

Nuove frontiere della fotosintesi clorofilliana: la foglia artificiale

Elisabetta Oddo

Dipartimento di Biologia Ambientale e Biodiversità - Università di Palermo, via Archirafi 38, I-90123 Palermo

elisabetta.oddo@unipa.it

Abstract. Per molti anni la scienza ha tentato di riprodurre il processo fotosintetico delle piante, che permette di utilizzare la luce del sole e l'anidride carbonica dell'atmosfera per produrre gli zuccheri necessari al loro metabolismo. Nella primavera del 2010 sui quotidiani compare la notizia rivoluzionaria della creazione di una foglia artificiale, capace di trasformare la luce in una fonte di energia utilizzabile dall'uomo. Su quali principi si basa questa scoperta? Quanto ha di analogo con i processi che avvengono nelle foglie? E quanto siamo vicini all'applicazione su vasta scala di questa innovazione tecnologica?

For many years scientists have tried to mimic plant photosynthesis, a process that uses energy from the sun and carbon dioxide from the atmosphere to produce sugars. In the spring of 2010, newspapers reported the revolutionary creation of an artificial leaf, able to transform light into a source of energy for man. What are the principles on which this discovery is based? How much does it resemble natural processes in the leaf? And how close are we to a large-scale application of this new technology?

In una sola ora il sole fornisce alla terra energia sufficiente per le attività umane di un intero anno.

Mediante il processo biologico della fotosintesi le piante verdi, i cianobatteri ed i batteri fotosintetici convertono l'energia della luce solare in energia di legami chimici dei composti organici. La fotosintesi utilizza l'energia luminosa per accoppiare la formazione di O₂ alla fissazione di CO₂, generando simultaneamente una atmosfera aerobica ed una fonte di carbonio prontamente disponibile, rendendo in questo modo possibile quasi tutta la vita sul nostro pianeta. Piante verdi, alghe e cianobatteri utilizzano la regione visibile delle radiazioni elettromagnetiche della luce, tra i 400 e i 700 nm, ed ogni anno vengono organicate dalla fotosintesi circa 200 miliardi di tonnellate di carbonio, ad opera degli organismi fotosintetici che colonizzano le terre emerse, i laghi, i fiumi, e le acque di oceani e mari (Forti, 2009).

Gli scienziati sono sempre stati incuriositi dallo studio delle foglie ed hanno tentato la ricostruzione di foglie artificiali per vari scopi sperimentali, per meglio comprendere il funzionamento di queste strutture e più recentemente per cercare di riprodurre i processi caratteristici di questi organi vegetali.

I primi studi vedevano la costruzione di foglie artificiali per studiarne aspetti fisici come gli scambi termici, gli effetti sulla condensa, il trasporto di acqua. Ad esempio, tra la fine degli anni '60 ed i primi anni '70 vengono studiati su foglie artificiali in gallerie del vento lo scambio di momento, massa e calore (Thom, 1968) o la quantità di condensa in presenza di nebbia (Merriam, 1973) (con foglie di alluminio e plastica). Ancora nel 2008 su foglie artificiali viene determinata la densità ottimale delle nervature per il rifornimento dell'acqua alla lamina, in relazione al suo spessore (Noblin et al., 2008).

Ma la vera sfida è sempre stata quella di riuscire a ricreare il processo fotosintetico, con la sua immensa potenzialità di conversione dell'energia solare in energia chimica.

Nella primavera del 2010 sui quotidiani compare la notizia della creazione di una foglia artificiale, capace di trasformare la luce in una fonte di energia utilizzabile dall'uomo (La Repubblica, 14 aprile 2010). Gli autori di questa scoperta sono un gruppo di ricercatori del Massachusetts Institute of Technology (MIT), guidati dal Prof. Daniel Nocera (MIT news web site, 2011).

Anche se non è verde e non si accresce, per certi aspetti la lamina di silicio di Daniel Nocera messa in un bicchiere d'acqua si comporta come una foglia. Per chiarire le analogie tra questa foglia artificiale ed una naturale, possiamo ripercorrere alcuni punti salienti dello studio del processo fotosintetico.

Alla fine degli anni '30, lavori indipendenti di Cornelius van Niel con i solfobatteri e di Robert Hill con

cloroplasti isolati dimostrarono che il processo fotosintetico non è un processo di fotolisi della CO_2 , ma un processo di ossido-riduzione determinato dalla luce, in cui l'acqua è il donatore di elettroni. Ancora nel 1953 si pensava che per l'organicazione della CO_2 fosse necessario ATP derivante dalla respirazione mitocondriale. Furono poi Arnon ed i suoi collaboratori nel 1954 a dimostrare la sintesi di ATP luce-dipendente direttamente nei cloroplasti isolati. Sempre Hill nel 1960 spiegò in dettaglio il processo mediante il rivoluzionario 'schema a Z' che spiega come le reazioni della fase luminosa producono ATP e NADPH a partire dalla ossidazione dell'acqua e mediante la cooperazione dei fotosistemi I e II (Allen, 2003).

Il fotosistema II catalizza una delle reazioni più esigenti in biologia dal punto di vista termodinamico: la foto-ossidazione dell'acqua. In questo modo fornisce gli equivalenti riducenti (elettroni e protoni derivati dall'acqua) che, con una ulteriore immissione di energia da parte del fotosistema I, serviranno per convertire l'anidride carbonica in biomassa, cibo e combustibile (Ferreira et al., 2004). Nel contempo con la scissione dell'acqua si forma ossigeno molecolare come prodotto di scarto.

Il meccanismo di evoluzione dell'ossigeno comincia a delinearsi intuitivamente già nel 1937, quando Pirson osservava che piante ed alghe allevate in assenza di manganese perdevano la capacità di sviluppare ossigeno. In effetti il PSII comprende un complesso a 4 atomi di Mn, un elemento che ben si presta a passare attraverso successivi stati di ossidazione. Nel 1970 Kok e collaboratori, partendo da osservazioni compiute da Joliot dieci anni prima, propongono un meccanismo definito di stato S per spiegare l'ossidazione dell'acqua attraverso 5 stadi intermedi. Joliot aveva notato che l'evoluzione di O_2 presentava dei picchi dopo 3, 7, 11 lampi di luce. Kok propose che il complesso per l'evoluzione dell'ossigeno passasse ciclicamente attraverso 5 stati intermedi di ossidazione, grazie a 4 fotoni assorbiti in successione dal centro di reazione del PSII (Yachandra et al., 1996). Negli anni successivi e fino ad oggi numerosi gruppi di ricerca si sono dedicati allo studio delle caratteristiche strutturali e chimiche di questo complesso e delle sue interazioni con le molecole di acqua. Nel 2004, Ferreira et al. hanno pubblicato la struttura cristallina ad alta risoluzione del PSII di un cianobatterio, *Thermosynechococcus elongatus*, concludendo che il complesso per l'evoluzione dell'ossigeno (OEC) è un gruppo Mn_3CaO_4 legato ad un quarto ione Mn, dove possibilmente avviene l'ossidazione dell'acqua. Questo è attualmente il modello più accettato anche per le piante.

In un sistema di fotosintesi artificiale la prima fase di conversione fotochimica è quella che si è cercato prima di tutto di simulare.

Nel processo fotosintetico naturale la scissione delle molecole d'acqua porta alla liberazione di O_2 , mentre gli ioni idrogeno vengono utilizzati per formare NADPH e ATP che saranno successivamente utilizzati nelle reazioni di organicazione del carbonio, per cui l'energia radiante viene convertita alla fine del processo in energia di legame chimico delle molecole degli zuccheri, disponibili come fonte di energia metabolica per le piante ma anche per tutti i consumatori della catena trofica. Nel processo fotosintetico artificiale la scissione delle molecole d'acqua porta alla liberazione sia di O_2 che di H_2 , che può essere utilizzato come combustibile.

L'elettrolisi è il processo usato commercialmente per scindere la molecola d'acqua in idrogeno ed ossigeno, utilizzando energia elettrica. L'accoppiamento di sistemi fotovoltaici con sistemi elettrolitici permette di produrre idrogeno utilizzando una fonte di energia rinnovabile (Turner, 2008). Da molti anni esistono celle solari che generano elettricità che attraverso cavi raggiunge degli elettrodi ricoperti da catalizzatori che a loro volta scindono l'acqua formando idrogeno. La produzione di ossigeno molecolare è più complessa di quella dell'idrogeno. Per generare ossigeno dall'acqua bisogna strappare quattro elettroni da due molecole di acqua, rilasciando quattro protoni e lasciando gli atomi di ossigeno abbastanza vicini per combinarsi nel gas biatomico. Questi sistemi utilizzano catalizzatori costosi (come il rutenio, l'iridio o il platino) e le reazioni avvengono in mezzi fortemente acidi o basici che richiedono la protezione della cella solare. All'inizio degli anni '90 viene realizzata una prima 'foglia artificiale' capace di generare una corrente elettrica utilizzando l'energia solare, un sistema fotovoltaico molecolare per cui vengono riportati dei picchi di efficienza del 90% e la possibilità di realizzare un prototipo con una resa del 7-11% (Grätzel, 1991).

La fotoelettrolisi diretta dell'acqua si può ottenere riunendo tre componenti principali: un semiconduttore per raccogliere l'energia solare, un elettrodo per l'evoluzione dell'idrogeno ed un elettrodo per l'evoluzione dell'ossigeno. Se si tengono separati i due gas, si può raccogliere l'idrogeno ottenuto unicamente con l'apporto energetico della luce solare, senza un flusso elettronico esterno. Con l'avvento delle nanotecnologie si sono aperte nuove frontiere anche per la ricerca in questo campo.

Nel 2003 un gruppo giapponese ha pubblicato risultati sulla produzione di una microcella elettrolitica fotovoltaica, che pur utilizzando catalizzatori poco costosi, tuttavia era stabile per meno di una giornata e

funzionava in un mezzo fortemente basico (Yamada et al., 2003).

Nel 2008 il gruppo del MIT ha realizzato un catalizzatore molto più economico di quelli tradizionali, costituito da una pellicola di cobalto e fosfato depositata su un conduttore trasparente formato da ossido di indio e stagno. Gli autori sostengono inoltre che la pellicola catalitica si può ri-depositare *in situ* durante il processo, un'altra analogia con una foglia naturale, dove si ha un continuo ricambio dei componenti dell'apparato fotosintetico.

Dopo avere messo a punto il sistema di catalizzatori, il Prof. Nocera e collaboratori nel 2011 hanno presentato ad una riunione della American Chemical Society questa piccola 'foglia artificiale'. Questa foglia artificiale è la prima a riunire cella solare e catalizzatori in un unico sistema, non connesso da fili elettrici, e che funziona in un mezzo a condizioni neutre e temperatura ambiente, come dimostrato utilizzando per il funzionamento un bicchiere d'acqua prelevato dal fiume Charles che scorre vicino al MIT. Questa struttura, grande quanto una carta da gioco, è formata da una cella solare di silicio ricoperta da catalizzatori abbondanti ed economici: per l'evoluzione dell'ossigeno è stata trovata una formulazione ancora migliore di quella del 2008, con un elettrodo di borato di cobalto e nickel (Reece et al., 2011). In test di laboratorio, questa foglia artificiale ha operato ininterrottamente senza riduzioni di produttività per 45 ore.

Gli obiettivi del team del Prof. Nocera sono quelli di raggiungere una produzione di energia pulita e rinnovabile sotto forma di idrogeno ricavato dall'acqua e dal sole, che potrebbe essere sfruttata inizialmente per applicazioni militari e successivamente con l'abbattimento dei costi anche per la produzione di energia perfino per i paesi più poveri, producendo energia per una unità abitativa con 4 litri di acqua al giorno. Avere prodotto un congegno che funziona in configurazione senza fili apre la possibilità di creare un sistema in cui i due catalizzatori vengono applicati su una perlina di semiconduttore, e potere fare una sospensione di queste micro-foglie (o micro-alghe?!) artificiali in vasche di acqua marina. Come spin-off della ricerca è stata fondata una compagnia, Sun Catalytix, per la commercializzazione di questa foglia artificiale, che ha trovato il supporto di vari sponsor, tra cui la compagnia multinazionale indiana Tata.

Sebbene la chimica di questo processo sia affascinante, non tutti nel mondo scientifico sono concordi nel vedere l'applicabilità su larga scala di questo congegno. L'idrogeno non è necessariamente il combustibile ideale, e comunque un'alternativa più semplice sarebbe l'utilizzo della corrente elettrica generata sempre per fotolisi da celle solari costituite da materiali più costosi ma che hanno una maggiore efficienza.

In effetti il problema della efficienza di questa foglia artificiale è notevole.

L'energia solare che raggiunge la terra è di circa 5×10^{24} Joules all'anno, di cui la fotosintesi conserva circa lo 0,15% sotto forma di sostanza organica (Rascher & Nedbal, 2006). Se si considera la fotossidazione di una molecola di clorofilla da parte di un fotone, l'efficienza della conservazione di energia è altissima, tra il 92 ed il 99%. Per quanto riguarda il processo fotosintetico nel suo complesso, in condizioni sperimentali ottimali il rendimento della trasformazione fotosintetica, che richiede 10 fotoni/ CO_2 assimilata è di circa il 22,5%, ma in condizioni naturali si osserva generalmente un rendimento di circa il 10%, dato che parte della luce assorbita viene dissipata sotto forma di fluorescenza e calore. Ma se si valuta la resa effettiva della conversione della luce assorbita in sostanza organica durante tutto il ciclo di crescita delle piante, anche le più produttive come la canna da zucchero, essa supera di poco il 2%. Le celle solari fotovoltaiche oggi in commercio hanno una resa intorno al 15-20% e le fotocelle di più recente concezione arrivano anche al 40-45% (Forti, 2009).

La foglia artificiale del MIT ha una efficienza del 2,5% nella configurazione 'wireless', e del 4,7% nella configurazione provvista di cavi.

La produzione industriale di idrogeno come combustibile utilizzando luce solare ed acqua è senz'altro fattibile e si può già applicare utilizzando sistemi elettrolitici alimentati da energia fotovoltaica rinnovabile. Ma la fotosintesi artificiale, la scissione diretta dell'acqua usando l'energia solare è senz'altro un metodo migliore. Sappiamo che può funzionare, perché la natura lo fa da un paio di miliardi di anni, ma l'uomo ha priorità diverse da quelle della natura: ha bisogno di sistemi ad alta efficienza e basso costo, proseguendo sulla via della ricerca dei migliori sistemi per la cattura della luce e dei catalizzatori più economici.

In effetti la ricerca sulla fotosintesi artificiale per la produzione di idrogeno rimane un settore promettente, con gruppi in Europa, Stati Uniti e Cina, per fare degli esempi.

In Gran Bretagna il gruppo di Jim Barber all'Imperial College di Londra, in Cina il gruppo di Tongxiang Fan alla Shanghai Jiao Tong University, negli Stati Uniti il gruppo di Daniel Nocera al Massachusetts Institute of Technology e di Nate Lewis al Joint Center for Artificial Photosynthesis in

California, che proprio nel 2011 ha ricevuto un finanziamento di 122 milioni di dollari dal Dipartimento di Energia per un progetto quinquennale per la produzione di una cella fotoelettrica capace di produrre idrogeno con una efficienza dieci volte maggiore di quella della fotosintesi naturale. Gli obiettivi di questo progetto comprendono tra l'altro l'identificazione dei migliori semiconduttori per l'assorbimento della luce, delle molecole più abbondanti ed efficienti per costituire i catalizzatori, dei materiali e delle tecniche migliori per fabbricare le membrane multifunzionali delle celle fotoelettrochimiche.

Bibliografia

- Allen, J.F. (2003). Cyclic, pseudocyclic and noncyclic photophosphorylation: new links in the chain. *Trends in Plant Science*, 8, 15-19.
- Ferreira, K.N., Iverson, T.M., Maghlaoui, K., Barber, J., Iwata, S. (2004). Architecture of the photosynthetic oxygen-evolving center. *Science*, 303, 1831-1838.
- Forti, G. (2009). La fotosintesi, fonte di energia per i viventi. In B.A. Melandri & P. Pupillo (Ed.) *L'energia e i Vegetali. Attualità delle ricerche di Assunta Baccharini* (pp. 61-80). Società Torricelliana di Scienze e Lettere, Faenza.
- Grätzel, M. (1991). The artificial leaf, molecular photovoltaics achieve efficient generation of electricity from sunlight. *Coordination Chemistry Reviews*, 111, 167-174.
- Merriam, R.A. (1973). Fog drip from artificial leaves in a fog wind tunnel. *Water Resources Research*, 9, 1591-1598.
- MIT news web site. <http://web.mit.edu/newsoffice/2011/artificial-leaf-0930.html>. Accessed 12/12/2011
- Noblin, X., Mahadevan, L., Coomaraswamy, I.A., Weitz, D.A., Holbrook, N.M., Zwienecki, M.A. (2008). Optimal vein density in artificial and real leaves. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 105, 9140-9144.
- Rascher, U. & Nedbal, L. (2006). Dynamics of photosynthesis in fluctuating light. *Current Opinion in Plant Biology*, 9, 671-678.
- Reece, S.Y., Hamel, J.A., Sung, K., Jarvi, T.D., Esswein, A.J., Pijpers, J.J.H., Nocera, D.G. (2011). Wireless solar water splitting using silicon-based semiconductors and earth-abundant catalysts. *Science*. doi: 10.1126/science.1209816.
- Thom, A.S. (1968). The exchange of momentum, mass and heat between an artificial leaf and the airflow in a wind-tunnel. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*, 94, 44-55.
- Turner, J. (2008). Oxygen catalysis: the other half of the question. *Nature Materials*, 7, 770-771
- Yachandra, V.K., Sauer, K., Klein, M.P. (1996). Manganese cluster in photosynthesis: where plants oxidize water to dioxygen. *Chemical Reviews*, 96, 2927-2950.
- Yamada, Y., Matsuki, N., Ohmori, T., Mametsuka, H., Kondo, M., Matsuda, A., Suzuki, E. (2003). One chip photovoltaic water electrolysis device. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28, 1167-1169.