

Effetto loto

Le proprietà caratteristiche delle foglie di questa pianta, idrorepellenza e capacità di autopulirsi, ispirano la progettazione e la produzione di materiali utili in diverse applicazioni tecnologiche

di Nicola Pugno

Soltanto di recente mi è capitato di leggere l'impressionante libro dell'alpinista francese Maurice Herzog, scomparso nel dicembre scorso, che nel 1950 guidò l'epica spedizione che raggiunse la cima dell'Annapurna, in Nepal, conquistando la sua vetta a 8091 metri. Herzog e Louis Lachenal diventarono così i primi uomini ad aver messo piede su una vetta a quota 8000 metri. Con loro c'erano alcuni fra i più grandi alpinisti d'oltralpe, in particolare Gaston Rebuffat e Lionel Terray, che risalirono la montagna per raggiungere Herzog e Lachenal per poi accompagnarli in una discesa nella bufera che li segnò per sempre nel corpo e nello spirito. Nel libro si racconta di quando gli alpinisti assistettero a un rito religioso della popolazione himalayana locale che prevedeva l'uso di foglie di loto e acqua. La pianta del loto (*Nelumbo*) è in effetti considerata sacra da alcune popolazioni per via della sua peculiarità di autopulirsi e di rimanere quindi lucente anche nel suo habitat di acque stagnanti e fangose. Ma da dove arriva questa caratteristica? E che cosa c'entra l'antico rito con la moderna nanoscienza?

Oggi conosciamo oltre 200 piante con caratteristiche simili a quelle del loto, ovvero piante che sono super-idrofobiche, vale a dire che repellono l'acqua, e autopulenti. Ma, come detto, il loto è la più nota, tanto che si parla di «effetto loto» per descrivere questa capacità di autopulirsi. Anche il lettore può osservare questo effetto facilmente, per esempio su una foglia di cavolo quando gli capiterà di mangiarselo in insalata: piccole gocce d'acqua sulla foglia assumono una forma quasi sferica e rotolano via rapidamente anche solo con basse inclinazioni della foglia, trascinando anche eventuali particelle di sporco presenti sulla superficie.

La bagnabilità di una superficie si caratterizza principalmente tramite l'angolo di contatto di una gocciolina d'acqua, ovvero l'angolo che la tangente alla gocciolina nel punto di contatto forma con la superficie stessa. Angoli vicini a zero gradi sono caratteristici di goccioline piatte e quindi superfici bagnabili ovvero altamente idrofiliche, mentre all'opposto angoli prossimi a 180 gradi denotano goccioline sferiche e quindi superfici idrorepellenti, ovvero altamente idrofobiche. Per convenzione si definisce una superficie idrofilica per angoli di contatto minori di 90 gradi e idrofobica quando l'angolo è maggiore di 90 gradi. Parliamo di goccioline, più che di gocce, nel senso che la loro dimensione deve essere inferiore a un certo valore critico (lunghezza di capillarità, nell'ordine dei due millimetri per l'acqua) in modo da poter trascurare la forza gravitazionale (di volume), che ovviamente tende sempre ad appiattare le gocce su una superficie, rispetto alle forze di adesione capillare (di superficie).

Questo angolo dipende ovviamente dalla composizione chimica della superficie e certamente i nanocristalli di cera idrofobica che si trovano sulla foglia tendono ad aumentarlo significativamente. Ma il segreto del loto non è banalmente questo. Una foglia di loto è infatti composta da un materiale che intrinsecamente ha un angolo di contatto attorno ai 100 gradi mentre l'angolo di contatto dell'intera struttura della foglia supera i 150 gradi. Il vero segreto è nella geometria stessa, che già con Einstein si è dimostrata più influente del previsto nel mondo fisico, e in particolare nella topologia superficiale della foglia.

IN BREVE

La foglia di loto è conosciuta per la sua super-idrofobia e capacità di autopulirsi. Queste caratteristiche sono dovute a una particolare topologia, o struttura geometrica, della superficie della foglia.

La struttura della foglia di loto è fonte di ispirazione per ricercatori che mirano a progettare e sviluppare superfici artificiali con le stesse proprietà da sfruttare poi in applicazioni in diversi ambiti, dal

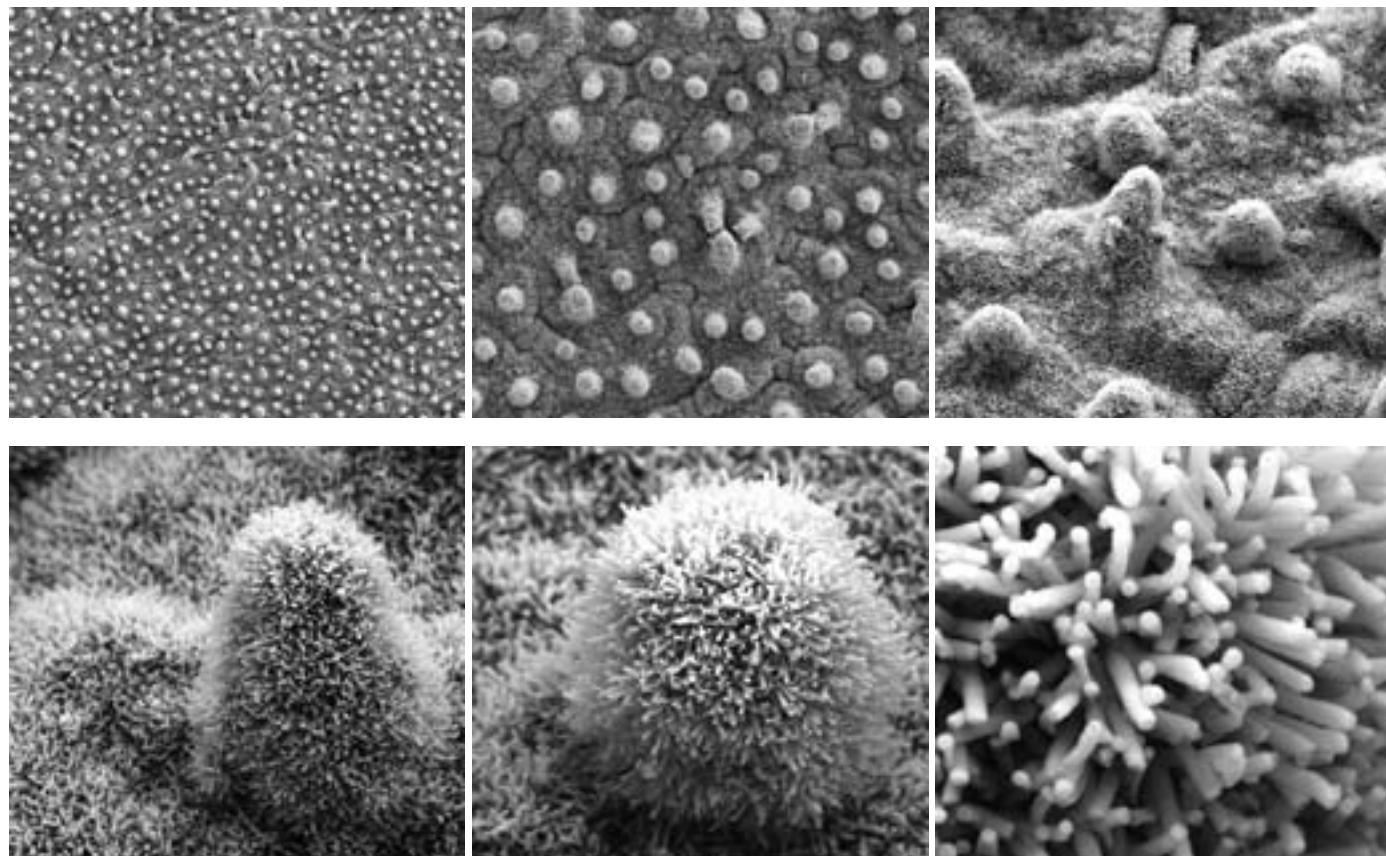
settore dei trasporti a quello biomedico.

L'autore ha sviluppato foglie artificiali in polistirene e a base di grafene con caratteristiche ispirate a quella del loto. Nel caso del grafene è

addirittura possibile passare a comando dall'idrofobia all'idrofilia.

Questi risultati dimostrano le potenzialità del settore di ricerca che si ispira ai materiali osservati in natura.

Nicola Pugno, sposato, tre figli, appassionato di montagna, è professore ordinario di scienza delle costruzioni all'Università di Trento, dove dirige il Laboratorio di nanomeccanica bioispirata e del grafene.



Da più vicino. Immagini a ingrandimento crescente (da sinistra a destra) di una foglia di loto al microscopio a scansione elettronica, la superficie è composta da protuberanze distanti poche decine di micrometri l'una dall'altra e composte a loro volta da nanostrutture tubolari.

Una gocciolina su una superficie idrofobica liscia tende a scorrere più che a rotolare e solo nel caso di inclinazioni sufficientemente elevate della superficie, senza peraltro essere in grado di rimuovere le particelle di sporco. Se invece la stessa superficie è resa rugosa, quindi mantenendo invariato il materiale e modificando solo la topologia superficiale, la gocciolina tende a diventare sferica e a rotolare, più che a scorrere, anche per basse inclinazioni, rimuovendo le particelle di sporco dalla superficie che così diventa autopulente. Quindi si può far crescere l'angolo di contatto di una superficie idrofobica modificando la topologia della superficie.

Come un fachiro

Non basta però considerare una rugosità superficiale qualsiasi per ottenere l'effetto loto. La gocciolina per esempio potrebbe mostrare un angolo di contatto elevato ma scorrere solo per inclinazioni elevate della superficie. Questo è anche legato al fatto che una gocciolina su una superficie rugosa può disporsi in due stati diversi: uno conforme, per così dire, alla topologia superficiale, in cui cioè l'acqua penetra nelle valli della rugosità superficiale; l'altro in cui la gocciolina assume uno stato a «fachiro», nel senso che è poggiata solo sui picchi delle asperità, grazie a cuscinetti di aria intrappolati nelle valli.

Entrambi gli stati aumentano l'angolo di contatto, ma lo stato a fachiro è più favorevole nel facilitare il rotolamento della gocciolina, dato che questa, non penetrando nelle valli della rugosità, è meno ancorata alla superficie. Occorre quindi progettare la superficie per favorire lo stato a fachiro delle goccioline; anche questo non è banale, dato che un aumento di pressione, per esempio dovuto all'impatto della gocciolina (come nel caso della pioggia) o alla sua evaporazione (che riducendone la dimensione ne aumenta la pressione interna), tende a fare penetrare la gocciolina nelle valli della rugosità e dunque a farla passare dallo stato a fachiro a quello conforme alla topologia superficiale.

Curiosamente, la stessa strategia topologica impiegata per realizzare superfici super-idrofobiche permette di raggiungere anche il risultato opposto, ovvero di generare superfici super-idrofiliche. La topologia superficiale tende infatti a ridurre ulteriormente l'angolo di contatto di una superficie intrinsecamente idrofilica. Questo è ben spiegato dai modelli classici di bagnabilità, anche se i dettagli rimangono inafferrabili, come dimostrano opinioni controverse tra i ricercatori. Certo è che la natura usa topologie complesse, gerarchiche, e non semplicemente rugose, per esaltare le caratteristiche superficiali a partire da quelle intrinseche del materiale componente, idrofobico o idrofilico che sia.

Cortesía Nicola Pugno

PROMESSA DA NOBEL

Meraviglioso grafene

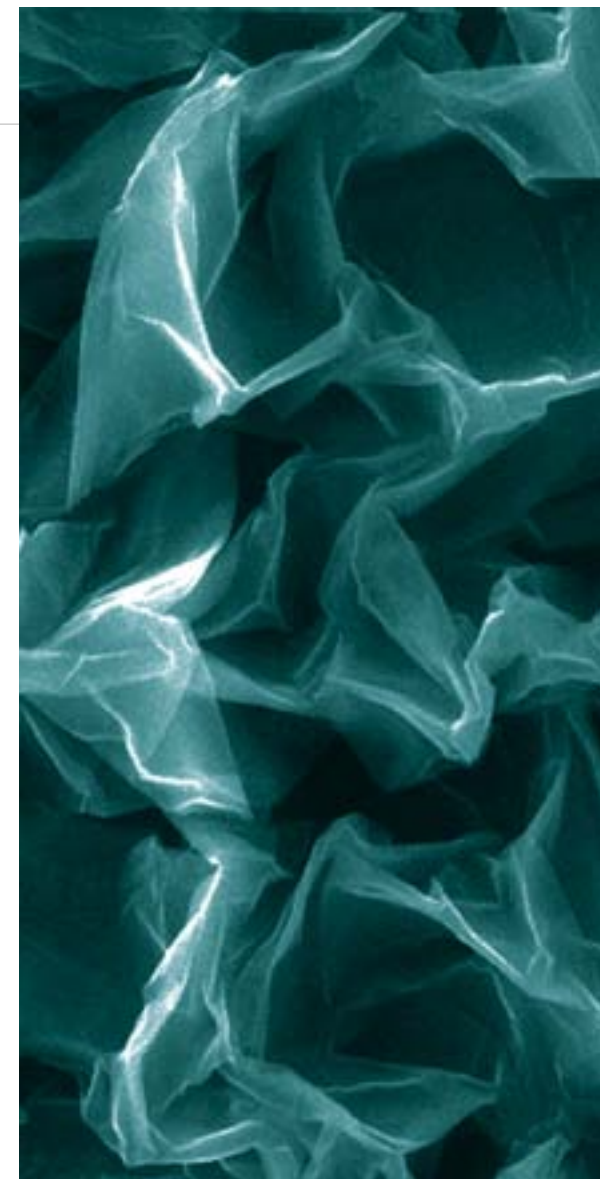
Il grafene, materiale del prossimo futuro per la cui scoperta i due fisici russi Andre Geim e Konstantin Novoselov dell'Università di Manchester hanno ottenuto il premio Nobel per la fisica nel 2010, è composto da un unico strato di atomi di carbonio disposti a maglia esagonale. Lo si trova nella grafite, per esempio quella della punta delle comuni matite, in effetti composta da una moltitudine di strati di grafene. A causa dell'interazione debole tra i vari strati di grafene, e quindi del loro scorrimento relativo, la grafite non può essere considerata un materiale molto rigido e resistente, anzi è un ottimo lubrificante solido. Ma il singolo foglio di grafene ha caratteristiche meccaniche eccezionali: è il materiale più rigido (rigidezza cinque volte superiore a quella dell'acciaio) e più resistente (teoricamente, ovvero in assenza di difetti, 100 volte l'acciaio) pur avendo una densità relativamente bassa (tre volte inferiore a quella dell'acciaio).

Le sue caratteristiche strabilianti, non solo da un punto di vista meccanico,

fanno del grafene il candidato ideale per molte applicazioni: è il motivo per cui l'Unione Europea ha deciso di finanziare la *flagship graphene*, che prevede un miliardo di euro di finanziamento per i circa 100 centri di ricerca più attivi nel settore, tra cui la Fondazione Bruno Kessler della lungimirante Provincia Autonoma di Trento, nel corso dei prossimi dieci anni, al fine di sviluppare scienza e nanotecnologia del grafene.

Oltre alla superficie ispirata al loto, sfruttando il grafene nel mio laboratorio abbiamo già progettato cavi macroscopici super-resistenti e compositi super-tenaci, nanosistemi elettromeccanici e nanoscroll dalle molteplici applicazioni: nanomateriali a porosità controllabile, nanooscillatori, nanomotori traslazionali, nanoveicoli per la medicina o l'accumulo dell'energia. Lavoriamo da dieci anni sulla meccanica del grafene (e dei nanotubi), un filone per noi iniziato nel 2003 in collaborazione con Rod Ruoff, uno dei pionieri del grafene, ma la sfida è quella che ci attende nei prossimi dieci anni.

Foglia bivalente. Immagine al microscopio a scansione elettronica di una «foglia» di grafene, progettata nel laboratorio dell'autore, che può essere super-idrofobica o idrofilica.



Cortesía Nicola Pugno

Se si osserva al microscopio a scansione elettronica una foglia di una pianta super-idrofobica, e in particolare il loto, emerge con chiarezza una superficie non liscia, costituita da protuberanze di dimensione caratteristica di pochi micrometri, distanziate tra loro di una decina di micrometri, sulle quali si ergono dei nanotubi (si vedano le immagini nella pagina a fronte). Questa rugosità gerarchica (tipicamente a due livelli nelle foglie) sembra la chiave dell'effetto loto. L'importanza della gerarchia in natura, tra l'altro, è evidente, e si trova quasi ovunque, dalla scala nanometrica della topologia della foglia del loto, dalla strutturazione di un filo di seta di ragno (super-idrofobico anch'esso) o ancora di una zampe di geco (autopulente anch'essa malgrado la grande adesività), fino all'universo con le galassie, i loro ammassi e i relativi super-ammassi.

Ecco perché abbiamo esteso le teorie classiche, che quantificano la variazione dell'angolo di contatto con la rugosità superficiale, al caso di superfici gerarchiche. Questo approccio permette di progettare meglio superfici super-idrofobiche e autopulenti, e quindi di realizzarle con gli strumenti della nanotecnologia.

Ispirazione naturale

Vediamo un paio di esempi che di recente ho realizzato con il mio gruppo o in collaborazione con la Duke University e il Massachusetts Institute of Technology, e che sono paradigmatici di due approcci differenti. Nel primo siamo tornati a scuola dalla natura, e proprio come quando ai tempi di scuola ci trovavamo di fronte a un problema da risolvere superiore alle nostre forze, abbiamo copiato. Ma questa volta dalla natura. Abbiamo cioè realizzato una superficie biomimetica artificiale facendo una copia fisica della foglia del loto con un materiale di interesse specifico.

La copia della foglia è stata realizzata con silicone, mentre la copia della copia, e quindi la copia della foglia, con il materiale di interesse, che nel nostro caso era il polistirene. In questo modo, una plastica che inizialmente aveva un angolo di contatto di 90 gradi circa è diventata super-idrofobica con un angolo di contatto

Super-materiali di domani

Molto si è studiato e capito della seta e della tela del ragno, ma solo di recente si è iniziata a capire la relazione profonda tra il materiale e la struttura che il ragno produce. Con colleghi del Massachusetts Institute of Technology abbiamo dimostrato che è la caratteristica iper-elasticità propria della seta (un ragno né può produrre fino a sette tipi differenti), che si irrigidisce sotto tensione, a rendere la ragnatela estremamente robusta e quindi poco danneggiata dagli impatti di insetti. Materiali elasto-plastici, come l'acciaio, produrrebbero ragnatele molto meno robuste.

Se invece il carico applicato alla ragnatela non è puntuale, come nel caso dell'impatto di un insetto, ma è distribuito, come il carico del vento, allora gli ancoraggi della tela saranno gli elementi strutturali più sollecitati. Sempre in collaborazione con il MIT abbiamo dimostrato che la resistenza adesiva

dell'ancoraggio è massima per un certa geometria ottimale e che tale geometria dipende dalla deformabilità della seta. Quindi a una certa seta corrisponde una particolare geometria ottimale di ancoraggio per massimizzarne la resistenza. E così le ragnatele fermano le libellule, resistono agli uragani e continuano ad affascinare e ispirare i ricercatori.

Nel 2011 lo European Research Council ha selezionato il nostro progetto Bio-Inspired Hierarchical Super Nanomaterials, con il quale ci proponiamo di progettare e realizzare super-materiali dalle caratteristiche ancora irraggiungibili, come il materiale più tenace del mondo ispirato alla seta del ragno. Abbiamo già progettato tute da Uomo Ragno ispirate al geco, cavi di ascensori spaziali a base di grafene (e nanotubi), super-compositi gerarchici ispirati alla madreperla e altro ancora.

di circa 150 gradi, solo grazie a una differenza topologica microscopica invisibile a occhio nudo. Un dettaglio che ha una netta influenza macroscopica: come la superconduttività o la superfluidità anche la super-idrofobia e la super-idrofilia devono la loro manifestazione macroscopica a dettagli nanoscopici.

Questo risultato tecnologico ha anche permesso di progredire nella comprensione del ruolo del secondo livello della gerarchia della foglia del loto. Il loto copiato è stato in effetti «depilato» durante la rimozione della copia di silicone, lasciando intatti sulla sua superficie solo le protuberanze microscopiche e rimuovendo i peletti nanoscopici. Confrontando il comportamento della foglia del loto originale con quello della foglia depilata, è stato quindi possibile intuire, anche se non possono certo essere considerati risultati definitivi, che mentre il primo livello gerarchico incrementa principalmente l'angolo di contatto, il secondo livello promuove maggiormente lo stato a fahiro e quindi il rotolamento della

gocciolina, anche per inclinazioni molto basse della superficie, e quindi in ultimo la sua autopulizia. Viceversa, nel secondo approccio abbiamo progettato e poi realizzato una superficie super-idrofobica ispirandoci alla natura, ma non copiandola *tout court*.

Questo approccio di bio-ispirazione potrebbe essere più versatile di quello biomimetico precedente, e in un certo senso ci ha già permesso di superare la natura, realizzando macchine per andare dove la natura non ha interesse ad andare, per esempio nello spazio. Abbiamo quindi progettato, con calcoli teorici e simulazioni atomistiche, e poi realizzato una «foglia artificiale» multifunzionale a base di grafene (*si veda il box a p. 61*). Come?

Un materiale polimerico cedevole è stato messo in tensione e su di esso sono stati fatti aderire pochi fogli di grafene. Il substrato è stato poi rilassato e, di conseguenza, la topologia superficiale dei fogli ha cambiato aspetto: da liscia a stropicciata. Il sistema così prodotto permette quindi di ottenere una variazione del grado di stropicciatura della superficie di grafene con una semplice tensione meccanica del substrato.

La topologia della stropicciatura è funzione di molti parametri meccanici, ma se progettata a dovere può essere controllabile e anche gerarchica, come nel nostro caso. In questo modo abbiamo realizzato una superficie multifunzionale intelligente, che passa dall'essere super-idrofobica a idrofila a comando. E non solo: la foglia artificiale è anche conduttiva e conserva la possibilità di deformazioni estreme senza rottura. Una caratteristica fondamentale, per esempio, per lo sviluppo di sistemi elettronici flessibili. In più, la foglia è trasparente, con trasparenza anch'essa controllabile. Questo comportamento multifunzionale intelligente è reversibile grazie alla robustezza del sistema, che quindi rimane funzionante per molti cicli. Le applicazioni possono essere molteplici, anche grazie alla dimensione macroscopica del sistema.

Per dare un'idea delle sue poten-

Setole anti-gravitazionali. Una zampa di geco, dall'enorme capacità adesiva. Questa caratteristica, che permette ai gechi di camminare sui soffitti senza cadere e quindi vincere la forza di gravità, è dovuta a setole microscopiche.

DULLC/Corbis



zialità abbiamo già realizzato come esempio un muscolo artificiale. Non dimentichiamoci che anche gli animali e l'uomo, muscoli inclusi, sono composti da materiali con caratteristiche meccaniche diverse, per esempio tessuti molli e duri. Ecco perché il grafene mostrerà le sue massime potenzialità non nella sostituzione di un materiale specifico, come il silicio nell'elettronica, ma nei casi in cui è accoppiato a materiali dalle caratteristiche assai diverse, per esempio formando strutture atomiche multistrato eterogenee.

Uno sguardo alle applicazioni

A che cosa possono servire materiali super-idrofobici, autopulenti e antiadesivi? Facciamo alcuni esempi. Oggi spendiamo l'uno per cento dell'energia di un volo aereo per evitare la formazione del ghiaccio sulle ali. Modificando il profilo alare, il ghiaccio può causare – e purtroppo in qualche caso ha già causato – una tragedia. Una superficie intrinsecamente antighiaccio risolverebbe alla radice il problema e impedire l'adesione delle gocce d'acqua è condizione necessaria per il successo finale. In generale il ghiaccio è fatale per una moltitudine di sistemi meccanici. La foglia è maestra nell'insegnarci come evitare l'adesione, dato che ha dovuto sviluppare meccanismi di autopulizia anche per garantire una captazione della luce più efficiente e quindi una migliore fotosintesi, e in alcuni casi, come nelle piante carnivore, per evitare l'adesione degli stessi professionisti dell'adesione: gli insetti.

La grande adesività degli insetti è garantita da una moltitudine di peletti in contatto con la superficie, che tipicamente mostrano una geometria ad albero, quindi anch'essa gerarchica, e che terminano spesso con contatti bidimensionali a forma di spatola. Ogni spatola in contatto con la superficie esercita una forza adesiva proporzionale alla sua larghezza ma non al suo spessore (assumendola rigida, altrimenti emergerebbe una debole dipendenza dallo spessore). Tutto questo ha un'implicazione notevole: se dividiamo una spatola in 100 spatoline, la forza di adesione risulta più grande di un fattore dieci.

È il motivo per cui negli insetti troviamo milioni di spatoline in contatto, fino a osservarle con la massima densità e minima dimensione nel geco *tokay*, che arriva ad averne miliardi e che ha dovuto sviluppare i meccanismi adesivi più sorprendenti per via del suo rapporto tra volume e superficie sfavorevole rispetto ai più piccoli insetti. A questo effetto, che potremmo chiamare «effetto geco», si deve l'enorme adesività di questi animali. La grande adesione è poi facilmente rilasciata grazie al controllo dell'angolo di

distacco dei peletti, un po' come quando cerchiamo di minimizzare la forza adesiva per evitare di farci male per staccarci un cerotto. Sorprende poi il fatto che, malgrado la loro grande adesione, le zampe di insetti e gechi siano anch'esse autopulenti.

Caratteristiche simili si osservano nei ragni, abilissimi anche nel costruire materiali (sete) e strutture (ragnatele) di grande ispirazione per lo scienziato dei materiali e l'ingegnere strutturale (*si veda il box nella pagina a fronte*). Alcune piante, non solo carnivore, per evitare di essere attaccate dagli insetti hanno sviluppato meccanismi antiadesivi. Se le piante hanno trovato la soluzione per rimanere energeticamente efficienti, anche l'uomo può sperare di trovare la soluzione definitiva per evitare l'adesione di elementi indesiderati come il ghiaccio. Nel nostro Laboratorio di nanomeccanica bioispirata e del grafene abbiamo già realizzato prototipi di superfici antighiaccio. Le superfici antiadesive sono molto utili anche per applicazioni in campo medico, per esempio per evitare l'otturazione di uno *stent*, la struttura cilindrica a maglie che è introdotta nei vasi sanguigni e che è fatta espandere finché il suo diametro è uguale a quello del vaso, per ridurre una stenosi o escludere un aneurisma. In generale, le superfici autopulenti hanno applicazioni in ogni campo, quindi permetterebbero di ridurre drasticamente l'uso di prodotti inquinanti per la pulizia delle superfici, la manodopera o gli attuali sistemi poco efficaci.

La pianta del loto ha inoltre un forte significato simbolico nel mondo orientale, per via della sua peculiarità di affondare le radici nel fango e simultaneamente di crescere e poggiare sulla superficie delle acque stagnanti rimanendo però immacolata, grazie ai meccanismi descritti. Per questo è il simbolo di chi vive nel mondo senza esserne contaminato. E anche per questo dovremmo considerarla di ispirazione. ■

PER APPROFONDIRE

Multifunctionality and Control Of the Crumpling and Unfolding of Large-Area Graphene. Zang J., Wang Q., Tu Q., Ryu S., Pugno N., Buehler M. e Zhao X., in «Nature Materials», Vol. 12, pp. 321-325, 20 gennaio 2013.

Nonlinear Material Behaviour of Spider Silk Yields Robust Webs. Cranford S.W., Tarakanova A., Pugno N. e Buehler M.J., in «Nature», Vol. 482, pp. 72-78, 2012.

Towards a Spiderman Suit: Large Invisible Cables and Self-Cleaning Releasable Super-Adhesive Materials. Pugno N., in «Journal of Physics: Condensed Matter», Vol. 19, n. 39, 395001, 2007.

Non-Sticking Drops. Quéré D., in «Reports on Progress in Physics», Vol. 68, pp. 2495-2532, 2005.

Scott Barrow/Corbis