

Materiales híbridos como alternativa nanotecnológica para la producción de energéticos

Abraham Vidal-Limón,* Oscar Contreras,* Sergio A. Águila*

RESUMEN: La nanotecnología es la rama de las ciencias que estudia y manipula la materia a una escala diminuta, principalmente cuando alguna de las dimensiones de la materia está en el orden nanométrico. Derivado de las nanociencias, el desarrollo de la nanotecnología ha tenido un auge importante durante los últimos años debido a la gran diversidad de aplicaciones de muchos materiales a escala nanométrica (nanomateriales) en la vida cotidiana, además del creciente revuelo generado debido a su carácter interdisciplinario para su desarrollo (la física, química, biología, ciencias de materiales, ciencias computacionales, ciencias ambientales, tecnología de la comunicación y ciencias sociales han estado en interacción continua desde finales del siglo pasado). En el sector energético, ante el inminente agotamiento de los combustibles fósiles, la búsqueda de combustibles alternativos se ha transformado en una actividad prioritaria y exigiendo que la nueva tecnología sea amigable con el medio ambiente y de impacto positivo para la sociedad que la consumirá. El desarrollo de nanotecnología basada en materiales inteligentes capaces de generar energéticos (celdas de combustibles, generación de gases o moléculas acarreadoras de alta energía), nos permitirá mantener un potencial energético ante la crisis global por desabasto de combustibles fósiles. Esperamos para las décadas siguientes, un alto grado de incorporación de nanomateriales en muchas tecnologías empleadas en nuestras actividades cotidianas, desde energéticos basados en nanomateriales, hasta productos como pinturas, cosméticos, materiales para construcción y alimentos.

PALABRAS CLAVE: Hidrogenasa, nanobiotecnología, nanotecnología, nanomaterial híbrido.

ABSTRACT: The nanotechnology studies matter on a minute scale, fundamentally when a material has at least, one nanometric scale dimension. The area of nanosciences and nanotechnology has significantly increased in recent years due to the wide-spread applications of many nanometric scale materials (nanomaterials) in everyday life, likewise to the intensification of interdisciplinary research collaborations (physics, chemistry, biology, materials science, computer sciences, environmental sciences, communication technology and social sciences have been in continuous interaction since the end of the last century). Meanwhile, fossil fuel depletion has also been identified as a future challenge, it is necessary to develop new environment-friendly alternatives with positively impacts in our society. The development of intelligent nanomaterials capable of generating energy (fuel cells, generation of gases or high energy carrying molecules) will allow us to step forwards through the imminent energetic global crisis. In this sense, in the following decades we will find nanomaterials more frequently in our daily activities, from energy based nanomaterials, to products such as paints, cosmetics, building materials and food.

KEYWORDS: Hydrogenase, nanobiotechnology, nanotechnology, hybrid nanomaterial.

Recibido: 2 de agosto de 2017. Aceptado: 30 de agosto de 2017.

* Departamento de Nanoestructuras, Centro de Nanociencias y Nanotecnología, Universidad Nacional Autónoma de México, Km. 107 carretera Tijuana-Ensenada, Ensenada, Baja California, México, C.P. 22860.

Introducción

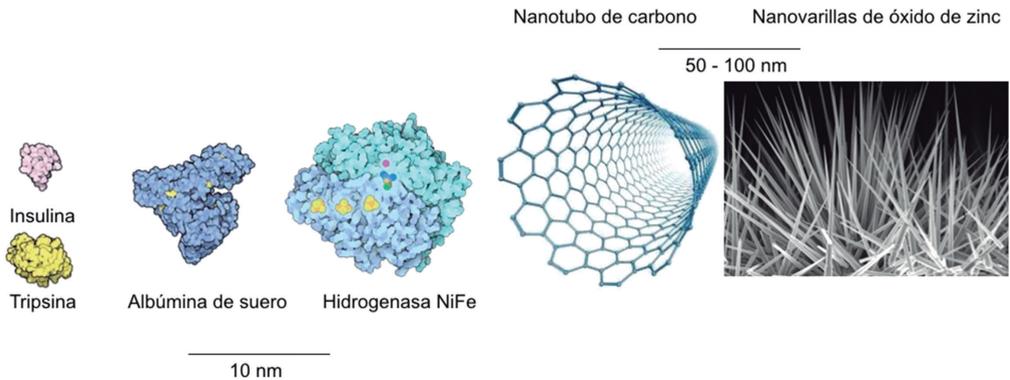
La nanotecnología en nuestro entorno

El grado de civilización de nuestra sociedad depende de la tecnología hasta ahora desarrollada para satisfacer nuestras necesidades. Las motivaciones por las que desarrollamos y utilizamos ciertas tecnologías se han mantenido durante el curso de nuestra historia y los grandes cambios en nuestra sociedad siempre han estado asociados con el desarrollo de las tecnologías emergentes las cuales han revolucionado de manera dramática sectores tan importantes como la administración y gestión de sistemas de información[1], la manera en cómo nos comunicamos, así como los sistemas de entretenimiento, y con mayor repercusión en sectores tan importantes como la salud humana [2] y la agricultura [3].

En el siglo pasado fuimos testigos de una carrera interminable por la miniaturización de los productos tecnológicos, ésta llegó de la mano del desarrollo de materiales a escalas diminutas, con características fisicoquímicas peculiares y muchas veces distintas con respecto a esos materiales mismos en bulto. Así, la nanotecnología, emergió y se consolidó en nuestra sociedad como una de las áreas multidisciplinarias más importantes de esta nueva era, con sus temores y percepciones públicas, pero de la mano de importantes avances en beneficio de la sociedad [4].

Por ejemplo, la necesidad de contar con materiales nuevos, cuya capacidad de almacenamiento informático fuese superior y que ocupara menores dimensiones, derivó en el desarrollo de memorias portátiles de varios gigabytes de espacio en apenas unos cuantos centímetros de longitud. Este tipo de necesidades ha motivado el desarrollo de materiales y partículas cada vez menores, desde milímetros ($1 \text{ mm} = 1 \times 10^{-3} \text{ m}$) hasta dimensiones de unos pocos nanómetros ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$ o $1 \text{ nm} = 0.000,000,001 \text{ m}$); este desarrollo es conocido como nanotecnología (figura1). La nanotecnología es una ciencia multidisciplinaria, en la cual convergen los conocimientos de áreas tan diversas como la física, la química, la biología, la medicina y las ingenierías para desarrollar nanomateriales para aplicaciones múltiples, por ejemplo, el desarrollo de compuestos con mayor resistencia a la corrosión (área de materiales), la construcción de microdispositivos electrónicos para el monitoreo del ritmo cardiaco o implantes de materiales biológicos con fines biomédicos (biosensores), así como la generación de corriente eléctrica, moléculas acarreadoras de energía o dispositivos a base de nanomateriales acoplados a moléculas orgánicas que generen energéticos (celdas de combustible). El Centro de Nanociencias y Nanotecnología está enfocado en en el desarrollo de nanotecnologías que den solución a diferentes problemas de la sociedad, desde las comunicaciones, pasando por los nanomateriales para aplicaciones específicas como la detección de gases y compuestos tóxicos, así como tecnologías alternas para la generación de energía.

Figura 1. Dimensiones de las diferentes partículas que se trabajan en nanotecnología.



Generación de energías alternativas de la mano de las nanociencias

La demanda de energía y las repercusiones ambientales derivadas de su generación son temas recurrentes en las políticas de cualquier nación desarrollada y en vías de desarrollo. Nuestra fuente primaria de energía son los combustibles fósiles como el petróleo, el carbón y el gas natural. Debido a la naturaleza química de los combustibles fósiles, sus procesos de extracción, almacenamiento, transformación y distribución, éstos impactan radicalmente nuestro ambiente, desde los mares hasta la atmósfera. En el contexto económico, la industria de la transformación de los combustibles fósiles, la petroquímica, es uno de los motores principales de muchas potencias mundiales, generando productos diversos como gasolinas, plásticos y sustratos para las industrias farmacéuticas y de química fina. No obstante, las reservas de combustibles fósiles se reducen cada año de manera significativa, lo cual implica que sus procesos operativos se vuelvan cada vez más onerosos debido a su escasez. Es así como se vuelve necesaria la búsqueda de nuevas fuentes energéticas que solucionen el desabasto energético global y que paulatinamente se reduzca nuestra dependencia por los combustibles fósiles para nuestras actividades diarias.

En nuestro universo, el hidrógeno (H) es el elemento químico más prevaiente, no obstante, en nuestro planeta es escaso en estado libre, casi siempre lo encontramos reaccionado con otros átomos, su forma más común, en el agua. El agua está formada por dos átomos de hidrógeno enlazados con un átomo de oxígeno (O). A diferencia de los combustibles fósiles que son extraídos de yacimientos o minas, como el petróleo, el carbón y el gas natural, el hidrógeno no se obtiene de trabajos de minería o extracción clásicos. En

este sentido, el hidrógeno es considerado como un acarreador de energía, ya que para generar la energía primero es necesario romper la molécula que lo contiene para utilizarlo. Por ejemplo, durante el rompimiento de la molécula de hidrógeno (H_2), los electrones liberados pueden ser dirigidos para que generen una corriente eléctrica. Por lo tanto, se están realizando esfuerzos importantes para obtener hidrógeno como combustible, pero que además conlleve procesos ambientalmente amigables y rendimientos energéticos altos. De esta manera, serán capaces de competir como fuentes alternativas de energía.

Cabe mencionar que dentro de las ventajas derivadas del uso del hidrógeno como energético, es que este compuesto es considerado como el recurso futuro que menos impactará al ambiente y que será tan eficiente que se podrá generar en casas habitación. Dentro de sus características fisicoquímicas, encontramos que contiene la mayor densidad energética que cualquier otro combustible conocido, además de no estar unido al carbón, lo cual reduciría las emisiones de dióxido de carbono. Asimismo, su combustión libera como desecho final únicamente agua. Por lo tanto, las ventajas del uso del hidrógeno en el plano ambiental como combustible son significativamente mayores, por ejemplo, su combustión no contribuye al efecto invernadero, a la lluvia ácida o al agotamiento del ozono en la estratósfera.

Las contribuciones de la nanotecnología en el campo de la producción de energéticos han sido importantes y muy recurrentes, ya que el desarrollo de materiales de bajo costo para la producción de energéticos, en particular de hidrógeno es un tópico deseable. Por las propiedades de los materiales nanoestructurados, se puede controlar de manera muy fina las interacciones moleculares de las reacciones químicas involucradas, tanto a nivel del centro de reacción como de los reactantes debido a la escala nanométrica. Por ejemplo, investigadores de la Universidad de Uppsala, en Suecia, desarrollaron un prototipo de nanomaterial polimérico basado en óxido de titanio, ambientalmente amigable y de bajo costo el cual funciona como fotocatalizador (que trabaja en presencia de luz) para la generación de gas hidrógeno en solución acuosa. Una parte fundamental de este estudio se basó en cálculos computacionales de primeros principios, los cuales ayudaron a identificar la naturaleza de los donadores de hidrógeno, así como la cinética de la reacción (rapidez y eficiencia a la que ocurren las reacciones químicas); es decir, estos estudios cuentan con una sólida base de química computacional para la explicación o predicción de los fenómenos atómicos y electrónicos en nanomateriales. Entre los resultados más impactantes, encontramos que estos materiales nanoestructurados generaron 10 veces más hidrógeno que los catalizadores convencionales [5].

Cabe mencionar que, entre las líneas de investigación emergentes en la nanotecnología, encontramos el desarrollo de los nanobiomateriales, los cuales representan materiales híbridos o basados en compuestos inorgánicos nanoestructurados y moléculas orgánicas (proteínas, ADN, ARN y lí-

pidos o ácidos orgánicos). Esta área utiliza principios biológicos para el diseño y fabricación de materiales, que por su naturaleza son de escala nanométrica (las proteínas globulares poseen dimensiones de 10-100 nm). Por lo tanto, se asegura que los materiales híbridos realicen eficientemente, sobre materiales inorgánicos, la reacción natural para la cual fueron creados o de los cuales evolucionaron y se acoplen a las dimensiones nanométricas de los soportes. Por ejemplo, en el área energética, encontramos diseños o moléculas biológicas como las proteínas, las cuales pueden ser útiles para la producción eficiente de hidrógeno sobre materiales nanoestructurados. Y esta eficiencia se debe a que son moléculas robustas que han evolucionado desde hace millones de años por estos organismos como parte de su metabolismo. De tal forma que aun en ambientes extremos como en las fosas marinas, donde la presión y temperatura son extremas debido a la profundidad, diversos grupos de organismos son capaces de obtener energía mediante la movilización o acarreamiento de moléculas orgánicas mediante estas proteínas intercambiando átomos de hidrógeno. Si utilizamos estas proteínas, capaces de separar los protones (hidrógenos) del agua y movilizarlos selectivamente, se podría desarrollar nanotecnología capaz de suplir las necesidades locales de energéticos.

Actualmente encontramos que los desarrollos nanobiotecnológicos más recurrentes para la producción de energía se basan en: biofotólisis (compuestos orgánicos capaces de activarse por la luz y separar los protones del agua); fermentación oscura, en la cual se explotan las vías metabólicas de bacterias y algunos eucariontes como algas verdes en la generación de moléculas energéticas, y celdas de combustible enzimáticas, las cuales consisten en la inmovilización de proteínas catalíticas en soportes nanoestructurados capaces de conducir la corriente eléctrica.

Enzimas productoras y sensoras de hidrógeno, ¿Qué necesitamos saber y hacia dónde vamos?

La producción enzimática de hidrógeno es un método atractivo debido a que las reacciones químicas involucradas suceden en condiciones de presión y temperatura ambiente, además de que no son demandantes de energía debido a su escala nanométrica. Otra gran ventaja de este proceso es que se utilizan proteínas productoras específicas (enzimas), las cuales trabajan a velocidades muy altas y con un rendimiento elevado, además de no contener metales preciosos como catalizadores (comúnmente tienen átomos metálicos de hierro(Fe), níquel(Ni) o selenio(Se)). Estas enzimas productoras de hidrógeno se conocen como hidrogenasas y son enzimas cuyos reactantes o compuestos necesarios para que efectúen su reacción son muy simples y se encuentran siempre disponibles: electrones y protones. Sin duda, dentro de este conjunto de enzimas encontramos a los electrocatalizadores más eficientes de la naturaleza, ya que pueden convertir reversiblemente al hidróge-

no (H_2), oxígeno (O_2) y al agua a velocidades muy altas y con un mínimo de desperdicio de energía el cual incluso se puede acoplar a la activación de CO_2 , produciendo CO y/o formiato para su uso directo en combustible celular o como cosustratos para la química orgánica, y esto con apenas un sobrepotencial eléctrico minúsculo [6].

Para desarrollar nanotecnología eficiente y aplicable en nuestra sociedad, nuestro objetivo se fundamenta en comprender cómo parten las reacciones de las hidrogenasas, conociendo desde sus mecanismos de reacción hasta la forma en que interactúan con diversos soportes mediante interacciones electrostáticas (por complementariedad de cargas). Por lo tanto, entender el resultado de la evolución molecular de estas enzimas, nos permitirá comprender cómo fue que los metales “comunes” en las hidrogenasas (níquel y hierro) alcanzaron una sorprendente actividad catalítica, tan semejante al platino (Pt, el mejor electrocatalizador conocido) y así finalmente manipularlas genéticamente para optimizar la electrocatálisis hacia electrodos nanoestructurados.

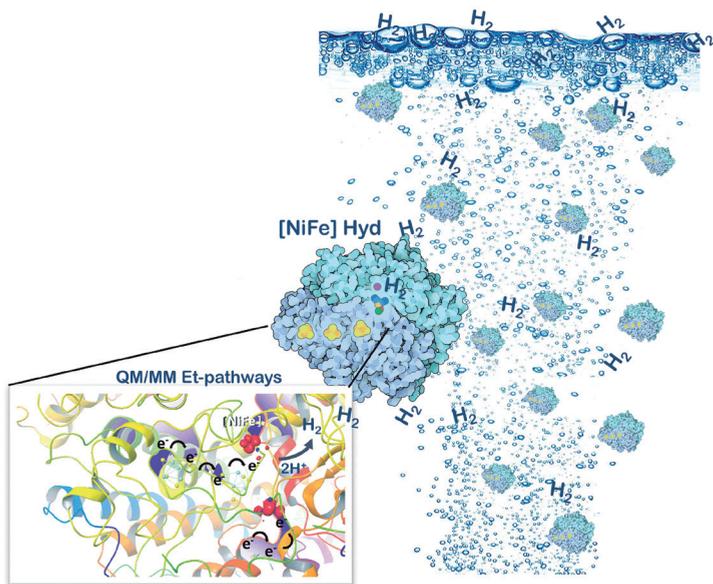
Recientemente nuestro grupo de investigación publicó un estudio que analizó la capacidad de ciertas enzimas hidrogenasas para producir hidrógeno en condiciones oxigénicas. En este estudio utilizamos cálculos de primeros principios en el sitio de reacción de una enzima hidrogenasa tolerante al oxígeno proveniente del organismo *Salmonella thypimorium* [7].

En general, se está investigando cómo ciertas hidrogenasas y sus centros metálicos son tolerantes al oxígeno (estos compuestos están profundamente ocluidos y protegidos dentro de la enzima), además de comprender cómo son capaces de trabajar en medios acuosos convencionales. La información obtenida nos permitió observar que estas enzimas cuentan con rutas alternativas para llevar a cabo su catálisis, es decir, si entre los centros metálicos se encontraban un exceso de electrones, otros sitios podrían permitir el paso de la carga y así mantenerse realizando su actividad catalítica normal.

Utilizando diferentes métodos de química computacional, logramos entender estos fenómenos de rutas alternativas de electrones en las hidrogenasas bacterianas del tipo níquel-hierro [NiFe-hidrogenasas]. También logramos entender, cuáles zonas de las enzimas funcionan como nanocables para la transferencia de los electrones provenientes de la ruptura del agua. La anterior información generada es muy importante para los pasos posteriores del diseño de materiales híbridos, ya que se optimizará la interacción entre las enzimas hidrogenasas y nanopartículas inorgánicas de óxidos de zinc (ZnO). En este sentido, buscamos generar materiales robustos para la generación de hidrógeno, pero también capaces de percibir selectivamente al gas hidrógeno. Este problema se vuelve más claro si pensamos en un ducto de gases, en los cuales hay una cantidad considerable de hidrógeno en el torrente. Si este gas se acumulara y se expusiera a una chispa sería catastrófico.

Por lo tanto, utilizaremos un nanomaterial híbrido (hidrogenasa-óxido de zinc) el cual será capaz de percibir hasta la mínima traza de hidrógeno,

Figura 2. Análisis químico computacional de las enzimas hidrogenasas de níquel y hierro para la producción de hidrógeno. Los cálculos de primeros principios permiten formular hipótesis sobre las rutas alternativas que usan estas enzimas y cómo se pueden anclar favorablemente a nanovarillas de óxido de zinc.



para que de esta manera seamos capaces de evitar accidentes. De tal manera, nuestra solución nanobiotecnológica se volvería más rentable si pensamos en la escala de nuestro biosensor, ya que la inversión en los componentes es baja.

Con base en lo anterior, estas enzimas hidrogenasas pueden contribuir a obtener energía de manera sustentable además de generar biosensores capaces de detectar fugas de esos mismos gases recién producidos. No obstante, todavía quedan más estudios por realizar y un largo camino por recorrer para desarrollar novedosos procesos de producción y detección de hidrógeno.

Conclusiones

La inclusión de nanobiomateriales en nuestra sociedad podría impactar de manera importante las actividades agrícolas, de salud, incluso en la producción de energéticos, al generar nuevas tecnologías que faciliten el desarrollo de las actividades cotidianas e impacten en menor medida al ambiente. En este sentido, los alcances de las innovaciones nanotecnológicas serán sin duda un detonante económico durante las siguientes décadas, implementando nuevas prácticas o migrando las prácticas convencionales hacia otras más eficientes.

Referencias

- [1] Zadegan R.M., Lindau EG, Klein WP, Green C., Graugnard E, Yurke B., *et al.* (2017). Twisting of DNA origami from intercalators. *Sci Rep* 2017; 7: 7382. doi:10.1038/s41598-017-07796-3.
- [2] Wang R. B., T. R., I. R. y S. X. (2017). Emerging applications of nanotechnology for diagnosis and therapy of disease: A review. *Physiol Meas*, 38:R183.
- [3] Prasad R., Bhattacharyya A., Nguyen Q. D. (2017). Nanotechnology in sustainable agriculture: Recent developments, challenges, and perspectives. *Front Microbiol*, 8: 1014.
- [4] Roco M. C., Bainbridge W. S. (2005). Societal implications of nanoscience and nanotechnology: Maximizing human benefit. *J. Nanoparticle Res.*, 7: 1-13. doi:10.1007/s11051-004-2336-5.
- [5] Pati *et al.* (2017). An experimental and theoretical study of an efficient polymer nano-photocatalyst for hydrogen evolution. *Energy Environ. Sci.*, 10, 1372-1376.
- [6] Wulff *et al.* (2016). How the oxygen tolerance of a [NiFe]-hydrogenase depends on quaternary structure. *J. Biol. Inorg. Chem.*, 21, 121-134.
- [7] Vidal-Limón *et al.* (2017). Electron transfer pathways analysis of oxygen tolerant [NiFe]-hydrogenases for hydrogen production. *Int. J. Hyd. Ener.* 42, 20494-20502.