

# Cambio climático global, ciclos globales y metaloenzimas

---

LIN-YUEN MARÍN VALDERRAMA\*

---

\* Químico-Magíster en Ciencias, Universidad Nacional de Colombia; Profesor Asistente LIPTC.

## Resumen:

El cambio climático global es producto del aumento en la producción de los gases de efecto invernadero, en especial derivados del carbono y del nitrógeno. Ello hace necesario enfocar el problema desde la perspectiva de los ciclos globales de carbono y de nitrógeno y las metaloenzimas relacionadas, a fin de proponer soluciones.

## Abstract

The climate change is produced for greenhouse gases concentration increase, like carbon and nitrogen derivatives. The problem can be solved from the study of carbon and nitrogen cycles and their related metalloenzymes.

**Palabras Clave:** cambio climático global, gases de efecto invernadero, CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, ciclo global del carbono, ciclo global del nitrógeno, metanobactina, nitritoreductasa.

**Key words:** global climate change, greenhouse effect gases, CO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, global carbon cycle, global nitrogen cycle, methanobactin nitritoreductase.

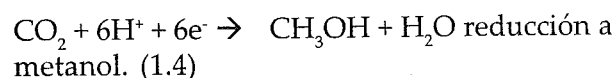
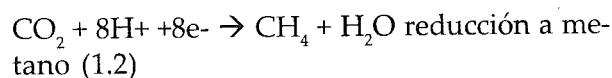
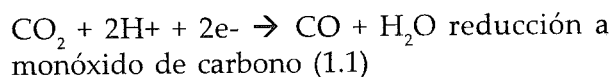
## Introducción

Los requerimientos de energía de la sociedad han ido en aumento en las últimas décadas, en razón del crecimiento de la población mundial y el aumento en la demanda de bienes y servicios. La generación de energía trae consigo la emisión de gases de efecto invernadero que varían la composición de la atmósfera; ya hacia 1990 se producían solo en USA, 1823 millones de toneladas métricas (MTM) de emisiones que contenían carbono ( $\text{CO}_x$ ) como consecuencia de la generación de energía, (corriente eléctrica y combustibles, de uso residencial e industrial); y se proyecta que hacia el año 2010 se llegará a producir 2466 MTM de  $\text{CO}_x$ . Esto resulta preocupante teniendo en cuenta, que las emisiones de  $\text{CO}_x$  de los últimos doscientos años son equivalentes a las generadas durante los diez mil años precedentes y que hacia el año 2100 se producirán a nivel mundial 26000 MTM por año; frente a las 7400MTM de 1997.

El cambio climático generado por el aumento en la concentración de  $\text{CO}_x$  trae consigo consecuencias impredecibles (cambios extremos en temperatura y precipitación). Para enfrentar este problema, y en concordancia con la conferencia marco para el cambio climático de Tokio, se plantean como posibles estrategias para reducir las emisiones de  $\text{CO}_x$ : la producción eficiente de energía, la disminución del uso de las fuentes de energía derivadas del carbono, y el uso de sustancias capaces de retener los compuestos del tipo  $\text{CO}_x$ .<sup>[1]</sup>

El dióxido de carbono  $\text{CO}_2$  es la principal especie química que constituye los  $\text{CO}_x$ , una

contribución efectiva en el control del calentamiento global, requiere de la disposición de una giga tonelada (1 Gt= 1000.000.000 toneladas) por año, hoy por hoy no se cuenta con una tecnología capaz de disponer una cantidad tan grande; sin embargo, existe un número de tecnologías, capaces de transformar 130 megatoneladas (1Mt = 1000.000 toneladas) al año,<sup>[2]</sup> principalmente relacionadas con la hidrogenación, y las reducciones tanto fotoquímica como electroquímica de  $\text{CO}_2$ ; reacciones 1.0 a 1.4.

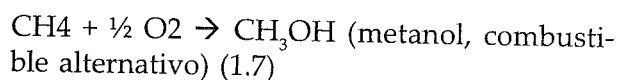
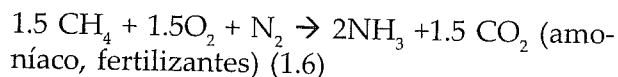


La disposición del carbono proveniente de los  $\text{CO}_x$  y en especial del  $\text{CO}_2$ , -agentes responsables en el cambio climático-, tiene lugar naturalmente, estas reacciones se suceden en algas y bacterias; allí reducciones y conversiones hacia especies de un carbono; por ejemplo, monóxido de carbono (CO) ó metano ( $\text{CH}_4$ ); son llevadas a cabo por metalo-enzimas, que son proteínas dotadas de centros metálicos capaces de donar electrones responsables de catalizar las reducciones del  $\text{CO}_2$  (reacciones 1.0 a 1.4), como por ejemplo las enzimas: rubisco con centros activos de  $\text{Mg}^{2+}$ , y formiato dehidrogenasa ( $\text{W}^{\text{n+}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{n+}}$ ).

Las variaciones climáticas no son nuevas, ya en la época medieval entre el año 1000 a 1300 sufrió el planeta una época extremadamente caliente, y desde el siglo XVI y hasta mediados del XIX, salvo gran parte del siglo XVIII, tuvo lugar una época llamada "little ice Age" consistente en un período más frío que los siglos precedentes; sin embargo no es una coincidencia que el aumento en la contaminación con gases de efecto invernadero ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{SO}_x$ ) traiga consigo la década más caliente del siglo XX, los años noventa.<sup>[3]</sup>

El metano ( $\text{CH}_4$ ) es otra especie derivada del carbono con efecto en el cambio climático global, teniendo en cuenta que las reservas de petróleo son del orden de 1.27 trillones de barriles (2004), y que ello asegura combustible para los siguientes 50 años, se espera que sea el metano la próxima fuente de energía a ser explotada sustituyendo gradualmente al petróleo. El  $\text{CH}_4$  es el componente principal del gas natural (c. a. del 75% del gas natural es  $\text{CH}_4$ ) y las reservas se estiman en 6.100 trillones de pies cúbicos; y su aplicación principal es la generación de energía eléctrica. Sin embargo esta sustitución no contribuye a menguar los problemas relacionados con la emisión de  $\text{CO}_x$ .

El metano es fuente de partida para algunos productos químicos de aplicación industrial como se ilustra a continuación:

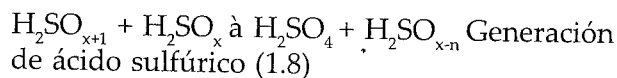
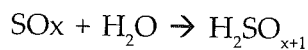


Las rutas expresadas en las reacciones 1.5 a 1.7, están sujetas a la generación de catalizadores basados en metaloenzimas capaces de oxidar

metano, y el diseño de reactores de alta eficiencia y bajo costo.<sup>[2]</sup>

Los óxidos nítrico ( $\text{NO}$ ) y nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) son también gases de efecto invernadero, directamente implicados en el decrecimiento de la capa de ozono, relacionados con el descongelamiento de los casquetes polares; provienen del uso y producción de combustibles fósiles, de nylon, y de fertilizantes; sin embargo no todo lo relacionado con estos gases es nocivo; el cuerpo humano produce diariamente nueve milimoles de  $\text{NO}$ , encargado de funciones biológicas fundamentales: erección, broncodilatación, función inmune, neurotransmisión, vaso relajación, sólo por citar algunas.<sup>[4]</sup>

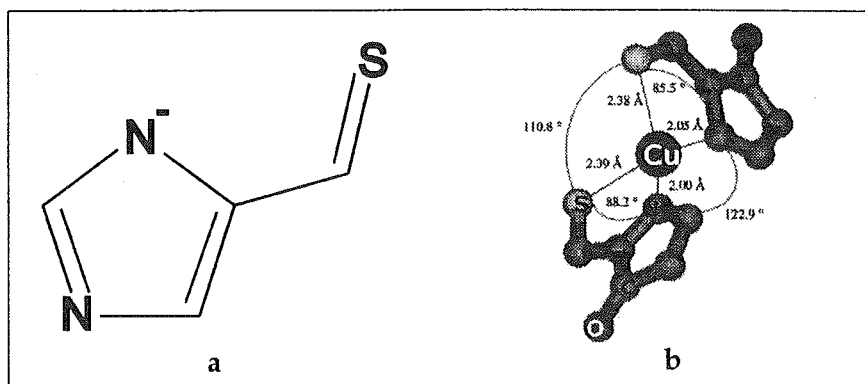
El problema relacionado con el ozono ( $\text{O}_3$ ) y el agua está dado en términos de la distribución no homogénea de éstos; ya que los gases varían su concentración de acuerdo con los cambios en la circulación atmosférica; en tanto la contaminación con  $\text{SO}_x$  está relacionada estrechamente con la producción de lluvia ácida, por la reacción de los gases con agua (1.8).



En conclusión, las rutas de reducción y oxidación para carbono y nitrógeno, son las directas responsables en el proceso de disposición de  $\text{CO}_x$  y  $\text{NO}_x$  y con ello del cambio climático global.

## Ciclo global del carbono

En el año 2004 fue publicada la estructura química de la metanobactina, una proteína (metaloenzima) que contiene cobre y que proviene de bacterias capaces de oxidar metano, está constituida por un ión cobre ( $2+$ ) rodeado por nitrógeno y azufre como átomos donores como se muestra en la figura 1.<sup>[5]</sup>



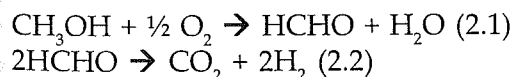
**Figura 1.** a Ligante Tioimidazol con átomos donores N y S. b Ambiente de coordinación de la metanobactina (al centro el ión  $\text{Cu}^{2+}$ ).

Esta bacteria capaz de oxidar metano ha sido objeto de estudio tanto estructural como funcional dado su rol en el ciclo global del carbono, directamente conectado con el cambio climático global en razón de la interconversión de  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$ .

En la conversión biogénica de metano a dióxido de carbono tiene un importante rol el ión  $\text{Cu}^{2+}$ , por ser el centro activo de las metaloenzimas que allí intervienen, como metano-monooxigenasa y formolaldehído-dehidrogenasa. En un primer paso, la metano-monooxigenasa cataliza la conversión de metano a metanol [6]; el metanol es un combustible alternativo, y puede ser mezclado con gasolina, es líquido y transportado de manera sencilla, reacción 2.0 [7], disponiendo así el metano.



En un segundo paso, la metanol-dehidrogenasa cataliza la oxidación de metanol a formaldehído, cerca del 50% del formaldehído es transportado hacia el interior de las células en forma de carbohidratos y el resto es oxidado a  $\text{CO}_2$ , reacciones 2.1 y 2.2.



En un tercer paso, la formolaldehído-dehidrogenasa cataliza la oxidación del

formaldehído a ácido fórmico y finalmente la formiato dehidrogenasa transforma el ácido fórmico en  $\text{CO}_2$ , que es un gas de efecto invernadero y responsable del cambio climático. [8]

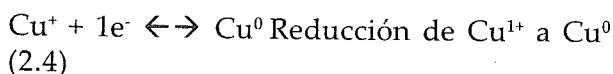
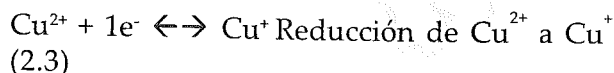
En este caso, entender cómo se suceden estas reacciones, y cuál es el rol del ión central, será determinante para hacer más eficiente el consumo de  $\text{CH}_4$  y disminuir las emisiones de  $\text{CO}_2$ ; aparte de brindar combustibles alternativos.

La función de la metanobactina en el proceso de oxidación del metano, es aún discutido, pero se puede decir que tiene un rol en el transporte del cobre, centro activo y por tanto precursor fundamental de la catálisis oxidativa.

El ión cobre  $2+$  posee una configuración electrónica  $d^9$ , esto se relaciona directamente con la estructura de la metalo-enzima ya que de ello depende el número de átomos donores y su disposición espacial, por lo general, los compuestos de coordinación de cobre como el mostrado en la figura 1 poseen 4 átomos donores (número de coordinación 4) y son generalmente cuadrado planares (esto se confirma en la difracción de rayos X), aunque no sucede en el caso de la metanobactina.

El intercambio redox, entre  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^+$  reacciones 2.3 a 2.4, hace posible la oxidación del

metano a sus distintos derivados; el cobre (1+) es un ión de configuración electrónica  $d^{10}$ , tiene un número de coordinación 4, eso significa que en el proceso catalítico, no pierde el número de especies en su entorno, sin embargo su geometría es tetraédrica.



Los cambios de geometría, junto con los de número de oxidación parecen ser claves para entender el mecanismo de las oxidaciones, y con ello generar procesos eficientes capaces de transformar el sustrato completamente en producto; lo que sugiere necesariamente una disminución en la generación de gases de efecto invernadero, y con ello brinda la posibilidad del uso del metano como sustituyente de los demás combustibles fósiles, dando lugar a una solución al problema del calentamiento global.

## Ciclo global del nitrógeno

El nitrógeno constituye el 78% de la atmósfera, está relacionado directamente con la producción agrícola y con ello con el crecimiento de la población; cada año se adicionan al suelo  $80 \times 10^6$  toneladas de fertilizantes, el nitrógeno adicionado es previamente fijado a través del proceso Haber-Bosch de forma artificial, y de forma natural a través de la nitrogenasa presente en las leguminosas. Una vez en el suelo se da lugar a la asimilación -nitrificación-, paso de amoníaco a nitrito, proceso que posteriormente se reversa y es catalizado por la nitrito reductasa (NiR) donde cerca de un 30 % del nitrógeno se pierde. La adición de estos fertilizantes al suelo trae consecuencias ambientales por la producción de  $\text{N}_2\text{O}$ , cuyas consecuencias ya han sido discutidas en lo anterior.<sup>[9]</sup>

El ciclo global del nitrógeno, se detalla en la figura 2, e implica la interconversión redox de sustratos nitrogenados como en la serie:

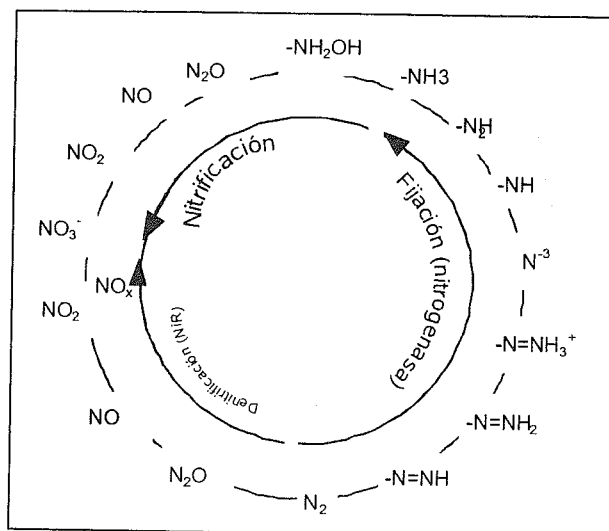
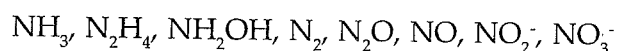
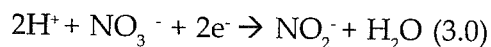


Figura 2. Ciclo global del nitrógeno, incluye ciclo de Chat.<sup>[10]</sup>



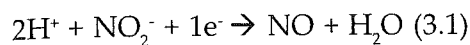
El ciclo está comprendido por dos etapas básicas, la nitrificación – denitrificación y la fijación. La primera es entendida como el uso anaerobio de especies derivadas de nitrógeno como aceptoras de electrones por parte de bacterias procariotas<sup>[11]</sup>, consiste en una serie de reacciones químicas catalizadas por metaloenzimas, como la citocromo  $\text{Cd1}$  nitrito reductasa y se amplía a continuación.

La reducción de Nitrato ( $\text{N}^{5+}$ ) a nitrito ( $\text{N}^{3+}$ ) es el primer paso en el proceso de asimilación (3.0), esta reacción es catalizada por la nitrito reductasa, enzima con centros activos con iones centrales Mo, Hierro-hemo, y no hemo, la reacción se sucede con un potencial estándar de + 0.43V vs NHE (electrodo normal de hidrogeno).<sup>[12]</sup>

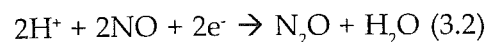


Un segundo paso en este proceso es la reducción de nitrito ( $\text{N}^{3+}$ ) a monóxido de nitrógeno ( $\text{N}^{2+}$ ) (3.1), catalizada por la nitrito reductasa (NiR) una hemo-enzima, es la primera etapa formalmente de la denitrificación, se sucede a

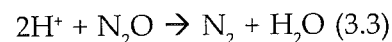
un potencial de 0.35V vs NHE y es una reacción pH dependiente,<sup>[13]</sup> el rol del  $\text{NO}_2^-$  como vasodilatador es bien conocido y de amplia aplicación.<sup>[14]</sup>



En el tercer paso, el monóxido de nitrógeno ( $\text{N}^{2+}$ ) se reduce a óxido nitroso ( $\text{N}^{1+}$ ) por la acción de la oxidonitricoreductasa (NOR), enzima que posee dos centros hemo, (3.2). Se ha propuesto que la reducción se sucede vía nitroxilo ( $\text{NO}^{-1}$ ) en la citocromo P450 una metalo-enzima ampliamente estudiada<sup>[15]</sup>.



Por último, el óxido nitroso ( $\text{N}^{1+}$ ) es reducido a nitrógeno ( $\text{N}^0$ ), esta reacción es catalizada por la oxidonitrosoreductasa, proteína con centros activos de Cu únicamente, análogo a la metanobactina.

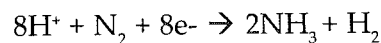


Sin embargo, aun esta ruta está lejos de ser entendida completamente, tanto en aspecto estructural como mecanisístico; trabajos orientados en este sentido son fundamentales para la solución del problema del cambio climático global.

## La fijación de Nitrógeno

La fijación es un proceso vital por medio del cual, el nitrógeno atmosférico es transformado en amoníaco, a condiciones normales de temperatura y presión, de modo tal que el

nitrógeno fijado es introducido en el anabolismo de las plantas como fuente primaria de moléculas que contiene N, fundamentales en el transporte de la información genética.<sup>[16]</sup>



La fijación hace parte del ciclo global del nitrógeno (figura 2), y consiste en una serie de reducciones catalizadas por la nitrogenasa que es una metalo enzima con entorno ligante de átomos de azufre y centros activos Fe-Mo; trabajos alrededor de esta enzima resultan importantes ya que aportan soluciones a la problemática de generación de los  $\text{NO}_x$  producto de la denitrificación.

## Conclusiones

Las soluciones al cambio climático están dadas en tres frentes:

Tecnológico: Aumentos de eficiencia en los generadores de corriente eléctrica (de entre 30% a 85%); traerán reducciones en las emisiones (del 300% aproximadamente).

El uso y aplicación de combustibles alternativos como el hidrógeno y el metano (generando menores cantidades de gases de efecto invernadero).

El estudio de los ciclos del carbono y el nitrógeno en especial en el desarrollo de más y mejores catalizadores basados en la biomimetización de metalo-enzimas (proveerán procesos que generen menor contaminación).

## Referencias

- [1] Arakawa, H.; Aresta, M.; Armor J. N.; Barteau, M. A.; Beckman, E. J.; Bell, A. T.; Bercaw, J. E.; Creutz, C.; Dinjus, E.; Dixon, D. A.; Domen, K.; DuBois, D. L.; Eckert, J.; Fujita, E.; Gibson, D. H.; Goddard, W. A.; Goodman, D. W.; Keller, J.; Kubas, G. J.; Kung, H. H.; Lyons, J. E.; Manzer, L. E.; Marks, T. J.; Morokuma, K.; Nicholas, K. M.; Periana, R.; Que, L.; Rostrup-Nielsen, J.; Sachtler, W. M. H.; Schmidt, L. D.; Sen, A.; Somorjai, G. A.; Stair, P. C.; Ray Stults, B.; Tumas W. *Chem. Rev.* 2001, 101, 4, 953.
- [2] Tolman, W. B.; "Activation of Small Molecules" Wiley VCH, Weinheim, Germany, pp 2-28, 235-243, 2006.
- [3] a) Bradley R. *Science*, 2000, 288, 5470, 1353-1355. b) Shepherd T. G. *Chem. Rev.* 2003, 103, 12, 4509-4531.
- [4] Saavedra, J. E.; Keefer, L. K. *J. Chem. Educ.* 2002, 79, 12, 1427-1434.
- [5] H. J. Kim, D.W. Graham, A.A. DiSpirito, M.A. Alterman, N. Galeva, C.K. Larive, D. Asunskis, P.M.A. Sherwood, *Science* 2004, 305, 1612-1615.
- [6] D.P. Kelly, C. Anthony, J.C. Murrell, *Trends. Microbiol.* 2005, 13, 195-198.
- [7] G.A. Olah, *J. Org. Chem.* 2005, 70, 2413-2429.
- [8] J.C. Murell, I.R. McDonald, B. Gilbert, *Trends. Microbiol.* 2000, 8, 221-225.
- [9] Smil, V. *Sci. Am.* Jul 1997.76.
- [10] Barrière, F. *Coord. Chem. Rev.* 2003, 236, 71-89.
- [11] (a) Averill, B. *Chem. Rev.* 1996, 96, 2951-2964. (b) Fülöp, V.; Moir, V. B.; Ferguson, S. J.; Hajdu, J. *Cell* 1995, 81, 367 - 377.
- [12] Einsle, O.; Messerschmidt, A.; Stach, P.; Bourenkov, G. P.; Bartunik, H. D.; Huber, R.; Kroneck, P. M. H. *Nature* 1999, 400, 476 - 480.
- [13] Suzuki, S.; Kataoka, K.; Yamaguchi K. *Acc. Chem. Res.* 2000, 33, 728-735.
- [14] Wang, P. G.; Xian, M.; Tang, X.; Wu, X.; Wen, Z.; Cai, T.; Janczuk A. J.; *Chem. Rev.* 2002, 102, 1091-1134
- [15] Farmer, P. J.; Sulc, F. J. *Inorg. Biochem.* 2005, 99, 166-184.
- [16] Barrière, F. *Coord. Chem. Rev.* 2003, 236, 71-89.