

Un investigador manipula la celda electroquímica utilizada en el experimento

DEL AGUA AL HIDRÓGENO

Un estudio realizado por la Universidad de São Paulo en el acelerador de partículas brasileño Sirius esclarece la reacción de descomposición de moléculas de agua con un nuevo biocatalizador

Frances Jones

PUBLICADO EN ENERO DE 2023

Un experimento que se llevó a cabo recientemente en Sirius, la fuente de luz sincrotrón brasileña del Centro Nacional de Investigaciones en Energía y Materiales (CNPEM), con sede en Campinas, en el interior del estado de São Paulo (lea en *Pesquisa FAPESP*, edición n° 269), logró demostrar de qué manera un determinado catalizador biológico descompone con mayor eficiencia la molécula de agua (H₂O) mediante un proceso de electrólisis. Esta reacción,

un proceso electroquímico que utiliza la electricidad para descomponer el agua en sus elementos constituyentes, es de gran interés pues como resultado, además de oxígeno, se obtiene hidrógeno, al que muchos expertos señalan como el combustible del futuro, ya que su utilización no implica emisiones de gases contaminantes (lea en *Pesquisa FAPESP*, edición n° 314).

“Hemos descubierto que algunas enzimas presentes en la naturaleza, entre ellas la bilirrubina oxidasa [BOD], cuando se manipulan en laboratorio, pueden

acelerar la reacción de descomposición del agua”, dice el químico Frank Nelson Crespilho, docente del Instituto de Química de São Carlos de la Universidad de São Paulo (IQSC-USP) y coordinador de la investigación. “No sabíamos por qué ocurría esto. Gracias a un nuevo dispositivo desarrollado especialmente para el Sirius, pudimos observar cómo se comporta esta enzima, la BOD, cuando está presente en el proceso de oxidación del agua. Pudimos comprobar que los átomos de cobre en su interior son relevantes en esta reacción”.

Crespilho espera que este avance constituya el punto de partida para que la ciencia se inspire en el segmento de la enzima que promovió la aceleración de la reacción. “Es interesante conocer las regiones importantes de la BOD pues ahora los químicos sintéticos que trabajan en la producción de materiales pueden copiar esa parte y sintetizarla en laboratorio. Esto hará que el costo del catalizador sea mucho menor y con mayores posibilidades de aplicación”, dice el investigador. En general, los catalizadores utilizados en este proceso se fabrican con metales nobles, como el platino y el iridio, que son más caros, lo que acaba haciendo inviable su aplicación a gran escala. Un artículo detallando el experimento, redactado por el equipo de Crespilho, que incluye a los investigadores Graziela Sedenho, Rafael Colombo, Thiago Bertaglia y Jessica Pacheco, salió publicado en octubre en la revista *Advanced Energy Materials*. El trabajo contó con la participación de científicos del Laboratorio Nacional de Luz de Sincrotrón (LNLS).

La bilirrubina oxidasa se extrajo del hongo *Myrothecium verrucaria*, que suele hallarse presente en el suelo y en las plantas. Cuando se la manipula en el laboratorio, participa en la reacción de descomposición del agua, algo que no ocurre espontáneamente en la naturaleza. Dentro del reactor, la enzima trabaja más concretamente en la formación de oxígeno molecular, que es una de las dos reacciones necesarias para la rotura de la molécula de H₂O. La otra es la generación de hidrógeno. Ambas se producen en forma concomitante. “Para la producción de hidrógeno, que tiene lugar en un lado del reactor, todo el proceso ya se conoce mejor. Existen catalizadores más baratos y eficaces. Sin embargo, la

Investigadores de todo el mundo buscan nuevos catalizadores para la reacción de oxidación del agua

otra reacción, que es la de oxidación del agua, es muy lenta, por lo que investigadores de todo el mundo se han abocado a la búsqueda de buenos catalizadores para ello”, explica Crespilho.

La observación con un nivel de detalle muy elevado del comportamiento de la enzima durante la reacción bioelectroquímica solamente fue posible gracias a la infraestructura de Sirius. En el ensayo se utilizó el haz de luz de la estación experimental Tarumã, de la línea de luz Carnaúba, que todavía se encuentra en fase de puesta en marcha científica, es decir, de pruebas, desarrollo técnico, rutinas y estrategias experimentales.

“En esta fase se abordan diversos tipos de experimentos y temas científicos con el propósito de demostrar el potencial de la línea de luz”, dice el físico e investigador Helio Cesar Nogueira Tolentino, jefe de la División de Materia Heterogénea y Jerárquica del LNLS. De las 14 líneas iniciales previstas para Sirius, siete ya están funcionando. Cada una de ellas

opera en un rango de energía diferente y utiliza una técnica principal. Las siete están abiertas para el trabajo de científicos de Brasil y del exterior.

En actividad desde la segunda mitad de 2021, la línea de luz Carnaúba es la más extensa de Sirius. Fue diseñada para realizar espectroscopía de absorción de rayos X y permitir la realización de experimentos con diferentes materiales a escala nanométrica. Además de la potente línea de luz que produce un haz superconcentrado, el grupo de Crespilho pudo utilizar un dispositivo desarrollado recientemente por el equipo del LNLS centrado en el área bioquímica.

“Se trata de una celda electroquímica para experimentos *in situ*. Se la coloca delante del haz de rayos X, que incide sobre el material por estudiarse en el momento en que se produce una reacción química. Con esta célula también podemos aplicar un potencial eléctrico y medir la corriente o aplicar corriente y medir el potencial, es decir, podemos ver cómo responde el material a estos estímulos externos. Y todo ello mientras se produce la reacción química”, explica el físico Itamar Tomio Neckel, investigador del grupo Carnaúba del LNLS y principal desarrollador de la nueva célula electroquímica, un pequeño dispositivo que cabe en la palma de la mano.

El mayor reto, según el investigador, es miniaturizarlo todo, porque las reacciones deben producirse en un espacio físico muy limitado. Al mismo tiempo, es necesario simular las condiciones existentes en los laboratorios de los distintos usuarios. El haz de luz de la línea Carnaúba tiene una dimensión 100 veces menor que un cabello, según los investigadores, y se convierte en una sonda de rayos X.

La gran diferencia reside en que este equipo permite el mapeo del material en el experimento *in situ*, o sea, la visualización del estado del material –en el caso del artículo, el cobre– en las diferentes etapas de la reacción química. “En los experimentos *in situ*, estudiamos la cinética en tiempo real. Producimos una reacción electroquímica y estudiamos todas las etapas de la reacción utilizando un microscopio que proporciona información sobre la estructura y el estado químico de los elementos que están allí en tiempo real”, explica Nogueira Tolentino. “Los experimentos



Monocromador: un dispositivo que forma parte de la línea de luz Carnaúba del Sirius, donde se llevó a cabo el estudio

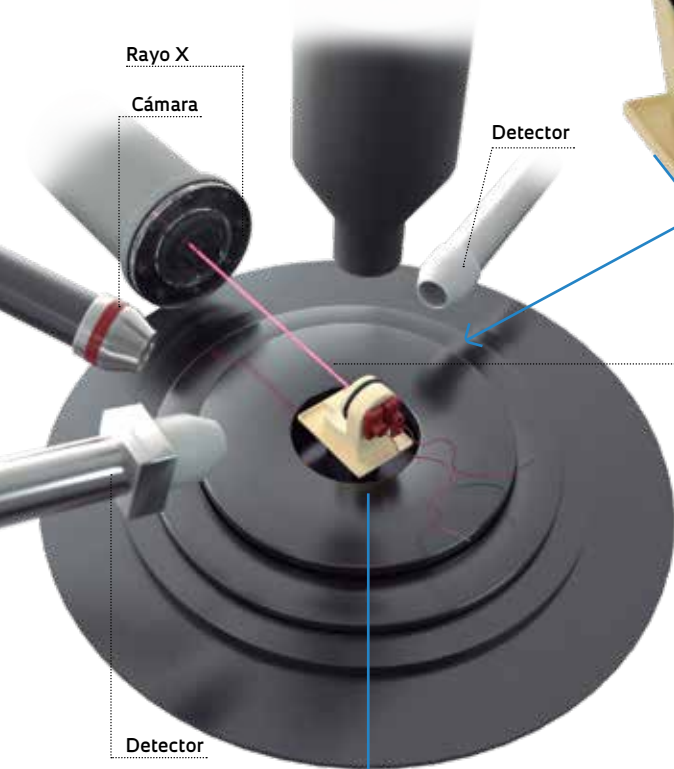
Cómo se llevó a cabo el experimento

Los investigadores se centraron en la acción de una enzima extraída del hongo *Myrothecium verrucaria*

1. La enzima **bilirrubina oxidasa (BOD)**

participa en la ruptura (electrólisis) de la molécula de agua (H_2O), una etapa esencial de la producción de hidrógeno combustible

2. El experimento se realizó en la línea de luz **Carnaúba** del acelerador de partículas Sirius, a la que se le acopló una **célula electroquímica**

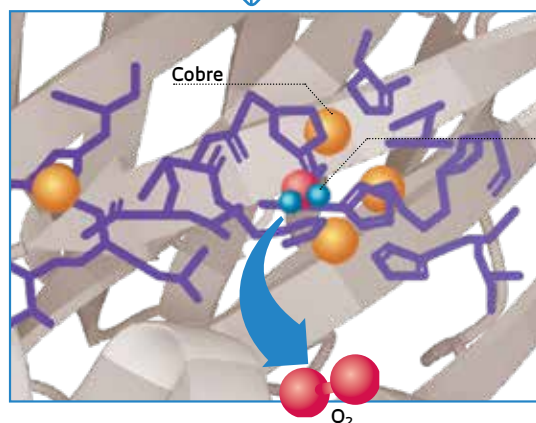


Rayo X

Cámara

Detector

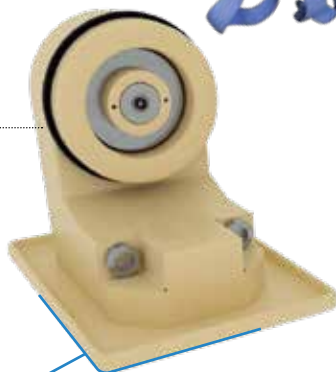
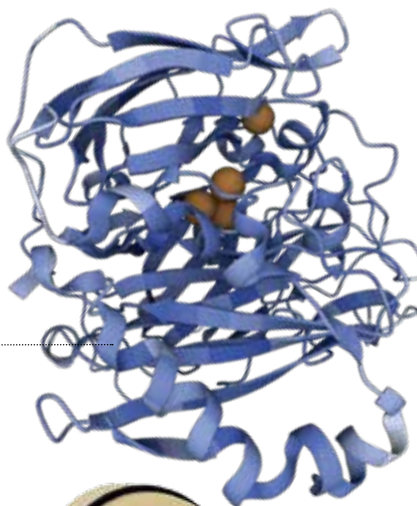
Detector



Cobre

O₂

FUENTE: GRAZIELA SEDENHO



3. Se hizo incidir un **haz de rayos X** sobre el material en estudio ($H_2O + BOD$) mientras tenía lugar la reacción bioelectroquímica de descomposición de la molécula de agua

4. Durante el ensayo, se pudo concretar un seguimiento pormenorizado en tiempo real de la estructura y el estado químico de los elementos que intervinieron en la reacción

5. La BOD es un catalizador (acelerador) de la formación de oxígeno (oxidación), una de las reacciones implicadas en la **ruptura de la molécula de H_2O**

6. Los investigadores localizaron las **regiones (sitios catalíticos) importantes de la BOD** y comprobaron que el estado de oxidación de los átomos de cobre en el interior de la enzima resultó crucial para la reacción

permitieron comprender este proceso de bioelectrocatalisis, de gran importancia para la producción de hidrógeno. Se abre así otra ventana de posibilidades para la producción de hidrógeno mediante una reacción que es bastante sencilla y en la que intervienen materiales comunes”.

El trabajo del equipo de Crespillo formó parte de una tanda de alrededor de 30 proyectos externos al LNLS contemplados en un llamado a la presentación de propuestas para la realización de los experimentos de puesta en marcha de la estación, lanzado en octubre. El artículo publicado por el grupo del IQSC-USP fue el primero en el área de bioelectroquímica, pero ya se han realizado otros experimentos en la línea, entre ellos el de un grupo de Argentina, y están a punto de publicarse.

“Los resultados obtenidos por el grupo de la USP en colaboración con el CNPEM muestran el potencial de los estudios electroquímicos *in situ* acoplados a la radiación sincrotrón para dilucidar los mecanismos presentes en las reacciones importantes de biocatálisis”, dice la química Ana Flávia Nogueira, del Instituto de Química de la Universidad de Campinas (Unicamp), quien no forma parte del equipo de Frank Crespillo. La investigadora pone de relieve lo inédito del uso de esta técnica y su potencial para el estudio. “En esta investigación se pudieron identificar sitios catalíticos de cobre a escala nanométrica. La colaboración le demuestra a la comunidad brasileña cómo nuestros investigadores pueden beneficiarse de las técnicas avanzadas disponibles en Sirius, y eso puede aportarnos relevancia y reconocimiento mundial en la caracterización de materiales a escala nanométrica”. ■

Proyectos

1. Hacia la convergencia de tecnologías: de los sensores y biosensores a la visualización de la información y el aprendizaje automático para el análisis de datos en el diagnóstico clínico (no 18/22214-6); **Modalidad Proyecto Temático; Investigador responsable** Osvaldo Novais de Oliveira Junior (USP); **Inversión** R\$ 14.050.528,68.

2. Electrodo de alto rendimiento aplicados en baterías orgánicas y en biocélulas de combustible (no 19/12053-8); **Modalidad Ayuda de Investigación – Regular; Investigador responsable** Frank Nelson Crespillo (USP); **Inversión** R\$ 185.392,57.

El resto de los proyectos y los artículos científicos consultados para la elaboración de este reportaje figuran en una lista en la versión *online* de la revista.