

FOTOSÍNTESIS ARTIFICIAL. COMPARACIÓN CON EL MECANISMO NATURAL

ARTIFICIAL PHOTOSYNTHESIS. COMPARISON WITH THE NATURAL MECHANISM

A. SOCORRO[†] Y R. CRISTOBAL

Instituto de Investigaciones Fundamentales en Agricultura Tropical "Alejandro de Humboldt" INIFAT, dpfisiologia@inifat.co.cu[†]

[†] autor para la correspondencia

(Recibido 21/1/2013; Aceptado 3/5/2013)

Se expone una metodología para simular el proceso de fotosíntesis de manera artificial. Se realizan cálculos de la cantidad de energía y dióxido de carbono que se obtiene a través de este proceso y se compara con los resultados que proporciona el fenómeno por vía natural. La comparación mostró una mayor producción de energía y dióxido de carbono a través de varios tipos de juntas semiconductoras con relación a los tres mecanismos fotosintéticos fundamentales del reino vegetal. Entre ellas la vía C_4 , considerada una de las de mayor eficiencia, mostró similitudes al comportamiento por vía artificial. Ello permite establecer patrones comparativos en este tipo de estudio por ambas vías, a la hora de elaborar dispositivos más eficientes.

A methodology for simulating the photosynthesis process by artificial mechanisms is exposed. Mathematical calculus of energy and molecular oxygen are made and compared with results provided by the natural path. The comparison showed a higher energy and oxygen production, in different kinds of semiconductor bindings with respect to the three main photosynthetic mechanisms described in the plant kingdom. The C_4 pathway, considered one of the most efficient mechanisms among plants, showed a similar behavior regarding artificial methods. This result allows the establishment of comparative patterns between both ways for elaborating high efficiency devices.

PACS: Chemical kinetics in biological systems, 82.39.-k; Biological effects of radiation, 87.50. Gi, Hi, Jk; Photoelectrochemical cells, 82.47.Jk.

INTRODUCCIÓN

La fotosíntesis de carbohidratos es uno de los procesos más complejos que existe en la naturaleza, donde a partir de CO_2 y agua, se forman estas moléculas orgánicas con el desprendimiento de dióxido de carbono. Las primeras cianobacterias fotosintetizadoras surgieron hace 3200-3500 millones de años y a partir de ahí todo el O_2 que se encuentra presente en la atmósfera terrestre ha sido formado a partir de este proceso, [1].

La fotosíntesis en sí consta de varias etapas: En primer lugar el aparato fotosintético capta un fotón de determinada longitud de onda, el cual excita electrones dentro de las moléculas de clorofila. Posteriormente tiene lugar el proceso conocido como Fosforilación, el cual a su vez se subdivide en las siguientes fases: 1-Captura de energía en los complejos de oxidación luego de la transición cuántica que experimentan los electrones después de absorber un fotón; 2-El transporte de esta energía hasta el sitio de la fosforilación por medio de la cadena de transferencia electrónica y 3-La utilización de esta energía para formar adenosín trifosfato (ATP) y la coenzima nicotinamidadenin dinucleótido fosfato en forma reducida ($NADPH_2$) [2].

Una vez que la planta obtiene las fuentes necesarias de $NADPH_2$ y ATP, estas se utilizan para fijar el CO_2 , el cual penetra a través de los estomas (pequeños orificios que se encuentran en la superficie de la hoja), hacia la formación de carbohidratos por

un mecanismo denominado ciclo de Calvin o ciclo C_3 .

La mayoría de las plantas incorporan el CO_2 directamente desde la cámara sub-estomática hacia el ciclo de Calvin por lo que son denominadas plantas C_3 . Existe otro grupo de plantas llamadas C_4 , donde el CO_2 se almacena en las células del mesófilo de las hojas en forma de ácido málico (compuesto formado por 4 átomos de carbono), antes de incorporarse al ciclo de Calvin. Otro grupo de plantas posee un mecanismo de fijación similar al C_4 , con la particularidad de que el ácido málico se produce solo en la noche cuando las plantas abren sus estomas y realizan el ciclo de Calvin durante el día cuando poseen los estomas cerrados. Este último grupo es denominado CAM (*Crassulacean Acid Metabolism*).

Casi toda la energía que se involucra durante el proceso es aprovechada por la planta. Algunos de los modelos más usados para la simulación de la fotosíntesis tiene en cuenta factores bioquímicos para el estudio del rendimiento del sistema, [3,4,5,6], tales como la actividad de la enzima Rubisco, bajo diferentes concentraciones de oxígeno molecular, [7].

El objetivo de este trabajo es proponer un modelo, que a modo de estimación de manera cuantitativa y con parámetros estandarizados, permita establecer una comparación entre los mecanismos de fotosíntesis artificial y natural. Estos parámetros están encaminados a cuantificar las cantidades de energía y dióxido de carbono (productos fundamentales del proceso), en función de la energía luminosa.

La figura 1 muestra dos placas (una semiconductor y otra metálica) dentro de una cubeta con agua pura. Ambas placas están conectadas por medio de un alambre conductor que facilita el flujo de electrones desde la placa semiconductor hacia la placa metálica, [8].

Cuando la luz incide en la placa semiconductor, en la interfase agua-semiconductor se crea un campo eléctrico ya que los electrones abandonan al semiconductor dejando los huecos (cargados positivamente) los cuales atraen iones hidroxilo (cargados negativamente) en el agua.

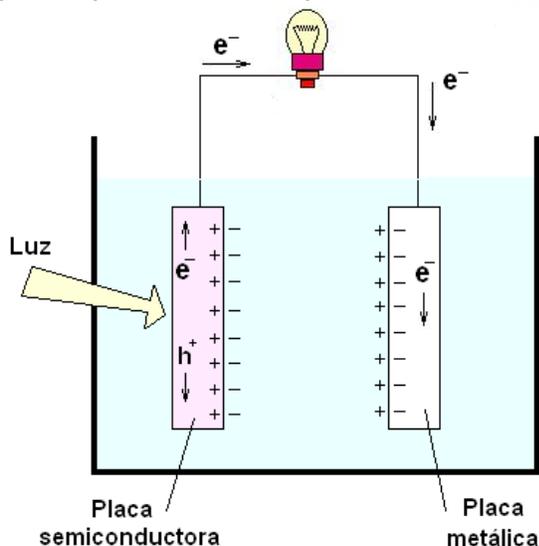


Figura 1. Esquema que representa una cubeta con agua en cuyo interior se muestran dos placas, una semiconductor (izquierda) y otra metálica (derecha), unidas por un hilo conductor que contiene una bombilla eléctrica, [8].

En la placa metálica ocurre el proceso contrario. Los electrones que llegan provocan un exceso de carga negativa en dicha placa que atrae iones hidronio del agua. La figura 2 muestra como tienen lugar las reacciones en ambas placas.

En la placa semiconductor, los huecos dejados pasan al agua y aumentan el grado de oxidación de esta, luego de interactuar con ella. Cuatro huecos reaccionan con dos moléculas de agua y se forma una molécula de oxígeno molecular y los restantes cuatro átomos de hidrógeno pierden sus respectivos electrones, ya que la ganancia de un cierto número de huecos implica pérdida de igual número de electrones. En la placa metálica los cuatro electrones que circularon a través del hilo conductor, provocan la reducción del agua. Cuatro moléculas de agua se reducen a cuatro iones hidroxilo, dando lugar a la formación de dos moléculas de hidrógeno molecular, [9].

Los cuatro iones hidroxilo y los cuatro iones hidronio, permanecen dentro de la cubeta, donde pueden formar nuevamente cuatro moléculas de agua. En la figura 2 se aprecia que en cada ciclo se consumen dos moléculas de agua, circulan cuatro electrones desde el semiconductor hacia la placa metálica, mientras que son desprendidos a la atmósfera una

molécula de oxígeno y dos de hidrógeno.

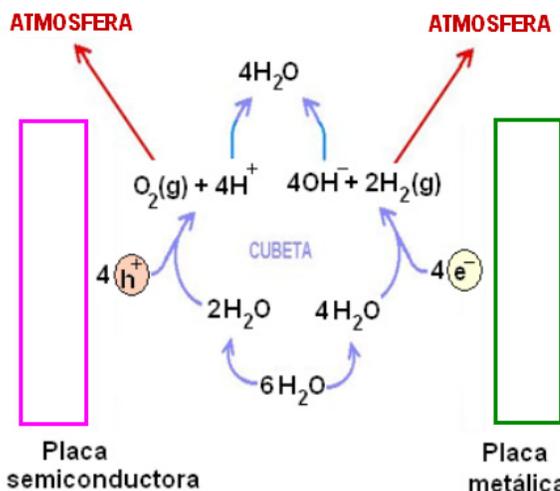


Figura 2. Ciclo de reacciones que tienen lugar en la cubeta mostrada en la figura 1.

MÉTODO DE SIMULACIÓN

Para la simulación de la fotosíntesis artificial se emplearon los datos correspondientes a diferentes tipos de celdas: A-Triple juntura de fósforo de indio y galio con arseniuro de galio y germanio, B-arseniuro de galio cristalino y C-silicio cristalino [10] (Tabla I).

Clave	Tipo de juntura	η	I_{cc} (mA)
A	InGaP ₂ /GaAs ₂ /Ge	0.320	14.37
B	c-GaAs ₂	0.261	29.70
C	c-Si	0.250	42.70

Evaluados para temperatura $T = 298.15 \text{ }^\circ\text{K}$ y densidad de potencia de la radiación incidente $P_{Luz} = 1 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$

Donde η es el rendimiento que se define como la potencia eléctrica que produce la celda, dividida entre la potencia luminosa incidente, mientras que I_{cc} es la denominada corriente de corto-circuito (valor de I para $V = 0$). Al iluminar la placa semiconductor y generarse los pares e^-h^+ , consideramos en primera aproximación que la corriente I que se produce es

$$I = I_0 \left[e^{eV/kT} - 1 \right] - I_f, \tag{1}$$

donde I_0 es la corriente de saturación de polarización inversa, e es la carga del electrón, V la tensión de la juntura, k la constante de Boltzman y T la temperatura. Por otra parte I_f es la corriente foto-generada, la cual se puede igualar a I_{cc} . La máxima potencia eléctrica P_{MAX} que se obtiene, se calcula a partir del valor de la potencia de la radiación incidente y el rendimiento η [10,11].

$$P_{MAX}(t) = \eta S_p \delta_{Luz}(t), \tag{2}$$

donde $\delta_{Luz}(t)$ es la densidad de potencia que varía en un ciclo circadiano respecto al tiempo t (de 0 a 24 horas) y S_p es la superficie del semiconductor que entra en contacto con la

radiación. En un día promedio se puede estimar una expresión Gaussiana para δ_{Luz} de acuerdo con

$$\delta_{Luz}(t) = \delta_M \text{Exp} \left[- \left(\frac{t - t_M}{b} \right)^2 \right], \quad (3)$$

δ_{MAX} es la máxima densidad de radiación solar, que se alcanza en el instante de tiempo $t_M = 12.5 \text{ h}$, mientras que b es una constante que se obtiene del ajuste por medio de (3), a los valores conocidos de la densidad de potencia luminosa en un día promedio [12].

Para realizar el cálculo se igualaron los valores de las potencias obtenidas por (2)-(3), con la potencia resultante del producto $I(V) \cdot V$ de la ecuación (1). Estos cálculos se procesaron por vía computarizada teniendo debido a la no linealidad de la relación $I-V$. Los datos correspondientes a las magnitudes utilizadas se muestran en las tablas I y II.

magnitud	símbolo	Valor	unidad
Área de las placas	S_p	1.0	m^2
Carga del electrón	e	1.602×10^{-19}	C
Temperatura	T	298.15	K
Corriente de Sat.	I_o	0.7×10^{-6}	A
Densidad Rad. Máx.	δ_M	10^3	Wm^2
Constante	b	2.167	h
Masa molecular del O_2	M_o	5.315×10^{-26}	kg
Masa molar del O_2	M^*_o	3.200×10^{-2}	$kg \text{ mol}^{-1}$

Teniendo en cuenta que de acuerdo al modelo presentado [8], se forma una molécula de dióxigeno a partir de 4 electrones se puede establecer la relación:

$$m_{O_2}^{(ART)} = \frac{M_o}{4e} \int_0^{24h} I(t) dt, \quad (4)$$

donde m_{O_2} es la masa de oxígeno que se forma durante el ciclo de 24 horas, M_o es la masa molecular e $I(t)$ es la intensidad de la corriente que se obtiene a partir de los cálculos vía computarizada, mientras que la integración se realizó por el método de diferencias finitas.

Para la simulación de la fotosíntesis natural se emplearon los datos experimentales correspondientes a las estimaciones de la fijación de CO_2 correspondiente al ciclo circadiano donde tienen lugar las dos fases: luz y oscuridad, para plantas C_3 , [13], C_4 [14] y CAM [15] (Tabla III).

	Nombre Científico	Familia
C_3	<i>Robinia pseudoacacia L.</i>	Fabaceae
C_4	<i>Saccharum officinarum L.</i>	Poaceae
CAM	<i>Agave deserti Engelm</i>	Agavaceae

El cálculo de la energía producida durante un día se obtiene a través de:

$$E^{(NAT)} = \frac{E_o S_h}{6} \int_0^{24h} f_{CO_2}(t) dt, \quad (5)$$

donde $f_{CO_2}(t)$ es la tasa de fijación de CO_2 en la planta ($mol \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$), S_h es la superficie de la hoja, mientras que E_o es la energía metabólica que se almacena por cada molécula de hexosa (6 átomos de carbono), equivalente a 2.88 MJ mol^{-1} [16]. Por otra parte se empleó el método de las diferencias finitas en la integración. Para el caso de la producción de oxígeno por m^2 por vía natural, se utilizó la expresión análoga a (5):

$$m_{O_2}^{(NAT)} = \int_0^{24h} M^*_o f_{O_2}(t) dt, \quad (6)$$

donde M^*_o es la masa molar del O_2 mientras que $f_{O_2}(t)$ es la cantidad de moles de O_2 que se fijan por m^2 durante un segundo.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 3 muestra la dependencia de la potencia por m^2 que produce la cubeta y las plantas durante el período circadiano. Para el caso de la cubeta con los materiales semiconductores se apreciaron picos en la densidad de potencia mucho mayores con relación a los tres tipos de plantas, aunque para el caso de los primeros, la producción de energía a partir de la radiación, tuvo lugar en la fase diurna (de 7 a 19 horas), mientras que las plantas CAM presentan una significativa actividad fotosintética en la fase oscura.

Los datos utilizados para *R. pseudoacacia*, proporcionaron un pico de f_{CO_2} de $8.9 \mu mol \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, aunque estos resultados dependen de forma significativa de las condiciones ambientales (temperatura, humedad, contenido de CO_2 atmosférico, etc.). Para condiciones muy favorables, las plantas C_3 llegan a alcanzar valores de f_{CO_2} de hasta $18 \mu mol \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ en especies de pastos donde predomina el zacate picao (*Stipa clandestina*) [17].

De igual manera las plantas C_3 son muy susceptibles a disminuir su tasa de asimilación de CO_2 cuando las hojas cierran los estomas para evitar pérdidas de agua por transpiración, lo cual ocurre en condiciones de baja humedad y alta temperatura atmosférica o bajos contenidos de humedad en el suelo. En las plantas, para igual área, se obtienen menores valores de energía producida. Sin embargo las plantas utilizan las dos fases (luz y oscuridad) para tales fines. En el caso de las plantas C_3 estas necesitan mantener sus estomas abiertos para la entrada del CO_2 ya que en caso contrario el ciclo de Calvin se detiene. Por otra parte las plantas C_4 pueden continuar produciendo carbohidratos con los estomas cerrados utilizando vías alternativas que implican almacenar el carbono en forma de ácido málico. Para el caso de las CAM estas cierran completamente sus estomas por el día y permiten la entrada de CO_2 únicamente en la noche, logrando de esta

manera un aprovechamiento óptimo del agua con respecto a las C_3 . Ello ocurre gracias a que el fosfoenolpiruvato fija el CO_2 para producir malato, lo cual ocurre durante la noche cuando los estomas están abiertos. Durante el día cuando los estomas están cerrados, se libera cierta cantidad de CO_2 (la curva de $P(t)$ llega a valores negativos) y la Ribulosa-difosfato (RbDP) vuelve a fijarlo. Con el cierre estomático durante el día se consigue disminuir pérdidas de agua por transpiración.

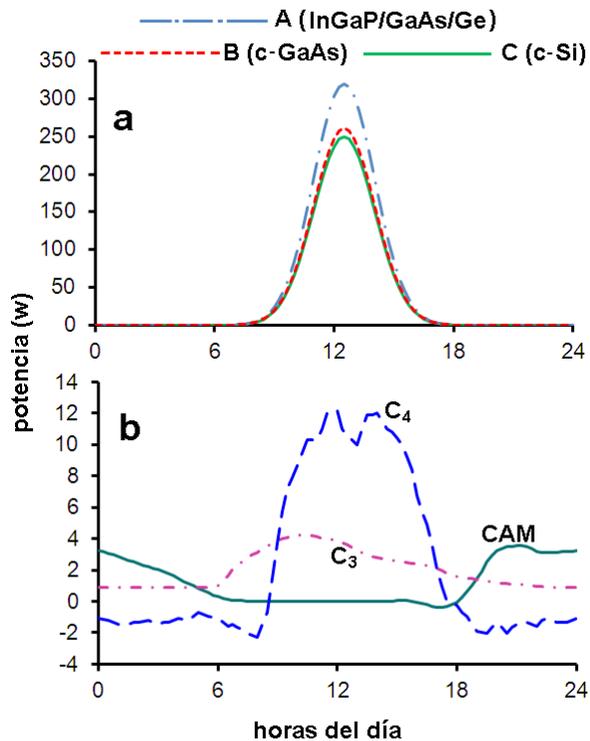


Figura 3. Valores de la potencia generada por $1 m^2$ por dos vías. a: Vía artificial con tres tipos de juntura, b: vía natural en tres tipos de metabolismo C_3 (*R. pseudoacacia*), C_4 (*S. officinarum*) y CAM (*A. deserti*).

Bajo condiciones ideales las plantas CAM pueden llegar a obtener valores de f_{CO_2} superiores a los mostrados en la figura 3B, mientras que las plantas C_3 bajo condiciones de estrés hídrico cierran sus estomas e interrumpen el proceso de fijación del carbono [18]. Es por ello que en numerosas ocasiones las áreas bajo la curva que describen las plantas CAM son mayores que las C_3 .

Si se analiza la comparación entre las plantas con los dispositivos artificiales se observa que estos últimos generan una mayor potencia, aunque solamente operan en la fase luminosa. La eficiencia de los dispositivos formados por celdas solares se incrementa adicionando capacitores eléctricos que almacenen la carga para cuando cese la incidencia de las ondas luminosas.

Las plantas poseen una estructura compleja que le permite durante el día capturar fotones, para luego dar paso a la transferencia de electrones, formar ATP y $NADPH_2$, para ser utilizados en ausencia de luz para fijar el CO_2 . En la tabla IV se muestran los valores de energía neta para un día en un área de $1 m^2$.

Vía	E (kJ)	m_{O_2} (g)
InGaP ₂ /GaAs ₂ /Ge	4425	1030
c-GaAs ₂	3609	2128
c-Si	3457	3060
<i>Robinia pseudoacacia</i> , C_3	173	11.53
<i>Saccharum officinarum</i> , C_4	204	13.62
<i>Agave deserti</i> , CAM	98	6.55

Las cantidades de dióxigeno producido muestran resultados similares. Un panel de $1 m^2$ formado por materiales de InGaP₂/GaAs₂/Ge genera en un día más energía que el diseñado con silicio cristalino, debido a que el rendimiento del primero es mayor. Sin embargo para el c-Si, la corriente de corto-circuito es superior, propiciando mayores valores de corriente, lo cual da como resultado una mayor velocidad de consumo del agua de la cubeta del modelo presentado y por tanto una mayor producción neta de dióxigeno.

En el trabajo solo se toma en cuenta las fuentes y los productos y no se analizan los mecanismos intermedios de transporte de electrones e iones H^+ que participan en la producción de ATP y $NADPH_2$ los cuales posteriormente juegan un rol significativo en el ciclo de Calvin. En el mecanismo natural no hay producción neta de $H_2(g)$ tal y como se presentó en el modelo artificial, aunque para la formación de ATP existen mecanismos como la bomba de iones H^+ , cuyo funcionamiento se explica a través de la hipótesis quimiosmótica de Mitchel [2].

La superioridad adaptativa de las plantas C_4 (sobre las C_3) se puede apreciar en la propia figura 3, donde se observa un comportamiento muy similar al caso artificial, con picos en la fase diurna, y la correspondiente acumulación de carbono en la fase nocturna.

Se debe tener en cuenta que los datos utilizados para el cálculo por vía natural se corresponden con evaluaciones de fijación neta de CO_2 , lo que quiere decir que está implícito el proceso respiratorio donde se degradan los carbohidratos formados y se devuelve el CO_2 a la atmósfera. Los modelos de simulación que actualmente se elaboran se realizan sobre la base de sofisticados programas que tienen en cuenta los factores bióticos y abióticos que inciden en la fotosíntesis [19]. Inclusive a nivel molecular algunos modelos tienen en cuenta los complejos Ca-Mn que participan en la fotólisis del agua [9]. Para lograr sistemas que permitan utilizar las ventajas de ambos métodos es necesario lograr materiales que posean un aprovechamiento de la fase oscura, combinada a la eficiencia de los materiales semiconductores.

CONCLUSIONES

Los cálculos realizados aunque fueron propuestos sobre la base de aproximaciones, estimaciones y procesamiento de datos por ordenador, permitieron comparar cuantitativamente ambos mecanismos fotosintéticos. Con el empleo de parámetros

estandarizados se facilitó la estimación para dicha comparación en cuanto a la producción de energía y dióxígeno. Este tipo de comparación permite esclarecer criterios para el estudio de la gran gama de mecanismos de este tipo que se pueden utilizar, desde las vías naturales con valores relativamente bajos de E y O₂ y extrema complejidad evolutivo-adaptativa, hasta los dispositivos altamente eficientes creados por el hombre. Constituye además una herramienta para estimar el orden de magnitud de las cantidades de oxígeno que se pueden producir por ambas vías.

[1] R. E. Blankenship, *Plant Physiology* **154**, 434 (2010).

[2] J. Azcon-Bieto y M. Talón, *Fundamentos de Fisiología Vegetal*, (McGraw Hill Interamericana, Barcelona, 2000), pp 522.

[3] F. Gil y J. Iriarte, *Modelos de Fotosíntesis*, (KRONOS S.A., Sevilla, 1992), pp 238.

[4] G. D. Farquhar, S. Von Caemmerer y J. A. Berry, *Plant Physiology* **125**, 42 (2001).

[5] R. F. Grant, *Crop Science* **32**, 1313 (1992).

[6] R. F. Grant, *Crop Science* **32**, 1322 (1992).

[7] S. Von Caemmerer y J. R. Evans, *Plant Physiology* **154**, 589 (2010).

[8] N. S. Lewis, *American Scientist* **83**, 534 (1995).

[9] N. Mishra, P. M. Mohapatra, M. K. Raval, B. Biswal y U. C. Bsiwal, *Indian Journal of Biochemistry & Biophysics* **49**, 246 (2012).

[10] M. P. Barrera, "Simulación y caracterización de celdas solares multijuntura y de silicio cristalino para aplicaciones espaciales". Tesis de doctorado, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, (2009).

[11] M. G. Martínez Bogado, "Diseño, elaboración, caracterización y ensayos de dispositivos fotovoltaicos para usos espaciales". Tesis de doctorado, Universidad Nacional de General San Martín, Argentina, (2004).

[12] ICTP. Fuentes de Energía Alternativa para Telecomunicaciones Materiales de apoyo para instructores de redes inalámbricas. Tomado de [http://www.eslared.net/walcs/walc2011/material/track1/16-Energia alternativa-es-v3.5-notes.pdf](http://www.eslared.net/walcs/walc2011/material/track1/16-Energia%20alternativa-es-v3.5-notes.pdf). 30/Noviembre (2012).

[13] Y. Zheng, Z. Zhao, J. -J. Zhou y H. Zhou, *Pak. J. Bot.* **44**, 531 (2012).

[14] A. Zermeño, S. Villatoro, J. J. Cortés, M. Cadena, E. Catalán, M. Á. García, J. P. Munguía, *Agrociencia* **46**, 579 (2012).

[15] J. L. Andrade, E. De La Barrera, C. Reyes-García, M. F. Ricalde, G. Vargas-Soto y J. C. Cervera, *Bol. Soc. Bot. Mex* **81**, 37 (2007).

[16] M. Schopfer, *Respiratory Metabolism*, in: *Plant Physiology*, (Springer, Berlin 1995), pp 188-224.

[17] A. Zermeño, J. A. Ríos, J. A. Gil, M. Cadena y J. A. Villarreal, *Bioagro* **23**, 35 (2011).

[18] R. C. Leegood, *Carbon Dioxide Concentrating Mechanisms*, in: *Plant Biochemistry and Molecular Biology*, (John Wiley and Sons, Ltd. Chichester, U.K. 1993).

[19] S. H. Wu y P. E. Jansson, *Hydrol. Earth Syst. Sci. Discuss.* **9**, 6419 (2012).