Rendiconti Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL
Memorie di Scienze Fisiche e Naturali
ISBN 987-88-548-5146-7
DOI 10.4399/978885485146718
pag. 225–237

Energia solare: dalle idee di Giacomo Ciamician agli sviluppi odierni

Solar energy: from Giacomo Ciamician's ideas to current applications

M.T. Gandolfi, M. Venturi, R. Ballardini, L. Minghetti

1. Summary

Giacomo Ciamician (Trieste 1857–Bologna 1922) was an eminent scientist, famous in Italy and abroad. Although his research concerned different fields of chemistry, he gave an important contribution to the development of photochemistry, nowadays being considered a founder of this branch of chemistry and a pioneer of the solar energy conversion and of the "green chemistry". From 1900 to 1921 Ciamician, together with his coworker Paul Silber, published a lot of papers on photochemical researches, but a great part of his fame, also at present time, is due to the conference he gave at the VIII International Congress of Applied Chemistry, held in New York in September 1912. In that speech entitled *The photochemistry of the future* (published in four languages) Ciamician's approach to the energetic problems of that period was surprisingly far–sighted. He suggested, indeed, to replace the energy provided by the coal with that, free and inexhaustible, supplied by the sun. In the present article, the relevant parts of text of the conference are compared to the recent technological applications, to show how Ciamician's forecasts have become true.

2. Riassunto

Giacomo Ciamician (Trieste 1857–Bologna 1922) fu un eminente scienziato, famoso in Italia e all'estero. Sebbene le sue ricerche abbiano spaziato in diversi campi della chimica, egli diede un importantissimo

contributo allo sviluppo della fotochimica, tanto che al giorno d'oggi è considerato uno dei fondatori di questa branca della chimica e un pioniere della conversione dell'energia solare e della "green chemistry". Dal 1900 al 1921, assieme al suo collaboratore e amico Paul Silber, pubblicò molti articoli riguardanti le ricerche fotochimiche, ma una gran parte della sua fama è dovuta alla conferenza tenuta al "VIII International Congress of Applied Chemistry", che ebbe luogo a New York nel Settembre 1912. Nel suo discorso, intitolato *The photochemistry of the future* e pubblicato in 4 lingue, Ciamician ebbe un approccio ai problemi energetici di quel tempo sorprendentemente lungimirante. Infatti, egli suggerì di sostituire l'energia fino ad allora ricavata dal carbone con quella, libera ed inesauribile, fornita dal sole. Nel presente articolo, parti rilevanti del testo della conferenza vengono confrontate con le applicazioni tecnologiche recenti, per dimostrare come le previsioni di Ciamician si siano realmente concretizzate.

3. Introduzione

Negli anni a cavallo tra il diciannovesimo e ventesimo secolo Giacomo Ciamician (Trieste 1857–Bologna 1922) ebbe un importante ruolo scientifico sia in Italia che all'estero [29, 34]. Sebbene fosse interessato a vari aspetti della chimica, egli diede un sostanziale contributo nel campo dell'allora nascente fotochimica e, assieme a Emanuele Paternò (1847–1935), può essere considerato il fondatore di questa disciplina. Più precisamente, Paternò fu il pioniere della fotochimica organica, mentre Ciamician fu il pioniere dell'energia solare e della *green chemistry* [1].

Gli interessi di Ciamician per la fotochimica nacquero a seguito dei suoi studi sulle reazioni chimiche che avvengono nelle piante da cui era a dir poco affascinato. Dai 21 lavori condotti fra il 1908 e il 1922 in collaborazione con Ciro Ravenna, che poi divenne professore di Chimica Agraria all'Università di Pisa, emergono quanti dettagli sul chimismo delle piante egli fosse riuscito ad ottenere e come avesse ben capito che le piante sono fabbriche chimiche eccezionali.

In esperienze sistematiche Ciamician inoculava nelle piante, o somministrava attraverso le radici, sostanze organiche allo stato puro o in soluzione, e lo faceva per classi. Inoculava un composto (ad es., la

xantina) e poi i suoi derivati metilati (dimetilxantina o teobromina, trimetilxantina o caffeina), quindi osservava l'effetto tossico sulla pianta e altre reazioni ad esso correlate. Operò su centinaia di sostanze scoprendo, ad esempio, che alcuni sostituenti hanno un effetto benefico, mentre altri hanno un effetto dannoso e ottenendo anche risultati veramente stupefacenti per quel tempo [11]:

> Più recentemente, occupandoci della funzione degli alcaloidi nelle piante, ci è stato possibile modificare la produzione della nicotina nel tabacco in guisa d'ottenere un notevole aumento oppure una diminuzione dell'alcaloide in esso contenuto [...] E in una serie di esperimenti diretti a determinare la funzione fisiologica dei glucosidi, noi siamo riusciti a farli produrre a piante che naturalmente non ne contengono. Così, ad esempio, abbiamo potuto, con opportune inoculazioni, costringere il mais a fare la sintesi della salicina.

Non è difficile riconoscere in questi risultati i primi tentativi verso quella che noi oggi chiamiamo biotecnologia, il cui sviluppo è chiaramente profetizzato dallo stesso Ciamician [11]:

> [...] l'industria moderna è strettamente collegata colla scienza pura: il progresso dell'una determina necessariamente quello dell'altra [...] È lo studio della chimica organica degli organismi che sempre più s'impone ed è su tali argomenti che si concentra l'attuale interesse. Non può mancare che questo indirizzo si ripercuota nella tecnica e possa segnare nuove vie all'industria.

Nel corso dei suoi studi sulle piante Ciamician notò anche che [8]:

> [...] mentre "la chimica organica" [...] si serve [...] di temperature elevate, gli acidi minerali e le basi più forti, gli alogeni, i metalli più elettropositivi, certi cloruri metallici anidri e i composti alogenati del fosforo [...] le piante, invece [...] dalle piccole tracce di acido carbonico che offre loro l'aria, dalle piccole quantità di sali che esse sottraggono al terreno, dall'acqua ovunque presente, e per mezzo della luce riescono a preparare con apparente facilità tante svariate sostanze che noi così a stento riusciamo a riprodurre.

In una conferenza tenuta in occasione del I Congresso della Società Italiana per il Progresso delle Scienze, alla presenza delle autorità, ebbe a dire [9]:

> Ai Ministri della Pubblica Istruzione potrebbero apparire esagerate le nostre affannose richieste di mezzi di studio se le piante con così poco dispendio possono ottenere risultati tanto prodigiosi. Ma noi [...] nei laboratori siamo costretti ad impiegare i mezzi chimici più violenti e costosi perchè, a differenza delle piante, non siamo in grado di giovarci dell'energia solare...

In queste ultime parole, cioè nell'aver capito l'importanza della luce e dell'energia solare, sta in un certo senso la più grande scoperta di Ciamician [10]:

> Il ya un autre agent qui est de la plus grande importance [...] et dont l'influence sur les processus organiques mérite une étude profonde: c'est la lumière.

Una volta scoperto che il segreto delle piante è proprio nella capacità che esse hanno di utilizzare la luce, Ciamician decise di studiare in modo sistematico l'azione chimica della luce in esperimenti di laboratorio e fu così che questo scienziato, già noto internazionalmente per le precedenti ricerche sul pirrolo effettuate fra il 1880 e il 1905, consolidò la sua fama proprio grazie alla fotochimica.

4. Ciamician e l'azione chimica della luce

Affiancato dal suo collaboratore e amico Paolo Silber (1851–1932), tra il 1900 e il 1921 Ciamician pubblicò 41 lavori nel campo della fotochimica, a cui si devono aggiungere due comunicazioni del 1886 in cui aveva già descritto alcune reazioni indotte dalla luce del sole [6, 7]. Nelle sue indagini fotochimiche Ciamician incontrò grossi problemi, soprattutto per quanto riguarda l'interpretazione dei fenomeni. A quei tempi, infatti, si sapeva poco sulla natura della luce e neppure si avevano idee chiare sulla struttura della materia. Basta pensare che i concetti di fotone e di livelli energetici atomici, fondamentali per interpretare le reazioni fotochimiche, sono posteriori a gran parte dell'attività di Ciamician e che per l'interpretazione dei primi spettri di assorbimento delle molecole si dovette arrivare agli anni trenta. È doveroso però dire che Ciamician, attento alle nuove idee sulla natura della luce e sull'interazione luce–materia, tentò qualche ipotesi interpretativa dei fenomeni fotochimici. Pensò infatti alla possibilità di estendere

la teoria di Planck e Einstein sull'effetto fotoelettrico alle reazioni fotochimiche sfruttando un modello, un po' confuso, di Plotnikow, altro grande fotochimico dell'epoca [11]:

> Secondo una geniale idea del Plotnikow, le radiazioni luminose provocherebbero una ionizzazione, diversa da quella elettrolitica; la separazione di un ione richiede poi una quantità di luce che è determinata dalla teoria di Planck ed Einstein. La questione si attacca quindi alle più recenti ed elevate speculazioni della fisica matematica.

Questo tentativo di Ciamician per comprendere il "meccanismo fotochimico" arriva ad una interpretazione non del tutto corretta, ma non poteva essere diversamente, perchè i tempi non erano maturi.

Un altro grosso problema di fronte al quale si trovò Ciamician, ma anche chiunque altro a quell'epoca avesse voluto intraprendere studi fotochimici, era di tipo sperimentale, legato al fatto che per condurre esperienze di questo tipo ci vuole una sorgente di luce. Oggi un qualsiasi laboratorio di fotochimica è dotato di laser, o almeno di lampade a Xeno e/o a mercurio, ma ai tempi di Ciamician queste sorgenti di luce non c'erano e le prime lampade elettriche allora a disposizione emettevano una luce troppo debole e troppo "rossa" per essere efficace. In conclusione, l'unica sorgente disponibile per indurre reazioni fotochimiche ai tempi di Ciamician era il sole.

Questo è ben documentato nella letteratura dell'epoca anche da altri autori. Ad esempio, il fotochimico francese Lemoine, che lavorava a Parigi, registrava coscienziosamente le condizioni metereologiche del giorno in cui aveva condotto le esperienze e dalle sue note scrupolose si capisce bene quante difficoltà gli creasse il clima brumoso della città [21]:

> J'ai du ainsi me contenter de la lumiére solaire; comme sous le climat de Paris, les belles journées sont très rare, ces recherches ont été très laborieuses et très longues.

Anche Ciamician doveva quindi utilizzare il sole come sorgente di luce per le sue ricerche e perciò le terrazze dell'edificio in cui lavorava divennero il suo laboratorio. Secondo un suo allievo [4]:

> Chi in quel periodo ha visto il Prof. Ciamician sul terrazzo del suo laboratorio, fra le sue selve di tubi di vetro chiusi, contenenti le più svariate

> sostanze e miscele esposte alla luce e lo ha sentito parlare dei suoi risultati e dei suoi progetti, può dire quale entusiasmo lo animasse [...] E solo chi ha visto può dire il valore della collaborazione del dott. Silber, senza l'aiuto e la devozione del quale un simile lavoro sarebbe stato impossibile.

I concetti nuovi e le incredibili intuizioni che il genio di Ciamician seppe elaborare in quegli anni di duro lavoro e di intensi studi si ritrovano nella celebre conferenza, intitolata *La fotochimica dell'avvenire*, che tenne durante l'VIII Congresso di Chimica Applicata svoltosi a New York nel 1912. Essa trovò immediata risonanza sulla stampa: il testo in forma sintetica fu subito pubblicato dall'autorevole rivista *Science* [11] e poi, in edizione integrale, in inglese [15], italiano [14, 12], francese [13] e tedesco [16]. È interessante riportare le motivazioni che spinsero Ciamician ad accettare l'invito che gli pervenne dal Presidente stesso della conferenza, Dott. William Henry Nichols, [12]:

> L'essermi occupato assieme al mio amico dottor Paolo Silber da più di un decennio di ricerche intorno alle azioni chimiche della luce, mi parve ragione sufficiente per parlarne davanti ad un consesso di chimici [...] Mi sovvenni allora che Sir William Ramsag [...] aveva toccato la questione dell'esaurimento delle miniere di carbone fossile in Inghilterra e mi parve che il trattare dell'utilizzazione dell'energia solare dal punto di vista fotochimico, poteva costituire un argomento di generale interesse [...] La chimica della luce, all'infuori della fotografia, non ha avuto finora quasi nessuna applicazione pratica e però ho cercato di immaginare [...] quello che in avvenire la fotochimica potrebbe dare all'industria, tenendo conto anche del modo in cui potrebbero essere utilizzate le piante, per fissare l'energia solare e per la produzione sintetica di sostanze organiche.

Ed infatti, quello storico discorso dell'11 settembre è fondamentalmente centrato sul problema energetico che Ciamician affronta con un approccio di sorprendente attualità, tanto che i 100 anni che ci separano hanno contribuito a rendere la sua opera ancor più valida. Per dimostrare come le previsioni di questo grande scienziato si siano puntualmente avverate, qui di seguito vengono messi a confronto brani selezionati dal testo della conferenza e le attuali applicazioni dell'energia solare.

5. Dalle idee di Ciamician agli sviluppi odierni

Ciamician iniziò il suo discorso osservando che:

> La civiltà moderna è figlia del carbon fossile: questo offre all'umanità civile l'energia solare nella forma più concentrata, accumulata nel tempo di una lunga serie di secoli, l'uomo moderno se n'è servito e se ne serve con crescente avidità e spensierata prodigalità per la conquista del mondo [...] La terra ne possiede ancora enormi giacimenti, ma essi non sono inesauribili. Il problema dell'avvenire comincia ad interessare [...] Il deposito è enorme, ma col consumo crescente lo sfruttamento si fa sempre più costoso per le crescenti profondità a cui bisogna arrivare [...] L'energia solare fossile è la sola che possa giovare alla vita della civiltà moderna? That is the question.

Ciamician continuò notando che:

> [...] l'enorme quantità di energia che la terra riceve dal sole, rispetto a cui quella immagazzinata dalle piante nei periodi geologici è quasi trascurabile, va in gran parte dispersa.

Un calcolo recente ha dimostrato che la quantità di energia solare che arriva sulla terra è diecimila volte maggiore di quella attualmente necessaria all'intera popolazione mondiale.

È da notare inoltre che l'energia solare ha la stessa versatilità dei combustibili fossili che si trovano nel sottosuolo: con tecnologie opportunamente progettate noi possiamo convertire il flusso solare elettromagnetico in calore, combustibili ed elettricità [2].

Ciamician osservò inoltre che:

> Assumendo per i tropici un irraggiamento solare di sole 6 ore, noi avremmo, in un giorno, una quantità di calore pari a quella fornita da 1,35 kg di carbone [...] Il deserto del Sahara [...] riceve giornalmente una quantità di energia solare pari a 6 miliardi di tonnellate di carbone [...] al suo impiego diretto termico–meccanico per mezzo di specchi si è più volte pensato [...]

Nei moderni concentratori solari (Figura 1) mediante l'uso di specchi o lenti sono prodotti fluidi ad alta temperatura (almeno 300 °C) per la generazione di energia elettrica o altri usi [18, 24–26, 31–33].

Per quanto riguarda la conversione dell'energia solare in combustibili, Ciamician notò che:

Figura 1: Concentratori solari in Andalusia (Spagna), Potenza: 30 MW

> Il raccolto, seccato dal sole, potrebbe essere convertito interamente, nella maniera più economica, in combustibile gassoso. Il gas così ottenuto potrebbe essere immediatamente bruciato nei motori.

Ad esempio, la produzione attuale di bio–etanolo usa risorse agricole convenzionali come canna da zucchero, mais, grano e barbabietola da zucchero. Gli USA sono i maggiori produttori mondiali di bio–etanolo, mentre il Brasile ne è il maggior esportatore [5, 17, 28, 30].

Il grande scienziato profetizzò anche che:

> Usando catalizzatori opportuni si potrebbe trasformare acqua e anidride carbonica in ossigeno e metano, o permettere altri processi endoergonici.

Al giorno d'oggi gli scienziati stanno cercando di imitare il processo naturale fotosintetico con lo scopo di produrre un combustibile mediante reazioni di trasferimento elettronico indotto dalla luce (Figura 2) [3, 22, 27]. Questo tipo di reazioni è anche la base della generazione d'elettricità nelle celle fotovoltaiche.

Con grande lungimiranza Ciamician aggiunse che:

> Si potrebbero costruire batterie fotoelettriche basate su processi fotochimici [...] L'azione della luce favorisce processi di reciproca ossidazione e riduzione [...]

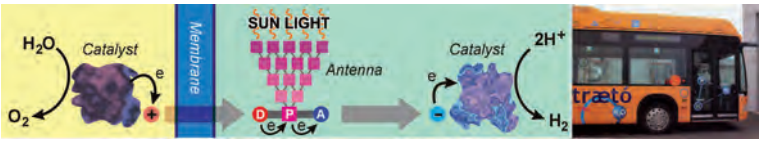

Figura 2: Fotosintesi artificiale per la scissione dell'acqua in idrogeno e ossigeno

L'energia solare può essere oggi convertita direttamente in energia elettrica non soltanto allo stato solido nei pannelli fotovoltaici (Figura 3), ma anche in celle fotoelettrochimiche (celle di Grätzel, Figura 4) basate sulla sensibilizzazione di semiconduttori (TiO_2) da parte di coloranti in soluzione [19, 20, 23].

Figura 3: Arco solare a SANYO (Giappone), 530.000 kWh/anno

La parte finale della conferenza, nella quale lo scienziato dà un'ottimistica visione sul futuro della società, merita di essere riportata quasi per intero:

> Là dove la vegetazione è ubertosa e la fotochimica può essere abbandonata alle piante, si potrà con colture razionali, come ho già accennato, giovarsi delle radiazioni solari per promuovere la produzione industriale. Nelle regioni desertiche, invece, dove le condizioni del clima e del suolo vietano ogni coltura, sarà la fotochimica artificiale che le metterà in valore. Sull'arido suolo sorgeranno colonie industriali senza fuliggine e senza camini: selve di tubi di vetro e serre di ogni dimensione — camere di vetro — s'innalzeranno al sole ed in questi apparecchi trasparenti si compiranno quei processi fotochimici di cui fino allora le sole piante avevano il segreto ed

il privilegio, ma che l'industria umana avrà saputo carpire: essa saprà farli ben altrimenti fruttare, perché la natura non ha fretta mentre l'umanità è frettolosa. E se giungerà in un lontano avvenire il momento in cui il carbone fossile sarà completamente esaurito, non per questo la civiltà avrà fine: ché la vita e la civiltà dureranno finché splende il sole!

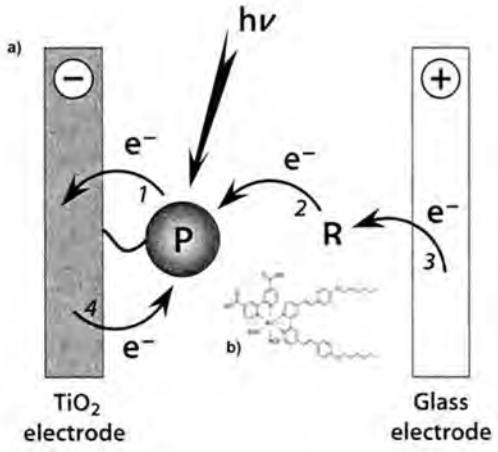

Figura 4: (a) Cella solare "dye–sensitized"; (b) esempio di un complesso di rutenio che può svolgere il ruolo di fotosensibilizzatore (P); R = mediatore redox (ad esempio la coppia I_3^-/I^-).

Bibliografia

[1] Albini A., Fagnoni N., 2004. *Green chemistry and photochemistry were born at the same time*, Green Chemistry, 6, 1–6.

[2] Armaroli N., Balzani V., 2011. *Energy for a Sustainable World: From the Oil Age to a Sun–Powered Future*, Wiley–VCH, Weinheim (Germania).

[3] Balzani V., Credi A., Venturi M., 2008. *Photochemical conversion of solar energy*, ChemSusChem, 1, 26–58.

[4] Bruni G., 1921–22. *In memoria di Giacomo Ciamician*. Orazione commemorativa pronunciata nella cerimonia solenne del 2 aprile 1922 — Aula Magna dell'Archiginnasio di Bologna, Annuario dell'Università di Bologna, 3–28.

[5] Charles D., 2009. *Corn–based ethanol flunks key tests*, Science, 324, 587.

[6] Ciamician G., Silber P., 1886. *Ueber die einwirkung des lichtes auf eine alkoholische nitrobenzollösung*, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 19, 2899–2900.

[7] Ciamician G., 1886. Rendiconti Regia Accademia Nazionale Lincei, 21, 22–23.

[8] ——, 1907. *Problemi di chimica organica*, Scientia, 1, 44–66.

[9] ——, 1908. *La chimica organica negli organismi*, Atti della Società Italiana per il Progresso delle Scienze, 21–48.

[10] ——, 1908. *Sur les actions chimiques de la lumière*, Bull. Chem. Soc. France, IV Séries, Tome III, I–XXVII.

[11] ——, 1912. *The photochemistry of the future*, Science, 36, 385–394.

[12] ——, 1912. *La fotochimica dell'avvenire*, Scientia — Attualità scientifiche, ed. Zanichelli — Bologna (Italia), n° 19, 1–12.

[13] ——, 1912. *La photochimie de l'avenir*, Scientia, ed. Zanichelli, Bologna (Italia), vol. XII, N. XXVI–6, 154–170.

[14] ——, 1912. *La photochimica dell'avenire*, Transactions and Organization of Eight International Congress of applied Chemistry, Washington and New York, September 4 to 13, vol. XXVIII, 135–150.

[15] ——, 1912. *The photochemistry of the future*, Transactions and Organization of Eight International Congress of applied Chemistry, Washington and New York, September 4 to 13, vol. XXVIII, 151–166.

[16] ——, 1913. *Die Photochemie der Zukunft*, Verlag von Ferdinand Enke,

Stuttgart (Germania), vol. XIX.

[17] Fargione J., Hill J., Tilman D., *et al.*, 2008. *Land clearing and the biofuel carbon debt*, Science, 319, 1235–1238.

[18] Fthenakis V., Kim H.C., 2009. *Land use and electricity generation: a life–cycle analysis*, Renewable Sustainable Energy Reviews, 13, 1465–1474.

[19] Grätzel M., 2009. *Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells*, Accounts Chemical Research, 42, 1788–1798.

[20] Hardin B.E., Hoke E.T., Armstrong P.B., *et al.*, 2009. *Increased light harvesting in dye–sensitized solar cells with energy relay dyes*, Nature Photonics, 3, 406–411.

[21] Lemoine G., 1895. *Mesure de l'intensité del la lumière par l'action chimique produite: experiences avec les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique*, Compte Rendus, 120, 441.

[22] Listorti A., Durrant J., Barber J., 2009. *Artificial Photosynthesis solar to fuel*, Nature Materials, 8, 929–930.

[23] O' Regan B., Grätzel M., 1991. *A low–cost, high–efficiency solar–cell based on dye–sensitized colloidal TiO2 films*, Nature, 353, 737–740.

[24] Pacheco J.E., 2001. *Demostration of solar–generated electricity on demand: the Solar Two project*, Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of ASME, 123, 5.

[25] Patel S., 2009. *Interest in solar tower technology rising*, Power News, 1 May; www.powermag.com.

[26] Pitz–Paal R., 2008. *How the sun gets into the power plant*, in *Renewable Energy. Sustainable Energy Concepts for the Future*, (eds. R. Wengenmayr and T. Bührke), Wiley–VCH Verlag GmbH, Weinheim (Germania), 26–33.

[27] Rand, D.A.J., *et al.*, 2008. *Hydrogen Energy: Challenges and Prospects*, ed. RSC Publishing, Cambridge (UK).

[28] Ritter S.K., 2007. *Biofuel Bonanza*, Chemistry Engineering News, 85(26), 15–24.

[29] Roth H., 2001. *Selected developments in the 20th century photochemistry: historical sketches*, EPA Newsletters, 71, 37–57.

[30] Service R.F., 2009. *ExxonMobil fuels Venter's effort to run vehicles on algae–based oil*, Science, 325, 379.

[31] Schlaich J., Bergermann R., Schiel W., *et al.*, 2005. *Design of commercial*

solar updraft tower systems — utilization of solar induced convective flows for power generation, Journal of Solar Energy Engineering, Transactions of ASME, 127, 117–124.

[32] ——, Solar Millennium 2008. *The Parabolic Trough Power Plants Andasol 1 to 3*, Erlangen, Germany; www.solarmillennium.de.

[33] ——, *Stanford University Global Climate and Energy Project 2006*. An Assessment of Solar Energy Conversion Technologies and Research Opportunities, gcep.stanford.edu.

[34] Taddia M., 2007. Lo sguardo oltre il confine, Sapere, Agosto, 44–49.

M.T. Gandolfi, M. Venturi, R. Ballardini, L. Minghetti

Dipartimento di Chimica G. Ciamician, Università degli Studi di Bologna
mariateresa.gandolfi@unibo.it-margherita.venturi@unibo.it-ballardi@isof.cnr.it
minghetti.luca@fastwebnet.it