



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE
Dipartimento Scienze della Vita e dell'Ambiente

Corso di Laurea in Scienze Biologiche

Dalla fotosintesi naturale a quella artificiale

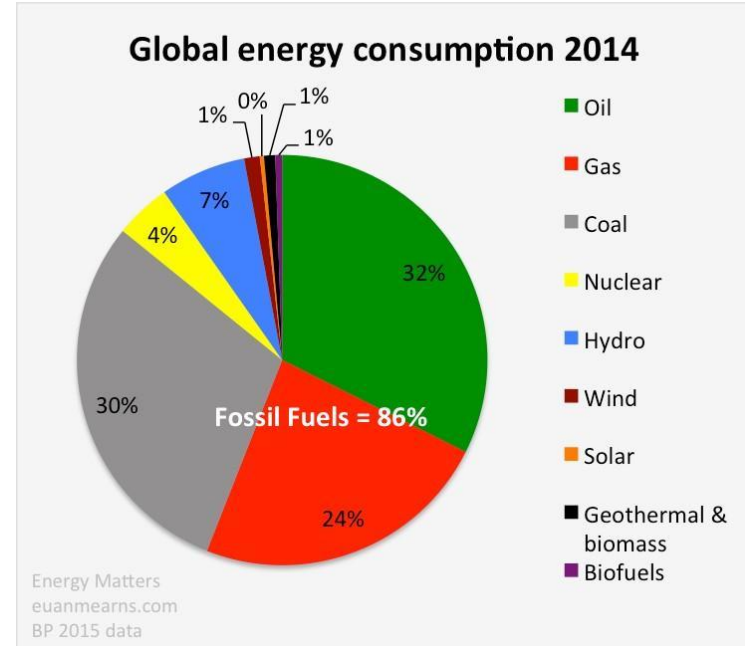
Relatore: Prof.ssa *Alessandra Norici*

Tesi di: *Cristina Mauloni*

Consumo globale di energia

In base alle previsioni riguardo la crescita di popolazione e la crescita economica, la richiesta di energia è destinata ad aumentare rispetto all'attuale consumo globale, che è nell'ordine di 16 TW per anno, e proviene per circa l'85% da combustibili fossili.

Petrolio, gas e carbone contribuiscono approssimativamente nella stessa misura a questa domanda, mentre minore è il contributo delle restanti fonti di energia.



Portata del problema

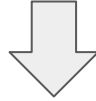
Il basso contributo delle fonti energetiche non fossili alla domanda di energia globale riflette la pronta disponibilità di petrolio, gas e carbone, prodotti dall'attività fotosintetica di milioni e milioni di anni.

Il problema da fronteggiare nell'immediato futuro non riguarda una limitazione nella loro disponibilità ma le conseguenze legate alla loro combustione.

Se tutti i combustibili fossili attualmente disponibili venissero bruciati allora il livello di CO₂ nell'atmosfera e negli oceani si eleverebbe a valori equivalenti a quelli esistenti sul pianeta molto prima dell'evoluzione dell'umanità.

C'è necessità quindi di direzionare gli sforzi su due fronti:

- Sviluppo di tecnologie per il sequestro della CO₂.
- Integrazione con l'utilizzo di risorse non combustibili.



Molti studi si sono concentrati sull'utilizzo dell'enorme quantità di energia che ci è disponibile come **radiazione solare**.

Su base annua il sole fornisce infatti al nostro pianeta energia solare al ritmo di 100000 TW.

Se si mira ad utilizzarla come fonte primaria di energia, deve poter essere immagazzinata e spedita su richiesta all'utente. Oltre alla conversione in calore e in energia elettrica, è possibile la sua conversione in energia chimica (combustibili) mediante reazioni fotochimiche, come accade nel *processo fotosintetico naturale*.

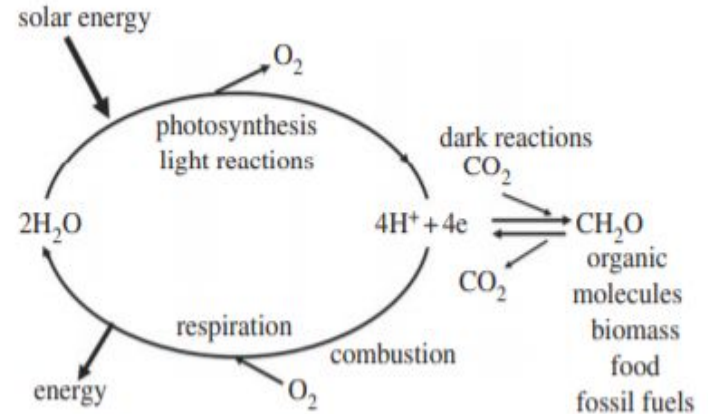
Un approccio per tentare di risolvere il problema dell'energia è dunque quello di svelare il segreto della fotosintesi.

Verso la Fotosintesi Artificiale

Si mira a riprodurre l'eccezionalità della fotosintesi come generatore e sistema di accumulo dell'energia.

Al centro del processo fotosintetico naturale c'è la scissione dell'acqua da parte della luce solare in ossigeno ed equivalenti di idrogeno.

Bruciando i combustibili (fossili, da biomassa o altri) si sta ricombinando l'H accumulato in queste molecole organiche con l'O₂ per riformare l'acqua.



La sfida scientifica è quella di costruire una "foglia artificiale" in grado di catturare e convertire l'energia solare e successivamente immagazzinarla nei legami chimici di un combustibile solare, come il metanolo o l'idrogeno, producendo allo stesso tempo ossigeno dall'acqua.

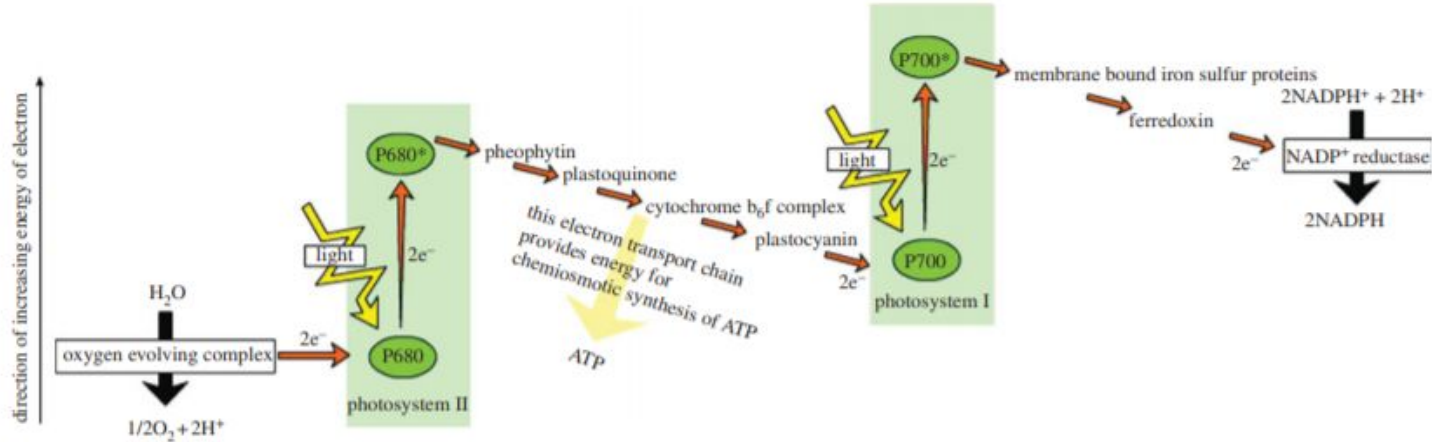
Efficienza del processo naturale

Per stimare l'efficienza del processo naturale bisogna apprezzare due fattori:

- l'energia utilizzata per scindere l'acqua equivale unicamente alla regione rossa dello spettro
- per ogni elettrone/protone estratto dall'acqua è necessaria l'energia di due fotoni

Tenendo inoltre conto di processi di dispersione, un'efficienza approssimativa della fotosintesi globale è dello **0,2%**.

Processi molecolari



L'energia solare viene assorbita dalla clorofilla ed altri pigmenti e trasferita ai centri di reazione di due complessi fotochimici che lavorano in serie: il Fotosistema II (PSII) e il Fotosistema I (PSI), che dirigono le reazioni fotosintetiche per determinare l'accumulo di energia.

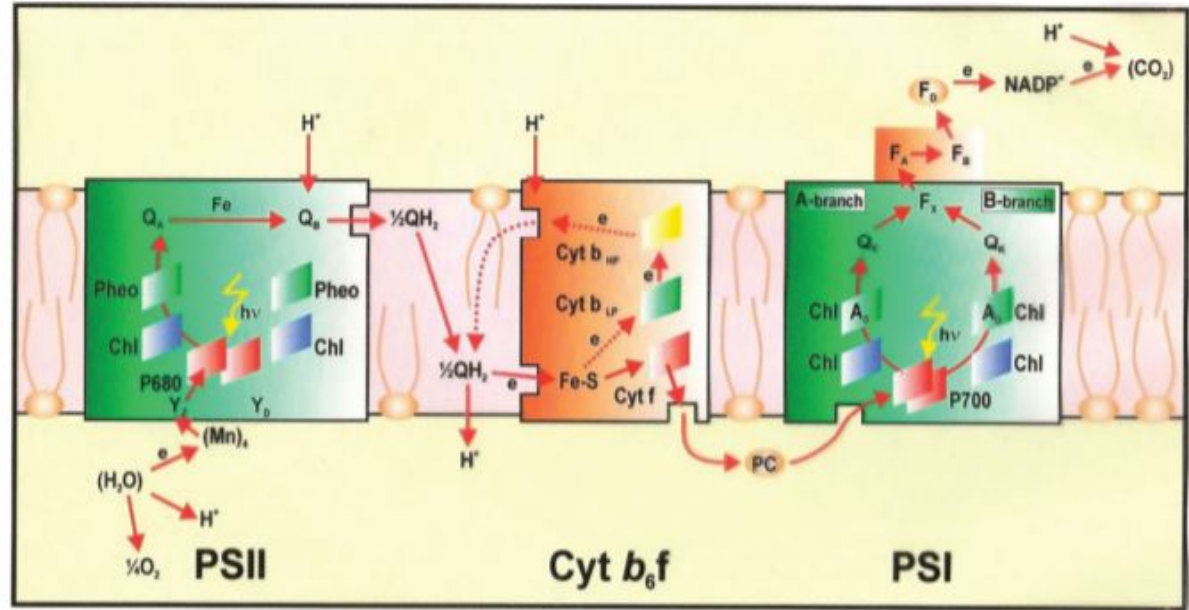
I processi chimici che fanno parte delle reazioni alla luce sono operate da 4 complessi principali:

PSII

Cit b₆f

PSI

ATP sintasi



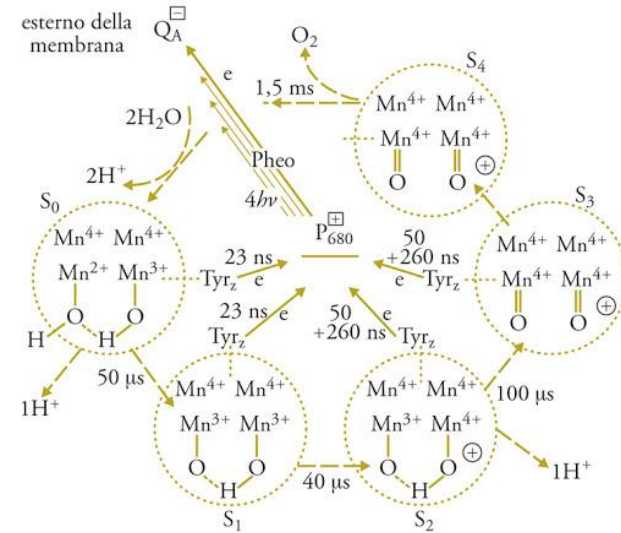
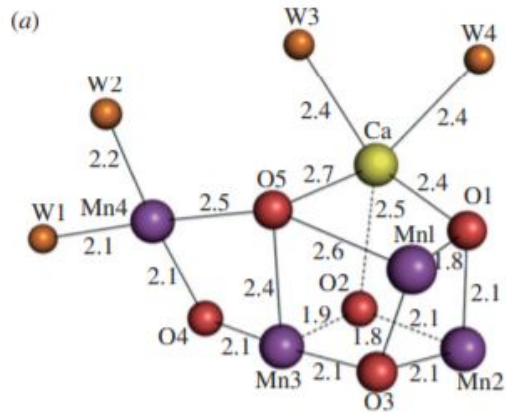
L'obiettivo è dunque quello di riprodurre:

Strutturalmente e funzionalmente l'organizzazione dei fotosistemi della fotosintesi, che sono macchine altamente efficienti che usano l'energia luminosa per determinare la separazione di carica attraverso una membrana.

I sistemi di raccolta della luce associati ai diversi fotosistemi che determinano un efficiente trasferimento di energia ai centri di reazione, garantendone una minima perdita.

La reazione di scissione dell'acqua, che rappresenta la principale promessa per lo sviluppo di tecnologie per convertire le radiazioni solari in energia utilizzabile, in particolare nel generare equivalenti di idrogeno per ridurre la CO₂.

PSII come motore della vita e scissione dell'acqua come big bang dell'evoluzione



La sfida della ricerca è quella di escogitare un catalizzatore di scissione dell'acqua che ricalchi i principi del centro di reazione del PSII.

Idrogenasi

Un'alternativa per produrre idrogeno verde sfrutta la capacità di alcuni organismi fotosintetici di sintetizzare in particolari condizioni bioidrogeno.

In questi microrganismi la conversione tra consumo e rilascio di idrogeno è mediata dalle idrogenasi, enzimi in grado di ridurre i protoni in idrogeno.

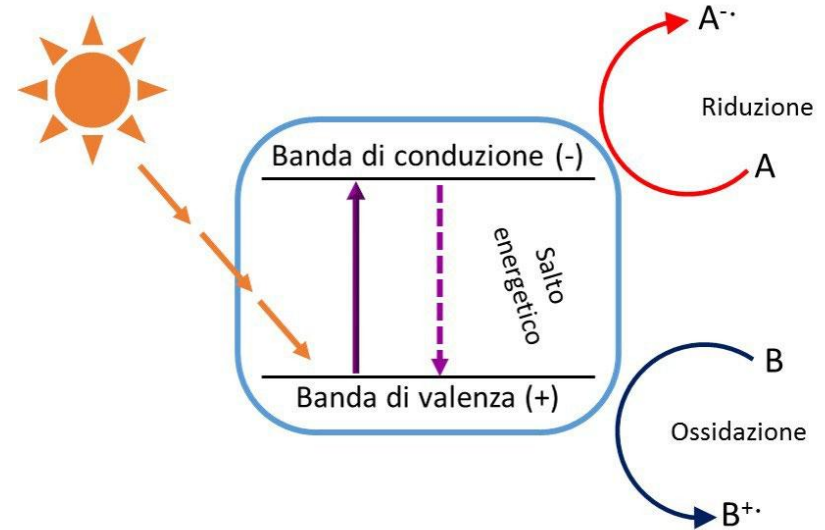
Le idrogenasi sono state studiate come alternativa al platino in un elettrocatalizzatore.

Tuttavia la loro applicazione non è pratica a causa della sensibilità all'ossigeno ed alla loro instabilità, che ne rendono impossibile l'uso su larga scala.

Sono dunque in corso sforzi considerevoli per imitare questi enzimi con la sintesi di catalizzatori molecolari.

Fotocatalizzatori artificiali semplici

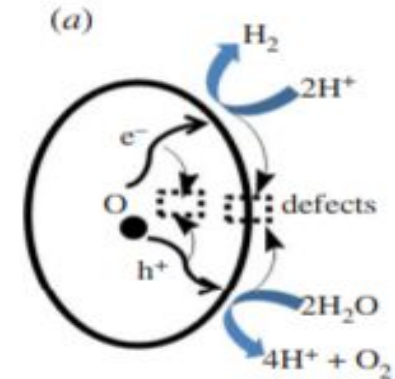
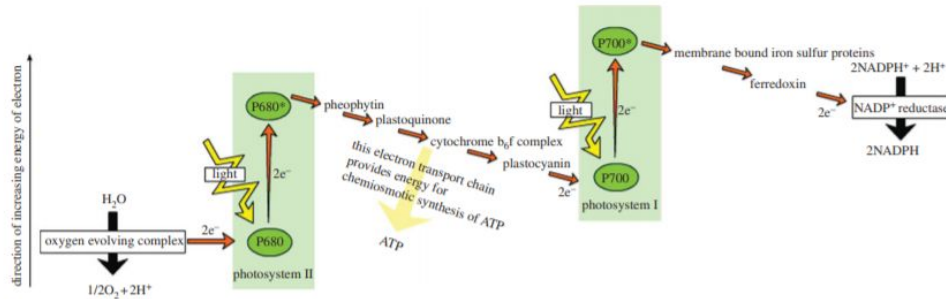
Semiconduttori con proprietà elettroniche appropriate possono catturare i fotoni solari per separazione di carica tra le loro bande di valenza e le loro bande di conduzione, generando così il potere per guidare le reazioni sulla loro superficie, similmente a quanto fa il centro di reazione nella fotosintesi naturale.



Il semiconduttore più utilizzato è quello formato dal composto metallico TiO_2 , ma numerosi altri ossidi metallici sono stati valutati per questo scopo.

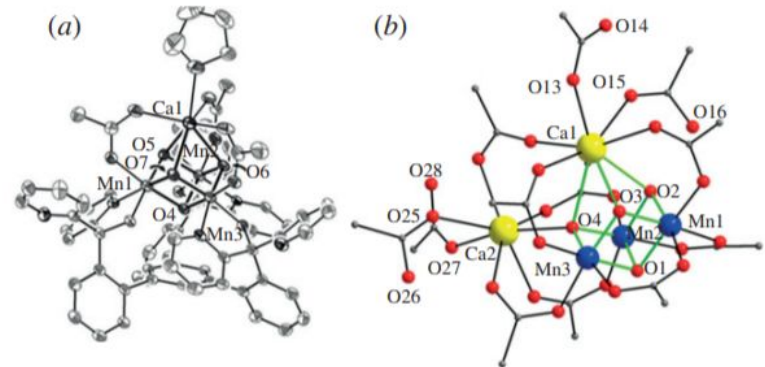
Le proprietà elettroniche del fotocatalizzatore devono essere scelte in modo preciso.

A causa proprio delle loro caratteristiche elettroniche alcuni materiali possono essere utilizzati solo per la mezza reazione. Per costruire un sistema completo per la scissione dell'acqua una soluzione alternativa è quella di sfruttare un sistema tandem, simile alla configurazione a Z del PSII e PSI.

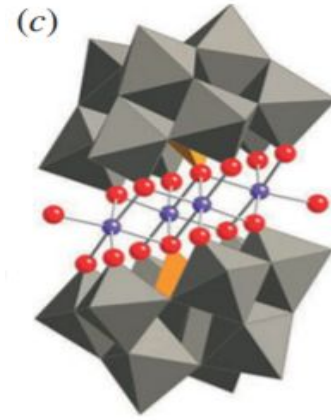
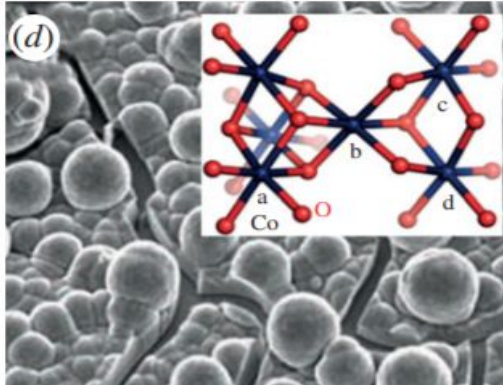


Fotocatalizzatori per l'ossidazione dell'acqua e l'evoluzione dell'ossigeno.

- Sun e collaboratori: supercomplesso di Rutenio che catalizza la reazione evolutiva dell'O₂, a velocità paragonabile al PSII.
- Agapie e Christou e collaboratori: sintesi di un cluster Mn₃CaO₄, geometricamente molto simile al cluster Mn₄Ca del PSII.

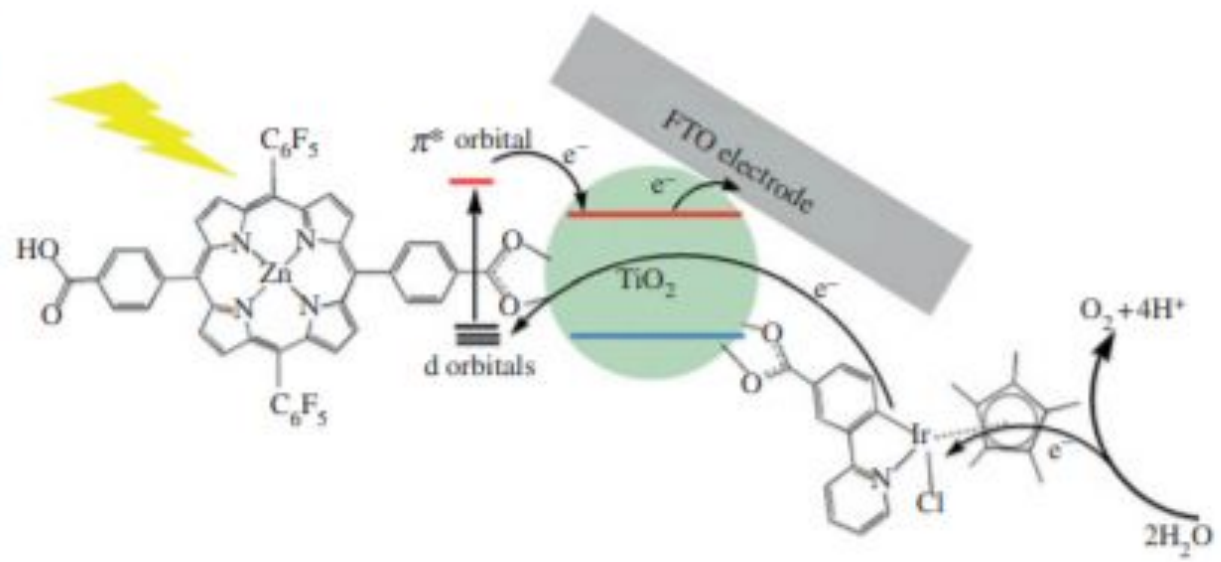


- Hill e collaboratori: dimostrazione della possibilità di utilizzare ligandi completamente inorganici per stabilizzare il legame O-O.



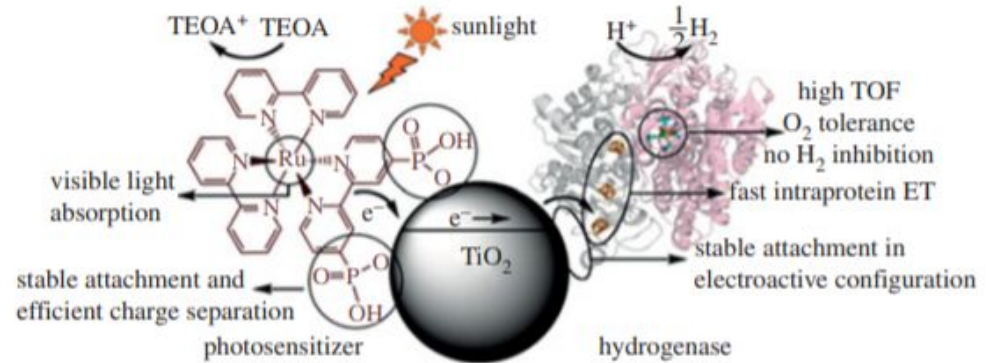
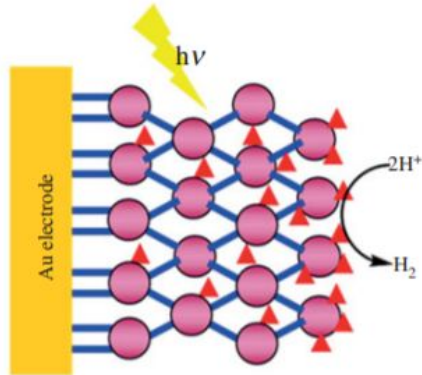
- Nocera e collaboratori: catalizzatore solido che mostra somiglianze strutturali con la geometria del cluster del PSII.

(a)



Fotocatalizzatori per la riduzione protonica e l'evoluzione dell'idrogeno.

- Armstrong e collaboratori: integrazione dell'idrogenasi naturale isolata all'interno di un sistema fotocatalitico.



- Nann: imitazione del sito catalitico delle idrogenasi ibridandolo con un semiconduttore.

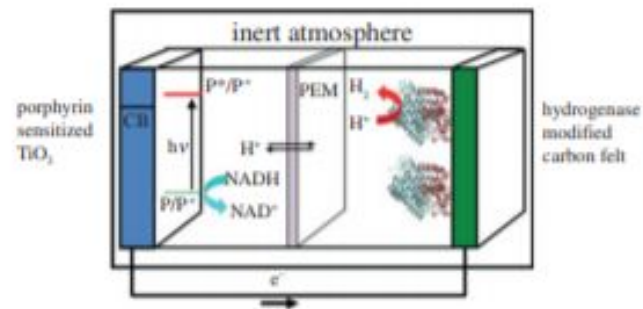
Costruzione di un sistema fotocatalitico completo per la generazione dell'idrogeno e dell'ossigeno dall'acqua

Sono noti alcuni esempi di tali sistemi ma con ancora una bassa efficienza, che ne esclude l'utilizzo su larga scala.

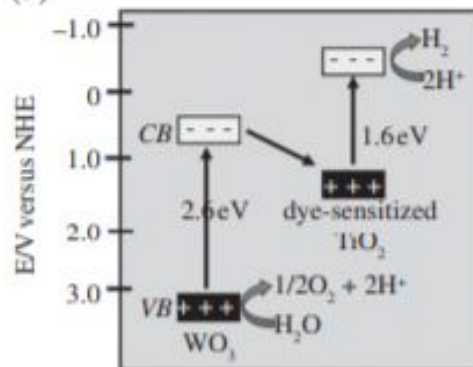
Possiamo dividere questi sistemi in tre classi principali:

- catalizzatori in polveri nanometriche
- celle fotoelettrochimiche (PEC)
- combinazioni fotovoltaico-catalizzatore

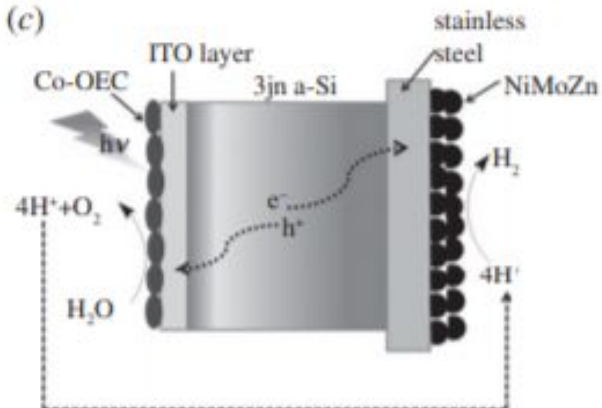
(a)



(b)



(c)



Conclusioni

Il sole è campione tra le fonti di energia, ed il suo utilizzo è innocuo per l'ambiente e per il clima. L'enorme potenziale non sfruttato dell'energia solare è un'opportunità che deve essere colta quanto prima e che incoraggia la ricerca in quest'area.

Progressi significativi sono stati fatti ma la sfida di riprodurre una fotosintesi artificiale richiede di imparare sempre più dalla natura, di ispirarsi alla biologia e sviluppare nuove tecnologie che siano efficienti dal punto di vista energetico quanto gli enzimi naturali.