

SIMONE TAIOLI

MATERIALI BIO-ISPIRATI COSA POSSIAMO IMPARARE DALLA NATURA

ABSTRACT - TAIOLI S., 2017 - Bio-inspired materials. Lessons we can learn from Nature. *Atti Acc. Rov. Agiati*, a. 267, 2017, ser. IX, vol. VII, B: 71-89.

This work is aimed at investigating the mechanical and optical properties of representative bio-inspired materials. Bio-materials are typically composed by both mineral and organic phases, which are assembled by using a limited set of chemical elements. Nevertheless, the combination of these few elements leads in Nature to the development of structures with remarkable and significantly different mechanical and optical characteristics, often sharing multiple functionalities. To reach this variety of properties, Nature devises a strategy for assembling the fundamental units in order to exceed the characteristics of the single constituents: the hierarchical architecture. This feature can be clearly seen in a number of cases we deal with in this article, such as the gecko foot, the spider silk, the lotus flower and the rose petals, bones, nacre, and the butterfly's wings. The structural characteristics of these multi-functional bio-materials have been accurately screened by materials scientists in order to mimic artificially their properties. Bio-inspired materials science deals with the latter issue. Generally, by investigating bio-materials one concludes that Nature, after centuries of selection, has optimized the structural arrangement of the elements to do more by using less, and reproducing this behavior is an exceptional challenge for mankind.

KEY WORDS - Bio-inspired materials; Hierarchy; Self-assembly; Toughness; Stiffness; Multifunctionality.

RIASSUNTO - TAIOLI S., 2017 - Materiali bio-ispirati. Cosa possiamo imparare dalla Natura.

In questo capitolo analizziamo le proprietà meccaniche ed ottiche di alcuni materiali bio-ispirati. La maggioranza dei bio-materiali è costituita tipicamente da una fase minerale ed una organica, composte da un numero relativamente piccolo di elementi chimici. Nonostante questa scelta limitata, la loro combinazione in Natura porta alla creazione di materiali con incredibili e diversificatissime caratteristiche meccaniche ed ottiche, spesso con funzionalità multiple. Per ottenere questa varietà, la Natura adotta una strategia particolare per assemblare i mattoni fondamentali al fine di eccedere le caratteristiche dei singoli costituenti: l'architettura gerarchica. Questa scelta è evidente in numerosi esempi che trattiamo in questo lavoro, quali i piedi del gecko, la tela del ragno, la foglia di loto ed i petali di rosa, le ossa umane, la madreperla, e le ali delle farfalle. Le caratteristiche strutturali di questi bio-materiali multifunzionali sono studiate accuratamente dagli scienziati dei materiali al fine di riprodurre artificialmente le

loro proprietà. Di questo si occupa la scienza dei materiali bio-inspirati, oggetto del presente articolo. In generale, si evince come la Natura attraverso secoli di selezione abbia ottimizzato le disposizioni strutturali degli elementi per ottenere di più con meno: mimare queste caratteristiche rappresenta una sfida eccezionale per il genere umano.

PAROLE CHIAVE - Materiali bio-inspirati; Gerarchia; Auto-assemblaggio; Tenacità; Rigidità; Multifunzionalità.

1. INTRODUZIONE

La Natura con i meccanismi in essa presenti è da sempre una scuola per gli scienziati e gli ingegneri nonché una sterminata fonte di ispirazione per gli artisti.

L'empito creativo di molti poeti si è giovato del richiamo alle bellezze della Natura, cogliendone gli aspetti più divini, musicali ed impalpabili: la *cara siepe* o l'*ermo colle* ne l'*Infinito* di Giacomo Leopardi sono l'espressione diretta degli stati d'animo del poeta che li eleva a paradigma di evasione dall'infelicità della vita; oppure ne *La pioggia nel pineto* il D'Annunzio celebra Ermione paragonandola, nella sua trasformazione, ad una pianta.

Il richiamo alla Natura è onnipresente anche nel percorso storico e filosofico del pensiero umano. Il pensiero antico, in particolare quello Greco e Romano, che rappresenta il patrimonio culturale che ancor oggi plasma la nostra visione ed interpretazione del mondo, nasce dall'osservazione della Natura. In molte religioni, a partire dai Greci fino ai giorni nostri, la Natura è il canale che la divinità usa per comunicare con il genere umano, talora per punirlo dei suoi atti immorali attraverso pestilenze o lo scatenarsi degli agenti atmosferici, talora per beneficiare dei suoi generosi frutti. Nella Bibbia la natura è la manifestazione stessa della grandezza e della potenza di Dio, il Salmo 19:1 recita: «I cieli raccontano la gloria di Dio e il firmamento annunzia l'opera delle sue mani».

L'illuminismo trasforma la Natura in un immenso laboratorio dove la ragione sa cogliere i principi costitutivi, l'ordine e le leggi complesse che regolano l'universo. La Natura è perciò uno strumento per portare alla luce verità naturali fino ad allora ignote, per vanificare le superstizioni popolari, per sconfiggere l'ignoranza ed approdare alla conoscenza della realtà. Una volta apprese le "norme" naturali tramite l'uso dell'osservazione e della ragione, l'uomo può esercitare la sua fiducia nei metodi delle scienze e della matematica e pensare anche di riprodurre o mimare determinati meccanismi che la Natura ha affinato in secoli di selezione.

Quest'ultimo approccio ebbe la sua massima espressione nel genio di Leonardo da Vinci e nel suo studio delle strutture meccaniche per imitare,

per esempio, il movimento delle ali degli uccelli. Leonardo sperimenta questi meccanismi realizzando modelli in scala ridotta di macchine volanti ricoperti di penne d'uccello e si presume che gli studi di queste macchine siano partiti da un'ispirazione di natura biologica, osservando insetti e animali volanti, come le libellule. Nel Manoscritto B, Leonardo dedica una larga parte allo studio dell'anatomia del volo, lasciandoci come sua magistrale eredità proprio "il metodo scientifico" inteso come l'osservazione e l'imitazione della Natura per sviluppare nuovi materiali e nuove tecnologie basate sulla mimesi dei processi che l'evoluzione ha selezionato ed ottimizzato. Galileo raccoglie l'insegnamento di Leonardo, con la ferma convinzione che le conoscenze umane debbano nascere dalla "sensata esperienza", ovvero dall'indagine osservativa della natura dalla quale deriva una formulazione provvisoria in termini matematici di un'ipotesi, successivamente trasformandola in legge attraverso l'esperimento.

In questo capitolo ci proponiamo di raccontare per il tramite di un numero limitato di esempi questa splendida avventura intellettuale: come scienziati ed ingegneri, osservando la Natura, siano riusciti ad interpretare fenomeni complessi, i cui protagonisti sono gli organismi viventi, e tentino di utilizzare questo patrimonio di conoscenze per disegnare e riprodurre artificialmente le numerose funzionalità che li caratterizzano.

Questo comporta lo studio approfondito in vivo, in vitro ed in silico non solo della composizione chimica dei bio-materiali (**composti ibridi organici ed inorganici**) ma anche delle strategie architettoniche che a differenti scale di lunghezza la Natura utilizza per esibire le funzionalità desiderate (**gerarchia**), non ultimo dei processi estremamente precisi di auto-assemblamento (**self-assembly**) per costruire tali strutture. Composizione, gerarchica ed auto-assemblamento sono gli ingredienti fondamentali con cui la Natura plasma le sue strutture, utilizzando sapientemente questi tre gradi di libertà spesso per superare i limiti stessi imposti dalla modesta varietà di elementi disponibili. Per esempio, in Natura i singoli "mattoncini" che vanno a formare le strutture anatomiche degli esseri viventi sono di solito fragili e deboli, per essere più facilmente sostituibili (pensiamo per esempio ai materiali costituenti l'ossatura scheletrica dell'essere umano, composta da materiale organico, *ossein*, ed acqua oltre che da materiale inorganico, *fosfato di calcio*) ma è la disposizione cristallina e gerarchica a conferirgli durezza e resistenza.

Conoscere i processi, le tecniche ed i materiali che la Natura ha ottimizzato in migliaia di anni di evoluzione (si dice a ragion veduta che la Natura faccia di più con meno) e saperli riprodurre o *mimare* in laboratorio, significa sia migliorare le tecnologie esistenti, con notevole minor spreco di energia, ma anche svilupparne di nuove per superare gli attuali limiti in

campi quali l'elettronica, l'ingegneria strutturale e aeronautica, la meccanica e la chimica industriale. Generalmente, questo obiettivo viene raggiunto utilizzando materiali di sintesi più che derivati da sorgenti naturali, vista la bassa scalabilità dei processi naturali. Di questo si occupa la scienza dei materiali bio-ispirati o *bio-mimesi*, e di questa peculiare branca della scienza ci occuperemo in questo spazio prendendo alcuni esempi paradigmatici dal mondo naturale: i piedi del gecko, la tela del ragno, la foglia di loto ed i petali di rosa, le ossa umane, la madreperla, e le ali delle farfalle. Questa analisi ci porterà ad esaminare alcuni meccanismi molecolari che rivestono un'importanza fondamentale anche nello sviluppo e nel mantenimento della vita come la conosciamo, quali l'interazione idrofoba, i ponti ad idrogeno, e l'interazione elettrostatica molecolare, fino *all'autoassemblaggio* ed all'autorganizzazione in macro-strutture *gerarchiche* per svolgere determinate funzionalità.

2. IL TESSUTO OSSEO ED I SUOI MATERIALI BIO-ISPIRATI

Quello che maggiormente colpisce dei materiali presenti in Natura è l'estrema variabilità delle proprietà ottenibile con un numero limitato di elementi chimici: principalmente carbonio, ossigeno, idrogeno, ed azoto. In natura esistono novanta elementi, prodotti principalmente nella nucleosintesi stellare, mentre altri diciotto sono sintetizzati artificialmente dall'uomo. Questi pochi elementi chimici si legano a formare oltre 70 milioni di composti con delle caratteristiche chimico-fisiche altamente differenti. Le sostanze di cui ci occupiamo in questo capitolo sono per lo più composti a base carbonio, tipicamente biopolimeri, come proteine o zuccheri. Lo scarso numero di costituenti primari con cui la natura costruisce i suoi mattoni, quali i tessuti, è principalmente legato all'ambiente relativamente favorevole in cui queste sostanze "*organiche*" crescono e si trovano ad operare, oltre al loro basso numero atomico.

È interessante notare, a margine della nostra discussione, che il termine "*organico*" venne originalmente coniato nel 1807 dal chimico svedese Jöns Jakob Berzelius per distinguere i composti derivati da organismi viventi da quelli che non derivano da esseri viventi (o "*inorganici*"). Nella letteratura scientifica i composti organici sono invece in generale i composti contenenti l'elemento chimico carbonio. Questa definizione, basata sulla prassi utilizzata dai chimici, include anche composti che difficilmente verrebbero riconosciuti come organici: il marmo, o carbonato di calcio, per esempio rientra in questa accezione di materiale organico. È diffusa infatti la convinzione che organico sia sinonimo di vitale e che solo nei

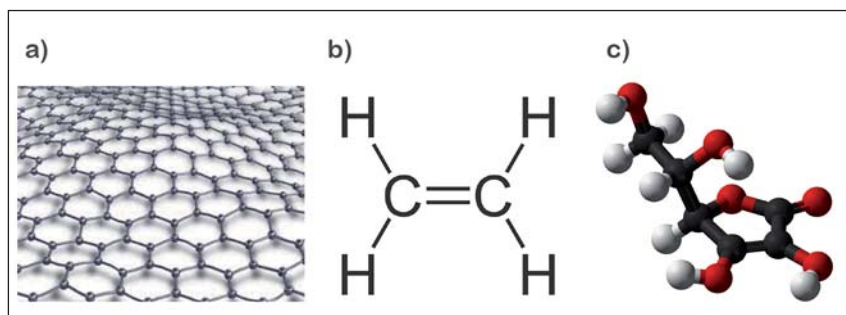


Fig. 1 - a) Configurazione sp^2 del carbonio nel grafene; b) Molecola di etilene; c) acido ascorbico.

composti derivati da piante o da animali ci sia la presenza di qualcosa di trascendentale e mistico. La credenza diffusa che le sostanze provenienti da tessuti di organismi viventi possedessero proprietà peculiari derivanti proprio dalla loro origine “organica” diede origine ad una filosofia passata alla storia come *vitalismo*. Il pilastro su cui si fondava tale teoria, cioè che le molecole organiche non potessero essere sintetizzate per la presenza di un *quid mysticum*, venne demolito nel 1828 da Friedrich Wöhler, che ottenne cristalli di urea (N_2H_4CO) del tutto identici a quelli dell’urea umana a partire da un composto inorganico, l’ammoniaca (NH_3), ed acido cianico ($NCOH$). La teoria del vitalismo venne ben presto abbandonata, alla luce del fatto che i chimici divennero ben presto in grado di sintetizzare composti organici a partire da fonti totalmente inorganiche.

È sensato a questo punto, prima di entrare nel dettaglio della descrizione dei materiali bio-ispirati, chiedersi come mai la natura abbia proprio selezionato il carbonio, piuttosto che altri elementi, per costruire i mattoni fondamentali della vita. La risposta più convincente da una prospettiva chimico-fisica è che il carbonio sia dotato di una grandissima versatilità sia nella formazione dei legami che nel numero degli elementi con cui è in grado di legarsi. Il numero dei composti del carbonio, tanto naturali quanto artificiali, è quindi infinitamente maggiore del numero dei composti di tutti gli altri elementi presi insieme. Infatti, il carbonio è tetravalente, cioè può accettare o cedere quattro elettroni e quindi formare fino a quattro legami con altrettanti atomi. Anche quando risulta legato a tre atomi, come per esempio nel grafene, un materiale di recente scoperta che forma una rete di legami in cui il carbonio presenta una ibridizzazione di tipo sp^2 (vedi Fig. 1a) o nell’etilene (Fig. 1b), il carbonio ha sempre quattro legami, di cui ovviamente alcuni doppi.

L'etilene, per esempio, presenta un carbonio con doppio legame. Esso è un ormone vegetale che promuove la maturazione dei frutti. La maturazione può essere accelerata riponendo delle mele, produttrici di etilene, accanto a dei frutti acerbi, in assenza di ventilazione. Se le mele non sono conservate in presenza di una ventilazione appropriata, l'etilene che producono si accumula e farà maturare più velocemente la frutta riposta accanto.

Diversamente, nella molecola di acido ascorbico (meglio nota come vitamina C, la cui struttura è rappresentata in Fig 1c), il carbonio presenta sia legami doppi che singoli. La presenza di acido ascorbico nella frutta ne previene l'incurimento e quindi la rapida maturazione, una caratteristica di fatto opposta a quella precedente. In generale, l'acido ascorbico agisce come agente antiossidante e antimicrobico, in sostanza è un conservante naturale. Oltre a prevenire cattivo odore e sapore, una presenza consistente di acido ascorbico risulta una componente fondamentale nel processo di inscatolamento della frutta ad alta temperatura per prevenire la crescita del *Clostridium Botulinum*, un batterio mortale per l'uomo. I cibi con un minore quantitativo di acidi, come la verdura e la carne, necessitano una lavorazione a più alta temperatura, per prevenire la formazione di botulismo ed uccidere questo microorganismo altamente tossico ed alquanto diffuso. La tossina prodotta dal *Clostridium botulinum* agisce interrompendo gli impulsi nervosi inducendo la paralisi, perciò viene utilizzata nei trattamenti estetici sotto forma di piccole iniezioni sottocutanee (il famoso Botox) per cancellare temporaneamente le rughe.

Questo breve excursus ci è servito a capire come piccole differenze di legame, di struttura o di composizione possono avere effetti incredibilmente drastici sulle proprietà meccaniche, ottiche ed elettroniche dei materiali. Alla stregua delle strutture a base carbonio riportate sopra, la natura ha sviluppato una ricca varietà di proprietà a partire da un numero semplice e ridotto di componenti, quali bio-polimeri e minerali, semplicemente diversificando la struttura gerarchica di questi compositi. In Fig. 2 riportiamo esempi di come tale diversificazione possa raggiungere gradi estremi relativamente alle proprietà meccaniche di alcuni bio-materiali. In particolare, vengono rappresentate la tenacità (che fornisce una misura della capacità del materiale di assorbire energia di deformazione prima della rottura) versus modulo di Young (che fornisce una misura della rigidità del materiale, cioè come un corpo si oppone alla deformazione elastica imposta da una forza applicata). Si noti come combinazioni gerarchiche diverse degli stessi elementi chimici possano risultare in materiali come le ossa o cheratina (nella parte alta a destra del grafico), che presentano resistenza e grande capacità di assorbire energia, o materiali come la pelle (in alto a sinistra in figura), capaci di assorbire molta energia ma poco rigidi.

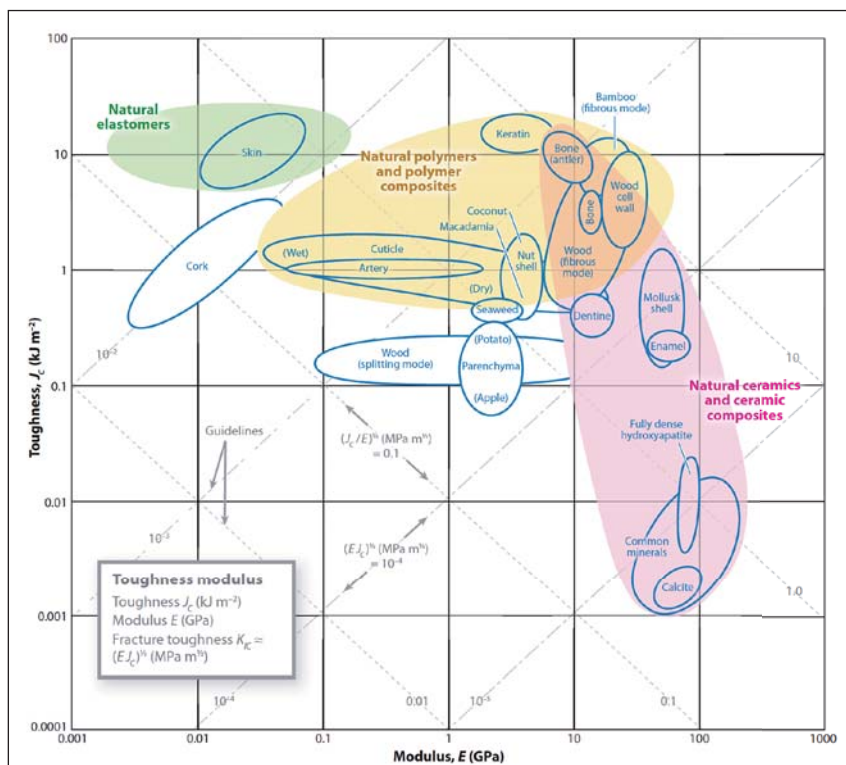


Fig. 2 - Tenacità versus rigidità in alcuni bio-compositi (Courtesy of *Journal of Material Chemistry*, 14, pp. 2115-2123).

In Natura perciò la diversificazione delle proprietà dei bio-compositi avviene attraverso la differenziazione strutturale piuttosto che sulla composizione chimica. Si può riassumere efficacemente questo concetto affermando che «in Natura la funzionalità è figlia della struttura» e che quindi siano le variazioni strutturali a far emergere le diverse caratteristiche. Le ossa stesse mostrano proprietà meccaniche, e quindi strutturali, differenti a seconda della funzionalità richiesta: così le ossa del cranio, del femore, e delle vertebre hanno proprietà meccaniche molto diverse tra loro. Questa diversità, come già indicato, viene raggiunta tramite differenti arrangiamenti strutturali gerarchici.

Una parte importante in questa diversificazione risiede nella strategia di disegno usata dalla Natura per sviluppare i bio-materiali, cioè l'auto-assemblaggio. I sistemi auto-assemblanti rappresentano quelle architetture, a diversi livelli di scala e complessità, in cui un sistema disordinato di componenti si associa in una struttura organizzata ordinata a causa di

interazioni locali tra i componenti stessi, senza una direzione esterna. Il ripiegamento di peptidi ed acidi nucleici nelle loro forme funzionali sono esempi di strutture biologiche auto-assemblate. Tramite la tecnica dell'auto-assemblaggio le molecole che formano i mattoni fondamentali della vita si possono espandere ed aggregare fino ad ottenere strutture di elevata complessità.

L'osso è un esempio emblematico di quale complessità strutturale si possa ottenere con questa tecnica dell'auto-assemblaggio. L'osso, anche nel corpo umano, riveste l'importante ruolo di protezione degli organi: per esempio, il cervello è rivestito dalle ossa craniche; cuore e polmoni sono protetti dalla gabbia toracica. L'osso è un organo che presenta alta densità a basso contenuto d'acqua; è relativamente resistente, ma leggero, e consiste non solo del tessuto osseo ma anche di midollo osseo, vene per il trasporto del sangue, ed innervazione, oltre ad altre strutture. Il tessuto osseo si compone sia di minerali naturali, quali i cristalli di idrossiapatite, che di una componente organica, il collagene.

L'aumento di rigidità (*stiffness*) nell'osso è raggiunto incorporando minerali naturali (che costituiscono circa il 60-70% dell'intero osso), quali il fosfato di calcio (86%), il carbonato di calcio o l'idrossiapatite (12%). Se le ossa fossero costituite solo da una parte minerale, senza una proteica, esse sarebbero perciò molto dure, ma anche altamente fragili. Tipicamente infatti, i materiali rigidi peccano in flessibilità, e tendono a fratturarsi più facilmente. Un alto modulo di Young, come si trova nei minerali, implica la presenza di legami forti che lasciano poco spazio ad un alto assorbimento di energia e quindi scarsa flessibilità o tenacità (*toughness*). Perciò le ossa sono costituite anche da una componente proteica, il collagene, che gli conferisce una buona resistenza alle sollecitazioni meccaniche ed entro certi limiti alla flessibilità al carico. La presenza di una fase organica all'interno di un materiale rigido può aumentare la tenacità anche di 1000 volte. Questa tecnica di costruzione dei bio-materiali in Natura è utilizzata in svariate occasioni, non solo nelle ossa: per generare la cuticola dei crostacei, le fibre di chitina sono rinforzate da carbonato di calcio amorfo e calcite. Tutte queste strutture, la cui diversità di proprietà si basa poco sulla composizione chimica e molto sulla disposizione dei mattoni fondamentali, hanno una comune caratteristica: sono architetture gerarchiche a diversi lunghezze di scala. Il vantaggio fondamentale delle strutture gerarchiche e, quindi, della loro scelta adoperata dalla Natura è legata alla loro fenomenale adattabilità. Per esempio le fibre organiche sono caratterizzate da una risposta fortemente anisotropa ai carichi meccanici: formare stratificazioni di fibre come nel compensato, per esempio creando un layer con proprietà isotrope in una direzione planare, ed un secondo layer in un'altra, aiuta a ridurre l'anisotropia.

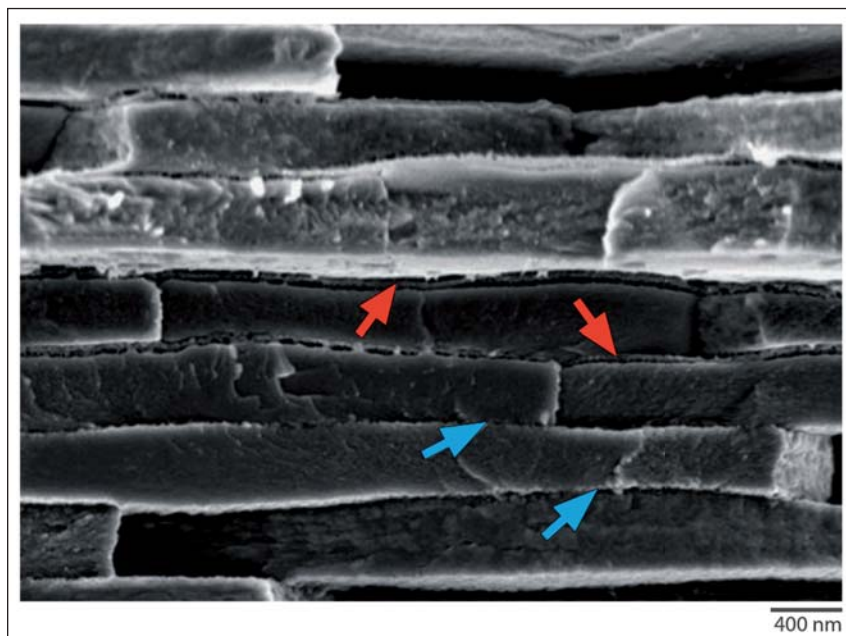


Fig. 3 - Struttura lamellare della madreperla in un'immagine raccolta al microscopio elettronico a scansione. In figura le frecce colorate in blu rappresentano fratture dei mattoni fondamentali, la cui propagazione è fermata o rallentata dalla presenza di un interfaccia. Le frecce rosse puntano alla matrice organica che funge da collante tra gli strati, conferendo alla madreperla una dote di tenacità (Courtesy of *Journal of Material Chemistry*, 14, pp. 2115-2123).

Al contrario tale anisotropia, se del caso, può essere mantenuta. Un secondo vantaggio dell'arrangiamento gerarchico dei bio-materiali è la possibilità di creare numerose interfacce tra gli elementi assemblati: l'interfaccia, essendo un motivo di discontinuità, può deviare le fratture incrementando in tal modo la resistenza a rottura per propagazione di cracks.

Questa tecnica, ad esempio, è magistralmente applicata nella madreperla, che è formata da un raggruppamento di cristalli lamellari di aragonite disposti gli uni sopra agli altri in un arrangiamento tipicamente usato in edilizia (*brick-and-mortar-like*), come in Fig. 3, incollati gli uni agli altri tramite una matrice organica. Inoltre, la madreperla presenta un'ulteriore caratteristica tipica dei bio-materiali: la multifunzionalità. L'aragonite, infatti, oltre ad una funzione strutturale, dà luogo alla luminescenza colorata tipica di questo materiale. Questo fenomeno ottico è creato dalla diffrazione multipla originata dai vari strati di aragonite impilati uno sull'altro, in modo del tutto simile all'iridescenza nelle macchie d'olio presenti sull'asfalto umido causata dal differente spessore della pozza.

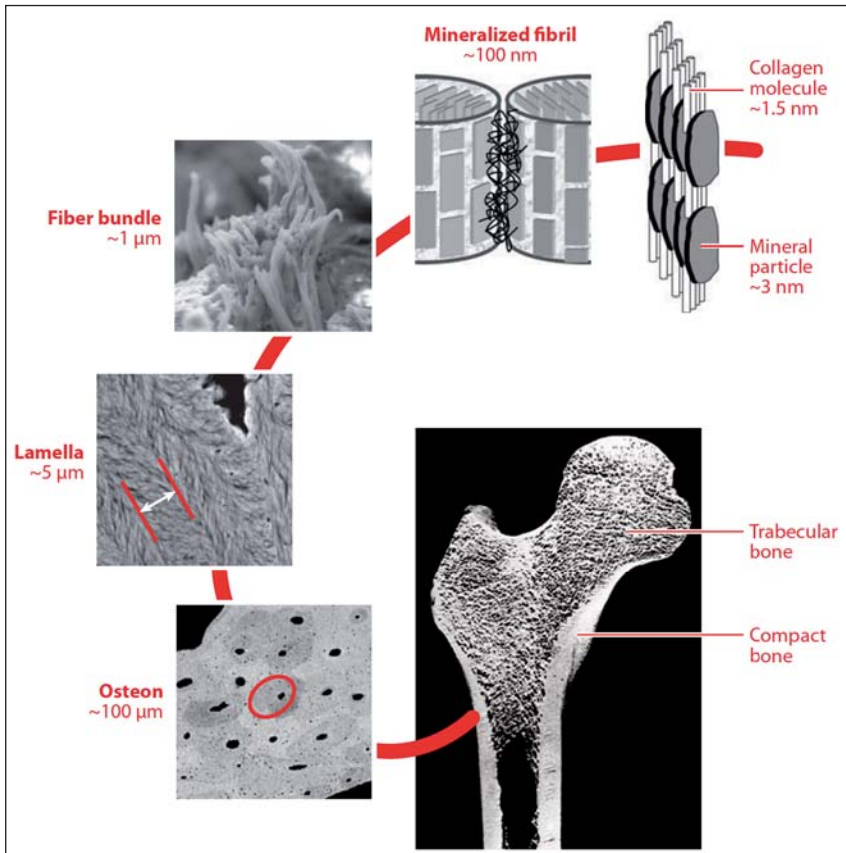


Fig. 4 - Struttura gerarchica presente nell'osso del femore (Courtesy of *Journal of Material Chemistry*, 14, pp. 2115-2123).

In Fig. 4 riportiamo la struttura gerarchica presente nell'osso umano di un femore. Anche in questo caso la presenza di fibre organiche contribuisce alla straordinaria tenacità dell'osso, mentre la presenza di numerose interfacce accresce la resistenza a frattura. Al primo livello gerarchico si trova l'osteone, l'unità funzionale del tessuto osseo compatto, di forma cilindrica, che ha il compito di proteggere le vene. Gli osteoni, ad una scala di lunghezza inferiore, consistono di layers concentrici, o *lamellae*, che si oppongono alla frattura in direzione perpendicolare alla loro direzione. Le lamellae a loro volta sono composte di fasci di fibre, che conferiscono all'osso le caratteristiche di deformabilità, ed aiutano a sminuire la concentrazione di stress locali, che possono causare la formazione di cracks. Infine, le singole fibre sono costituite da una matrice minerale e da collagene che ne riducono la

inerente fragilità. La struttura e la composizione dell'osso rappresentano un esempio lampante di come la Natura abbia sviluppato delle tecniche strutturali per ovviare ai limiti imposti dai componenti fondamentali: la rigidità dell'osso proviene dalla presenza del minerale, la sua tenacità deriva principalmente dalla sua struttura gerarchica. Il più basso livello gerarchico assicura la resistenza a frattura, con i singoli mattoncini di minerale che si deformano elasticamente fino al doppio della deformazione ultima del materiale in fase solida. Inoltre, il rallentamento dei meccanismi di frattura, grazie alla presenza di molte strutture gerarchiche incollate tramite una matrice organica, dà possibilità all'osso di auto-ripararsi qualora, ovviamente, i meccanismi rigenerativi cellulari abbiano scale temporali più ridotte dell'evento di frattura. Perciò, in maniera del tutto simile alla madreperla, l'osso è un perfetto esempio di materiale naturale che ha sviluppato una complessa struttura multiscala per raggiungere ottime prestazioni meccaniche eccedenti quella dei singoli componenti. La struttura gerarchica di ossa e madreperla ha ispirato la produzione di materiali sintetici caratterizzati sia da notevole tenacità che rigidità. Per esempio, l'architettura "brick-and-mortar" della madreperla è stata riprodotta artificialmente tramite materiali ibridi realizzati con strati di alluminio (Al_2O_3) intercalati da polimetilmetacrilato (PMMA) o sovrapponendo multilayers di silice, che conferiscono alla struttura rigidità, a polimeri (tenacità) o anche argilla/polimero o montmorillonite/alcohol polivinilico. L'ingegneria dei tessuti ha sviluppato tecniche di sintesi per produrre ossa artificiali per impianti, facendo proliferare o coltivando cellule o materiale biologico su "ponteggi" bio-compatibili producendo nanocompositi ibridi organici/inorganici con proprietà del tutto simili alle ossa umane.

3. LA TELA DEL RAGNO ED I SUOI MATERIALI BIO-ISPIRATI

Un altro materiale che utilizza splendidamente la tecnica gerarchica per raggiungere proprietà meccaniche superiori rispetto ai singoli costituenti è la tela del ragno. I ragni sono dei veri e propri ingegneri manifatturieri, essendo capaci di secernere un materiale continuo, insolubile, leggero ma estremamente versatile, resistente al vento, alla pioggia, ed alla luce solare. I ragni producono la tela a seconda della funzionalità, ad esempio per catturare le prede o per sostegno. La tela del ragno è costituita da due fasi: una fase caratterizzata da nano-strutture quasi-cristalline di polialanina, i cosiddetti *foglietti beta* (β -strands), che rappresentano la seconda forma più diffusa di struttura secondaria delle proteine dopo quella *alfa*, ed una seconda fase di parti amorfe, ricche in glicina. I β -strands consis-

tono di più filamenti β , ciascuno composto da una sequenza peptidica di 5-10 amminoacidi disposti linearmente e legati tra loro da plurimi legami idrogeno che gli conferiscono una struttura planare compatta. Ancora una volta, come per madreperla ed ossa, è la struttura gerarchica a nano- e micro-scala a conferire alla tela del ragno le sue uniche proprietà meccaniche, e fisico-chimiche. Alcune di esse sono ancora ignote nella modalità di sviluppo, ed una loro individuazione sicuramente risulterebbe di enorme beneficio per la scienza dei materiali: per esempio, non si è ancora riuscito a determinare come la seta possa essere non solubile in acqua, quando è formata da complessi supramolecolari solubili.

La seta di sostegno (*dragline silk*), usata per la struttura di base e i raggi della tela, deve in particolare essere molto robusta per resistere a forti sollecitazioni. Essa è un materiale estremamente duttile ed estensibile con una tenacità più alta di materiali sintetici come il kevlar e più dell'acciaio. Ha un carico di rottura simile a quello dell'acciaio. Oltre a queste notevoli proprietà meccaniche, la tela del ragno presenta la caratteristica di contrarsi aumentando il diametro e riducendo la lunghezza qualora bagnata. In particolare, la seta del ragno è in grado di produrre un lavoro circa 50 volte maggiore di una massa equivalente di muscolo umano: questo principio potrebbe perciò essere mimato per produrre muscoli artificiali ad alte prestazioni guidati dalla sola umidità. Inoltre l'elasticità unita al forte carico di rottura ed alla leggerezza rende la tela un ottimo bio-materiale per produrre tendini e legamenti artificiali. Si è perciò tentato, con un buon grado di successo, di riprodurre il processo di biosintesi che avviene nelle ghiandole del ragno, producendo una tela insolubile in acqua con un diametro di 10-40 micrometri che esibisce una tenacità ed un modulo di Young comparabili a quelli nativi della tela del ragno.

Un altro successo di riprodurre le alte prestazioni meccaniche della tela è stato ottenuto generando fibre di nanotubi di carbonio (*single e multi-wall carbon nanotubes*), notoriamente dotati di alta rigidità e alto carico di rottura uniti a bassa densità, intercalandoli con alcohol polivinilico (PVA) per riprodurre la struttura gerarchica quasi-cristallina ed amorfa della silk. L'alta tenacità sembra essere collegata alla presenza del PVA tra i nanotubi perchè facilita lo scivolamento dei nanotubi all'interno delle fibre composite, incrementandone le prestazioni meccaniche. Inoltre, l'utilizzo dei nanotubi di carbonio può favorire lo sviluppo di silk multifunzionali, per esempio per progettare super-capacitori ad altissime prestazioni elettro-meccaniche.

La silk naturale che il ragno usa per la cattura, diversa dalla dragline silk, come molti biomateriali, ha già di per sè caratteristiche multifunzionali, in particolare la capacità adesiva. Sarà infatti capitato di vedere come le gocce d'acqua o le prede vengano trattenute nella rete del ragno. Questa

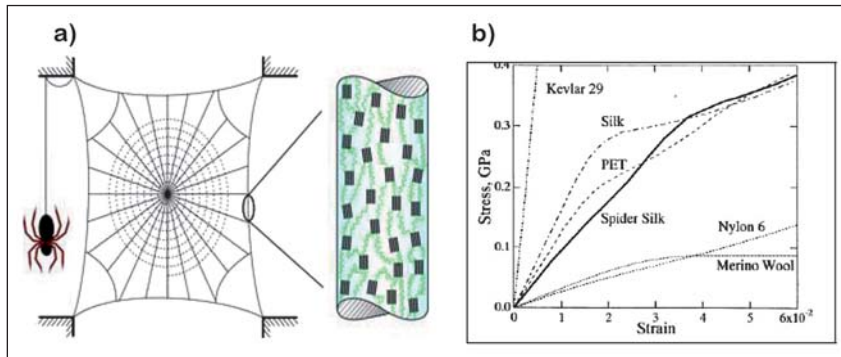


Fig. 5 - a) Struttura gerarchica della tela del ragno (courtesy of www.iam.rwth-aachen.de/en/research/molecular-mechanics/); b) Caratteristiche meccaniche della silk rispetto a comuni materiali (courtesy of www.fibre2fashion.com/industry-article/6724/spider-silk?page=2).

caratteristica va di pari passo con l'elasticità, dovendo la tela resistere ai movimenti delle prede per lungo tempo e quindi assorbire notevoli quantità di energia, e con l'alto carico di rottura (*ultimate strength*). Infine, si è recentemente scoperto che alcune sete mostrano la capacità di assorbire l'acqua direzionalmente, sfruttando una particolare struttura gerarchica delle fibre che alterna periodicamente nodi a fibre amorfe. Questa caratteristica, che genera un gradiente nell'energia di superficie vicino ai nodi, aiuta l'acqua a muoversi in direzione dei nodi. Tale proprietà può essere sfruttata per progettare materiali multifunzionali per la cattura dell'acqua o anche strumenti per la catalisi intelligente (*smart catalysis*).

4. LA FOGLIA DI LOTO ED I SUOI MATERIALI BIO-ISPIRATI

Una caratteristica che molte piante esibiscono dopo milioni di anni di evoluzione è la bagnabilità. In questo senso, la foglia del loto, che gode di una lunga tradizione nei paesi asiatici, essendo considerata un simbolo di purezza per le sue proprietà auto-pulenti, risulta essere uno dei materiali più promettenti. La scarsissima bagnabilità delle foglie di loto è connessa ancora una volta alla struttura gerarchica, riportata in Fig. 6. La superficie della foglia di loto è ricoperta da micro-papillae (5-9 micrometri di diametro) di forma emisferica terminate da ciglia, simili ad organelli lunghi e sottili del diametro di circa 120 nanometri. Questa struttura conferisce alla goccia d'acqua che ivi si posa una forma pressochè sferica con un alto angolo di contatto (160°) ed un piccolo angolo di slittamento. La goccia può perciò rotolare liberamente in tutte le direzioni, raccogliendo le parti-

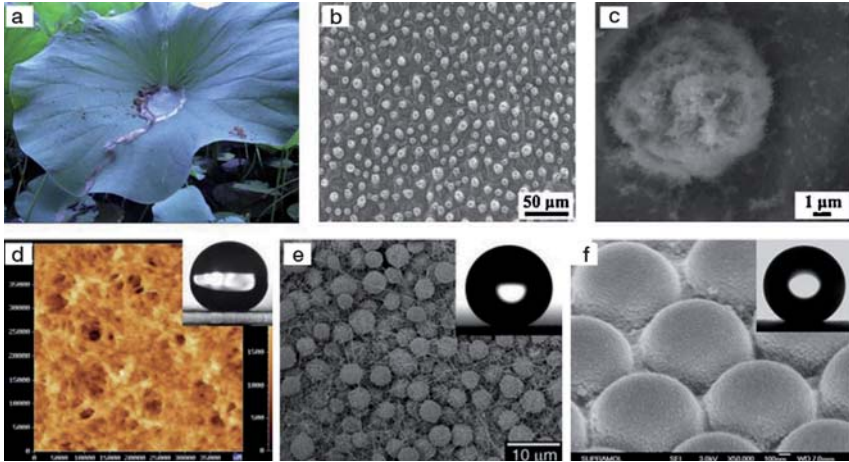


Fig. 6 - a) Foglia di loto; b) Immagine al microscopio elettronico della struttura microscopica della foglia di loto; c) Singola micropapilla; d), e), f) Superfici bio-ispirate di polistirene super-idrofobo (Courtesy of Nano Today 6, 155 (2011)).

celle di sporcizia accumulate sulla foglia. La struttura gerarchica in questo caso agisce perciò per massimizzare l'idrofobicità e minimizzare l'adesione superficiale. Molte tecniche di sintesi si sono ispirate alla foglia del loto per progettare superfici super-idrofobe ed auto-pulentesi con la stessa struttura gerarchica. In particolare, tramite una tecnica chiamata elettro-idrodinamica, capace di creare fibre o nanoparticelle di dimensioni nano-metriche, è stato prodotto un polistirene con una struttura composta da piccole sfere che accrescono la rugosità della superficiale in modo del tutto simile alla foglia di loto. Come si può vedere da un'analisi delle Fig. 6 e) ed f), l'aumento della rugosità risulta in un aumento dell'angolo di contatto con gocce d'acqua quasi sferiche che scivolano sulla superficie, riproducendo il meccanismo del loto. Data la buona flessibilità ed ottima idrofobicità, questi materiali potrebbero essere usati nell'industria manifatturiera degli abiti o per rivestire le facciate dei palazzi a protezione dall'umidità.

5. IL GERRIDE ED I SUOI MATERIALI BIO-INSPIRATI

Una tecnologia simile è utilizzata dai Gerridi, degli insetti che hanno l'innato dono di camminare sull'acqua. Come da Fig. 7, questi insetti sono dotati di zampe coperte con numerose setole micrometriche a forma di ago, inclinate con un'orientazione di circa 20° rispetto al fusto della zampa stessa. Ogni setola è attraversata da canali nanometrici che possono intrappolare

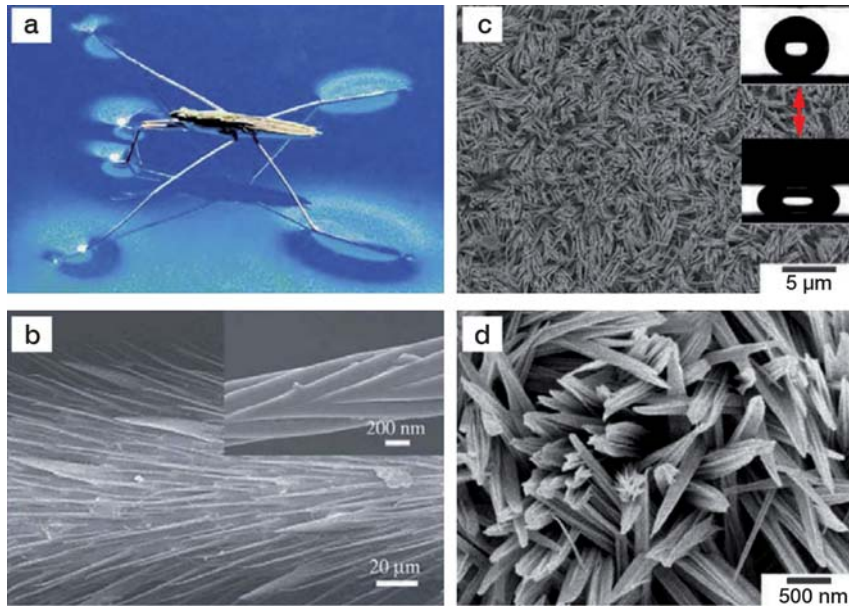


Fig. 7 - a) La zampa super-idrofoba dei Gerridi (courtesy of Nano Today 6, 155 (2011)); b) Immagine al microscopio a scansione della zampa a scala di lunghezza micrometrica che ne dimostra la struttura gerarchica; c), d) Riproduzione bio-ispirata della zampa del gerride in un array di nano-aggi di $\text{Cu}(\text{OH})_2$, che mostra una idrofobicità esemplare (Courtesy of Nano Today 6, 155 (2011)).

aria. La morfologia multiscala della zampa di questi insetti permette di penetrare la superficie dell'acqua formando una fossetta profonda poco più di 4 mm la cui tensione superficiale supporta il peso dell'insetto: ogni singola zampa può sopportare un peso pari a 15 volte il peso totale del corpo, in modo che anche in condizioni avverse o di turbolenza l'insetto possa camminare in superficie. L'idrofobicità delle gerridi è superiore anche a quella dei fiori del loto con una espulsione d'acqua pari a 300 volte il volume della zampa. Usando la struttura multiscala delle gerridi recentemente sono state sintetizzate strutture super-idrofobe (vedi Figs. 7, c) e d)) fabbricando nano-aggi di idrossido di rame incisi con nano-canali impiantati su di una superficie di rame.

6. IL PETALO DI ROSA, IL GECKO ED I SUOI MATERIALI BIO-ISPIRATI

Dall'altra parte dello spettro rispetto al fiore del loto si trovano delle tipologie di materiali nanostrutturati, come i petali delle rose, che mostrano

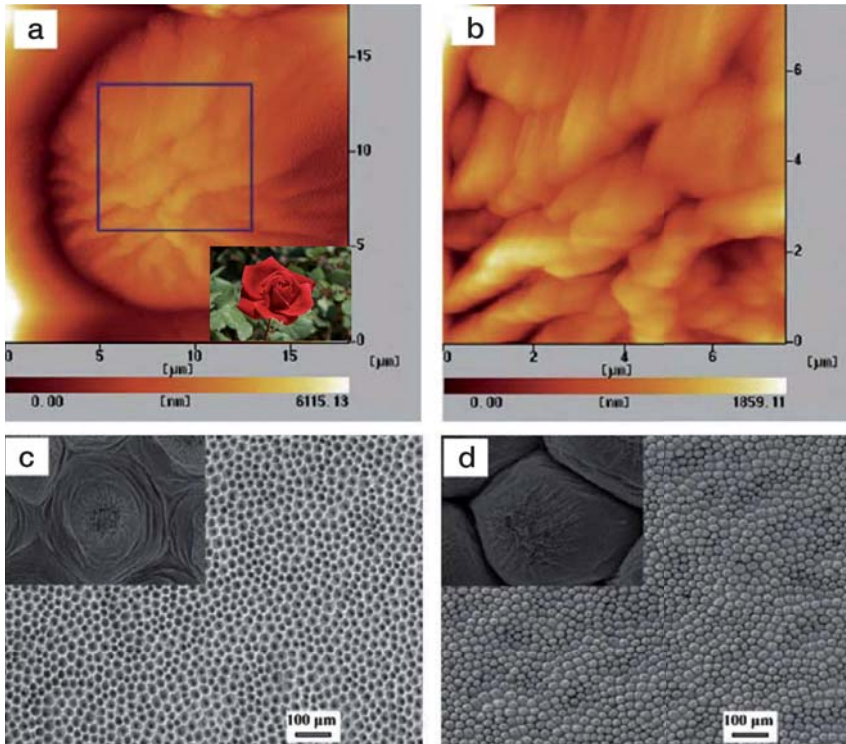


Fig. 8 - a) Micropapille presenti nei petali di rosa (courtesy of Nano Today 6, 155 (2011)); b) Ingrandimento al microscopio a scansione dell'area segnata in a); c), d) Riproduzione bio-ispirata del petalo di rosa con film di PVA con struttura inversa c) e simile d) (Courtesy of Nano Today 6, 155 (2011)).

proprietà ultra-adesive (vedi Fig. 8). “L'effetto petalo” è un fenomeno in cui le gocce d'acqua mantengono una forma perfettamente sferica, quando posate sulla superficie della rosa, la quale impedisce alla goccia di muoversi o di staccarsi anche qualora venga capovolta. Una simile caratteristica adesiva si ritrova anche in animali come il gecko (vedi Fig. 9). Il gecko può aderire ad una vasta gamma di oggetti, sia ruvidi che lisci, asciutti o bagnati, piccoli o grandi e, come nel caso del gerride, può sostenere un peso molto maggiore del proprio.

La forza adesiva del petalo di rosa e del gecko viene attribuita ad una simile struttura gerarchica e periodica di micro- e nano-strutture; in particolare, il gecko è dotato di un piede (vedi Fig. 9 b)) costituito da una miriade di setole cheratinose micrometriche (30-130 micrometri in lunghezza e 5 micrometri di diametro) che sono a loro volta suddivise in centinaia di nanospatule (200-550 nanometri di diametro). Le nanospatule si defor-

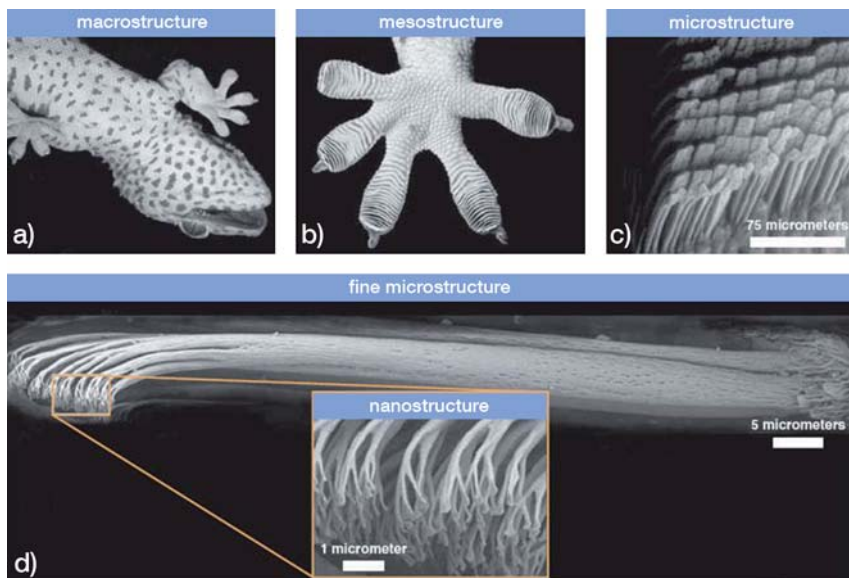


Fig. 9 - Gecko a) ed il suo piede b); c) Microstruttura di una singola lamella composta da una miriade di setole; d) Setola singola; nel pannello è riportata l'ulteriore suddivisione in nano-setole (Courtesy of American Scientist 94, 124-132 (2006)).

mano quando vengono a contatto con la superficie dei materiali su cui il gecko si muove per massimizzare l'area di contatto, moltiplicando così a dismisura l'intensità delle deboli forze di dispersione o di Van der Waals che fungono da attrazione tra il piede e la superficie. La disposizione gerarchica delle setole nel piede del gecko gli conferisce anche le caratteristiche auto-pulenti e super-idrofobe che si ritrovano anche nei gerridi e nel petalo di rosa. Tali pattern sono stati artificialmente ricreati tramite degli array periodici di nanotubi di carbonio impiantati su superfici di varia natura, riproducendo caratteristiche del tutto simili al gecko.

I petali di rosa sono costituiti da array di micropapille semisferiche (vedi Fig. 8 a)) di circa 50 micrometri in diametro terminate con dei nano-ripiegamenti in cima alla cupola. La rugosità del petalo, inducendo un alto angolo di contatto della goccia d'acqua sulla sua superficie, conferisce allo stesso tempo alla rosa le caratteristiche di superidrofobicità e superadesività all'acqua. Ispirati dal petalo di rosa e mimandone il template originale, sono stati sintetizzati materiali con le stesse caratteristiche, usando polistirene.

Il petalo di rosa presenta anche altre proprietà funzionali, oltre a quelle già citate, prima su tutte il colore: il petalo di rosa è perciò un classico esempio di bio-materiale multifunzionale. La diversificazione dei colori dei petali delle rose è legata ancora una volta alla sua morfologia, oltre che

ovviamente alla pigmentazione. La combinazione di questi due elementi, cioè la colorazione strutturale e chimica, dona alla rosa la sua stupenda livrea. Anche in questo caso la tecnica ha cercato di riprodurre artificialmente il colore strutturale del petalo, duplicando il pattern periodico delle micro-papille su dei film di alcohol polivinilico, come in Fig. 8 c) e d). Questi modelli possono essere usati per creare degli strumenti ottici biomimetici.

7. LA FARFALLA ED I SUOI MATERIALI BIO-ISPIRATI

Un discorso simile sul colore strutturale è valido anche nel caso delle varieguate colorazioni delle ali di alcune farfalle (vedi Fig. 10). Infatti, benché in molti sistemi la pigmentazione sia responsabile del colore, molti organismi viventi usano la diversificazione strutturale dei propri tessuti esterni, come nelle coloratissime ali degli uccelli, per modificare la riflessione e l'assorbimento della luce sulla superficie.

Queste strutture in realtà non sono altro che cristalli fotonici naturali che consistono di array periodici altamente ordinati di materiali con indice di rifrazione differente. In ottica, è noto che la riflessione ed il cammino della luce all'interno dei materiali dipendano sia dalla forma geometrica che dall'indice di rifrazione del materiale. In questo modo, si possono creare diverse forme di interferenza o figure di diffrazione a seconda dell'angolo di incidenza della luce o di visione da parte dell'occhio umano: un fenomeno del tutto simile a quello di un film di olio su di una pozza d'acqua, dove il cammino geometrico della luce e quindi il colore riflesso dipendono dallo spessore del film d'olio a causa di fenomeni interferenziali costruttivi o distruttivi tra la luce riflessa dalla superficie interna ed esterna del film sottile. La diversa iridescenza blu/violetta o verde/rossa di alcuni ali di farfalla se illuminate da diverse angolazioni deriva non tanto dalla pigmentazione quanto dalla disposizione strutturale gerarchica di due strutture fotoniche interpenetranti che si trovano sulle ali delle farfalle. Le scaglie superficiali si compongono infatti di creste micrometriche longitudinali periodiche (Fig. 10 b)) separate da array di strutture periodiche nanometriche (Fig. 10 c)). L'iridescenza multipla proviene dall'interferenza tra i diversi multi-layers che presentano sia indici di rifrazione differenti che una geometria di impilamento con dimensioni paragonabili a quelle della lunghezza d'onda della luce visibile. Lo studio di questi materiali presenti in Natura potrebbe aprire la strada alla realizzazione di nuovi cristalli fotonici bio-ispirati e materiali ottici.

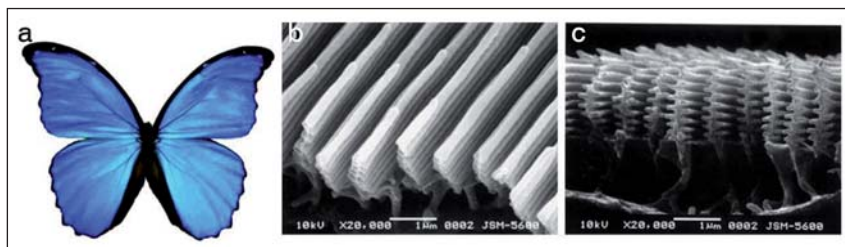


Fig. 10 - a) Farfalla nota come *Morpho didius*. Immagine SEM delle scaglie della farfalla: (b) vista obliqua; c) in sezione (Courtesy of Nano Today 6, 155 (2011)).

8. CONCLUSIONI

I materiali biologici sono composti complessi multifunzionali, che ancora oggi rappresentano un importante oggetto di studio da parte degli scienziati dei materiali, dei biologi, e dei chimici al fine di riprodurre artificialmente le caratteristiche meccaniche e chimico-fisiche. La Natura, in migliaia di anni di evoluzione, ha ottimizzato sia i meccanismi di produzione dei materiali che le architetture in cui i materiali costituenti vengono assemblati. In particolare, la Natura ha sviluppato il concetto di gerarchia strutturale: un meccanismo tramite cui le bio-strutture fanno uso di geometrie che coprono diverse scale di lunghezza, in modo che le caratteristiche meccaniche eccedano quelle dei singoli costituenti. Questa ottimizzazione è evidente in molti esempi, come le ossa umane, in cui la tenacità, cioè la capacità ad assorbire energia elastica, si associa ad una ragguardevole rigidità.

La scienza dei materiali bio-ispirati si prefigge lo scopo di riprodurre artificialmente tali meccanismi e tale strutturazione gerarchica dei bio-materiali per sviluppare nuove strategie di disegno dei materiali multifunzionali. Così nascono le imitazioni sintetiche della madreperla, per produrre strutture con alte prestazioni nella risposta al carico, o la creazione di adesivi permanenti e universali, seguendo le strategie delle zampe del gecko.

Dall'analisi di questi esempi, si trae l'idea che la Natura abbia già sviluppato nel modo più efficiente i meccanismi e le complesse relazioni tra struttura e funzionalità, e sia compito dell'uomo osservare e replicare queste proprietà.

