

# Ensamblado de ficocianina sobre TiO<sub>2</sub> nanoestructurado para celdas fotovoltaicas

## Phycocyanin assemblies onto nanostructured TiO<sub>2</sub> for photovoltaic cells

Enciso, Paula <sup>(1)</sup>, Minini, Lucía <sup>(1,2)</sup>, Álvarez, Beatriz <sup>(3)</sup>, Cerdá Bresciano, María Fernanda <sup>(1)</sup>

<sup>(1)</sup>Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Uruguay - <sup>(2)</sup>Laboratorio de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Uruguay - <sup>(3)</sup>Laboratorio de Enzimología, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Uruguay

Contacto: fcerda@fcien.edu.uy

Recibido: 14/6/2012 - Aprobado: 28/9/2012

### Resumen

El empleo de fuentes renovables de energía resulta de creciente importancia en la actualidad debido al agotamiento de las reservas de combustibles fósiles y a los daños medioambientales que estos causan. La posibilidad de utilizar la energía solar es de gran interés, dado que se trata de la fuente más ampliamente distribuida en el planeta. Las celdas solares son dispositivos con capacidad de convertir la energía proveniente de la radiación solar en energía eléctrica. Entre ellas, las celdas solares sensibilizadas con pigmentos representan una alternativa a las convencionales de silicio por su menor costo y su simple proceso de fabricación. Contienen una película de material semiconductor cubierta con pigmentos coloreados adsorbidos a su superficie que funcionan como antenas capaces de captar energía en el rango visible del espectro. En este trabajo se sintetizó TiO<sub>2</sub> nanoestructurado y se utilizó la proteína ficocianina como sensibilizador de la celda. Se caracterizó el TiO<sub>2</sub> por microscopía electrónica, difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja (FTIR). La ficocianina fue extraída a partir de cápsulas comerciales de *Spirulina* spp. El proceso de ensamblado del electrodo que contiene TiO<sub>2</sub> y ficocianina fue seguido por voltamperometría cíclica y por FTIR. Los resultados fueron consistentes con un correcto armado del electrodo fotosensibilizado con ficocianina.

Palabras clave: Energía solar, nanoestructuras, pigmentos.

### Abstract

The use of renewable energies is of increasing importance due to depletion of fossil fuel sources and environmental damages caused by their utilization. The energy available from the sun is clean and widely distributed. Solar cells are devices used to convert solar energy into electricity. Among them, dye sensitized solar cells are an interesting alternative to conventional silicon ones, because of their low cost and simple assembly process. They are made of a semiconductor with colored dyes adsorbed onto the surface that work as antennas to catch energy in the visible range of the spectra. In this work, nanostructured TiO<sub>2</sub> was synthesized and the protein phycocyanin was used as dye. TiO<sub>2</sub> was characterized by electron microscopy, X ray diffraction and infrared spectroscopy (FTIR). Phycocyanin was extracted from commercial *Spirulina* spp. capsules. The assembly process of the electrode covered with TiO<sub>2</sub> and phycocyanin was controlled by cyclic voltammetry and FTIR.

Results were in accordance with the assembling of an electrode sensitized with phycocyanin.

Keywords: Solar energy, Nanostructures, Dyes.

## Introducción

La utilización de combustibles fósiles se ha incrementado notoriamente desde la Revolución Industrial, lo que ocasiona un grave problema debido a su limitada disponibilidad. Al ritmo actual de consumo las reservas de petróleo, gas natural y carbón se agotarían en unos 100 años, fecha que será más cercana si el consumo aumenta, tal como se prevé para países en vías de desarrollo (Bard, 2004). Por otra parte, los daños ambientales que produce el uso masivo de estas fuentes de energía, conjuntamente con el desarrollo de la industrialización global, la utilización de nuevas tecnologías y el crecimiento de la población mundial, cobran cada vez mayor importancia dadas sus desastrosas consecuencias. La lluvia ácida, la contaminación del aire y del agua, la disminución del ozono troposférico y la acumulación de gases invernaderos son algunos de

los resultados de la quema de combustibles fósiles. La acumulación de gases como dióxido de carbono, metano y óxido nitroso provoca un aumento de la temperatura conocido como calentamiento global. Este hecho desata fenómenos climáticos que provocarán cambios en la diversidad biológica en el sector agrícola, que agudizarán la escasez de alimentos, la disminución del agua dulce disponible y tendrán, asimismo, efectos en la salud humana (Bahadori y Vuthaluru, 2010; Poortinga et al., 2011).

Estas razones han generado un creciente interés por el desarrollo de fuentes alternativas de energía renovables que sean capaces de satisfacer la demanda global energética que sigue en aumento y que eviten, al mismo tiempo, riesgos ambientales. Entre las posibles, la energía solar es la fuente de energía más promisoría del futuro, ya que además de ser un recurso renovable, se encuentra distribuida espacial y temporalmente (Bisquert et al., 2004; Kelly y Gibson, 2011).

El uso de celdas solares posee muchas ventajas sobre los métodos usados en la actualidad para generar electricidad: no produce contaminantes, no precisa de ningún suministro exterior de combustible y promueve la investigación mediante la búsqueda de mejoras en los sistemas actuales (Dincer, 2000).

Uruguay presenta niveles de irradiación solar considerables, lo que favorece la utilización de este tipo de energía (Abal et al., 2010). Tradicionalmente se han utilizado celdas solares que emplean materiales semiconductores como el silicio, las cuales alcanzan una eficiencia de conversión energética del 25 % en el laboratorio y del 15 % en paneles comerciales (para monocristales de silicio). Sin embargo, sus costos de manufactura y administración son altos (entre 110 y 300 US\$/m<sup>2</sup> para una eficiencia del 12 %). En este contexto surgen como una alternativa de interés las celdas solares sensibilizadas con pigmentos, DSSC (por su sigla en inglés). Existen estudios que estiman que el costo para celdas orgánicas se encuentra entre US\$ 50 y US\$ 140/m<sup>2</sup> –incluye materiales, procesos, mantenimiento y gastos generales–, y se asume una eficiencia del 5 %, lo que conduce a un valor de entre US\$ 1,00 y US\$ 2,83/Wh (Kalowekamo y Baker, 2009).

Una celda DSSC típica contiene una película de material semiconductor mesoporoso y nanoestructurado con una amplia brecha energética (en general TiO<sub>2</sub>) cubierta con una monocapa de moléculas de pigmentos adsorbidos a la superficie del semiconductor. Por su parte, el semiconductor se deposita sobre un óxido transparente conductor como el de estaño e indio (ITO, proveniente del inglés Indium Tin Oxide), a través del cual se ilumina la celda. Los pigmentos coloreados tienen la capacidad de absorber energía de la luz solar en el rango visible del espectro, excitando sus electrones y transfiriéndolos posteriormente al semiconductor, que a su vez los transfiere al ITO. De esta manera, el pigmento se oxida y el ITO se comporta como ánodo. Todo el ensamblado se pone en contacto con una solución de electrolito redox, usualmente I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>, que actúa como conductor y el circuito se cierra con un electrodo de platino (Naazeruddin et al., 2011; Grätzel, 2005). Sobre el platino ocurre la reducción del yodo a yoduro, el cual posteriormente actúa sobre el pigmento oxidado regenerándolo a su forma reducida. El pigmento está pronto para comenzar nuevamente el ciclo, y lo mismo sucede con el yodo.

En este trabajo se preparó un ensamblado de ITO/TiO<sub>2</sub> mesoporoso nanoestructurado sensibilizado con un pigmento natural. Con este objetivo se usó como antena para captar la luz solar a la ficocianina, una proteína verde-azulada que se puede encontrar en algas y cianobacterias. Esta proteína fue elegida por su alto coeficiente de absorptividad ( $\epsilon = 2,5 \times 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  a 621 nm) y su bajo costo comparado con el de los pigmentos que se sintetizan con tal finalidad, hechos que la hacen atractiva para ser usada en celdas DSSC. La utilización de ficocianina posibilita la unión con la superficie del semiconductor TiO<sub>2</sub> a través del grupo carboxílico (-COOH) de los cromóforos. La ficocianina pertenece al grupo de pigmentos antena conocidos como ficobiliproteínas, que participan de la fotosíntesis. Se encuentran organizadas en complejos supramoleculares llamados ficobilisomas, que forman arreglos regulares en la superficie externa de la membrana tilacoidal. Los cultivos de algas y cianobacterias que presentan ficobiliproteínas no son contaminantes y son renovables, por lo que se ha incrementado su uso como fuente de pigmentos naturales (Thoren y Connell, 2006; Yan y Zhu, 2011).

Esta propuesta involucra la extracción de ficocianina a partir de cápsulas comerciales de *Spirulina spp.*, la síntesis y caracterización del material mesoporoso de dióxido de titanio y el estudio del ensamblado ITO/TiO<sub>2</sub> así como ITO/TiO<sub>2</sub>/ficocianina.

## Materiales y Métodos

### Extracción de la ficocianina a partir de cápsulas de *Spirulina spp*

Para obtener el extracto crudo se mezcló el contenido de tres cápsulas (aproximadamente 1 g) con 20 ml de agua destilada, centrifugando a 8000 g por 20 min a temperatura ambiente.

### Purificación de la ficocianina a partir del extracto crudo y evaluación de su estabilidad térmica

La purificación se realizó usando (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como reactivo de precipitación. Para esto se agregó (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 10 ml de extracto crudo hasta alcanzar un 20 % de saturación. Se dejó precipitar por 30 min a 0 °C, y se centrifugó a 8000 g por 20 min a temperatura ambiente. El precipitado obtenido se redisolvió en amortiguador fosfato, pH = 7,5, y se almacenó. Al sobrenadante se le adicionó (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hasta llegar a un 50 % de saturación, luego se precipitó y centrifugó nuevamente.

El proceso fue seguido por medidas de absorbancia UV-visible, seleccionándose la fracción con mayor cociente Abs<sub>621</sub>/Abs<sub>280</sub>. La muestra elegida presentó una concentración salina alta, por lo cual fue necesario aplicar un proceso de diálisis posterior.

La estabilidad térmica de la ficocianina se evaluó en un intervalo de temperaturas de 20 °C a 80 °C, monitoreándose la disminución de absorbancia a 621 nm. Esta disminución se debe a que la ficocianina desnaturalizada pierde la capacidad de absorber a este valor de longitud de onda. Las soluciones de la proteína se colocaron en baño termostático durante 15 minutos, luego de lo cual fueron medidas.

### Síntesis y caracterización del electrodo de TiO<sub>2</sub> mesoporoso y nanoestructurado

La síntesis del electrodo fue realizada a partir de una solución de 24,0 g de butóxido de titanio (97 %) en etanol con un porcentaje en masa 1:7 (Chen y Mao, 2007). Esta solución fue prehidrolizada por 3 h a temperatura ambiente en presencia de 0,32 ml de solución acuosa de ácido nítrico 0,28 M. Posteriormente, se agregó 0,32 ml de agua destilada a la solución prehidrolizada, sometiéndola a agitación vigorosa por 2 h adicionales. Este compuesto se mantuvo en un recipiente cerrado a temperatura ambiente sin agitación para lograr su gelificación y envejecimiento. Luego de 14 días, el gel húmedo fue removido del recipiente y se dejó secar durante unos días más para remover los solventes. El TiO<sub>2</sub> ya seco fue lavado tres veces en centrifuga con agua y etanol y se dejó reposar a temperatura ambiente. Por último, se calcinó el material por 4 h a 450 °C en mufla y se obtuvo el material a utilizar (Liu et al., 2004).

La caracterización de este material se realizó por microscopía electrónica de transmisión (MET) y de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía infrarroja (FTIR).

### Obtención y estudio del ensamblado ITO/TiO<sub>2</sub>

El material calcinado fue adsorbido sobre un electrodo transparente cubierto con un óxido conductor, ITO, mediante la formación de una pasta con ácido acético 0,05 M que se depositó sobre el ITO. Se dejó secar a temperatura ambiente durante unos minutos y se colocó 25 minutos a 350 °C en la mufla. Dicha adsorción se controló por medidas de voltamperometría cíclica, tanto en solución de KI 0,1 M como en solución 1 mM de hexacianoferrato(II)/(III) de potasio en NaClO<sub>4</sub> 0,1 M. También se estudió la estabilidad del ensamblado al someterlo a ultrasonido.

## Adsorción de la ficocianina sobre la superficie del ensamblado ITO/TiO<sub>2</sub>

Se procedió a adsorber la ficocianina sobre el ensamblado TiO<sub>2</sub>-ITO por simple deposición de la proteína durante 24 h a 4 °C. Esta adsorción se evaluó mediante FTIR.

## Resultados y Discusión

### Extracción y purificación de la ficocianina

Tal como se explicitó anteriormente, el proceso fue seguido por medidas de absorbancia. De acuerdo a estas medidas se optó por almacenar la solución del precipitado obtenido con solución al 50 % de sulfato de amonio. Esta decisión se basó en el hecho de que en este precipitado la relación de absorbancias 621 nm a 280 nm fue máxima, indicando la presencia de una cantidad de contaminante mínima. Además, y como se expresa en la Tabla 1, los procesos de extracción y purificación fueron satisfactorios, ya que se pudo observar un aumento en el índice de pureza.

El índice de pureza se calculó como  $A_{620}/A_{280}$ , donde la  $A_{620}$  representa la absorbancia de la ficocianina y la  $A_{280}$  representa la absorbancia correspondiente a todas las proteínas en solución. El factor de purificación se calculó como el índice de pureza de la etapa en estudio respecto al de la etapa inicial.

Etapa	Índice de pureza	Factor de purificación
Extracción	0,19	1
Precipitación	0,69	3,6

Tabla 1. Seguimiento de la purificación según la variación del factor de purificación calculado a través de la relación de absorbancias 621 a 280 nm.

### Estabilidad térmica de la proteína

Con respecto a las medidas de evaluación de la estabilidad térmica de la ficocianina, se obtuvo una temperatura de transición de 50 °C (Figura 1). Este hecho podría generar inconvenientes para su posible uso en celdas solares DSSC, dado que las temperaturas a las que son expuestas pueden alcanzar, en algunos casos, valores superiores.

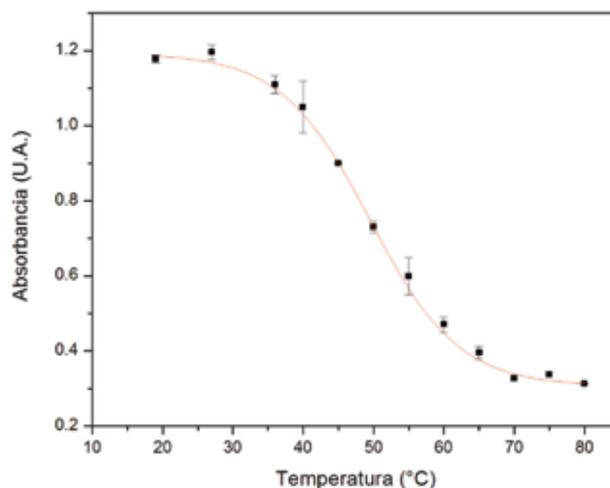


Figura 1. Evaluación de la desnaturalización térmica de la ficocianina, seguida por medidas de absorbancia a 621 nm. Los valores en el eje Y se muestran normalizados por el máximo valor de la absorbancia medida.

### Caracterización del TiO<sub>2</sub> mesoporoso y nanoestructurado

Para realizar la caracterización del semiconductor TiO<sub>2</sub> preparado de acuerdo a la síntesis consignada, se prepararon dos muestras: una antes de calcinar y otra después de calcinar a 450 °C. En el estudio por MET se distinguen, en ambas fotos (Figura 2), partículas esféricas

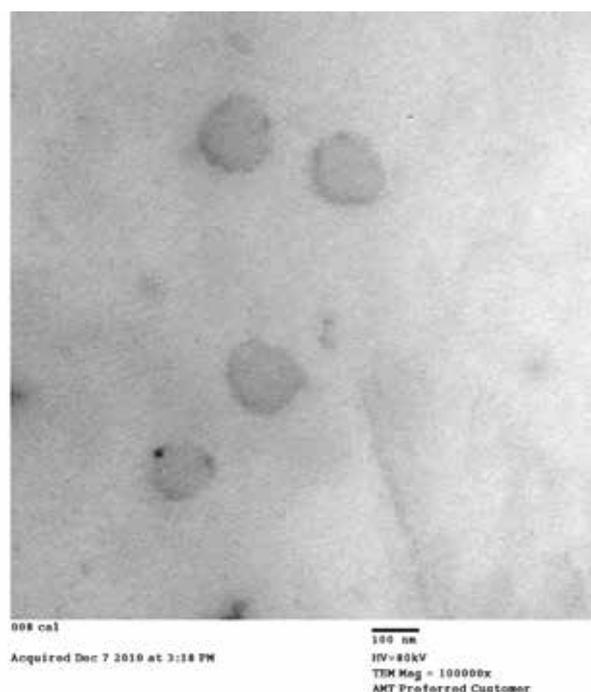
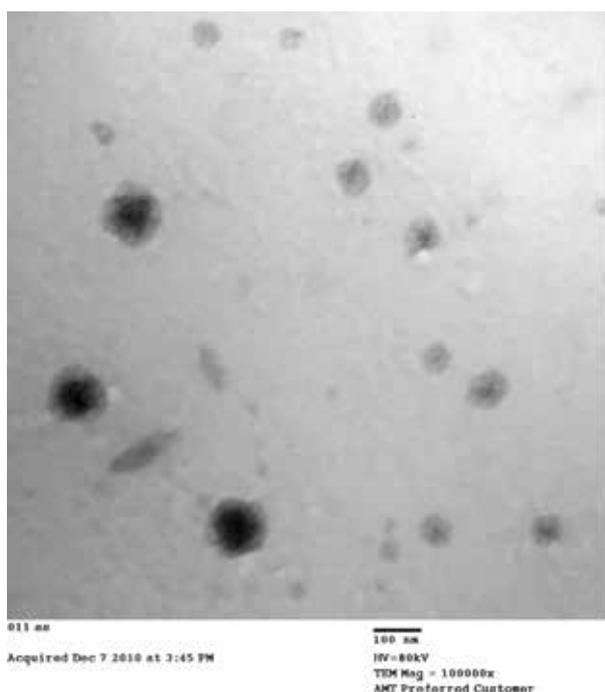


Figura 2. Imágenes obtenidas por MET de la muestra proveniente del TiO<sub>2</sub> sin calcinar (izquierda) y del TiO<sub>2</sub> calcinado (derecha).

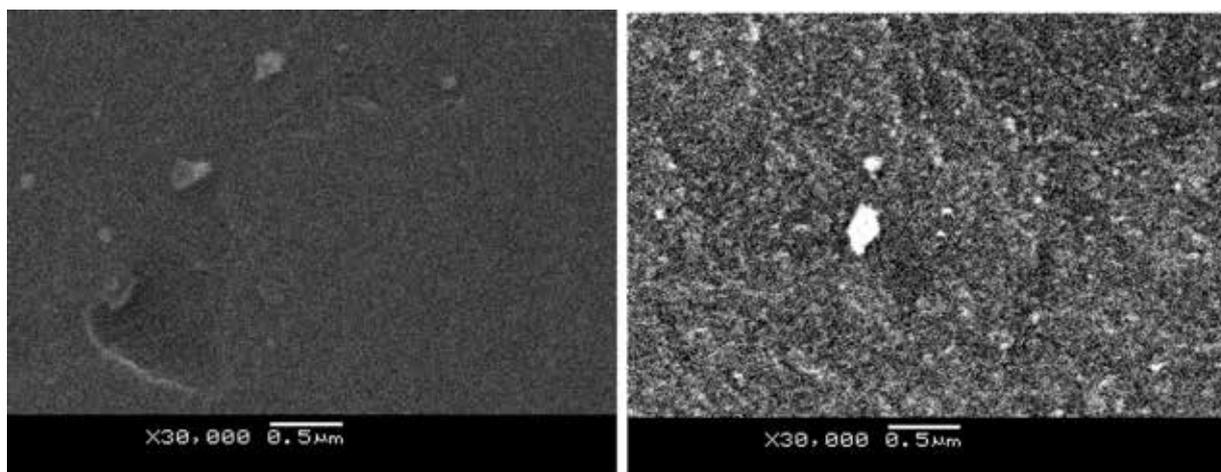


Figura 3. Imágenes de MEB de la muestra proveniente del  $\text{TiO}_2$  sin calcinar (izquierda) y de la muestra tomada de  $\text{TiO}_2$  calcinado (derecha).

o globulares con tamaños de entre 80-200 nm. Dichas partículas son aglomerados de otras más pequeñas, de 10 nm aproximadamente, que no presentan un orden definido. Estos aglomerados, al permanecer prácticamente intactos después de su exposición a 450 °C, permiten confirmar la estabilidad térmica del electrodo  $\text{TiO}_2$ , propiedad característica de los materiales mesoporosos.

Por su parte, al estudiar el material por microscopía MEB (Figura 3), la diferencia más notoria entre ambas muestras fue la obtención de una superficie homogénea y lisa para el material conseguido antes de calcinar, mientras que para el material calcinado se observa una muestra muy rugosa. Algunos autores definen esta estructura rugosa como “agujeros de gusano” donde los canales se forman al azar por las partículas esféricas o globulares para formar la estructura mesoporosa tridimensional (Hagfeldt y Graetzel, 2000; Chen y Mao, 2007).

Las muestras también fueron evaluadas por difracción de rayos X. En el perfil de difracción de la muestra sin calcinar no se observan picos, lo que permite establecer que no existe una estructura química del  $\text{TiO}_2$  predominante, es decir, la muestra puede considerarse amorfa (Figura 4). Sin embargo, en el perfil de difracción de la muestra calcinada se observan cuatro picos bien definidos a 25°, 38°, 48° y 54°, lo que concuerda con el patrón de la estructura anatasa del  $\text{TiO}_2$ . Las altas intensidades de los picos, sobre todo del pico a 25°, señalan que la forma anatasa es el componente principal detectable por la técnica empleada en el análisis en la muestra. Por medio del difractograma

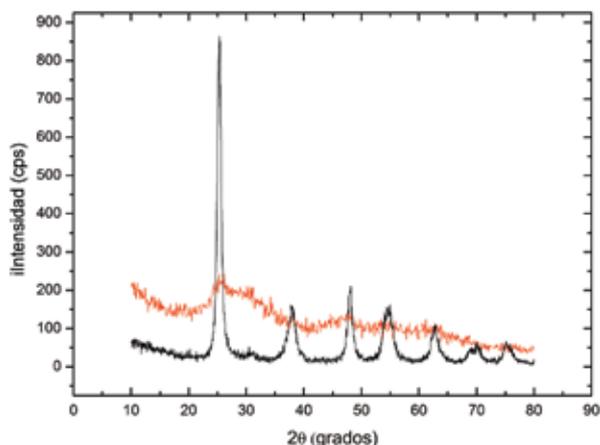


Figura 4. Patrón de difracción de rayos X de la muestra de  $\text{TiO}_2$  antes de calcinar (en rojo) y después de ser calcinada (en negro).

puede determinarse el tamaño de las partículas de  $\text{TiO}_2$  más pequeñas, según la ecuación de Scherrer,  $d = 0,9 \lambda / \beta \cos \theta$  donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación de rayos X,  $\beta$  es el ancho en la mitad del valor máximo del pico más intenso (en radianes) y  $\theta$  es el ángulo de difracción. En este caso  $\lambda$  presenta un valor de 1,5418 Å,  $\beta$  es 0,0145 y el ángulo  $2\theta$  es igual a 25°, lo que conduce a un tamaño de partícula de 9,8 nm que concuerda con lo esperado (Thompson et al., 2006).

La calcinación arrojó entonces resultados favorables para continuar con los análisis de ensamblado ITO/ $\text{TiO}_2$ , dado que era necesario estar en presencia de anatasa por su mayor actividad fotocatalítica.

Por FTIR también se evaluaron las muestras de  $\text{TiO}_2$ . Analizando los espectros y según la bibliografía, las dos estructuras químicas de  $\text{TiO}_2$  (rutilo y anatasa) presentan picos de absorción característicos alrededor de 800  $\text{cm}^{-1}$ . No obstante, difieren en su absorción cercana a 400  $\text{cm}^{-1}$ , número de onda al cual absorbe la anatasa pero no el rutilo, confirmando por FTIR lo observado por las otras técnicas de caracterización.

### Caracterización del ensamblado ITO/ $\text{TiO}_2$ /ficocianina

Mediante FTIR también se estudió la interacción entre  $\text{TiO}_2$  y la ficocianina. En este caso el espectro obtenido (Figura 5) presenta varias diferencias con respecto a los espectros anteriores de  $\text{TiO}_2$ . Se observan varios picos correspondientes a enlaces presentes en la ficocianina, como los del enlace C-O (920 y 940  $\text{cm}^{-1}$ ), el enlace H-C-H (1300  $\text{cm}^{-1}$ ), el enlace C=C (1630 y 1680  $\text{cm}^{-1}$ ), el enlace C=O (1720  $\text{cm}^{-1}$ ), el enlace C-H (2800 y 3000  $\text{cm}^{-1}$ ), el enlace amina (3320 y 3480  $\text{cm}^{-1}$ ) y el enlace O=C-OH (3550  $\text{cm}^{-1}$ ) (Mayo et al., 2003). Este resultado indica que efectivamente la ficocianina está presente en la muestra sobre la película nanoestructurada de  $\text{TiO}_2$ .

Con respecto a los datos obtenidos por voltamperometría cíclica, para el electrodo de ITO en medio KI 0,1 M se observó un perfil resultante de la superposición de dos procesos: el relacionado con la cupla  $\text{I}^-/\text{I}_2$  y el relacionado con la óxido-reducción del agua. En cambio, al usar el ensamblado de ITO/ $\text{TiO}_2$  el perfil cambió notoriamente y desaparecieron en su totalidad las contribuciones de los procesos catódicos. Este resultado es compatible con la existencia de una especie adsorbida sobre el electrodo, el dióxido de titanio, que impide que ocurran reacciones electroquímicas en la superficie del electrodo.

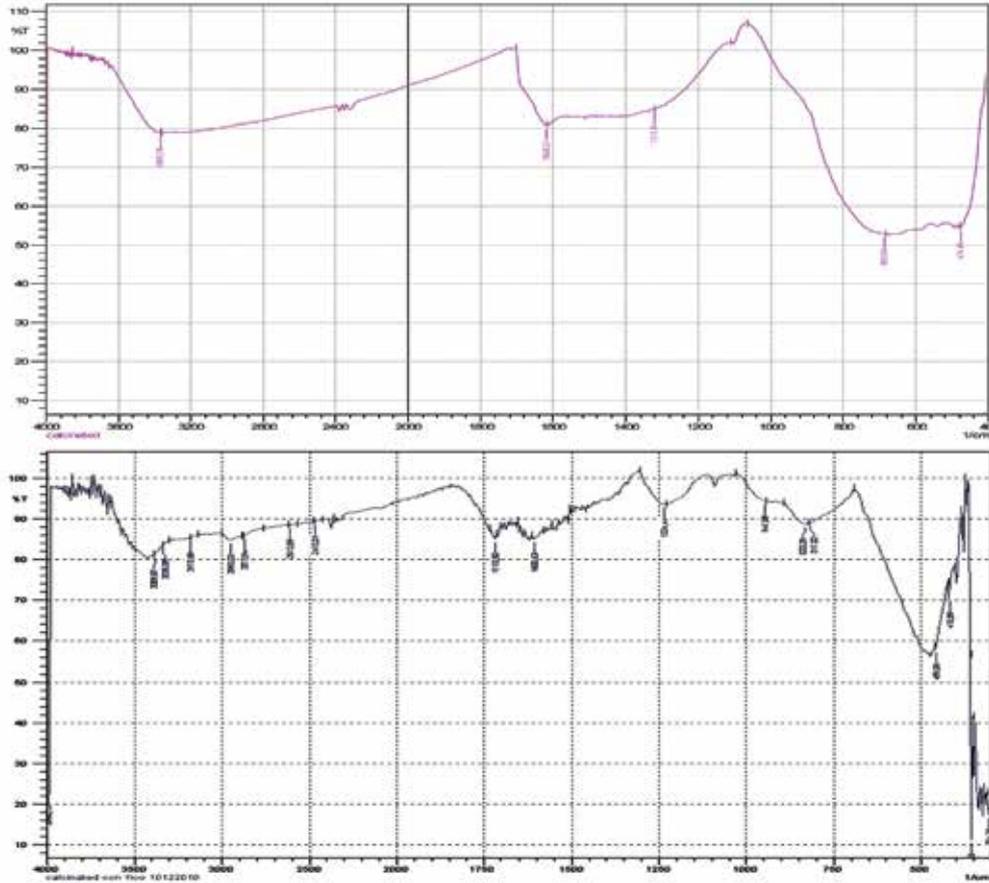


Figura 5. Espectro infrarrojo del: TiO<sub>2</sub> luego de calcinar (arriba) y del ensamblado ITO/TiO<sub>2</sub> con ficocianina depositada sobre su superficie (abajo).

Al utilizar la solución 1 mM en hexacianoferrato(II)/III) de potasio en soporte, algunos cambios en el perfil voltamperométrico son observados respecto a los obtenidos en presencia de yoduro (Figura 6). Sobre ITO desnudo se observa claramente la cupla involucrada, con intensidades de pico acordes a una reacción electroquímica que ocurre en régimen de capa fina, donde el electrodo tiene una estructura irregular que solo permite que la especie pueda acceder a determinados espacios de la superficie en los cuales existen poros o zonas desnudas. En este caso, el ITO está compuesto por un vidrio conductor, óxidos de estaño e indio que son quienes forman la estructura irregular sobre el vidrio.

La principal diferencia entre el ensamblado que tiene dióxido de titanio adsorbido con respecto al ITO desnudo es que el primero presenta mayores intensidades de pico en su perfil voltamperométrico, lo cual podría explicarse por un aumento del área en contacto con el electrolito. Este resultado muestra que la especie electroactiva puede llegar sin dificultades a la superficie del electrodo para reaccionar, lo que concuerda con que solamente pueden acceder especies aniónicas a esta superficie.

Cabe destacar que en algunos estudios se observó la presencia de un pico anódico doble, proveniente de la superposición del proceso de difusión con el de adsorción de las especies involucradas, dado que la cupla utilizada puede formar enlaces con el TiO<sub>2</sub> (Bard y Faulkner, 2001).

La estabilidad del ensamblado ITO/TiO<sub>2</sub> se estudió por medio de su exposición a sesiones de ultrasonido durante periodos de 15 minutos. La ausencia de cambios en el perfil voltamperométrico antes

y después de este proceso fue tomada como indicativo de la estabilidad de la adsorción. Luego de 30 minutos de exposición a ultrasonido, se observó el desprendimiento del TiO<sub>2</sub> desde la superficie del ITO.

Con respecto a la adsorción de ficocianina, no pudo comprobarse por medidas electroquímicas debido probablemente a la poca cantidad de proteína adsorbida sobre el ensamblado.

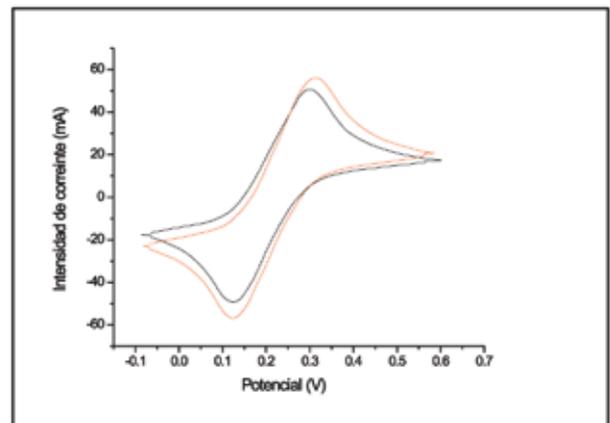


Figura 6. Perfil voltamperométrico en 1 mM de hexacianoferrato (II)/ (III) de potasio en NaClO<sub>4</sub> 0.1 M para electrodo de ITO desnudo (línea negra) y ensamblado ITO/TiO<sub>2</sub> (línea roja).

## Conclusiones

El proceso de extracción seguido fue eficiente y sencillo, y permitió obtener fracciones ricas en ficocianina. Esto haría posible la posterior utilización de estas fracciones para su ensamblado en el electrodo que forma parte de la celda DSSC. Pero los estudios de estabilidad mostraron como problema una relativamente baja temperatura de transición de 50 °C para la ficocianina, lo que podría afectar la eficiencia de conversión energética de la celda en funcionamiento.

Por otra parte, el material mesoporoso nanoestructurado de TiO<sub>2</sub> sintetizado presentó una estructura química de anatasa. A su vez, el tamaño de las partículas, entre 80 nm y 200 nm, y su disposición en forma de “canales de agujeros de gusano” le confieren al material una gran actividad fotocatalítica acorde a lo necesario para componer una celda DSSC.

El ensamblado ITO/TiO<sub>2</sub> fue obtenido por deposición del TiO<sub>2</sub> sobre la superficie del ITO calcinando a 350 °C, comprobándose su adherencia y estabilidad por voltamperometría cíclica.

Sin embargo, no se pudo lograr una buena adsorción entre la ficocianina y el ensamblado. Los estudios por FTIR establecieron que la proteína se encontraba presente en bajas cantidades sobre la superficie del electrodo modificado de ITO/TiO<sub>2</sub>, dada la detección de los picos de absorción a números de onda característicos de enlaces presentes en la proteína. Además, y si bien los espectros mostraron la presencia de ficocianina sobre el ensamblado, la absorción de la proteína sobre este fue muy débil, ya que las intensidades de las señales correspondientes al enlace Ti-OH fueron muy bajas. No obstante, como la celda se compone de dos láminas delgadas muy próximas que contienen entre ambas la solución de I/I<sub>2</sub>, el posible despegado de la ficocianina desde el TiO<sub>2</sub> no afectaría su funcionamiento, porque por difusión la proteína continuaría cerca de la superficie del electrodo, manteniendo la capacidad de transferir electrones hacia el material nanoestructurado con buena eficiencia.

## Reconocimientos

Al Dr. Leopoldo Suescun (Facultad de Química) por la realización de las medidas de DRX. Al Dr. Eduardo Méndez (Facultad de Ciencias). A la ANII, CSIC y PEDECIBA Química por su financiación.

## Referencias

- ABAL, Gonzalo; CATALDO, José; D'ANGELO Martín; GUTIERREZ Angel. *Mapa solar del Uruguay* [En línea]. [Consulta: 15 de agosto de 2012]. Disponible en <http://www.fing.edu.uy/if/solar/>.
- BAHADORI, Alireza; VUTHALURU, Hari B. Estimation of potential savings from reducing unburned combustible losses in coal-fired systems. En: *Applied Energy*. 2010, 87(12):3792-3799.
- BARD Allen; FAULKNER, Larry. *Electrochemical Methods: Fundamentals and applications*. 2a ed. Estados Unidos: John Wiley and Sons, 2001.
- BARD, Edouard. Greenhouse effect and ice ages: historical perspective. En: *C. R. Geoscience*. 2004, 336:603-638.
- BISQUERT, Juan; CAHEN, David; HODES, Gary; RÜHLE, Sven; ZABAN, Arie. Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells. En: *Journal Physics Chemistry. B*. 2004, 108(24):8106-8118.
- CHEN, Xiaobo; MAO, Samuel. Titanium dioxide nanomaterials:

synthesis, properties, modifications, and applications. En: *Chemical reviews*. 2007, 107(7):2891-959.

- DINCER, Ibrahim. Renewable energy and sustainable development: a crucial review. En: *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000, 4(2):157-175.
- GRÄTZEL, Michael. Solar energy conversion by dye-sensitized photovoltaic cells. En: *Inorganic chemistry*. 2005, 44(20):6841-51.
- HAGFELDT, Anders; GRÄTZEL, Michael. Molecular photovoltaics. En: *Accounts on Chemical Research*. 2000, 33:269-277.
- KALOWEKAMO, Joseph; BAKER, Erin. Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells. En: *Solar Energy*. 2009, 83(8):1224-1231.
- KELLY, Nelson; GIBSON, Thomas. Increasing the solar photovoltaic energy capture on sunny and cloudy days. En: *Solar Energy*. 2011, 85(1):111-125.
- LIU, Chunqing; FU, Lei; ECONOMY, James. A simple, template-free route for the synthesis of mesoporous titanium dioxide materials. En: *Journal of Materials Chemistry*. 2004, 14(7):1187-1189.
- MAYO, Dana; MILLER, Foil; HANNAH, Robert. *Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra*. New Jersey: John Wiley and Sons, 2003.
- NAZEERUDDIN, Mohammad; BARANOFF, Etienne; GRÄTZEL, Michael. Dye-sensitized solar cells: A brief overview. En: *Solar Energy*. 2011, 85(6):1172-1178.
- PIELKE, Roger. Misdefining “climate change”: consequences for science and action. En: *Environmental Science & Policy*. 2005, 8:548-561.
- POORTINGA, Wouter; SPENCE, Alexa; WHITMARSH, Lorraine; CAPSTICK, Stuart; PIDGEON, Nick F. Uncertain climate: An investigation into public scepticism about anthropogenic climate change. En: *Global Environmental Change*. 2011, 21(3):1015-1024.
- THOMPSON Tracy L; YATES John T. Surface science studies of the photoactivation of TiO<sub>2</sub>. New photochemical processes. En: *Chemical Reviews*. 2006, 106:4428-4453.
- THOREN, Katie; CONNELL, Katelyn. The free energy dissociation of oligomeric structure phycocyanin is not linear with denaturant. En: *Biochemistry*. 2006, 45:12050-12059.
- YAN, Shi-Gan; ZHU, Li-Ping. Single step chromatography for simultaneous purification of c-phycocyanin and allophycocyanin with high purity and recovery from Spirulina (Arthrospira) platensis. En: *Journal of Applied Phycology*. 2011, 23(1), 1-6.