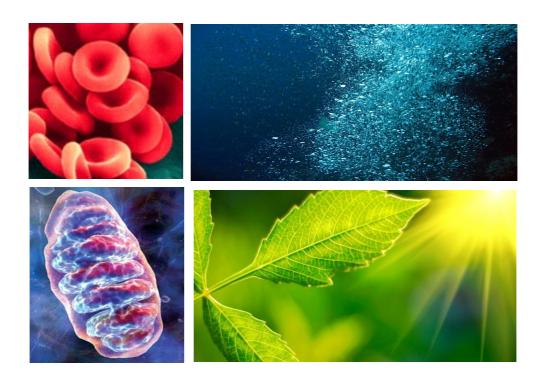




# **LUCE E OSSIDAZIONE**



# Michele Bolner

Classe V G
Liceo Scientifico Statale G. Galilei - Verona
Esame di Stato a.s. 2017-18

# Michele Bolner

Liceo Scientifico Statale G. Galilei - Verona

anno scolastico 2017-18

# **LUCE E OSSIDAZIONE**

# Mappa concettuale

# 1. INTRODUZIONE

# 2. CHIMICA DELL'OSSIDAZIONE

- 2.1 Struttura elettronica dell'atomo e modello di Bohr
- **2.2** Natura ondulatoria dell'elettrone
- 2.3 Le reazioni di ossido-riduzione

# 3. FISICA DELLA LUCE

- **3.1** Onde elettromagnetiche
- 3.2 Spettri e colori
- 3.3 Effetto fotoelettrico

# 4. BIOCHIMICA DELLA LUCE: LA FOTOSINTESI CLOROFILLIANA

- 4.1 Cloroplasti
- 4.2 Fase luce e fase buio
- 4.3 Inquinamento ed effetto serra

# 5. BIOCHIMICA DELL'OSSIDAZIONE: LA RESPIRAZIONE MITOCONDRIALE

- **5.1** Glicolisi e ciclo di Krebs
- 5.2 Catena respiratoria mitocondriale e sintesi di ATP
- **5.3** Attività fisica e sbilancio ossidativo

# 6. LUCE E ARTE

- **6.1** Rappresentazione della luce
- **6.2** Luce per l'arte: il falso colore
- 6.3 Ossidazione dei colori
- 7. CONCLUSIONI
- 8. BIBLIOGRAFIA

#### 1. INTRODUZIONE

Ossigeno, Luce e Vita costituiscono un paradigma: non ci sarebbe vita sulla Terra, almeno nella forma in cui noi la conosciamo, in assenza di ossigeno e di luce solare. La vita, sin dai suoi albori, è storia di relazione con l'ambiente e, dunque, di rapporto tra viventi, ossigeno e luce.

Il Sole, la sorgente della luce che irradia la Terra, è una stella di dimensioni medio-piccole costituita principalmente da idrogeno ed elio: è classificato come "nana gialla" di tipo spettrale G2V, dove "G2" indica che la stella ha una temperatura superficiale di 5 777 K (5 504 °C), caratteristica che le conferisce un colore bianco, estremamente intenso e cromaticamente freddo, che può apparire giallognolo a causa della diffusione luminosa nell'atmosfera terrestre, e "V" (5 in numeri romani) indica che il Sole, come la maggior parte delle stelle, si trova in in una lunga fase di equilibrio stabile in cui l'astro fonde, nel proprio nucleo, l'idrogeno in elio. Questo processo genera un'enorme quantità di energia emessa nello spazio sotto forma di radiazioni elettromagnetiche (radiazioni solari), flusso di particelle (vento solare) e neutrini. La radiazione solare, emessa come luce visibile ed infrarossi, consente la vita sulla Terra in quanto fornisce l'energia necessaria ad attivare i principali meccanismi che ne stanno alla base.

L'ossigeno iniziò a formarsi sulla Terra circa 3.500 milioni di anni fa, come sottoprodotto della reazione di fotosintesi dei cianobatteri: è il terzo elemento più abbondante dell'universo, dopo idrogeno ed elio. In forma di diossido di ossigeno (O<sub>2</sub>), gas incolore e inodore, costituisce il 20,8% dell'atmosfera terrestre e legato ad altri elementi è l'elemento chimico più comune della crosta terrestre, rappresentandone circa il 47% della massa.

Ossigeno e luce sono indispensabili alla vita ma, al contempo, condizionano gli organismi viventi che debbono adattare il loro metabolismo ad operare in presenza di radiazioni luminose ed in condizioni pro-ossidanti. Per le sue caratteristiche chimiche, infatti, l'ossigeno è un elemento implicato in processi di ossidazione, reazioni caratterizzate da un trasferimento di elettroni tra una specie chimica che si "ossida" ed un'altra che si "riduce".

Anche la luce è un fenomeno che scaturisce da un trasferimento di elettroni che passano da uno stato di eccitazione ad uno più stabile, da un orbitale atomico più esterno ad un'altro più prossimo al nucleo.

L'azione di luce ed ossigeno può originare fenomeni noti come "ossidazione" e "foto-ossidazione" cui il pensiero comune attribuisce, a primo impatto, effetti negativi: l'ossidazione dei metalli, l'irrancidimento dei grassi alimentari, la degradazione delle opere d'arte, sono indiscutibilmente fenomeni di deterioramento dovuti alla loro azione. Tuttavia, ben altre considerazioni scaturiscono se si considera l'azione della luce e dell'ossigeno nell'ambito dei processi biochimici e metabolici: la fotosintesi clorofilliana e la respirazione mitocondriale sono processi cruciali per la vita degli

organismi terrestri e sono, a loro volta, processi che dipendono strettamente dalla disponibilità di luce e ossigeno e che hanno alla base un flusso di elettroni.

Questo documento non si prefigge, certo, di trattare in modo esaustivo le innumerevoli tematiche che le relazioni tra luce, ossigeno ed ossidazione possono evocare: cerca unicamente di abbozzare una linea di collegamento tra alcuni temi che, in vari momenti e in diversi insegnamenti, sono stati oggetto di studio nel mio percorso scolastico.

# 2. CHIMICA DELL'OSSIDAZIONE

2.1 Struttura elettronica dell'atomo e modello di Bohr: alla fine del 1800, l'idea che la materia fosse costituita da atomi era diffusa e applicata in fisica e chimica, ma non era ancora universalmente accettata. Dopo i primi importanti esperimenti di Thomson (1899), che giunsero a far ipotizzare che l'atomo fosse costituito da elettroni carichi negativamente immersi in una sfera carica positivamente con carica netta neutra e massa dovuta agli elettroni, Rutherford (1911), con il celebre esperimento delle particelle alfa emesse ad alta energia verso una lamina d'oro, concluse che le zone a carica positiva occupavano una minima parte dell'atomo e che esso era prevalentemente costituito da spazio vuoto. In seguito ai suoi calcoli, il nucleo doveva essere circa 10 mila volte più piccolo rispetto all'atomo nel suo insieme: questo modello di Rutherford fu definito "planetario" in quanto considerava ogni atomo come un piccolo sistema solare, con gli elettroni che ruotano attorno al nucleo. L'attrazione elettrostatica tra gli elettroni ed il nucleo permetteva di spiegarne la stabilità. Questo modello presentava due problemi: l'atomo, così descritto, non può essere stabile, perché gli elettroni ruotando, emetterebbero una radiazione elettromagnetica, perdendo energia e cadendo sul nucleo; inoltre, lo spettro della radiazione emessa dovrebbe essere di tipo continuo mentre alcuni esperimenti dimostravano che atomi di un gas eccitato da scariche elettriche emettevano un insieme di righe spettrali. Per spiegare la formazione di questi spettri a righe si dovette supporre che gli elettroni occupassero soltanto alcuni livelli energetici e che la differenza tra i livelli potesse assumere soltanto determinati valori. Plank ipotizzò pertanto, che l'energia potesse essere "quantizzata", ovvero che potesse assumere soltanto alcuni valori specifici: anche la differenza tra due valori doveva avere un valore ben preciso e l'energia doveva essere proporzionale alla radiazione emessa, secondo la cosiddetta costante di Plank.

Accogliendo questa teoria, per ovviare ai problemi del modello planetario di Rutherford, **Bohr** (1913) propose il suo "Modello planetario quantizzato" in cui *erano* permesse (ma non si spiegava bene perché) solo le orbite in cui *il momento angolare dell'elettrone* (=  $m_x v_x r$ ) era un *multiplo intero di h/2π*, il che spiegava perfettamente solo la struttura e lo spettro dell'atomo di idrogeno, ma nulla più. Nel modello di Bohr, l'elettrone ruoterebbe attorno al nucleo percorrendo **orbite circolari**, possiederebbe una serie stabilita di orbite permesse, dette **stati stazionari**, rimanendo nelle quali gli elettroni mantengono energia costante, senza emissioni e conseguenti perdite di energia. Inoltre, un elettrone potrebbe passare da un'orbita all'altra grazie a transizioni in cui sarebbero coinvolte quantità fisse

di energia, in accordo con la teoria di Plank.

La dimostrazione che atomi più complessi dell'idrogeno, quando eccitati, si diseccitavano emettendo spettri a righe non spiegabili con il modello di Bohr evidenziò le carenze del modello di Bohr e la necessità di muovere verso altre teorie.

2.2 <u>Natura ondulatoria dell'elettrone</u>: la **teoria ondulatoria** di **De Broglie** postulò l'esistenza di un'*onda elettromagnetica* associata alle particelle ed, in particolare, all'elettrone, caratterizzate da una *massa molto piccola* e da una *velocità elevata*. L'elettrone doveva, quindi, essere pensato come delocalizzato in una *nuvola* carica negativamente che esprimeva la probabilità di trovare l'elettrone in una certa zona dello spazio. Secondo il **principio di indeterminazione di Heisenberg**, inoltre, non è possibile misurare simultaneamente la posizione di un elettrone e la sua quantità di moto: effettuando la misura, infatti, verrebbe introdotta una perturbazione tale che la situazione precedente non sarebbe più determinabile. Si poteva ragionare soltanto in termini di probabilità. Il modello ondulatorio proponeva, dunque, l'esistenza di zone dello spazio dove massima

è la densità di carica negativa, e quindi la probabilità di trovare l'elettrone. L'equazione di Schrödinger rappresenta in tre dimensioni l'onda associata ad un elettrone ottenendo funzioni d'onda dette orbitali.

I diversi tipi di orbitali si ottengono combinando in vario modo i numeri quantici:

- **principale** (**n**) può assumere valori positivi interi (1, 2, 3, .), indica il livello in cui si colloca l'elettrone, e quindi è in relazione con le dimensioni e l'energia dell'orbitale;
- angolare (l) può assumere valori interi positivi da 0 a n-1 (con n numero quantico principale) ed indica la forma geometrica dell'orbitale;
- magnetico (m) può assumere ogni valore intero, zero incluso, compreso tra +l e
   -l (con l numero quantico angolare) e può essere messo in relazione con l'orientamento dell'orbitale nello spazio.
- **spin** ( $\mathbf{m}_s$ ) esprime il senso di rotazione dell'elettrone attorno al proprio asse e può assumere i valori di  $\frac{1}{2}$  e  $-\frac{1}{2}$ .

Per il **principio di esclusione di Pauli**, un atomo o molecola non possono avere due o più elettroni con quattro numeri quantici uguali: al limite, due elettroni che occupano lo stesso orbitale avranno uguali i primi tre, ma, quello di spin, opposto. A ciò consegue che un orbitale possa essere occupato da un massimo di due elettroni.

Distribuendo gli elettroni negli orbitali, secondo il principio dell'Aufbau, si ottiene la

configurazione elettronica che è tipica di ogni atomo, dalla quale dipendono le sue

proprietà chimiche, legate principalmente alla configurazione elettronica degli orbitali

più esterni. Elementi dello stesso gruppo nella tavola di Mendeleev presentano, non a

caso, la stessa configurazione elettronica esterna.

Poichè quando si forma un legame chimico tra atomi si ha una sovrapposizione dei

rispettivi orbitali, è facile intuire come nelle reazioni tra elementi gli orbitali atomici si

fondano in zone di maggiore complessità, gli orbitali molecolari, dalle cui

caratteristiche dipenderanno le proprietà chimico-fisiche della molecola stessa.

2.3 <u>Le reazioni di ossido-riduzione</u>: con il termine ossidoriduzione o *redox* si intendono tutte

quelle reazioni chimiche in cui cambia il numero di ossidazione (n.o.) degli atomi, cioè

in cui si ha uno scambio di elettroni tra una specie chimica ad un'altra. Il n.o. di un

elemento in una molecola corrisponde alla carica elettrica che quell'elemento assume

quando gli elettroni di legame sono attirati dall'elemento più elettronegativo. Il n.o.

dipende strettamente dalla configurazione elettronica degli orbitali esterni e serve ad

indicare in un atomo qual'è il numero di elettroni che esso possiede in eccesso o in

difetto rispetto a quelli che esso possiede allo stato elementare, in cui il suo n.o. è zero.

Una reazione redox può essere pensata come lo svolgersi contemporaneo di due distinte

"semireazioni":

• ossidazione: si manifesta come aumento del numero di ossidazione di una specie

chimica (ad esempio molecola, atomo o ione), in genere dovuto ad una cessione

di elettroni da parte della specie considerata; la specie chimica perde elettroni ed

è detta "riducente".

• riduzione: si manifesta come una diminuzione del numero di ossidazione di una

specie chimica, in genere dovuta ad un'acquisizione di elettroni da parte della

specie; la specie chimica acquista elettroni ed è detta "ossidante".

Le semireazioni di riduzione e ossidazione possono essere così rappresentate:

ossidazione:  $specie\ riducente \rightarrow specie\ ossidata + ne-$ 

riduzione: specie ossidante + ne-  $\rightarrow$  specie ridotta

essendo n il numero (o le moli) di elettroni scambiati durante la reazione, uguale in

entrambe le semireazioni. La reazione redox globale è:

specie ossidante + specie riducente → specie ossidata + specie ridotta

pag. 7 di 33

Le reazioni di ossidoriduzione sono alla base di moltissimi *processi biochimici* essenziali alla vita (ne è un esempio la respirazione) e sono sfruttate per la *produzione di composti chimici* (ad esempio nel processo cloro-soda per ottenere cloro e idrossido di sodio).

Se i reagenti vengono mantenuti separati ma viene garantito il contatto elettrico tramite materiali conduttori, è possibile intercettare il flusso di elettroni e sfruttarlo per produrre corrente elettrica continua, il cui potenziale dipende dalla natura chimica delle specie coinvolte. Tale principio viene sfruttato nella **pila**.

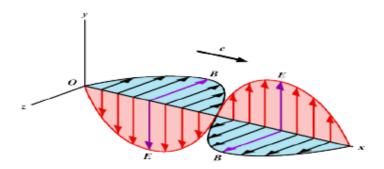
Una reazione di ossidoriduzione può avvenire spontaneamente o essere forzata in senso inverso tramite l'applicazione di un opportuno potenziale elettrico. Questo fenomeno è ampiamente sfruttato nelle pile ricaricabili e nelle batterie per autotrazione (che fungono da accumulatori di energia elettrica sotto forma di energia chimica).

# 3. FISICA DELLA LUCE

- 3.1 Onde elettromagnetiche: le teorie sull'atomo culminarono negli anni 1920-1930 nella nascita della **meccanica quantistica** che avrebbe rivoluzionato lo studio dell'Universo. Alcune osservazioni, come ad esempio l'emissione di righe spettrali atomiche, l'irraggiamento del corpo nero, l'effetto fotoelettrico non potevano essere spiegate con le teorie classiche. Al suo fondamento alcune idee chiave:
  - quantizzazione dell'energia: l'energia di una particella può assumere solo valori discreti, cioè non può variare con continuità;
  - dualismo onda-corpuscolo: la materia e la radiazione presentano comportamenti spiegabili talvolta in termini di onde e talvolta in termini di particelle (la distinzione tra onde e particelle non ha senso;
  - principio di indeterminazione di Heisenberg: non si può misurare nello stesso momento con arbitraria precisione la posizione e la velocità di una particella.

Il dualismo onda-particella è certamente la principale causa della messa in discussione di tutte le teorie della fisica classica sviluppate fino al XIX secolo. Questa teoria si poteva applicare anche alle onde elettromagnetiche ed alla luce.

Le **radiazioni** (o onde) elettromagnetiche consistono in una forma di energia che si propaga, anche nel vuoto: sono la simultanea propagazione nello spazio delle oscillazioni di un campo elettrico (E) e di un campo magnetico (B).



Una radiazione elettromagnetica consiste in 'pacchetti discreti' di energia, chiamati **fotoni**, la cui energia dipende dalla frequenza dell'onda:

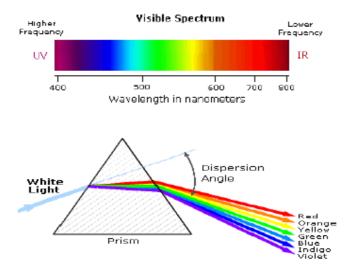
$$E = hv$$

con  $h = 6.63 \times 10-34 \text{ J. S}$ , costante di Planck.

3.2 <u>Spettri e colori</u>: lo spettro delle onde elettromagnetiche si estende da radiazioni a bassa frequenza ( $\nu$ ), bassa energia (E) ed alta lunghezza d'onda ( $\lambda$ ) a radiazioni con alta frequenza ede energia e bassa lunghezza d'onda.

Tipi di radiazione								
	onde radio	micro- onde	raggi IR	luce visibile	raggi UV	raggi X	raggi gamma	
	10 <sup>7</sup>	10 <sup>10</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>14</sup>	10 <sup>15</sup>	10 <sup>17</sup>	1020	
ordini di grandezza (in Hz) delle FREQUENZE								
bassa V bassa E alta λ				$\overline{}$	$\overline{\mathcal{M}}$	<b>////</b>	VVW	alta v alta E bassa λ
ordini di grandezza (in cm) delle LUNGHEZZE D'ONDA								
	10 <sup>3</sup>	1	10-3	10-5	10⁴	10 <sup>-8</sup>	10-11	
	333	*	6	ę	* **		<b>\$</b> 3	

La **luce visibile** è solo una piccola parte dello spettro elettromagnetico: comprende lunghezze d'onda che vanno dai 400 agli 800 nm cui corrispondono diversi colori: la luce "bianca" è, in realtà, un miscuglio di colori che possono essere separati sfruttando il principio ottico della *diffrazione* attraverso un prisma.

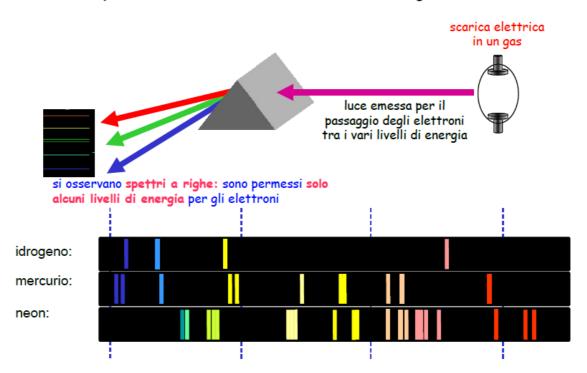


La spettroscopia studia le radiazioni emesse o assorbite dai materiali.

Atomi o molecole, trovandosi in campi energetici (ad es. elettromagnetici, calorifici, elettrici) possono assorbire quantità definite e caratteristiche di energia e passare a stati energetici maggiori. Ciò accade in virtù del fatto che gli elettroni possono eccitarsi

"saltando" verso orbitali più lontani dal nucleo rispetto al loro stato basale. Poichè nello stato eccitato gli elettroni si trovano in una condizione che è, per definizione, instabile, essi tendono a ritornare allo stato fondamentale emettono energia sotto forma di radiazioni elettromagnetiche la cui energia corrisponde al "salto" di ritorno verso l'orbitale di partenza. Queste quantità discrete di energia emessa si traducono in spettri di emissione "a righe" in cui solo alcune lunghezze d'onda sono presenti, quelle la cui energia corrisponde al salto di diseccitazione elettronica.

Spettro atomico (lo "spettro" è l'insieme delle radiazioni emesse dagli atomi)



3.3 Effetto fotoelettrico: la teoria del dualismo onda-particella che determinò una così decisiva svolta nello sviluppo scientifico dell'era moderna, fu il punto d'arrivo di un cammino tortuoso. Fin dal XVII secolo, lo studio dei fenomeni ottici non descrivibili con le sole leggi di riflessione e rifrazione si sviluppò attraverso un serrato dibattito tra due grandi antagonisti: Newton e Huygens. Newton propose e sostenne un modello che materializzava la luce in piccoli corpuscoli che si propagavano in linea retta (teoria corpuscolare), Huygens propose invece di applicare alla propagazione della luce gli stessi principi che descrivevano efficacemente la propagazione del suono, cioè doveva essere considerata come un'onda (teoria ondulatoria). Agli inizi del XIX secolo, Young effettuò un esperimento cruciale ottenendo prove convincenti riguardo la natura

ondulatoria della luce: la luce filtrata attraverso due piccoli fori molto vicini l'uno all'altro era in grado di produrre fenomeni di interferenza costruttiva e distruttiva spiegabili solo con il combinarsi tra i cammini percorsi dalle onde provenienti dalle due fenditure.

A lungo osteggiata, verso gli inizi del 1900 la teoria ondulatoria non era ormai più in discussione. Inoltre, grazie ai notevoli progressi teorici dell'elettromagnetismo, si era giunti all'importante conclusione che la luce è costituita da onde elettromagnetiche del tutto simili alle onde radio. Questa prima grande unificazione di diverse realtà fisiche, l'ottica e l'elettromagnetismo, unitamente all'elegantissima forma matematica delle equazioni di Maxwell su cui l'elettromagnetismo si basa, davano ai fisici dell'epoca una fiducia enorme su questo impianto teorico. Fu in questo clima che **Einstein**, nel 1905, teorizzò che, in certe situazioni, la luce si doveva comportare come composta da particelle. Lo studio dell'effetto fotoelettrico contribuì notevolmente alla dimostrazione di questa teoria.

L'effetto fotoelettrico è il fenomeno che si manifesta con l'emissione di particelle elettricamente cariche da parte di un corpo esposto a onde luminose o a radiazioni elettromagnetiche di varia frequenza: gli elettroni vengono emessi dalla superficie di un conduttore metallico (o da un gas) in seguito all'assorbimento dell'energia trasportata dalla luce incidente sulla superficie stessa.

Come diceva Planck, la radiazione luminosa di frequenza v è composta da particelle corpuscolari (fotoni) di energia E = h v (h è la costante di Planck): per riuscire a strappare un elettrone a una superficie metallica, l'energia del fotone doveva essere più grande dell'energia di legame dell'elettrone nel metallo. Se invece l'energia del fotone era inferiore all'energia di legame non si aveva effetto fotoelettrico.

La teoria ondulatoria classica prevedeva che, all'aumentare dell'intensità della luce incidente, aumentasse anche l'energia degli elettroni emessi: nel 1902, il fisico tedesco Lenard mostrò, invece, che l'energia dei fotoelettroni non dipendeva dall'intensità di illuminazione, ma dalla frequenza (o dalla lunghezza d'onda) della radiazione incidente. L'intensità della radiazione determinava invece l'intensità della corrente, cioè il numero di elettroni strappati alla superficie metallica. Il risultato sperimentale era inspiegabile pensando che la natura della luce fosse solo ondulatoria.

Nel 1905 Albert Einstein spiegò l'effetto fotoelettrico con l'ipotesi che *i raggi luminosi* trasportassero particelle, chiamate **fotoni**, la cui energia è direttamente proporzionale alla frequenza dell'onda corrispondente: incidendo sulla superficie di un corpo

metallico, i fotoni cedono parte della loro energia agli elettroni liberi del conduttore, provocandone l'emissione. In questo modo, l'energia dell'elettrone liberato dipende solo dall'energia del fotone, mentre l'intensità della radiazione è direttamente correlata al numero di fotoni trasportati dall'onda, e dunque può influire sul numero di elettroni estratti dal metallo, ma non sulla loro energia.

# 4. BIOCHIMICA DELLA LUCE: LA FOTOSINTESI CLOROFILLIANA

La fotosintesi clorofilliana è il processo in cui la luce promuove il passaggio di elettroni *contro* gradiente di energia tra il donatore acqua ( $H_2O$ ), e l'accettore anidride carbonica ( $CO_2$ ) con formazione di glucosio ( $C_6H_{12}O_6$ ) ed ossigeno molecolare ( $O_2$ ).

La reazione fotosintetica:

$$6 \text{ CO}_2 + 12 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O}$$

è la somma di due semi-reazioni redox, quella di ossidazione dell'ossigeno contenuto nell'acqua:

$$12 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 24 \text{ H}^+ + 24 \text{ e}^- + 6 \text{ O}_2$$

e quella di riduzione del carbonio contenuto nell'anidride carbonica:

$$6 \text{ CO}_2 + 24 \text{ H}^+ + 24 \text{ e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ H}_2\text{O}$$

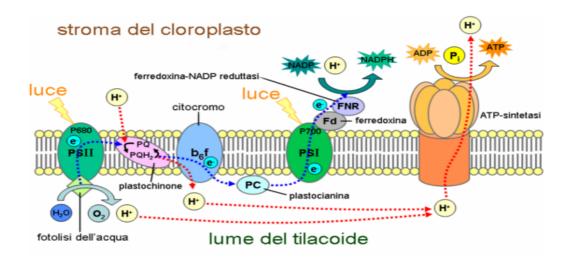
Sono altresì note forme di fotosintesi cosiddette anossigeniche in cui non si ha produzione di  $O_2$  in quanto il donatore di elettroni non è l'ossigeno ma lo ione solfuro ( $S^{2-}$ ) o l'idrogeno, l'arsenico, il ferro ferroso ( $Fe^{2+}$ ): ad accomunarle la presenza della luce solare che dà avvio alle reazioni redox. Le molteplici reazioni della fotosintesi sono suddivise in due fasi principali, quelle della cosiddetta **fase luce**, in cui l'energia luminosa viene utilizzata per produrre ATP e NADPH, e quelle della fase buio, in cui i prodotti della fase luce sono utilizzati per produrre zuccheri a partire da  $CO_2$ .

4.1 Cloroplasti: negli eucarioti, entrambe le fasi si svolgono nei cloroplasti, organelli a doppia membrana contenenti vescicole piatte, dette **tilacoidi**, sovrapposte tra loro (grani), collegate da un sistema di membrane ed immerse in una matrice detta **stroma**. Le reazioni della fase luce avvengono nei tilacoidi, quelle della fase buio nello stroma. Nei tilacoidi sono contenuti i pigmenti fotosintetici, le molecole in grado di assorbire l'energia luminosa: si distinguono due pigmenti principali, le clorofilla a e b e dei pigmenti accessori quali carotenoidi e ficobiline. Le clorofille sono caratterizzate da un anello tetrapirrolico che chela, al centro, un atomo di magnesio e da una lunga catena carboniosa con cui si ancorano alle proteine di membrana: entrambe presentano due picchi di assorbimento ai lati opposti dello spettro visibile, nel blu e nel rosso. I pigmenti accessori contribuiscono ad estendere quanto più possibile il cosiddetto spettro di azione, ovvero la velocità di fotosintesi alle diverse lunghezze d'onda, aggiungendo picchi di assorbimento a lunghezze d'onda diverse da quelle delle clorofille.

La capacità di adattamento dei vegetali a diverse condizioni di illuminazione nei diversi ambienti consegue alla disponibilità di pigmenti in grado di assorbire luce, talvolta anche in condizioni estreme come nell'ambiente acquatico o ipogeo.

Quando un pigmento assorbe luce passa da uno stato fondamentale ad uno eccitato: la

diseccitazione può a sua volta emettere luce ma a minore energia (e quindi maggiore lunghezza d'onda) di quella che ha causato l'eccitazione. Nei tilacoidi, i pigmenti sono legati a proteine in complessi molecolari, detti **fotosistemi**, ciascuno dei quali comprende un sistema antenna ed un centro di reazione. Nel **sistema antenna** di un fotosistema, i pigmenti sono stipati e spazialmente orientati in modo tale che l'energia di diseccitazione passi in modo ordinato dai pigmenti che assorbono energia a lunghezze d'onda minori (e maggiore energia) a quelli che assorbono a lunghezze maggiori e minore energia, facendola così convergere nel **centro di reazione**: quì una molecola di clorofilla assorbe una quantità di energia sufficiente a farle cedere un elettrone, cioè ad ossidarsi ed acquisire una carica positiva. Questo è il passaggio cruciale di conversione dell'energia luminosa in energia chimica.



4.2 <u>Fase luce e fase buio</u>: la molecola di clorofilla del centro di reazione, cede l'elettrone ad una molecola denominata *accettore primario* che è il primo di una serie di trasportatori di elettroni situati nella membrana tilacoidale che permettono un flusso di elettroni, concettualmente simile a quello della catena respiratoria mitocondriale. L'accettore finale della fase luce della fotosintesi, tuttavia, non è l'ossigeno come per i mitocondri, ma il NADP<sup>+</sup> che si riduce a NADPH, coenzima ricco di energia.

Oltre ad esso, il flusso elettronico alimenta la sintesi dell'ATP secondo un meccanismo di chemiosmosi analogo ma opposto a quello mitocondriale. Infatti, al contrario di quanto avviene nel mitocondrio, il flusso elettronico della fase luce favorisce un passaggio di protoni contro gradiente dallo stroma *verso l'interno* del tilacoide, e l'ATP sintetasi è alimentata dall'energia derivante dal flusso protonico di ritorno dall'interno del tilacoide verso lo stroma.

Possiamo inoltre osservare che, pur culminando entrambe le reazioni nella produzione finale di ATP, mentre nella respirazione cellulare gli elettroni fluiscono nella catena di trasporto grazie all'energia chimica derivante dalla ossidazione dei nutrienti, nella fotosintesi il flusso elettronico, che origina sempre da una reazione redox, è iniziato invece, dalla cruciale conversione dell'energia luminosa in energia chimica.

Alla fase luce consegue la fase buio, nota altrimenti come *ciclo di Calvin*, al cui inizio il ribulosio 1,5-bifosfato (RuBP) lega il cabonio della CO<sub>2</sub> atmosferica (fissazione del carbonio) per catalisi dell'enzima **ribulosio bifosfato carbossilasi/ossigenasi** (**RuBisCO**), formando 2 molecole di 3-fosfoglicerato (3PG). Successivamente 3PG viene ridotto a gliceraldeide 3-fosfato (G3P) in una serie di reazioni che comprendono una fosforilazione e una riduzione, per le quali vengono utilizzati l'ATP e il NADPH prodotti nella fase luce. Nell'ultima fase del ciclo, parte della G3P viene riconvertita a RuBP (con consumo di ATP) per rigenerare l'accettore del carbonio e parte trasformata in piruvato per rifornire la respirazione cellulare; inoltre, G3P può essere convertita in amido, polisaccaride di immagazzinamento nel cloroplasto ed in tessuti di riserva come radici, tuberi, semi ed in saccarosio, disaccaride che viene rimosso dalla foglia e trasferito ad altri organi della pianta dove, per idrolisi, viene scisso in glucosio e fruttosio necessari per altre vie anaboliche (aminoacidi, lipidi, acidi nucleici).

4.3 <u>Inquinamento ed effetto serra</u>: gli organismi autotrofi sono essenziali per il mantenimento della vita sulla Terra. Infatti, piante e organismi fotosintetici, oltre ad aver trasformato in passato la composizione dell'atmosfera e a provvedere oggi al mantenimento degli equilibri delle concentrazioni gassose con l'ossigeno molecolare prodotto dalla fotosintesi, sintetizzano più zuccheri di quanti ne consumano e perciò rappresentano la risorsa di cibo fondamentale per quasi tutti gli esseri viventi eterotrofi. L'equilibrio dei gas in atmosfera è attualmente compromesso dalle attività umane che costantemente ne incrementano il contenuto in polveri sottili e in gas serra tra cui anidride carbonica, metano e ossido di azoto. I gas serra sono responsabili di quel fenomeno atmosferico e climatico di fondamentale importanza per la regolazione dell'equilibrio termico del nostro pianeta e, dunque, per la sussistenza della vita su esso noto come effetto serra. I raggi solari penetrano nell'atmosfera e vengono in parte assorbiti dal suolo ed in parte riflessi: il suolo si riscalda ed emette radiazioni infrarosse in direzione dello spazio che vengono riflesse verso il basso da gas serra, polveri sottili e vapore acqueo che evitano, in tal modo, che il calore venga completamente disperso

nello spazio. L'equilibrio termico del sistema atmosfera-Terra si realizza quando le radiazioni assorbite dall'atmosfera sono uguali a quelle infrarosse emesse. Quando però i gas serra aumentano nell'atmosfera (e in particolare negli ultimi tempi è la percentuale di anidride carbonica ad essere accresciuta), sulla superficie terrestre si determina un aumento della temperatura. Si è stimanto che la temperatura aumenta in media di 3°C al raddoppiare dell'anidride carbonica. Tra i probabili effetti diretti dovuti a questo fenomeno saranno l'innalzamento dei livelli oceanici, gli sconvolgimenti climatici con le conseguenti desertificazioni, la diminuzione della biodiversità, l'incremento di patologie. E' perciò di grande importanza controllare i gas serra attraverso una corretta politica ambientale, ricordando che la deforestazione e l'eccessivo impiego di combustibili fossili contribuiscono al peggioramento di questo fenomeno.

Va peraltro sottolineato che il regno animale, compreso l'uomo, si mostra molto più fragile nei confronti di un possibile surriscaldamento dell'atmosfera rispetto a quello vegetale, non solo per la dipendenza da quest'ultimo per quanto concerne le fonti di nutrimento quanto per alcune evidenze di una maggiore rapidità di adattamento ai mutamenti ambientali che gli organismi autotrofi già oggi manifestano. Infatti, se per gli organismi eterotrofi è ipotizzabile che lenti mutamenti climatici possano attivare, nel lungo termine, il meccanismo di evoluzione basato su mutazioni e pressione selettiva, come in ere precedenti, repentine variazioni possono essere affrontate dagli animali e dall'uomo soltanto con fenomeni migratori di prevedibili conclusioni. Per gli organismi autotrofi, invece, la disponibilità di vie metaboliche "di emergenza" fa ipotizzare che la loro capacità di rapido adattamento possa essere maggiore.

Quando la temperatura ambientale aumenta, infatti, gli stomi delle foglie si chiudono per limitare la traspirazione: ciò impedisce anche gli scambi gassosi con l'esterno e favorisce nella foglia un aumento di  $O_2$  ed una diminuzione della  $CO_2$  in quanto queste molecole vengono rispettivamente prodotte e consumate dalla fotosintesi. In queste condizioni, si avvia una reazione nota come **foto-respirazione**, in cui l'enzima RuBisCO agisce da ossigenasi anzichè da carbossilasi, lega  $O_2$  a RuBP e produce fosfoglicolato e 3PG. Questa via metabolica, che in determinate condizioni ambientali si attiva nelle **piante C3** (dal numero di atomi di C della G3P, primo prodotto della fissazione del carbonio), è alternativa al ciclo di Calvin, utilizza sempre ATP e NADPH prodotti nella fase luce ma consuma  $O_2$  e produce  $CO_2$  e, soprattutto, ha un rendimento inferiore dal punto di vista energetico. A differenza delle C3, in molte piante che si sono adattate a climi caldi viene espresso un enzima, la **PEP carbossilasi** che lega il carbonio della  $CO_2$  ad un accettore a

3 atomi di carbonio, il fosfoenol-piruvato (PEP) formando un prodotto a 4 atomi di carbonio, l'ossaloacetato: per questo motivo queste specie sono chiamate **piante C4**. A differenza della RuBisCO, la PEP carbossilasi non ha attività ossigenasica ed è in grado di fissare carbonio anche a concentrazioni molto basse di CO<sub>2</sub> permettendo la normale fisiologia della cellula vegetale anche in condizioni estreme.

# 5. BIOCHIMICA DELL'OSSIDAZIONE: LA RESPIRAZIONE MITOCONDRIALE

Il metabolismo energetico è un'attività cellulare cui partecipano milioni di reazioni che svolgono tre funzioni principali: **ricavare energia**, per trasformazione dell'energia luminosa in chimica (negli organismi autotrofi) o demolendo nutrienti (negli eterotrofi), **idrolizzare** polimeri in monomeri (reazioni cataboliche), **sintetizzare** macromolecole a partire dai monomeri (reazioni anaboliche).

Le reazioni cataboliche sono tipicamente esoergoniche, ovvero liberano energia per sintetizzare ATP; quelle anaboliche, invece, sono endoergoniche ed utilizzano l'energia immagazzinata in forma di legami fosforici altamente energetici nell'ATP.

La maggior parte delle reazioni anaboliche e cataboliche sono reazioni di ossidoriduzione cui spesso partecipano enzimi, quali le *deidrogenasi*, e *coenzimi*, come NAD, NADP, FAD che si comportano da "navette" per elettroni e ioni H<sup>+</sup> che, grazie a loro, possono essere trasferiti da una molecola ad un'altra e da una via metabolica ad un'altra.

Nicotinammide-adenin-dinucleotide (NAD) e Nicotinammide-adenin-dinucleotide-fosfato (NADP) sono coenzimi costituiti da due nucleotidi uniti da un ponte fosfato: con maggiore frequenza, NAD è coinvolto in reazioni cataboliche (ad es. ossidazione del glucosio) e NADP in reazioni anaboloche e nella protezione dai radicali liberi dell'ossigeno. In presenza di atomi di H liberati da una reazione di ossidazione, la forma ossidata del coenzima può accettare un protone e due elettroni trasformandosi nella sua forma ridotta:

$$NAD^+ + 2H \rightarrow NADH + H^+$$

Al contrario, l'ossidazione del NADH da parte dell'ossigeno forma acqua e NAD ossidato:

$$NADH + H^+ + 1/2 O_2 \rightarrow NAD^+ + H_2O$$

Quest'ultima reazione è fortemente esoergonica (-52,4 kcal/mole): se confrontato con ATP, che trasformandosi a ADP libera 7,3 kcal/mole, si può ben capire l'alto valore che il NADH ha per il metabolismo cellulare.

5.1 <u>Glicolisi e ciclo di Krebs</u>: alcune vie metaboliche sono comuni a tutti gli organismi viventi; tra queste la reazione ossidativa del glucosio:

$$C_6H_{12}O_6 + 6 O_2 \rightarrow 6 CO_2 + 6 H_2O + energia$$

E' l'inverso della fotosintesi clorofilliana. Si tratta di una reazione di ossidoriduzione in cui il glucosio si ossida e l'ossigeno si riduce e l'energia di legame "estratta" dal glucosio viene "immagazzinata" in legami altamente energetici nell'ATP.

L'ossidazione del glucosio inizia con una fase che non richiede ossigeno, nota come **glicolisi**, che avviene nel citoplasma, in cui il glucosio è convertito a piruvato: in questa fase si libera però poca energia che viene immagazzinata in 2 molecole di ATP e 2 di

NADH per ogni molecola di glucosio trasformata in due di piruvato. In condizioni di anaerobiosi, la glicolisi procede con un processo, la **fermentazione**, che trasforma il piruvato in lattato o in etanolo. In condizioni aerobiche, invece, alla glicolisi segue, all'interno dei mitocondri, la **respirazione cellulare** in cui il piruvato si ossida completamente ad acqua ed anidride carbonica e dalla quale viene prodotta una notevole quantità di energia.

La respirazione cellulare comprende tre vie metaboliche che avvengono in sequenza: le prime due, la **decarbossilazione ossidativa del piruvato**, che forma acetil-CoA, e il **ciclo di Krebs**, che ossida il gruppo acetile a CO<sub>2</sub> e produce NADH e FADH<sub>2</sub> avvengono entrambe nella matrice mitocondriale. La terza, la **fosforilazione ossidativa**, riossidando i coenzimi ridotti NADH e FADH<sub>2</sub> libera protoni ed elettroni che alimentano una catena di trasportatori posti sulla membrana interna mitocondriale, la **catena respiratoria**: l'energia liberata culmina nella sintesi di ATP.

E' interessante sottolineare come, in assenza di ossigeno, la glicolisi seguita dalla fermentazione ossidano solo parzialmente il glucosio e producono una quantità di energia pari a sole 2 molecole di ATP per ogni molecola: se, invece, la glicolisi è seguita dal processo aerobico della respirazione cellulare, l'ossidazione si completa ed il rendimento energetico è molto maggiore, pari a 32 molecole di ATP. In un ambiente ricco di ossigeno, pertanto, un organismo in grado di compiere la respirazione cellulare si trova assai avvantaggiato rispetto ad un altro che si limita alla fermentazione. Questa capacità risultò particolarmente utile quando, tre milardi di anni fa, comparvero sulla Terra i primi organismi fotosintetici e, con essi, l'ossigeno. Il nuovo ambiente aerobico risultò letale per molti organismi anaerobi ma fu di incredibile vantaggio per gli aerobi: il sempre più raffinato sfruttamento delle potenzialità ossidative dell'ossigeno, infatti, permise loro di evolvere rapidamente verso forme pluricellulari e verso organizzazioni metaboliche sempre più complesse ed efficienti.

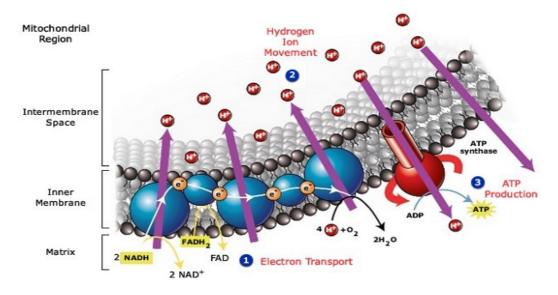
5.2 Catena respiratoria mitocondriale e sintesi di ATP: l'energia contenuta nelle molecole di NADH e FADH<sub>2</sub> prodotte dalla glicolisi e dal ciclo di Krebs vengono utilizzate nella catena respiratoria per sintetizzare ATP. Il processo inizia dagli elettroni provenienti dalla ossidazione dei coenzimi ridotti che attraverso una serie di trasportatori di elettroni arrivano all'ossigeno che si riduce ad acqua. Durante il trasporto, gli elettroni prendono parte ad una serie di reazioni redox rilasciando gradualmente la propria energia che viene utilizzata per trasportare protoni fuori dalla matrice mitocondriale. I trasportatori

sono flavoproteine, coenzima Q , citocromi, proteine ferro-zolfo e sono organizzati in quattro grandi complessi molecolari, denominati complesso I o NADH deidrogenasi, III o succinato deidrogenasi, III o ubichinone-citocromo C ossidoreduttasi e IV o citocromo C ossidasi. La catena è paragonabile ad un processo a cascata in cui gli elettroni scendono lungo un "pendio" costituito dai trasportatori: il movimento è dovuto al fatto che il trasportatore successivo presenta un'affinità per essi maggiore del precedente, fino ad arrivare all'ossigeno che, tra tutti, ha la maggiore affinità. Ad ogni passaggio si determina una piccola perdita di energia, il che giustifica ed avvalora l'esistenza stessa della catena respiratoria. Se la reazione redox fosse diretta, dal NADH all'ossigeno, secondo la reazione:

$$NADH + H^+ + 1/2 O_2 \rightarrow NAD^+ + H_2O$$

si avrebbe una reazione esoergonica incontrollabile (52 kcal di energia libera per mole di NADH), senza possibilità di sfruttamento e certamente dannosa: è uno splendido esempio di come l'evoluzione abbia premiato le mutazioni adattative che hanno portato a questa raffinata successione di reazioni redox che costituiscono la catena.

Nei passaggi dai complessi I, III e IV si verificano passaggi di protoni H<sup>+</sup> nello spazio intermembrana:



Questo genera un gradiente elettrochimico tra i due lati della membrana che divide lo spazio intramembrana dalla matrice mitocondriale: esso costituisce una fonte di energia potenziale, detta **proton-motrice** che tende a spingere i protoni verso la matrice. Poichè la membrana è impermeabile ai protoni, per attraversarla essi passano attraverso il complesso molecolare intra-membrana della **ATP sintasi** che, oltre a funzionare da canale, utilizza l'energia di diffusione per sintetizzare ATP da ADP. Questo

accoppiamento tra forza-proton-motrice e sintesi di ATP è detto **chemiosmosi**, analogo ma opposto a quello già descritto nella fase luce della fotosintesi clorofilliana tra gli spazi interni ed esterni del tilacoide.

5.3 Attività fisica e sbilancio ossidativo: la catena respiratoria mitocondriale è una delle sedi di produzione dei cosiddetti radicali liberi o, più preopriamente, specie reattive dell'ossigeno (ROS), molecole caratterizzate da brevissima emivita ed elevatissima reattività tra le quali l'anione superossido  $(O_2^-)$  ed il radicale idrossile (HO·). I radicali liberi sono molecole particolarmente reattive perchè contengono almeno un elettrone spaiato nel loro orbitale più esterno: per questa ragione sono altamente instabili, potentemente ossidanti, e cercano di ritornare allo stato di equilibrio sottraendo ad altri atomi vicini l'elettrone necessario per pareggiare la propria carica. Questo meccanismo ossidativo dà origine ad ulteriori nuove molecole instabili, innescando una reazione a catena che, se non mantenuta entro valori "fisiologici", può danneggiare le strutture cellulari. Mentre, a basse concentrazioni, i ROS svolgono un importantissimo ruolo fisiologico nella regolazione delle attività cellulari, soprattutto nelle vie di trasduzione del segnale e nel contrasto delle infezioni, quando vengono sovraprodotti causano uno sbilanciamento dell'omeostasi noto come stress ossidativo. Esiste tuttavia, nella cellula, una barriera antiossidante costituita da molecole in grado di neutralizzare i radicali liberi quando essi hanno terminato la loro funzione fisiologica o quando sono presenti in eccesso. La barriera antiossidante è costituita sia da enzimi (come superossidodismutasi, catalasi, perossidasi, reduttasi) sia da molecole non enzimatiche (come NADH, vitamine A, E, C, chinoni, polifenoli). Lo stress ossidativo ed i suoi effetti patologici compaiono solo quando il rapporto di produzione dei radicali e loro neutralizzazione si sbilancia a favore dei primi. I radicali liberi in eccesso, in tal caso, possono indurre alterazioni ossidative a carico di tutte le macromolecole organiche, glucidi, lipidi, proteine ed acidi nucleici, con conseguenti alterazioni della loro struttura e della loro funzione. E' facile comprendere come simili fenomeni siano intimamente connessi con alterazioni delle funzioni delle cellule, con il loro disfacimento (apoptosi e necrosi) e con degenerazioni alla base di fenomeni come invecchiamento e malattie degli organismi. Una corretta alimentazione ed un'attività fisica adeguata giocano un ruolo fondamentale nella prevenzione dello sbilancio ossidativo: la prima, in quanto l'introduzione di quantità di nutrienti superiori al fabbisogno sovraccarica l'attività mitocondriale con conseguente aumento di produzione di ROS e consumo della barriera antiossidante; la seconda, in

quanto un'attività muscolare corretta produce radicali liberi in quantità certamente superiori rispetto alla norma ma tali da stimolare e, in tal modo, potenziare la barriera antiossidante. Allenamenti eccessivi o sbilanciati ed attività fisico-sportive spinte all'estremo possono, invece, causare effetti dannosi, generando elevate e persistenti concentrazioni di ROS che attivano processi proteolitici, i quali innescano meccanismi degenerativi cellulari. Questi, a loro volta, in tempi più o meno lunghi, si possono manifestare con le più varie patologie.

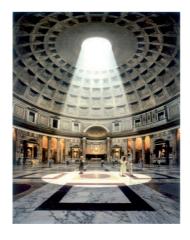
# 6. LUCE E ARTE

Anche se in modo diverso rispetto a quanto osservato nei meccanismi metabolici dei viventi, interessanti aspetti del tema "Luce ed ossidazione" emergono anche nel mondo dell'arte.

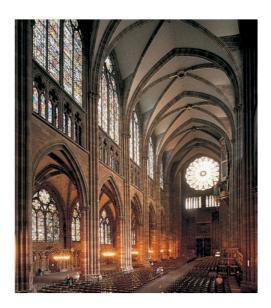
E' necessario, anzitutto, ricordare il ruolo centrale che la luce ed i colori hanno ai fini dell'espressività dell'artista, pittore, scultore o architetto che sia. Ma è anche interessante sottolineare alcuni aspetti meno noti e curiosi come, ad esempio, l'utilizzo di una particolare luce che può coadiuvare il lavoro degli specialisti che si dedicano allo studio ed al restauro delle opere d'arte ed il grave pericolo che la luce rappresenta per esse se le condizioni di conservazione non sono adeguate.

6.1 Rappresentazione della luce: è ben noto che nell'arte la luce svolge un ruolo fondamentale. Essa rende possibile la percezione tridimensionale grazie alle ombre con le quali attribuisce qualità alle superfici ed ai riflessi che le rendono smaglianti o vibranti di minute tessiture. Per qualsiasi artista la luce è una componente essenziale dell'elaborazione artistica. In alcuni ambiti essa svolge un ruolo esterno, come nell'architettura o nella scultura, dove l'artista modella volumi e superfici in modo da calibrarne l'impatto con una sorgente luminosa esterna. Nella pittura, invece, la luce diviene un elemento interno alla composizione, in cui possono apparire sorgenti luminose concentrate o diffuse, effetti luministici (riflessi, riverberi), tavolozze cromatiche di diversa luminosità e saturazione.

Nell'architettura romana l'articolazione di volumi interni o esterni è spesso caratterizzata da giochi di luce, creati da contrasti di pieni e vuoti o da aperture nelle murature (finestre, occhi nelle cupole). Si pensi, ad esempio all'interno del **Pantheon** a Roma (128 d.C.) in cui la potente suggestione del fascio luminoso che irrompe dall'occhio centrale della cupola crea una simbolica presenza divina nell'ambiente costruito.



Nell'architettura gotica la verticalità e la leggerezza delle strutture dialogano intensamente con sorgenti luminose di vaste dimensioni (finestre, rosoni) e di ricche gamme cromatiche (vetrate colorate). Si pensi, ad esempio all' Interno della Cattedrale di Notre Dame a Strasburgo (1235) in cui le tecniche costruttive del gotico rendono le pareti leggeri diaframmi in cui possono aprirsi vaste finestre e rosoni, che accentuano le suggestioni mistiche dell'ambiente.



L'arte rinascimentale impiega prevalentemente luci ambientali diffuse per valorizzare la morbidezza degli sfumati, come in Leonardo, o il sereno gioco di volumi e superfici, come in Piero della Francesca. Nell'immagine *Il sogno di Costantino* di Piero della



Francesca (1452-1466), la luce soprannaturale che si sprigiona dall'angelo in volo colpisce intensamente la tenda, ma avvolge morbidamente le figure all'interno, creando un ambientazione di serena religiosità.

Nella *pittura tardo-rinascimentale* la luce diviene un soggetto potente nella composizione pittorica, come in Tintoretto, aprendo la strada all'impiego massiccio della luce nell'*arte barocca*, che la utilizza per enfatizzare il movimento e la suggestione mistica (Caravaggio, Bernini). Nell'*arte moderna* è da ricordare la funzione primaria che la luce ha avuto negli artisti dell'*Impressionismo*, del *Futurismo* e del *Razionalismo* (soprattutto in Le Corbusier). Sono di seguito riportate, a titolo di esempio, alcune opere.

Particolare di *Susanna e i Vecchioni*, di Jacopo Tintoretto (1557): la vivida luce mette in risalto l'onesta bellezza della donna e lascia in ombra gli altri soggetti.





Moulin de la Galette, di Pierre-Auguste Renoir (1876): la pittura impressionista è pervasa e animata dalle vibrazioni di luce.

Vocazione di S. Matteo, del Caravaggio (1599-1600): la luce intensa e naturale mette in risalto visi e membra su uno sfondo buio e neutro, per caricare l'ambiente di una intensa emozione religiosa.





Estasi di S. Teresa, di Gian Lorenzo Bernini (1651): in una cappella concepita come uno spazio teatrale, la luce proveniente dalla finestra esalta il senso di stupefacente misticismo della scena.

Interno della chiesa di Notre Dame du Haut a Ronchamp, opera di Le Corbusier (1953): la penetrazione di luce colorata da piccole finestre movimenta uno spazio di raccoglimento spirituale.



Un cenno particolare merita l'opera di Michelangelo Merisi, detto il Caravaggio (1571-1610), pittore che fu definito lo *Sceneggiatore della Luce*. Luce e buio furono per lui due elementi essenziali: il contrasto tra luce ed oscurità che non crea dissonanza ma diventa protagonista del messaggio del pittore. Lo sfondo non esiste più ed il chiaroscuro enigmatico che si presenta è inquietante e sollecita l'anima.

Le opere di Caravaggio fanno spesso pensare alla fotografia: nel dipinto *Vocazione di San Matteo*, ad esempio, risulta difficile non chiedersi da dove venga quella luce misteriosa che vi è rappresentata. L'uso della luce caravaggesca non è mai casuale: essa evidenzia ogni cosa si trovi lungo il suo percorso, quasi fosse un raggio divino dall'alto. La luce non è meramente fisica, ma ha valenza allegorico-simbolica, la sua funzione è quella di evidenziare il sacro e il profano come non aveva mai fatto nessun altro pittore.

E' ben noto che Caravaggio si avvaleva della luce da lui creata, studiata e misurata per ottenere gli effetti che colpiscono chi guarda i suoi quadri e per creare quel contrasto tra luce e oscurità: un esperimento riuscitissimo di manipolazione della luce naturale e anche della luce artificiale delle torce.

6.2 <u>Luce per l'arte</u>: lo sfruttamento delle caratteristiche fisiche della luce e la comprensione dei suoi comportamenti hanno permesso nell'arte pittorica, di guardare "dentro" la tela e di scoprirne talvolta i segreti.

La riflettografia infrarossa (IRR) è una tecnica di analisi di immagine che sfrutta la trasparenza e la riemissione di radiazione infrarossa da parte dei materiali che compongono una superficie come quella pittorica. Grazie a queste proprietà è possibile visualizzare, dove presente, il disegno sottostante lo strato pittorico ed eventuali ripensamenti e pentimenti dell'artista effettuati in corso d'opera. Questa tecnica di indagine riveste un importante ruolo nello studio della storia del dipinto e nella ricostruzione della creazione dell'opera da parte dell'artista.

La tecnica dell'infrarosso in falso colore (IRFC), invece, riesce a combinare le informazioni delle immagini acquisite in luce nella *lunghezza d'onda del visibile* e di quelle scattate nel *vicino infrarosso* (850-1000 nm). Per poter ottenere queste informazioni è necessaria una post elaborazione delle fotografie che vengono combinate per presentare le informazioni di entrambe in un'unica fotografia. Grazie alla differente risposta nell'infrarosso dei pigmenti impiegati negli strati superficiali è possibile realizzarne la mappatura: così facendo si può visualizzare meglio la distribuzione dei diversi pigmenti nel quadro, evidenziare eventuali ritocchi o reintegri eseguiti con pigmenti che abbiano una risposta differente nell'infrarosso e che siano differenti da quelli originari. La tecnica IRFC pemette di visualizzare la distribuzione dei pigmenti nei quadri e di individuare gli interventi di restauro.

6.3 <u>Ossidazione dei colori</u>: le opere d'arte sono soggette all'aggressione quotidiana degli agenti atmosferici che, attraverso meccanismi diversi, possono degradare i materiali che le compongono. Nel caso delle opere pittoriche, questo si traduce, generalmente, in un cambio di colore. Talvolta, un contributo a questi cambiamenti è stato dato da maldestri interventi di restauro ma più spesso si tratta dei risultati dell'invecchiamento dei materiali originariamente impiegati dai pittori, come pigmenti, coloranti, leganti e resine.

In conseguenza di ciò, alcune aree di un dipinto possono essere diventate scure, altre possono essere sbiadite, altre ancora aver cambiato completamente colore, alterando così la nostra interpretazione delle intenzioni pittoriche, illusionistiche ed estetiche di un artista.

Il fatto che alcuni pigmenti o coloranti possano alterarsi per vari motivi e cambiare il loro colore era in qualche modo già noto agli artisti medievali: più tardi, nel 1638, Peter Paul Rubens affermava: "...mi duole che i dipinti, conservati a lungo in un contenitore, possano soffrire un poco nei colori, specialmente nelle tonalità rosate, e i bianchi possano diventare in qualche modo giallastri".

L'entità del degrado, in taluni casi, è stata tale da influenzare addirittura il nome con cui un'opera pittorica è conosciuta: un quadro tra i più famosi del pittore fiammingo Rembrandt, La *ronda di notte*, titolo utilizzato dal primo '800 aveva originariamente per titolo *La ronda*, divenuta poi *di notte* in seguito al viraggio dei colori allo scuro.



Le cause di deperimento di un materiale pittorico sono dovute a tre principali agenti: chimici, tra cui l'incompatibilità chimica dei pigmenti utilizzati, le interazioni specifiche tra pigmento e legante, le sostanze inquinanti, i reagenti utilizzati per la pulizia; climatico-meteorologici, tra cui l'acqua, l'umidità, la temperatura, l'irraggiamento solare, l'irraggiamento artificiale, il vento); biologici (licheni, funghi). L'effetto degli agenti chimici e climatico-metereologici, in particolare, ci propone interessanti spunti per la nostra trattazione.

L'azione degradativa chimica: è noto che alcuni elementi esistono in più **stati di ossidazione** ai quali possono corrispondere colori differenti. In particolari condizioni di potenziale redox o di pH si può avere una reazione di ossidoriduzione che causa il viraggio da uno stato ad un altro. Un esempio è il viraggio al verde di pigmenti gialli

contenenti **cromo**: in presenza di sostanze riducenti Cr (VI) si riduce a Cr (III): la stessa specie Cr (VI), inoltre, genera composti gialli in ambiente neutro ed arancioni in ambiente acido. Un altro elemento critico è il **piombo**, che genera un colore rosso nel minio (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) dove è presente come Pb (II) e Pb (IV), il nero nella plattnerite (PbO<sub>2</sub>) dove è presente come Pb (IV), il giallo nel massicot (PbO) dove è presente come Pb (II). Sostanze in grado di ossidare o di ridurre elementi come piombo e cromo possono, pertanto, cambiare in modo netto la gamma di lunghezze d'onda assorbite o riflesse dal pigmento e, dunque, possono modificarne il colore.

Un grande nemico dei pigmenti è l'**acido solfidrico** ( $H_2S$ ) che si forma dagli scarichi industriali, dall'illuminazione a gas e dal decadimento anaerobico di materia organica. Questa sostanza causa una delle più note trasformazioni sulle superfici pittoriche: l'*annerimento* dei pigmenti a base di piombo e, in misura minore, di rame. Essendo presente nell'aria,  $H_2S$  può reagire con lo ione  $Pb^{2+}$  dando luogo a composti estremamente insolubili di colore scuro. La reazione  $Pb^{2+} + H_2S \rightarrow PbS$  determina la riduzione del piombo con formazione di solfuro di piombo o galena, un minerale di colore nero.

L'annerimento causato dall'acido solfidrico potrebbe essere reversibile: un trattamento con acqua ossigenata potrebbe infatti convertire il solfuro di piombo a solfato:

$$PbS + 4H_2O_2 \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O$$

ma questo recupero non è sempre possibile in quanto è prima necessario valutare gli effetti dell'acqua ossigenata, potente ossidante, sulla pergamena o sulla carta e sui leganti impiegati per fissare il pigmento originario.

L'azione degradativa della luce: è ormai accertato che l'esposizione dei dipinti alla luce costituisce un fattore chiave nello sbiadimento dei pigmenti. Risultano maggiormente sensibili coloranti e lacche, chimicamente di natura organica, ma in alcuni casi anche i pigmenti inorganici subiscono l'azione degradativa della luce. Le specie chimiche che risultano dall'azione della luce possono avere ancora proprietà cromatiche, ma generalmente non del colore intenzionale. In molti casi il degrado può condurre, invece, alla perdita totale di colore. Le radiazioni elettromagnetiche nella regione del bluvioletto inferiori a 480 nm sono quelle più dannose per i dipinti: l'impiego di filtri UVA riduce ma non elimina completamente lo sbiadimento, indicando che altre parti dello spettro visibile sono attive, pur in misura minore.

Lo sbiadimento di un materiale colorante per interazione con la luce coinvolge generalmente la rottura di uno o più legami chimici, in modo da modificare i gruppi cromofori presenti sulla molecola, responsabili dell'assorbimento selettivo di luce che genera il colore. Per avere un viraggio di colore non è necessaria la completa frammentazione delle molecole del colorante; può essere sufficiente il passaggio da un doppio legame a legame singolo, oppure lo slittamento di un doppio legame in una posizione lontana da quella originaria.

Un esempio di viraggio del colore dovuto al degrado luminoso di una lacca si ha nel quadro di Van Gogh attualmente noto come *Rose*, conservato presso la National Gallery of Art di Washington.





Questo quadro era chiamato *Rose bianche* fino ad alcuni anni fa, quando analisi approfondite hanno rivelato la presenza di tracce di una lacca rossa: l'aspetto originale del quadro, di cui esiste testimonianza fotografica, era talmente diverso da determinare la modifica del nome dell'opera. Questo degrado è comune a molte opere floreali di Van Gogh che spesso ha utilizzato coloranti e pigmenti non stabili alla luce con il conseguente frequente viraggio da tonalità rosse e blu a tonalità bianche e verdi.

# 7. CONCLUSIONI

Nel corso di questa breve trattazione spero di aver fatto almeno balenare nel lettore l'idea che Luce ed Ossidazione sono fenomeni intimamente connessi con quella splendida realtà che è la Vita degli organismi che popolano il Pianeta Terra.

Essi hanno di certo orientato i meccanismi evolutivi a selezionare e premiare organismi che hanno saputo sfruttare al meglio i potenziali vantaggi che da essi possono derivare.

Se studiati nelle loro caratteristiche chimiche e fisiche e, conseguentemente utilizzati in modo opportuno, hanno consentito e possono ulteriormente coadiuvare il miglioramento tecnologico.

È tuttavia inevitabile pensare che Luce ed Ossidazione rimangono pur sempre fenomeni "esterni" alla nostra esistenza, che condizionano la nostra Vita la quale dipende intimamente da essi. Inevitabile, dunque, dover riflettere sulle responsabilità dell'Uomo verso l'ambiente che lo circonda e, più in generale sulla fragilità della Vita e sul mistero che avvolge la sua origine ed il suo destino.

# 8. BIBLIOGRAFIA

- 1. Sadava D, et al. Il carbonio, gli enzimi, il DNA. Scienze Zanichelli.
- 2. Cacace F, Croatto U. Istituzioni di chimica. La Photograph. Padova 1981.
- 3. Stryer L. Biochimica. Zanichelli 1989.
- 4. Ghiretti F. Fisiologia generale e animale. UTET 1977.
- 5. Takahashi M et al. The Association between Physical Activity and Sex-Specific Oxidative Stress in Older Adults. J Sport Sci Med (2013) 12, 571-78.
- 6. Campbell PT et al. Effect of exercise on oxidative stress. Med Sci Sport Exerc (2010) 42(8): 1448-53.
- 7. Halliday D, Resnick R. Fondamenti di fisica. Eletttromagnetismo e ottica. Ambrosiana Milano 1980.
- 8. Caravaggio, pittore visionario e sceneggiatore della luce. https://origobrandname.wordpress.com/2014/06/28
- 9. Degradazione di pigmenti e coloranti. <a href="http://people.unipmn.it/">http://people.unipmn.it/</a>
- 10. Analisi ottica dei dipinti in falso colore. <a href="http://www.brera.unimi.it/istituto/archeo/download/falso\_colore.pdf">http://www.brera.unimi.it/istituto/archeo/download/falso\_colore.pdf</a>
- 11. Luce e arte. Zanichelli 2010.
- 12. Illuminazione e pittura. www.accademiadel<u>laluce.it/pdf</u>