filosofia dei rifiuti

scarti organici divengono come sempre concimi o alimenti per il bestiame<sup>29</sup>.

È a partire dagli anni '60, con la nascita della "società dei consumi" che l'enorme produzione di materiali di scarto, fino ad allora prerogativa dei soli processi industriali, inizia a coinvolgere direttamente i cittadini privati. Nei paesi occidentali, il "boom economico" e il generale aumento del tenore di vita portano ad una vertiginosa accelerazione del ciclo produzione-consumo-scarto. Con l'affermarsi della produzione in serie, acquistare beni di consumo (automobili, telefoni, televisioni, radio ed elettrodomestici) diviene alla portata di tutti, oltre che un modo per affermare il proprio "status sociale". Ciò comporta però che gli oggetti in sé perdano di valore e diventino facilmente sostituibili. "Nuovo" e "pulito" sono le parole d'ordine della pubblicità. Inizia il frenetico acquisto di cibi, vestiti, detersivi: il consumo è ormai un valore, lo scarto una necessità. La plastica, comoda e poco costosa, si impone in ogni settore. Per tutti i prodotti compaiono contenitori e imballaggi, i quali avendo breve vita, costituiscono in poco tempo circa un terzo dei rifiuti prodotti dalla popolazione. Nel 1960 il sociologo americano Vance Packard conia l'espressione "usa e getta", con la quale si indica che alla vecchia abitudine di reimpiegare tutto ciò che abbia ancora una qualche utilità, di aggiustare ciò che si rompe, di riciclare materiali in buono stato, si preferisce ormai buttare via per ricomprare cose nuove<sup>30</sup>.



La conseguenza di questi nuovi valori sulla gestione dei rifiuti, a parte il logico affaticamento del sistema dovuto al notevole incremento dei consumi di cui abbiamo parlato, consiste nella comparsa di metodi sempre più efficaci nel celarne la presenza. In Francia, Inghilterra e Stati Uniti vengono sperimentati tritarifiuti sia a livello industriale, che domestico, sottoforma di lavandini in grado di "inghiottire" i rifiuti organici e scaricarli direttamente nelle fogne; in altri casi si tenta la "raccolta ad aria", che consiste, appunto, nello spingere con forti correnti d'aria i rifiuti accumulati nelle cantine degli immobili fino a delle stazioni di raccolta. Ma queste tecniche non hanno un gran successo: sono trop-

po costose per la resa che hanno, intasano le canalizzazioni e spesso costituiscono uno spreco d'acqua e di energia. Il metodo più utilizzato resta la raccolta nelle strade, ormai tutte dotate di cassonetti in plastica o metallo con pesanti coperchi, che viene effettuata grazie a grossi camion al cui retro i netturbini agganciano i contenitori perché vengano automaticamente sollevati e svuotati. Poi, via verso i centri di smaltimento. Questo accade con diversa frequenza, a seconda della zona. Il servizio può essere gestito direttamente dal comune oppure appaltato a società private. Una volta nei centri, le tecniche per "eliminarli" restano, in linea di massima, sempre le stesse: discarica controllata (anche se sempre più spesso nascono discariche abusive), incenerimento, compostaggio dell'organico, riciclaggio e recupero energetico, ma questi ultimi tre ancora in minima parte.

Negli ultimi cinquant'anni i progressi dal punto di vista gestionale sono stati modesti e lenti. Al contrario la produzione di rifiuti nei paesi industrializzati è aumentata in maniera esponenziale, parallelamente alla crescita economica imposta dal sistema capitalistico. Fatta eccezione per alcune nazioni del Nord Europa e per il Canada, particolarmente sensibili alle tematiche ambientali, la situazione venuta a crearsi è ormai insostenibile. Nonostante siano stati introdotti sistemi meccanici per un'efficiente e più economica separazione dei diversi tipi di scarti, nonostante siano state cercate tecniche in grado di evitare gli inconvenienti presentati dai sistemi di smaltimento (le discariche inquinano i terreni e le falde freatiche, liberano nell'aria gas provenienti dai rifiuti degradati e la combustione negli inceneritori dà luogo a ceneri tossiche da smaltire e ad emissioni pericolose in atmosfera che i filtri non riescono ad abbattere efficacemente), non si riesce a trovare un metodo ottimale che risolva definitivamente il problema.

A partire dagli anni '70, con la nascita del movimento ambientalista, si è incominciato a considerare la "questione rifiuti" non più esclusivamente in relazione ai rischi che essa comporta per la salute umana o per il benessere economico, ma anche da un punto di vista dell'impatto ambientale. Si è compreso che grandi quantità di rifiuti significano enormi danni per gli ecosistemi, sia perché per poter scartare qualcosa dobbiamo prima aver attinto dalla natura risorse spesso non rinnovabili o comunque rinnovabili in tempi lunghissimi, sia perché nel momento in cui questo qualcosa viene scartato produce nella natura ulteriori gravi alterazioni. Si può dunque ritenere che il rifiuto nella società odierna rappresenti un "disvalore" per due motivi: da un lato è qualcosa di inutile e negativo, quindi da eliminare e nascondere, dall'altro è in grado di intaccare e rovinare, di togliere valore agli ecosistemi del nostro pianeta.

29. Da evidenziare che i due conflitti mondiali, accentuando l'interesse per le applicazioni belliche, incentivarono enormemente la ricerca scientifica che, in quegli anni, progredì dapprima notevolmente nel campo della produzione di materie plastiche e successivamente portò alla scoperta del nucleare, uno dei materiali più difficilmente smaltibili del nostro tempo.

30. Cfr. G. Bertacchini, Il peso dei rifiuti. Una crescita parallela allo sviluppo economico, [www.ambios.it](http://www.ambios.it), gennaio 2007.

Ha così iniziato ad affermarsi la raccolta differenziata, condotta o con diversi tipi di contenitori destinati ai diversi tipi di materiali, o con un servizio di prelievo a domicilio; in alcuni paesi si è cercato di sensibilizzare e coinvolgere i cittadini con attività di recupero dei materiali, in altri di dissuaderli dallo scartare imponendo tasse proporzionate alle quantità di rifiuti prodotte, come ad esempio Svizzera, Germania e Danimarca. Il riciclaggio ha cominciato a diffondersi anche a livello industriale insieme all'idea che convenga fare attenzione alla composizione dei materiali utilizzati per rendere più semplice e soprattutto più economico il reimpiego. Ma a causa, tanto delle carenze amministrative e delle inadempienze dei cittadini, quanto dell'incapacità di molti produttori di fare considerazioni economiche a lungo termine, questo approccio al problema fatica ad imporsi completamente. Una forte attenzione è poi tornata a concentrarsi sugli impianti di termodistribuzione con recupero di energia e calore (cogenerazione), considerati, come a fine '800, la soluzione in grado di far "sparire" i rifiuti e contemporaneamente limitare lo sfruttamento delle risorse. Ancora oggi, però, si hanno molti dubbi sulla sicurezza di questo metodo, poiché è noto che la combustione dei rifiuti libera in atmosfera sostanze tossiche, come ad esempio la nota diossina<sup>31</sup>.

La situazione più drammatica però, è indubbiamente quella che riguarda la gestione dei rifiuti speciali, tossici e nocivi<sup>32</sup>. Per gli scarti composti da materiali elettronici, radioattivi, metalli pericolosi, scorie nucleari, sono necessari trattamenti che ne riducano l'attività (il cui decadimento spontaneo può, nei casi più estremi, richiedere molti anni) e che li isolino completamente dalla biosfera. Questi trattamenti hanno costi ovviamente elevatissimi. Così, sempre più spesso, questo genere di rifiuti cade nelle mani di associazioni a delinquere che ne traggono profitto smaltendoli illegalmente nei paesi dell'Europa dell'Est o inviandoli via mare nei paesi del terzo mondo, costretti a pagare i danni di uno sviluppo del quale non beneficiano nemmeno. Inoltre, è bene ricordare, che in zone come l'Africa o l'America Latina (nelle quali il livello di povertà riduce la produzione di rifiuti procapite), l'incessante crescita demografica, l'inesistenza di adeguate tecniche di smaltimento e la scarsa cultura rispetto a questo genere di tematiche fanno sì che, anche senza il nostro aiuto, intere popolazioni vivano circondate da enormi discariche, spesso, tra l'altro, unica fonte di sostentamento per molta gente.

Tornando ai paesi occidentali, a partire dagli anni '90, hanno fatto la loro comparsa sul mercato nuove tecnologie (computers, cellulari, apparecchiature mediche, etc.) che hanno sicuramente comportato notevoli vantaggi, ma che, essendo costruiti per divenire vecchi in pochissimi anni, vengono sostituiti continuamente e difficilmente si possono riciclare. Per questo possiamo dire che "la nostra, in effetti, non è neppure una civiltà dei consumi; è, ancor peggio, una civiltà dello spreco"<sup>33</sup>.

In Italia, la produzione dei soli rifiuti urbani ha raggiunto nel 2006 i 32,5 milioni di tonnellate, circa il 30% in più di quelli prodotti agli inizi degli anni '90. E molti degli altri paesi non sono da meno. Eppure, essendo da tempo evidente che questa situazione ha un prezzo



altissimo in termini sia ambientali che sanitari (un prezzo che già stiamo cominciando a pagare, ma che soprattutto lasceremo in eredità alle generazioni future), le amministrazioni dei paesi industrializzati hanno affannosamente cercato, dagli anni '80 in poi, di trovare il giusto incastro tra le varie tipologie di smaltimento esistenti (ciò che viene chiamato "gestione integrata"). Per quanto riguarda l'Italia, è con il D.P.R. 10 settembre 1982, n. 915 che le attività connesse allo smaltimento e al recupero dei rifiuti iniziano ad essere considerate anche sotto il profilo dei rischi di inquinamento dell'aria, dell'acqua e del suolo. Con questo decreto vengono recepiti importanti principi comunitari basati sull'esigenza di assicurare la tutela dell'ambiente, il riciclaggio e il recupero dei rifiuti. Inoltre per la prima volta viene data una definizione di rifiuto: "*qualsiasi sostanza od oggetto derivante da attività umana o da cicli naturali, abbandonato o destinato all'abbandono*". Presto, però il testo si rivela essere troppo frammentario per riuscire a disciplinare una mate-

31. Non mi dilungo qui ulteriormente su queste tematiche che saranno approfondite maggiormente nel prossimo capitolo.

32. Con il Decreto Presidenziale 915/82 la legge italiana classificava i rifiuti nel modo seguente: R. solidi urbani, R. speciali, R. speciali tossici e nocivi. I primi sono quelli "provenienti da fabbrica e altri insediamenti civili, giacenti sulle strade ed aree pubbliche, o comunque soggette ad uso pubblico, o sulle spiagge marittime, lacuali e sulle rive dei fiumi". I secondi sono quelli "derivanti da lavorazioni industriali, da strutture ospedaliere, da demolizioni, costruzioni e scavi. Inoltre macchinari, apparecchiature veicoli a motore deteriorati e simili; i residui delle attività di trattamento dei rifiuti e di depurazione degli effluenti". Infine gli ultimi sono quelli "che contengono o sono contaminati da determinate sostanze nocive e tossiche in quantità e concentrazioni superiori ai limiti indicati" in tabelle allegate ai decreti legislativi che non stiamo qui a riportare. Il Decreto Legislativo 22/97, chiamato "Decreto Ronchi" reimposta la classificazione dei rifiuti secondo l'origine, in 'urbani' e 'speciali' e, secondo le caratteristiche di pericolosità, in 'pericolosi' e 'non pericolosi'. Per approfondimenti [www.ambienteditto.it](http://www.ambienteditto.it), Decreto Legislativo n. 22, 5 febbraio 1997. Possono poi essere fatte altre classificazioni in base alle caratteristiche fisiche, chimiche e tossicologiche. Per maggiori dettagli vedere A. Masullo, *Scelte e rifiuti. Il problema dei rifiuti: origini, conseguenze e possibili rimedi*, Fondo Mondiale per la Natura, Roma 1990, p. 21-26.

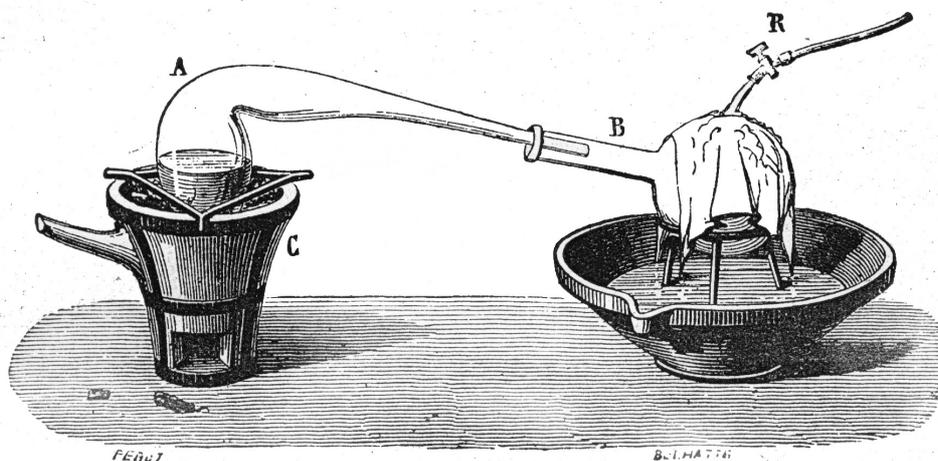
33. N. Armaroli e V. Balzani, *Energia oggi e domani*, cit., p. 148.

## Storia e filosofia dei rifiuti

ria tanto complessa. Finalmente, nel 1997, sembra arrivare la svolta legislativa con il D. Lgs. n. 22 del 5 febbraio, noto come Decreto Ronchi, il quale propone una logica di riassetto globale della disciplina di settore, rappresentando un quadro normativo di riferimento unitario. Per la prima volta, si punta l'attenzione sulla prevenzione e sulla riduzione della quantità e pericolosità dei rifiuti, nonché sulla responsabilità delle azioni dei singoli cittadini, come appare evidente già dalla nuova definizione che se ne dà: "qualsiasi sostanza od oggetto,...., di cui il detentore si disfi o abbia deciso o abbia l'obbligo di disfarsi". Si cerca inoltre di incentivare il riutilizzo, il riciclaggio ed il recupero di materia prima dai rifiuti; si fissano obiettivi per la raccolta differenziata da realizzare nei sei anni seguenti; si impongono oneri ai produttori, nel tentativo di ridurre gli imballaggi. Infine, si tenta di limitare un eccessivo utilizzo degli inceneritori.

Purtroppo oggi, dieci anni dopo, sappiamo bene che la svolta sperata non è avvenuta. Ci sono stati alcuni cambiamenti, questo sì, ma in maniera lenta e soprattutto disomogenea. Infatti mentre alcune città e regioni (soprattutto nel Nord Italia, ma qualche eccezione si trova anche nel Sud) sono riuscite a mettere in piedi una buona gestione del problema, chi con ottimi risultati nella raccolta differenziata, chi puntando molto sugli impianti di incenerimento, altre si trovano ancora, come ben sappiamo, in una situazione di vera e propria emergenza. Le ragioni di tutto ciò, come sempre, possono essere le incapacità amministrative, gli interessi politici ed economici che si giocano in questo settore, la difficoltà di cambiare pigre abitudini, le proteste di chi non è affatto disposto a sacrificarsi in nome della collettività accogliendo discariche, inceneritori e impianti di compostaggio nella zona in cui vive (atteggiamento noto come *sindrome del Not In My Backyard*, letteralmente: *non nel mio cortile*).

Come capiremo in seguito però, la vera "emergenza rifiuti" sta nell'incapacità di guardare il problema da un'altra prospettiva. O meglio nell'incapacità di accettare ciò che questo significa e agire di conseguenza. Se, come spiega il titolo di un'opera di Ercole Sori, i rifiuti non sono altro che "il rovescio della produzione", è solo capovolgendo lo sguardo e ricominciando a considerare la questione dal "principio" invece che dalla "fine" (come tra l'altro è logico che sia...), che possiamo sperare di risolvere concretamente la situazione.



Préparation de l'acide azotique.



**La rubrica: un aiuto per gli insegnanti.** I contenuti della presente rubrica, al pari di tutte le altre pagine di CnS, sono dedicati agli insegnanti di chimica e si propongono di stimolare curiosità e interesse nel tentativo di ravvivare una professione che più di altre, con il trascorrere del tempo, rischia di sprofondare nella *routine*.

L'insegnamento, a causa dei tempi scolastici sempre troppo stretti, delle carenze di finanziamento e degli impegni burocratici, smarrisce la sua naturale creatività e rischia di divenire ripetitivo: la presente rubrica vuole contribuire a temperare questo aspetto negativo.

In buona sostanza, sappiano i lettori che da qualche parte, ad esempio nella redazione di CnS, un vecchio signore in pensione, ex insegnante laureato in chimica, si preoccupa di recensire e di segnalare ai colleghi le novità scientifiche e didattiche che compaiono in forma divulgativa su riviste italiane e straniere e sul Web.

Sudette novità possono semplicemente andare a irrobustire le conoscenze generali dei docenti, possono stimolare a un approfondimento ed essere tradotte in contenuti didattici o, più raramente, essere direttamente spese in classe.

**Alcune categorie di argomenti rilevanti.** Un tipo di argomento che ricorre frequentemente nelle cronache scientifiche, è senza dubbio quello delle nanotecnologie, queste conducono spesso a esiti chimici e chimico-fisici di grande interesse. Questo argomento inizialmente compariva, a livello divulgativo, soprattutto come *news*, ma in seguito e sempre più frequentemente anche sotto forma di *reviews*, come abbiamo avuto modo di leggere su "La Chimica & L'Industria" nel numero di Maggio del 2009.

Sul Web ritroviamo l'argomento, oltre che in Wikipedia, sotto forma di conferenze e di interviste o addirittura di lezioni accademiche in Power Point.

Ultimamente anche una rivista a carattere esclusivamente didattico come il *Journal of Chemical Education* ha pubblicato svariati articoli relativi alle nanotecnologie. Da parte nostra abbiamo iniziato a dare notizia di questo argomento nel secondo numero di questa rubrica.

Un secondo tipo di argomento, che abbiamo già sfiorato nei precedenti numeri, riguarda la chimica ambientale (gas serra, inquinamento ambientale ecc.) e la vasta gamma di argomenti connessi. Ci ripromettiamo di riprendere questo tema.

Un terzo tipo di argomento, visto s'intende dal versante chimico e legato strettamente al precedente, è quello del reperimento e l'uso delle risorse energetiche: si fa riferimento ad esempio alla conversione e all'uso dell'energia solare, alla produzione dell'idrogeno, dei biocombustibili e altri simili argomenti.

L'elenco non è completo ma si tratta sempre di argomenti cruciali, non eludibili, dove la chimica si intreccia in modo indissolubile con le altre discipline scientifiche a delineare una cultura interdisciplinare come non si era mai visto in precedenza.

**Contenuti scientifici interdisciplinari?** Nelle mie scorribande bibliografiche mi capita sempre più spesso di rinvenire argomenti di un certo rilievo, alcuni dei quali suscitano semplicemente interesse e curiosità, altri viceversa sono suscettibili di ampliarsi molto e divenire importanti. Talvolta questa ultima categoria di argomenti non è collocabile negli ambiti disciplinari tradizionali.

Un esempio, che viene in seguito descritto con qualche dettaglio, è dato dalla costruzione di particolari elettrodi, altamente efficienti, mediante nanotubi a partire da virus o comunque da strutture biologiche(!).

L'esempio è apparentemente singolare, in realtà notizie di questo tipo, provenienti dal mondo della ricerca, si vanno ogni giorno moltiplicando. Come disse un famoso filosofo, oltre un certo limite la crescente quantità comporta un cambiamento della qualità; oppure come suggerisce un altro filosofo anch'egli famoso, per questa via si potrà verificare un cambiamento di paradigma cioè si sentirà il bisogno di riorganizzare le conoscenze secondo nuovi schemi. La conseguenza è che nasceranno nuove discipline mentre le vecchie muteranno d'importanza.

La ricerca si sta ampliando moltissimo e in futuro rappresenterà il più oneroso e indispensabile investimento che le nazioni di tutto il mondo dovranno sostenere.

Gli insegnanti dovranno affrontare le sfide didattiche che questi mutamenti comporteranno.

Per il momento è bene che comincino ad allargare lo sguardo sui nuovi orizzonti dando alle notizie, che provengono dal fronte della ricerca, lo spazio che essi riterranno opportuno.

## Varie ed eventuali

A questo proposito si può avanzare una proposta: perché non organizzare dei seminari interdisciplinari, eventualmente extracurricolari, da svolgere a fine anno con la compresenza dei docenti di fisica, chimica e scienze naturali? Si sa, l'unione fa la forza.

### **Alcune notizie in ordine sparso.**

> È stato scoperto da alcuni ricercatori del MIT che è possibile intervenire su alcuni virus batteriofagi, innocui per l'uomo, trasformandoli in poli per batterie al litio (*Le Scienze – Newsletters 04 Aprile 2009*).

Nelle normali batterie gli ioni litio si muovono tra un anodo di grafite e un catodo di ossido di cobalto, nelle nuove batterie il catodo viene sostituito da un elettrodo ottenuto a partire da virus che già a temperatura ambiente si ricoprono di un involucro di ossido di cobalto e di oro e si assemblano in nanospire. Ne risulta un elettrodo altamente efficiente, ottenuto con costi non eccessivi e processi ambientalmente compatibili.

> L'elemento 112, con massa atomica pari relativa pari a 277, era già stato scoperto in precedenza ma ora è stato ottenuto dai ricercatori giapponesi dell'istituto RIKEN, facendo collidere mediante un acceleratore degli ioni zinco ( $Z = 30$ ) con un bersaglio di piombo ( $Z = 82$ ).

Questo tipo di esperimento aveva in passato permesso di scoprire elementi che vanno da  $Z = 107$  a  $Z = 111$ .

> Sul Journal of Chemical Education vengono riportate alcune interessanti considerazioni circa la conducibilità elettrica delle sostanze (*J. Chem. Ed., 2009, 86, 431*).

Nei libri di testo a questo proposito vengono riportate notizie incomplete. È noto infatti che per ogni sostanza i concetti di conducibilità, semiconducibilità e non-conducibilità costituiscono un *continuum* dipendente dalla pressione e dalla temperatura alla quale la sostanza è sottoposta.

È stato ipotizzato ad esempio che l'idrogeno su Giove, a causa della pressione elevatissima a cui è sottoposto, si comporti come un metallo.

Esperimenti di questo tipo sono difficili da condurre, ma nel Lawrence Livermore National Laboratory con tecniche particolari Peter Celliers e i suoi collaboratori hanno osservato che l'idrogeno a 150 GPa è praticamente allo stato metallico e, analogamente allo Xenon, allo Zolfo e all'Ossigeno, conduce la corrente elettrica.

> Peter Celliers e i suoi collaboratori hanno anche osservato che il Deuterio sottoposto a una onda d'urto di altissima pressione, ottenuta utilizzando un laser di grande potenza, mostra fenomeni ottici che sembrano indicare la disgregazione della forma molecolare  $D_2$  e l'impacchettamento in un reticolo cristallino di tipo metallico con una differente distribuzione di protoni, neutroni ed elettroni.

Questi esperimenti confermerebbero quanto ipotizzato per l'idrogeno su Giove (*Le Scienze – Newsletters 21 Giugno 2009*)

> Daniel Nocera e il suo *team*, operanti presso il MIT, affermano di essere sulla strada di risolvere un fondamentale problema che rendeva problematica la generazione di energie rinnovabili cioè la scissione dell'acqua in idrogeno e ossigeno e il loro immagazzinamento come accumulatori di energia.

Di fatto era già tecnicamente possibile fare ciò con elettrodi a base di platino, utilizzando l'energia elettrica dei pannelli solari, ma il processo era praticamente inattuabile a causa del costo del platino.

Ora sono stati messi a punto dei catalizzatori alternativi basati su quantità ridotte di elementi relativamente abbondanti quali il cobalto e il fosforo che lavorano a pH compatibili con l'ambiente.

Però il meccanismo con cui agisce il catalizzatore non è stato ancora chiarito (*Chemistryworld, 2008, 9, 26*).

### Sintesi delle iniziative/attività della Divisione nel 2009

- in Napoli 13 gennaio 2009, workshop organizzato da Silvana Saiello, Un pomeriggio per la Scuola, sotto l'egida della Divisione di Didattica della SCI
- Roma diversi incontri per riunioni del GPN del Piano ISS (Borsese, Mascitelli) e per l'organizzazione della Scuola Estiva (Venanzi, Cardellini, Saiello, Rossi, Floriano, Carnasciali, Torracca, Campanella, Borsese) 14 e 15 gennaio 3-4 febbraio 23-24 marzo 10-11 maggio, 25 maggio, 30 giugno
- Bologna 17 febbraio e 25 giugno incontri tra SIF, AIF, SCI(DD-SCI), ANISN, AIC per discutere le proposte ministeriali sui licei sui tecnici e sui professionali (Mascitelli, Borsese, Floriano, Torroni)
- 1-2 aprile partecipazione seminario Per un nuovo liceo scientifico nel XXI secolo (Olmi, Veronico, Ambrogi, Regis, Mascitelli, Borsese)
- 21-24 aprile Modena partecipazione al convegno internazionale "New trends in Science and Technology Education" (Ambrogi, Floriano, Pera, Saiello, Mascitelli, Carpignano, Olmi, Michelon, Borsese)
- 23 aprile incontro con rappresentanti ANISN e AIF per concordare la costituzione di un gruppo di coordinamento tra le associazioni (per la DD-SCI: Ambrogi, Mascitelli, Saiello, Carnasciali, Floriano, Olmi, Pera, Carpignano)
- 12-18 luglio Urbino Scuola Estiva su Ricerca educativa e didattica della chimica "Ulderico Segre" riservata a giovani che abbiano l'intenzione di restare nell'università (Saiello, Carnasciali, Floriano, Rossi, Cardellini, Torracca, Borsese)
- 27-31 luglio SPAIS Scuola Permanente per l'Aggiornamento degli Insegnanti di Scienze, IV Edizione "Il tempo della scienza, la scienza del tempo", Agrigento (Floriano)
- Reach dal primo giugno 2007 è entrato in vigore il regolamento della Comunità Europea che prevede l'applicazione della normativa REACH (Registration, Evaluation, Authorisation of CHemicals). La nuova normativa REACH ha lo scopo di regolamentare le sostanze chimiche manipolate e vendute in Europa in misura superiore a 1ton/anno(per singola sostanza). La SCI ha istituito un Gruppo di Lavoro al REACH dedicato. Poiché è impensabile che questa nuova normativa non sia conosciuta da chi si occupa di formazione, all'interno di questo GdL si è costituito il sottogruppo Formazione nel quale Livia Mascitelli funge da coordinatore. Tra le altre iniziative, per la scuola, oltre a corsi di formazione/aggiornamento si sta lavorando ad una idea che prevede la realizzare una settimana di studio residenziale per gli insegnanti di scuola secondaria superiore.
- Piano ISS siamo giunti al termine del primo triennio e si sta predisponendo un volume degli Annali della Pubblica Istruzione che dovrebbe riassumere il lavoro svolto. È previsto che il Piano continui e che si lavori per un appoggio più puntuale e sistematico ai tutor attraverso un'azione specifica sul territorio coordinata dai delegati regionali delle associazioni coinvolte. A questo proposito, il 15 settembre prossimo è previsto un seminario a Roma con i nostri delegati regionali.
- PLS Carnasciali, Rossi, Floriano, Torroni, Mascitelli incontri quest'anno a Roma il 4 maggio e a Sorrento il 6 luglio
- la SCI ha avanzato la proposta di organizzare, attraverso la nostra Divisione, ICCE (International Conference on Chemical Education, <http://www.uom.ac.mu/icce/>) 2012 in Italia e la presentazione della candidatura è stata effettuata da Cardellini nell'ambito di ICCE 2008 a Mauritius. IL 3 agosto a Glasgow nell'ambito di un meeting CEE in cui si definirà il programma di ICCE 2012 e abbiamo 20 minuti per sostenere la nostra candidatura (Floriano)
- gruppo di lavoro Berlinguer sulla Cultura Scientifica. È stato chiesto di prendere in considerazione l'immissione di un componente della DD-SCI.
- moduli storico-didattici. Si tratta di moduli di storia/epistemologia/didattica rivolti a studenti universitari delle sedi che decideranno di utilizzarli (Francesca Turco). La prima edizione si è svolta il 13 e 14 maggio scorso presso l'università di Camerino e, come si può constatare sul sito, ha avuto un grande successo.
- rapporti con Federchimica: scambi di idee e informazioni in relazione alle modifiche degli ordinamenti scolastici, presenza alla Assemblea di Federchimica 2009 che questo anno ha visto l'intervento del Ministro M.Gelmini
- rapporti con le altre Divisioni della SCI c'è un tentativo di coinvolgimento in relazione alla "Scuola Estiva su Ricerca educativa e didattica della chimica" e c'è l'intenzione di chiedere che in ogni direttivo delle altre divisioni sia previsto un componente che tenga contatti sistematici con la nostra divisione
- è stato aggiornato il sito della Divisione ([www.didichim.org](http://www.didichim.org)) da Francesca Turco.

Sul sito sono indicate tutte le informazioni legate alle iniziative intraprese, sono leggibili i documenti messi a punto, è stato attivato un forum suddiviso in sezioni ciascuna delle quali ha due coordinatori rispondere a richieste dei soci insegnanti dei diversi livelli scolastici, per discutere su problematiche inerenti il piano ISS, sulla formazione degli insegnanti.

Il Presidente della DD-SCI

**Aldo Borsese**

***AIF ANISN DD-SCI*****In difesa dell'educazione scientifica****Sostieni la nostra difesa**

Il riordino della scuola secondaria superiore in via di approvazione mette in pericolo, a causa di drastici tagli, il futuro dell'educazione scientifica nel nostro Paese e dello sviluppo ad essa collegato.

I sottoscritti, come rappresentanti di docenti, genitori e cittadini interessati all'efficacia della scuola e al futuro degli studenti,

chiedono al Ministro dell'Istruzione, dell'Università e della Ricerca di garantire che il riordino della scuola italiana riconosca all'educazione scientifica un ruolo di primo piano e lo spazio adeguato.

1. A tutti i giovani deve essere garantita la formazione scientifica di base perché possano:
  - sviluppare le conoscenze, le abilità e le competenze necessarie per interpretare i fenomeni naturali
  - fruire in modo corretto e consapevole delle moderne conquiste della scienza e della tecnologia.
2. È necessario che il curriculum per far "fare scienze" sia impostato secondo un approccio investigativo-sperimentale, fin dai primi anni di scuola. Ricerca internazionale, Unione Europea e OCSE convergono su questa indicazione (1).

Questo approccio richiede il tempo per svolgere le attività caratteristiche del procedere scientifico nell'acquisizione della conoscenza, cruciali per lo sviluppo di competenze di alto livello. Sono queste che fanno della **cultura scientifica** un valore irrinunciabile per la formazione del cittadino.
2. Le esigenze sopra descritte contrastano con la notevole diminuzione delle **ore di scienze sperimentali** che si riscontra in quasi tutti gli indirizzi previsti dai nuovi ordinamenti. Nei bienni degli istituti tecnici e professionali, si diminuiscono le ore delle scienze sperimentali e si dimezza il tempo per il laboratorio riducendolo con ciò a un ruolo marginale. Nei bienni dei licei classico e artistico, addirittura, mancano del tutto gli insegnamenti scientifico-sperimentali.

Ridurre le risorse è controproducente. Bisogna, invece, valorizzare quanto già fatto per migliorare l'insegnamento scientifico (Piano ISS - Insegnare Scienze Sperimentali, Progetto Lauree Scientifiche, ricerche nelle SSIS per la formazione iniziale degli insegnanti) tenendo conto delle migliori esperienze didattiche maturate nella scuola. Mantenere alta la motivazione dei docenti a riqualificare la propria professionalità è determinante per migliorare l'insegnamento e l'apprendimento delle scienze sperimentali nel nostro Paese.

**Occorre, pertanto, distribuire con maggiore equilibrio gli insegnamenti all'interno del tempo scuola complessivo, dando alle scienze sperimentali spazi e tempi di lavoro adeguati in tutti gli indirizzi.**

- (1) European Commission, 2007. Science Education NOW: A renewed Pedagogy for the Future of Europe. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg, 29 pp.  
Eurydice, 2006. L'insegnamento delle scienze nelle scuole in Europa, politiche e ricerca. Eurydice, la rete di informazione sull'istruzione in Europa, Bruxelles, 93 pp.  
OECD, 2006. PISA 2006, Science Competencies for Tomorrow's World, Volume 1: Analysis. OECD Publications, Paris, 390 pp.  
OECD, 2008. Encouraging Student Interest in Science and Technology Studies. OECD Publications, Paris, 132 pp.

**Per aderire all'appello, si può firmare sul sito [www.anisn.it](http://www.anisn.it).**



## Energia per l'astronave Terra

Quanta ne usiamo, come la produciamo, che cosa ci riserva il futuro

di

Nicola Armaroli, Vincenzo Balzani

Zanichelli, Bologna, 2008

Pag. 239, Brossura, Euro 11,50

Quest'anno ricorre un anniversario importante per la storia dell'energia. Si può dire infatti che l'era del petrolio sia cominciata centocinquanta anni fa, per la precisione il 27 agosto 1859, a nord-ovest della cittadina di Titusville (Pennsylvania), quando la rudimentale trivellazione di Edwin L. Drake portò alla luce per la prima volta dalle viscere della terra il prezioso liquido, da una profondità di circa 21 m. Il "colonnello" Drake raggiunse il suo obiettivo, nonostante lo scetticismo di molti, nei pressi di quello che oggi è noto come Oil Creek State Park. La ricerca era iniziata l'anno prima ed era finanziata dalla Pennsylvania Rock Oil Company, poi Seneca Oil Company, di cui lo stesso "colonnello" Drake era presidente. Si sapeva da tempo, forse dai primi decenni del secolo XV, che in quella zona c'era il petrolio, anzi quello che affiorava dalle rocce era impiegato come medicina per uomini e animali, ma non si sapeva come estrarlo. Ci riuscì Drake, esperto di pozzi artesiani, il quale, come spesso succede, non pensò di brevettare il sistema di estrazione e finì in miseria, sostenuto alla fine solo da una colletta dei cittadini di Titusville e da un apposito provvedimento legislativo del 1876. Andò meglio, molto meglio, a John Davison Rockefeller che nel 1863, fiutando l'affare, investì i suoi averi in una raffineria di petrolio dando inizio all'industria principale del XX secolo. Il petrolio si rivelò ben presto un vero e proprio tesoro, non solo per il magnate americano, ma per quella parte dell'umanità che poteva avvantaggiarsi del progresso industriale e aveva a disposizione una fonte di energia abbondante e a basso prezzo. Come ricordano Armaroli e Balzani nel quarto capitolo del loro nuovo libro, il tesoro era stato custodito per milioni di anni nella stiva dell'astronave Terra, insieme agli altri combustibili fossili, detti risorse non rinnovabili. E' davvero giusto ricorrere all'immagine dell'astronave per mettere a fuoco il problema dell'energia, perché si richiama, con termine familiare anche ai ragazzi, l'unità del genere umano, la finitezza delle risorse, le conseguenze dell'inquinamento sul clima di tutto il pianeta, i legami fra i popoli e fra i sistemi economici. Ma non è solo questione di termini. Nel suo insieme il libro "respira", in qualche modo, quell'educazione alla mondialità e alla pace anticipata da alcuni profeti del secolo scorso (Gandhi, Don Lorenzo Milani) e concretamente testimoniata dai missionari e dai volontari di ogni fede impegnati nel sud del pianeta. Il fenomeno della globalizzazione e dei flussi migratori verso i Paesi ricchi, la ricorrenti crisi energetiche, le emergenze ambientali, le guerre più o meno dichiarate, hanno convinto tanti che questo tipo di educazione non è un *optional* per idealisti, filantropi o anime belle, ma una pressante esigenza per il futuro, perché i poveri reclamano la loro parte sulla scena del mondo e la Terra pare ribellarsi allo sfruttamento e allo spreco. Gli Autori del libro sono sensibili al tema ed hanno fatto ricorso al termine "astronave" già nel precedente volume sull'energia (*Energia oggi e domani*, BUP 2004). In quella sede ricordavano che i circa 6 miliardi di passeggeri non viaggiano in scompartimenti di pari classe, anzi le differenze sono tutt'altro che limitate. Prima di occuparsi dell'energia nella stiva, ossia dei combustibili fossili da cui deriva circa l'80% dell'energia che l'umanità consuma attualmente, con il petrolio in posizione preminente (ca. 35%), il libro spiega nei tre capitoli precedenti con un linguaggio facile ma corretto che cos'è l'energia, ne ripercorre la storia fino ai tempi nostri e si sofferma per una ventina di pagine sugli sprechi. Seguono altri cinque capitoli che toccano gli aspetti più controversi del problema e che hanno provocato vivaci polemiche anche sui mezzi di comunicazione. Si va dai danni collaterali dei combustibili fossili (effetto serra ecc...), allo sfruttamento delle altre fonti di energia (atomo, Sole, aria, acqua e Terra), con un capitolo finale dedicato agli scenari per un futuro possibile. La posizione degli Autori è ben nota e chi cerca un libro "neutrale" o vuole conoscere meglio altri punti di vista deve rivolgersi altrove, per esempio ai fascicoli speciali che gli organi ufficiali della Royal Society of Chemistry (Chemistry World) o della Società Chimica Italiana (La Chimica e l'Industria) hanno dedicato al tema negli ultimi due anni. Armaroli e Balzani sono convinti che "sviluppare l'uso della

## Recensione

energia solare e delle altre energie rinnovabili, non quello dell'energia nucleare, è un guardare lontano nel tempo perché non lascia alle prossime generazioni un immane fardello di scorie radioattive". Aggiungono anche che questo è "un guardare lontano nel mondo" perché l'energia solare e le altre rinnovabili, diversamente dall'uranio e dai combustibili fossili, sono presenti in ogni luogo della Terra. Ricordiamo che Balzani ha presieduto il comitato promotore di un appello al Governo per il "no" al nucleare che ha raccolto circa 1200 firme di scienziati e studiosi di ogni parte del Paese. Questo conciso volume, ricco di dati e di analisi, è il supporto culturale e divulgativo dell'appello e, come tale, vuole portare il lettore a schierarsi a favore di alcune scelte e contro altre. Per questo, alcune certezze appaiono così solide da risultare granitiche a chi preferisce il dubbio e un approccio diverso a un tema così scottante. Ma è lecito perdersi nei dubbi di fronte all'emergenza energetica ed ecologica che s'intravede o non è meglio incamminarsi con decisione lungo strade prive di rischi come lo sfruttamento del Sole?

Molti, ovunque nel mondo, s'interrogano in proposito. In Gran Bretagna e negli Stati Uniti sono stati pubblicati negli anni recenti libri analoghi sul dilemma energia. Fra i più noti ricordiamo *Children of the sun: A history of humanity's unappeasable appetite for energy* di Alfred Crosby (New York, 2006) e *Out of the energy labyrinth* di David Howell e Carole Nakhle (London, 2007). Tuttavia, rispetto a quello di Balzani ed Armaroli c'è una differenza: l'esperienza scientifica degli Autori. Crosby si definisce storico dell'ambiente, Howell è stato Segretario di Stato per l'Energia e i Trasporti e la Nakhle è un'economista. Poco a che fare quindi con il curriculum di Armaroli e del suo maestro Balzani che ormai da mezzo secolo fa ricerca nel campo della fotochimica, con risultati eccellenti riconosciuti nella comunità internazionale. E' chiaro che ciò conferisce autorevolezza al libro, un'opera divulgativa per tutti, ma che gli insegnanti apprezzeranno in modo speciale. Volendo, con molto sforzo, rintracciarvi qualche grinzina, gli si può rimproverare il mancato controllo di qualche citazione. Ad esempio, quella di Boltzmann in apertura del capitolo 2 è inesatta. A differenza di quanto riportato dagli Autori, Boltzmann non scrisse che "La lotta per l'esistenza è la lotta per avere energia", bensì che "La lotta universale per l'esistenza degli esseri umani non è una lotta per i materiali grezzi...né per l'energia che esiste in abbondanza in ogni corpo in forma di calore (per quanto sfortunatamente non trasformabile)...ma una lotta per l'entropia" e spiegò il perché. Completa il libro un elenco di siti Internet, una breve bibliografia, un elenco di dodici miti da sfatare, il supplemento "forse non sapevi che..." e un buon indice analitico (che mancava nel precedente volume). Ottima la scelta di Zanichelli di pubblicarlo nella collana "Chiavi di lettura" in comodo formato. Meno felice l'immagine di copertina, di non immediata interpretazione.

Il libro ha meritatamente vinto il Premio Letterario Galileo 2009 per la divulgazione scientifica, detto anche il Campiello delle Scienze. La cinquina dei finalisti, scelti da una giuria presieduta da Margherita Hack fra le 67 opere selezionate, comprendeva anche il "Keplero" di Maria Lombardi, "L'eleganza della verità. Storia della simmetria" di Ian Stewart, "L'immagine del mondo nella testa" di Valentino Braitenberg e il "Volterra" di Angelo Guerraggio e Gianni Paoloni. La giuria popolare era composta di circa 2500 studenti appartenenti a classi di IV superiore di scuole di tutte le province italiane. Senza nulla togliere al valore degli esclusi, si può dire che i giovani hanno apprezzato un libro che, oltre a combattere l'ignoranza energetica, richiama ciascuno alla propria responsabilità e non separa i problemi energetici ed ecologici da quello delle disuguaglianze. Perciò c'è da esserne contenti, in primo luogo come educatori.

**Marco Taddia**