

**Comparación de eficiencias
energéticas de ensamblados
fotovoltaicos de TiO₂ nanoestructurado
con diferentes fotosensibilizadores**

**Tesis para optar al título de Doctora en Química de
la Universidad de la República (Uruguay)**

**Laboratorio de Biomateriales
Facultad de Ciencias
Universidad de la República**

Lic. Paula Enciso

Tutora: Dra. María Fernanda Cerdá

AGRADECIMIENTOS

Largo ha sido el camino para completar este desafío, pero ¡qué lleno de aprendizajes y oportunidades!

En primer lugar, quisiera agradecer a la Dra. Fernanda Cerdá, quien ha sido mi tutora de tesis, sin ella nada de esto hubiese sido posible. Agradecer su tiempo, su disponibilidad, sus palabras de aliento en todo momento y el hecho poder aprender de su experiencia y enriquecer día a día el trabajo. Estos años, llenos de posibilidades y de construcción del conocimiento, permitieron transitar el camino en esta investigación, cuya responsable directa ha sido Fernanda, quien me guió siempre en y no me dejó caer si venía el tropezón.

También agradezco al Dr. Eduardo Méndez quien me ha apoyado, ayudado y brindado diversas oportunidades. Al Dr. Santiago Botasini, persona con la que he compartido estos años en el laboratorio y me ha tendido su mano en todo momento. A la Lic. Laura Luzuriaga que ha sido una gran compañera en este proceso, así como a todos y todas las integrantes del Laboratorio de Biomateriales, a Micaela, a Joaquín y a aquellos y aquellas que formaron y forman parte de este gran equipo.

Mi agradecimiento viaja al exterior y quisiera mencionar al Dr. Franco Cabrerizo, quien ha sido (y es) un referente para mí, siempre abriéndome las puertas de su Laboratorio en el INTECH (Instituto Tecnológico de Chascomús), con quien aprendí muchísimo en el intercambio, la discusión y la síntesis. Asimismo, al Dr. Gabriel Yañuk con quien trabajé y que dedicó su tiempo a los proyectos en común.

Por otra parte, agradecer al Dr. Michael Wörner que me ha permitido llevar adelante pasantías de investigación en su Laboratorio en el Karlsruher Institut für Technologie (KIT) en Alemania, donde pude conocer y aprender nuevas técnicas experimentales.

Además, gracias al esfuerzo y compromiso de mi tutora de tesis, he tenido la oportunidad de trabajar en la École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL) en Suiza, conociendo al investigador referente en esta área: al Dr. Michael Grätzel, lo cual ha sido la mayor experiencia académica que he tenido en toda mi vida. En ese marco, agradecer también a otros integrantes de su equipo, al Dr. Thomas Moehl y al Tec. Jean David Décoppet con quienes tuve la inmensa gratitud de trabajar.

También al Dr. Carlos Kremer por atender siempre mis dudas, al Dr. Matias Möller, así como a los compañeros y compañeras del Laboratorio de Biología Vegetal por la disposición brindada.

Para nada menor, el agradecimiento al Instituto Antártico Uruguayo, por la posibilidad de poder conocer la Base Científica Antártica Artigas, siendo una experiencia increíble e inolvidable desde lo académico y desde lo personal.

Mencionar a todas las instituciones que mediante su financiamiento y respaldo hicieron posible este trabajo. Al Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA), a la Comisión Académica de Posgrado de la UdelaR (CAP), a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) y al Sistema Nacional de Investigadores (SNI).

Me he detenido a agradecer a quienes hicieron posible este trabajo pero también quiero considerar cómo fue que llegué hasta aquí. En este sentido, la Educación Pública fue quien me brindó la posibilidad de llegar a Facultad y de poder desarrollarme profesionalmente. Desde el Jardín N° 294, la Escuela N° 174 “Canadá”, el glorioso Liceo N°47 que me vio crecer, y también el Liceo N°6 “Francisco Bauzá”, lugares donde me formé, donde aprendí, donde discutí y donde conocí gente maravillosa que me guió siempre. El apoyo de maestras y profesores fue clave para ir construyendo y compartiendo conocimientos, ellas y ellos fueron propulsores para lograr el acceso a la educación terciaria, a todas y todos ¡gracias!

El rol de las amigas y los amigos es fundamental en este proceso, sin ellos y ellas hubiese sido muy difícil avanzar. Gracias a aquellas con quienes compartí mis años de Facultad, a Paula, a Luchy, a Stephanie, a Maru y a Lucía, quienes siempre estuvieron en las buenas y en las otras, siempre dándome su apoyo.

¿Qué decir de la familia? Feliz de que hayan estado a mi lado en este camino, cuando fue sencillo de transitar pero sobre todo cuando la sinuosidad estaba presente. Quizás la lluvia dejó pozos, pero ninguno que no pudiéramos cruzar para alcanzar la meta, porque de eso se trata, de seguir juntos, de apoyarnos pero sobre todo de levantarnos cuando viene la tormenta. Gracias a mi madre Loreley, a mi hermano Damián, a mi cuñada Alejandra, a la sobrina más linda del mundo Antonia, a mi abuela Hebe, a mi compañero incondicional de ruta Martín y a mi viejo Sergio, que sé que estaría llorando al leer, al igual que yo al escribir estos reglones. A ellos y ellas que siempre estuvieron, están y estarán presentes, apoyando, no dejando caer,

levantando cuando es necesario y teniendo presente que, si la tormenta viene brava, la calma del abrazo vence cualquier rayo, trueno o viento que se atraviere.

ÍNDICE

RESUMEN	11
CAPÍTULO I:	12
INTRODUCCIÓN	12
1. La energía y el consumo energético	13
1.1. Energías renovables y no renovables.....	13
1.2. Uruguay y la energía solar.....	14
1.3. ¿Qué sucede en Uruguay con la energía fotovoltaica?	16
1.4. Generalidades de la energía solar.....	20
1.4.1. Historia de la energía solar	20
1.4.2 Generación de celdas solares	22
1.4.2.1 Primera generación.....	22
1.5. Referencias bibliográficas.....	24
CAPÍTULO II:.....	26
CELIDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON PIGMENTOS.....	26
2. Celdas solares sensibilizadas con pigmentos (DSSC).....	27
2.1. Historia de las celdas.	27
2.2. Distintos fotosensibilizadores	30
2.3. Estructura de las celdas	33
2.4. Funcionamiento de la celda.....	34
2.4.1 Excitación.....	34
2.4.2 Inyección.....	34
2.4.3. Difusión en el TiO ₂	35
2.4.4. Reducción del yodo.....	35
2.5. Descripción de los distintos componentes.....	37
2.5.1. Vidrio conductor	37
2.5.2. Semiconductor	38
2.5.3. Electrolito	40
2.5.4. Contraelectrodo	41

2.5.5. Pigmentos naturales	42
2.5.5.1. Carotenoides	44
2.5.5.2. Clorofilas	45
2.5.5.3. Flavonoides	46
2.6. Unión entre el pigmento natural y el semiconductor	47
2.7. Dificultades en el anclaje de los pigmentos naturales	48
2.8. Tendencias para mejorar la eficiencia de las celdas con pigmentos naturales.....	48
2.8.1. Coadsorción	48
2.8.1.1. Ácidos carboxílicos y ácidos grasos	48
2.8.1.2. Nanopartículas	49
2.9. Introducción al mercado	51
2.9. Referencias bibliográficas.....	55
CAPÍTULO III:	62
ANÁLISIS EXPERIMENTAL	62
3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS.....	63
3.1. Extracción de pigmentos	63
3.2. Cromatografía en columna.....	66
3.2.1. Cromatografía de exclusión molecular	66
3.2.2. Cromatografía de adsorción en fase reversa.....	68
3.3. Espectroscopía UV-VIS	70
3.4. Espectroscopía de fluorescencia.....	75
3.5. Voltamperometría cíclica.....	83
3.6. Microbalanza de cuarzo	88
3.7. Perfiles J vs E	90
3.8. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica	93
3.9. Referencias bibliográficas	99

CAPÍTULO IV:	101
FLOR DEL CEIBO (<i>Erythrina crista-galli</i>)	101
4.1. INTRODUCCIÓN	102
4.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	105
4.2.1 Extracción de antocianinas	105
4.2.2 Purificación de antocianinas.....	105
4.2.3 Caracterización de antocianinas	106
4.2.4 Estudios de estabilidad de antocianinas	107
4.2.5. Estudios microbalanza de cuarzo	107
4.2.6 Armado de la celda	108
4.2.7 Evaluación del funcionamiento de la celda	108
4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	109
4.3.1 Extracción de antocianinas y evaluación preliminar de celdas.....	109
4.3.2 Purificación de antocianinas.....	110
4.3.3 Caracterización de las antocianinas.....	111
4.3.3.1 Espectrofotometría visible	111
4.3.3.2 Fluorescencia	112
4.3.3.3 Voltamperometría cíclica	116
4.3.4 Predicciones teóricas	120
4.3.5 Estabilidad de las antocianinas	122
4.3.6 Micorobalanza de cuarzo	124
4.3.7 Evaluación electroquímica de las celdas	127
4.3.7.1. Perfiles J vs E de celdas sensibilizadas con extracto crudo antocianinas en etanol, purificado con heptano, purificado en columna C18 y extracto con metanol acidificado.	127
4.7.2. Estudios de impedancia electroquímica.....	129
4.3.8. Armado de paneles en serie y en paralelo	130
4.4. CONCLUSIONES GENERALES.....	134
4.4. Referencias bibliográficas.....	133

CAPÍTULO V:.....	135
SPIRULINA SPP	135
5.1.INTRODUCCIÓN.....	136
5.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	141
5.2.1. Extracción del pigmento ficocianina	141
5.2.2. Purificación del pigmento ficocianina	141
5.2.3. Caracterización del pigmento ficocianina.....	141
5.2.3.1. Análisis UV-visible.	141
5.2.3.2 Fluorescencia.	142
5.2.3.3 Voltamperometría cíclica.	142
5.2.4. Estabilidad de la ficocianina	143
5.2.5. Estudios microbalanza de cuarzo	143
5.2.6 Armado de la celda	143
5.2.7 Evaluación del funcionamiento de la celda	144
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	145
5.3.1. Extracción y purificación de ficocianina en medio acuoso	145
5.3.2. Caracterización ficocianina	147
5.3.2.1. Estudios UV-visible y estudios fluorescencia	147
5.3.2. Estudios voltamperometría cíclica.....	148
5.3.3 Predicciones teóricas	152
5.3.4 Estudios de estabilidad de la ficocianina.....	153
5.3.4.1. Estabilidad frente a la temperatura.....	154
5.3.4.2. Estabilidad frente a distintos componentes del electrolito de la celda DSSC	155
5.3.5. Estudios con microbalanza de cuarzo QCM y EQCM	160
5.3.6. Evaluación electroquímica del funcionamiento de las celdas con ficocianina	163
5.3.6.1. Curvas J vs E	163
5.3.6.2 Estudios de impedancia electroquímica	167

5.4. CONCLUSIONES GENERALES.....	171
5.5. Referencias bibliográficas.....	171
CAPÍTULO VI:.....	174
ALGAS ROJAS ANTÁRTICAS.....	174
6.1. INTRODUCCIÓN.....	175
6.2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	178
6.2.1. Extracción del pigmento.....	178
6. 2.1.1. Extracción del pigmento ficoeritrina con etanol.....	178
6.2.1.2. Extracción del pigmento ficoeritrina con agua Milli Q.....	178
6.2.1. Purificación del pigmento.....	178
6.2.1.1. Purificación del pigmento extraído con etanol 95%.....	178
6.2.1.2. Purificación del pigmento extraído con agua Milli Q.....	178
6.2.3. Caracterización del pigmento ficoeritrina R.....	179
6.2.3.1 Análisis UV-visible.....	179
6.2.3.2 Fluorescencia.....	179
6.2.3.3 Voltamperometría cíclica.....	179
6.2.4. Estudios microbalanza de cuarzo.....	180
6.2.5 Armado de la celda.....	180
6.2.6 Evaluación del funcionamiento de la celda.....	181
6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	182
6.3.1. Extracción y purificación.....	182
6.3.1.1. Extracción y purificación de ficoeritrina R en etanol 95%.....	182
6.3.1.2. Extracción y purificación de ficoeritrina R en agua Milli Q.....	184
6.3.2. Caracterización ficoeritrina.....	185
6.3.2.1. Estudios UV-visible y estudios de fluorescencia.....	185
6.3.2.1.1. Estudios UV-visible y estudios de fluorescencia para pigmento extraído con etanol 95%.....	186
6.3.2.1.2. Estudios UV-visible y estudios de fluorescencia para pigmento extraído con agua Milli Q.....	190
6.3.2.2. Estudios por voltamperometría cíclica para pigmento extraído con agua Milli Q.....	194

6.3.3 Predicciones teóricas	196
6.3.4. Estudios EQCM.....	197
6.3.5. Evaluación de funcionamiento	198
6.3.5.1. Perfiles densidad de corriente vs potencial para pigmento extraído con etanol 95%.....	198
6.3.5.2. Estudios de impedancia electroquímica para pigmentos extraídos con etanol 95%.....	200
6.3.5.3. Perfiles densidad de corriente vs potencial para pigmento extraído con agua Milli Q.....	201
6.3.5.4. Estudios de impedancia electroquímica para pigmentos extraídos con agua Milli Q.....	202
6.4. CONCLUSIONES GENERALES.....	205
6.5. Referencias bibliográficas.....	206
CAPÍTULO VII:.....	207
CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS.....	207
PUBLICACIONES	211
1. Ensamblado de ficocianina sobre TiO₂ nanoestructurado para celdas fotovoltaicas.....	214
2. Phycocyanin as potential natural dye for its use in photovoltaic cells..	215
3. Caracterización de las antocianinas de la flor de ceibo como sensibilizadores naturales para su uso en celdas fotovoltaicas.....	216
4. Solar cells based on the use of photosensitizers obtained from Antarctic red algae.....	217
5. Influence of the adsorption of phycocyanin on the performance in DSS cells: and electrochemical and QCM evaluation.....	218
6. Caracterización de pigmentos extraídos de algas rojas de la Antártida para su posible uso en celdas solares del tipo DSSC.....	219
7. A cockspar for the DSS cells: Erythrina crista-galli sensitizers.....	220

8. Photovoltaic cells based on the use of natural pigments: Phycoerythrin from red-antarctic algae as sensitizers for DSSC.....	221
9. Dye sensitized solar cells based on Antarctic Hymenobacter sp. UV11 dyes.....	222
10. Using an Open-Source Microcontroller and a Dye-Sensitized Solar Cell to Guide Students from Basic Principles to a Practical Application.....	223

RESUMEN

En esta Tesis de Doctorado se trabajó sobre diferentes fotosensibilizadores para su uso en celdas solares sensibilizadas con pigmentos (DSSC). Estos dispositivos son celdas electroquímicas que imitan el proceso natural de fotosíntesis, utilizando pigmentos orgánicos que captan la luz incidente y provocan una separación de cargas, seguida por un flujo de electrones, representando una forma alternativa de generación de energía fotovoltaica a bajo costo.

En particular, en este trabajo de investigación se estudiaron tres pigmentos naturales diferentes: las antocianinas provenientes de la flor del ceibo, la proteína ficocianina proveniente del alga *Spirulina* spp y la proteína ficoeritrina proveniente de algas rojas antárticas.

Se llevaron adelante procesos de extracción y purificación de los pigmentos a través de cromatografía de exclusión molecular y fase reversa con columnas C18, así como también su caracterización por espectrofotometría UV-visible, espectroscopía de fluorescencia, voltamperometría cíclica y estudios de estabilidad frente a distintos parámetros. Además, se realizaron medidas en microbalanza de cuarzo para determinar la adsorción de los pigmentos al semiconductor de la celda.

Por último, se armaron celdas con los distintos fotosensibilizadores y en diferentes condiciones, evaluando su funcionamiento a través de perfiles J vs E y estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica para determinar parámetros fotovoltaicos, utilizando un simulador solar.

Destacar que varios de estos estudios fueron posibles gracias a la cooperación con el Instituto Tecnológico de Chascomús (Argentina), el Karlsruher Institute für Technologie (Alemania) y la École Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suiza).

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1. La energía y el consumo energético

Históricamente, el desarrollo económico ha estado estrechamente vinculado al crecimiento del consumo energético y, en el marco de desarrollo sostenible, la energía desde su generación hasta su utilización es un factor clave. En un contexto mundial de crecimiento demográfico sostenido, la generación y distribución de la energía tiene un peso decisivo tanto en la calidad de vida como en los efectos ambientales derivados de dichos procesos. La demanda de energía para el desarrollo social y económico en el mundo crece en una proporción mayor que la población. Por tanto, el consumo energético aumenta sistemáticamente. En el caso de Uruguay, éste lo hace entre un 5% y 6% contando la demanda de los sectores residencial, comercial, servicios, sector público, transporte, industria, agro, pesca y minería. [1-2]

1.1. Energías renovables y no renovables

Por otra parte, la mayor parte de la energía generada en el mundo proviene de combustibles fósiles no renovables, cuyo consumo atenta contra la sustentabilidad a largo plazo, no sólo en relación con la disponibilidad de los recursos energéticos sino también con los impactos en todo el ciclo de vida.

La generación de energía a partir de estos combustibles es una de las principales fuentes de emisión de gases de efecto invernadero, esta acumulación de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono, metano, óxido nitroso y clorofluorocarbonos, genera un “efecto invernadero reforzado”, lo que provoca un aumento de la temperatura conocido como “calentamiento global”. Este hecho desata fenómenos climáticos extremos que provocan cambios en la diversidad biológica, modificaciones en el sector agrícola que agudizan la escasez de alimentos, disminución del agua dulce disponible, efectos en la salud humana, por nombrar algunas. [3-4]

Las fuentes de energía renovables, solar, eólica, lluvia, geotermia, entre otras, a diferencia de los combustibles fósiles, tienen gran diversidad y abundancia. Otra gran ventaja de este tipo de fuentes de energía es que su explotación no produce gases de efecto invernadero, contrariamente a lo que ocurre con los combustibles fósiles (considerando un balance de carbono neutro en la quema de biomasa). No obstante, algunos sistemas de energía renovable generan problemas ecológicos

particulares. Así, por ejemplo, los aerogeneradores pueden producir contaminación acústica y afectación del paisaje; las centrales hidroeléctricas pueden inundar cientos de hectáreas para realizar los embalses o las centrales a biomasa generar daños al suelo si los nutrientes extraídos no se reponen adecuadamente o la selección del sitio fue inadecuada.

Por estos motivos la energía solar es la fuente de energía más promisoría del futuro, ya que el uso de celdas solares posee muchas ventajas sobre los métodos usados en la actualidad para generar electricidad. Entre las mismas está el hecho de no generar contaminantes atmosféricos; cada 20 kW generados con energía solar se evita la emisión de 10 kg de CO₂ al año. [5]. Por otra parte, al ser una energía fundamentalmente de ámbito local evita cables, postes, pistas, y prácticamente se produce energía con ausencia de ruidos. A su vez, no precisa de ningún suministro exterior ni presencia de otros tipos de recursos (agua, viento). Finalmente promueve la investigación mediante mejoras en los sistemas actuales o creación de nuevos modelos, sin olvidar que fomenta la educación en tecnologías ecológicas lo que contribuye al efectivo desarrollo sustentable. [6]

Sin embargo, presenta algunas barreras para su efectivo desarrollo como el problema del nivel de radiación solar que fluctúa de una zona a otra, la falta de legislación que apueste al uso obligatorio de energías renovables, así como las elevadas inversiones iniciales que se necesitan. [7]

1.2. Uruguay y la energía solar

Afortunadamente, Uruguay presenta niveles de irradiación solar considerables. La variación espacial del promedio anual de irradiación global diaria en nuestro país es entre 4.0 y 4.8 kWh/m² (puede visualizarse el mapa en la fig. 1), siendo el consumo de electricidad per cápita 3.55 kWh/hab. [8-9]

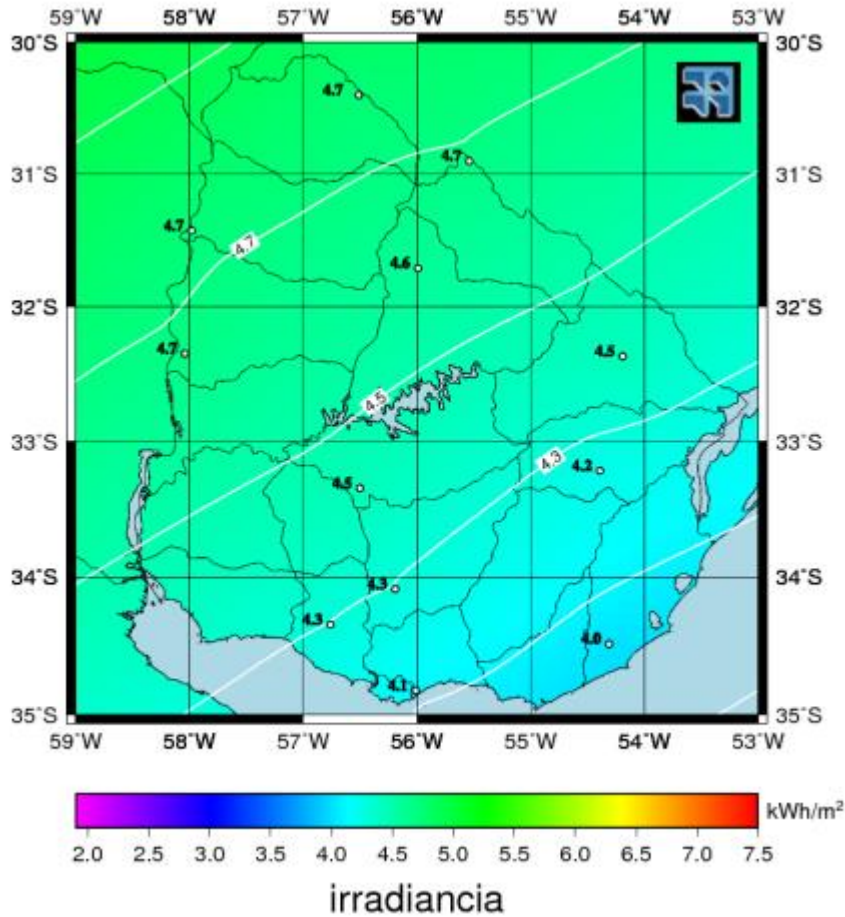


Figura 1. Promedio anual de irradiancia en Uruguay.

Fuente: Imagen extraída de la publicación: G. Abal et al, Mapa solar del Uruguay, Instituto de Física-Instituto de Mecánica de los Fluidos e Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, abr. 2010.

Con respecto a la legislación, nuestro país presenta grandes avances en su marco jurídico. En primer lugar, el artículo 47 de la Constitución de la República declara de interés la protección del medio ambiente y la Ley General de Protección del Ambiente, Ley N 17.283, reglamenta dicha disposición. En la misma se menciona en su artículo primero que “la formulación, instrumentación y aplicación de la política nacional ambiental y de desarrollo sustentable” será responsabilidad del Estado [10-11]. También se han aprobado en nuestro país otras normas jurídicas que contribuyen a la reglamentación ambiental [12-13].

Por otra parte, haciendo referencia propiamente al marco energético, el Poder Ejecutivo, a quien le compete la definición de las políticas energéticas, aprobó en

2008 un plan de Política Energética con lineamientos 2015-2030. El mismo establece cuatro ejes estratégicos que involucran el rol directriz del Estado (eje Institucional), diversificación de energías con fuerte componente nacional (eje de la Oferta), la promoción del uso eficiente de la energía (eje de la Demanda) y el acceso a la energía como un derecho humano (Eje Social). Asimismo, se establecen metas a corto, mediano y largo plazo que buscan lograr que la matriz energética del país incremente el porcentaje hacia fuentes de energías renovables. Cabe mencionar que en 2015 se cumplió con la meta a corto plazo que establecía que el 50% de la energía generada en el país provenga de fuentes renovables, incluyendo un 25% proveniente de energías no convencionales.[14] Por último, es importante mencionar que en el año 2013 se aprobó el decreto 133/013 que habilita al sector residencial e industrial a instalar pequeñas iniciativas renovables y volcar su excedente a la red, lo que permite la generación de electricidad a empresas privadas por un total de 200 MW [15-16].

1.3. ¿Qué sucede en Uruguay con la energía fotovoltaica?

En los últimos años se registraron cambios importantes en la generación de electricidad por fuente, debidos fundamentalmente a la diversificación y a una mayor participación de fuentes de energía renovable.

Es así que desde el año 1965 hasta el año 2000 aproximadamente, el país contaba con tres fuentes de energía mayoritarias en la matriz de generación: hidroenergía, fueloil y gasoil. Sin embargo, en los últimos años se comenzaron a utilizar nuevas fuentes de energía para la generación de electricidad, algunas aún en forma marginal pero con una tendencia creciente en el consumo, como residuos de biomasa, energía eólica y energía solar.

De acuerdo al Balance Energético Nacional presentado en 2019 [9], la generación de electricidad por fuente tuvo los siguientes porcentajes: 44% hidroeléctrica, 33% eólica, 17% biomasa, 3% térmica-fósil y 3% solar. Pueden observarse estos valores, así como la tendencia desde 1990 a 2017 en la fig. 2.

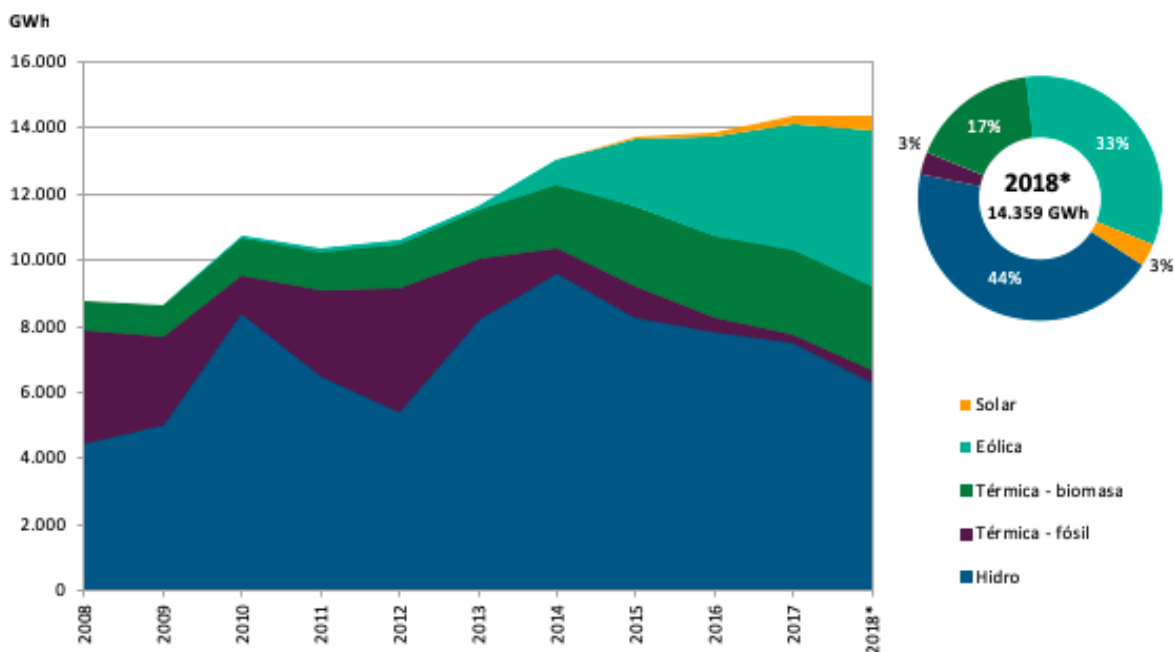


Figura 2. Generación de electricidad por fuente.

Fuente. Imagen extraída de Balance Energético Nacional 2018, Ministerio de Industria, Energía y Minería, Uruguay.

En el caso de la biomasa, a partir del año 2008 ésta empezó a tener mayor participación como materia prima para la producción eléctrica. Esta situación responde a la entrada en vigencia de los contratos de compra de electricidad a partir de biomasa por parte de UTE con productores privados, principalmente a partir del uso de residuos de biomasa para generación de electricidad en la industria de la pulpa de celulosa. A lo largo de estos últimos años, se ha registrado un aumento importante en la generación de electricidad con biomasa lográndose triplicar su valor en 8 años.

Respecto a la energía eólica, en el año 2010 comenzó a formar parte de esta matriz de generación con un crecimiento lento en sus primeros años de desarrollo. Sin embargo, en los últimos tres años se registró un crecimiento muy importante en generación de electricidad, pasando de 144 GWh (2013) a 2.994 GWh (2016). En el último informe presentado, la electricidad generada a partir de energía eólica aumentó casi al doble y pasó a ser la segunda fuente en la matriz de generación con una participación del 33% en la matriz eléctrica.

La energía solar constituye un insumo para la generación de electricidad. Si bien en los últimos años su participación ha sido muy pequeña respecto al resto de las fuentes, ésta ha empezado a tener mayor importancia.

El aprovechamiento de la energía solar a través de celdas fotovoltaicas para generar energía eléctrica comenzó su desarrollo en el país a partir del año 2014, cuando se comenzó a incluir la energía solar fotovoltaica en la matriz de resultados en el Balance Energético Nacional, incrementándose la potencia instalada respecto a la energía solar (fig. 3).

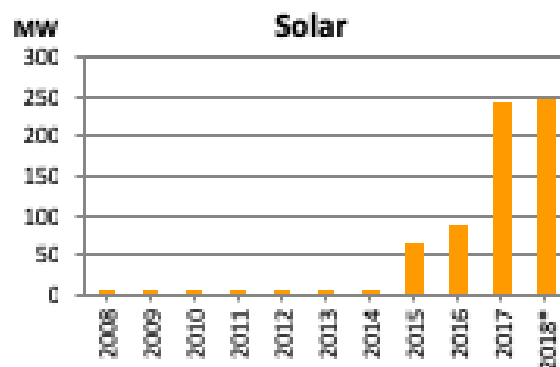


Figura 3. Potencia instalada entre 2008-2018 en energía fotovoltaica.

Fuente. Imagen extraída de Balance Energético Nacional 2018, Ministerio de Industria, Energía y Minería, Uruguay.

La energía solar fotovoltaica ha sido tradicionalmente más cara que otras fuentes de energía, pero su costo va bajando entre 20% y 30% cada año, por lo que se estima que en algunos años más tendrá precios competitivos para la economía nacional. La opción tomada por Uruguay ha sido comenzar un proceso de aprendizaje acerca de las variaciones reales de la entrega de energía, el funcionamiento, las dificultades, y principalmente de capacitación a quienes puedan operar este tipo de plantas.

El apoyo del Gobierno de Japón permitió comenzar a tiempo este proceso y en marzo del 2013 se inauguró en el departamento de Salto la primera planta piloto productora de electricidad a base de energía solar (planta fotovoltaica Asahi). Está compuesta por 2240 paneles solares y puede producir un máximo a 500 kilovatios pico. Salto, ubicado en el noroeste del país, está en la zona de mayor irradiación solar

a lo largo del año y, por otra parte, a poca distancia de la mayor represa hidroeléctrica del país. Este proceso de aprendizaje se prevé que pueda ser complementado con un laboratorio de investigación dedicado a la energía solar, en el marco de la Regional Norte de la Universidad de la República.

A partir de la instalación de esos paneles, se desarrollaron numerosos emprendimientos en la generación de energía solar fotovoltaica, en particular en la microgeneración de energía. Con el Decreto 173/10, de julio del año 2010, Uruguay se convirtió en el primer país de América Latina que permite a los usuarios generar su propia energía y venderla a la red eléctrica. Es decir, el cliente puede intercambiar en forma bidireccional la energía con la red, y UTE le compra toda la energía que le entregue al mismo precio del cargo por energía que tiene como consumidor, por un plazo de hasta 10 años. Es importante mencionar que la generación es en base a energías renovables, donde la energía solar fotovoltaica se despega entre las otras, de acuerdo a la fig. 4.

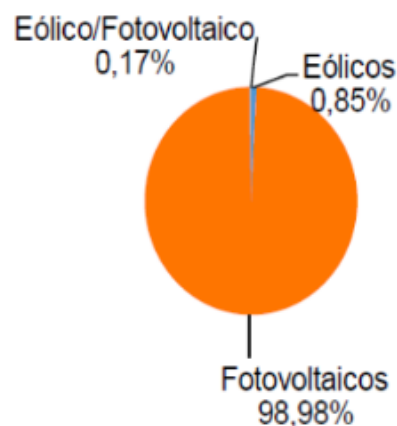


Figura 4. Tipos de microgeneradores al 2018.

Fuente. Imagen extraída de Balance Energético Nacional 2018, Ministerio de Industria, Energía y Minería, Uruguay.

Sin embargo, aún nos resta el problema de las altas inversiones. Este hecho podría solventarse si se utilizan celdas solares alternativas cuyo costo sea menor. Tradicionalmente se han utilizado celdas solares que emplean materiales semiconductores, como el silicio (cristalino o amorfo), los 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. Para Uruguay, por ejemplo, los precios comerciales de las celdas fotovoltaicas de silicio se encuentran en el entorno de U\$S 740/m² con una eficiencia del 16%, y presentan valores de U\$S6.00/Wh. En este contexto que las celdas solares sensibilizadas con pigmentos, Dye Sensitized Solar Cell DSSC en inglés, son una opción muy interesante. Existen estudios que estiman que el costo para celdas orgánicas se encuentra entre U\$S 50 y U\$S 140/m², incluyendo materiales, procesos, mantenimiento y gastos generales; lo que conduce a un valor entre U\$S1.00 y U\$S2.83/Wh.[17]

1.4. Generalidades de la energía solar

1.4.1. Historia de la energía solar

La historia de la energía fotovoltaica comienza con el descubrimiento del llamado efecto fotovoltaico por el joven físico francés Becquerel en 1839, cuando observó que la acción de la luz del sol sobre un electrodo de platino recubierto con plata inmerso en un electrolito producía una corriente eléctrica. [18]

El siguiente paso se dio en 1873 cuando el ingeniero eléctrico inglés Willoughby Smith descubre el efecto fotovoltaico en sólidos, construyendo el primer dispositivo de estado sólido a partir del reciente descubrimiento de la fotoconductividad del selenio. El profesor William Grylls Adams, del Kings College en Inglaterra y su alumno Richard Evans Day, demostraron que era posible convertir la energía solar directamente en electricidad sin partes móviles ni calor. A fines de la década de 1870, sometieron el selenio a varios experimentos, y en uno de estos ensayos encendieron una vela a una pulgada de distancia de las mismas barras de selenio que Willoughby Smith había usado. [19]

La primera celda solar "real" fue construida en 1883 por Charles Edgar Fritts, un inventor estadounidense, quien construyó módulos recubriendo una placa ancha de cobre con selenio y luego la cubrió con una capa extremadamente delgada de lámina de oro. Fritts informó que el módulo produjo una corriente "que es continua, constante y de considerable fuerza". La corriente respondía no solo a la luz del sol, sino también a la luz del día e incluso a la luz de las velas. Los módulos resultantes tuvieron una eficiencia de conversión eléctrica de solo el 1% debido a las propiedades del selenio. Además del costo del selenio, el alto costo del oro hizo que estos primeros

módulos solares no fueran comercialmente factibles. En los siguientes años el efecto fotovoltaico fue observado en estructuras de películas delgadas de óxido de cobre-cobre, en sulfuro de plomo y sulfuro de talio.

En 1950, se desarrolló la electrónica de silicio, seguida del descubrimiento de una manera de manufacturar uniones p-n de silicio. La primera celda solar de silicio fue reportada por Chapin, Fuller y Pearson en 1954 y convertía la luz solar con una eficiencia del 6%, seis veces mayor que la mejor previamente inventada.

Durante los 50 y los 60, las celdas solares de silicio fueron ampliamente desarrolladas para aplicaciones espaciales, donde el costo no era un factor limitante ya que los recursos dedicados en la carrera del espacial eran enormes. Como primaba la capacidad de proveer energía eléctrica de manera fiable en áreas de muy difícil acceso, la energía solar fotovoltaica resultaba muy competitiva frente a las baterías químicas y la energía nuclear. Siendo así, en marzo de 1958, finalmente, se lanza el Vanguard I, el primer satélite alimentado con paneles solares fotovoltaicos. [20]

A partir de allí, la energía solar fue desarrollada muy rápidamente en los años posteriores, con muchos sucesos de gran importancia. En 1985 investigadores de la Universidad de Nueva Gales del sur Australia fabricaron una celda solar de silicio con más del 20% de eficiencia bajo un estándar de luz solar. Por otra parte, en esos años ARCO se convierte en la primera compañía en proveer módulos fotovoltaicos, quien también será responsable del primer módulo fotovoltaico de película delgada.

Varios elementos importantes ocurren en esta época, incluyendo las emergentes celdas solares CIS, CIGS y las celdas sensibilizadas con pigmentos. [21]

Por un lado, se encontraron las tecnologías CIS (cobre indio selenio) y CIGS (cobre-indio-galio-diselenido). Dado su carácter flexible y su muy reducido peso, fue posible su aplicación en aviones, automóviles y cualquier otra superficie irregular. También su reducido costo permitió su aplicación masiva en grandes superficies como tejados de naves industriales o de casas. Por otro lado, están en desarrollo las llamadas células orgánicas, con un rendimiento del 5% y las “dye-sensitized solar cells” (células solares del tipo sensibilizado por tinte) con un rendimiento próximo al 10%. Las primeras tienen grandes aplicaciones en la industria plástica mientras que las segundas permiten aplicárseles cualquier tipo de color e incluso hacerlas translúcidas, pudiéndose emplear para diversos fines, como en los vidrios domésticos funcionando bien con cualquier tipo de luz. [22]

1.4.2 Generación de celdas solares

Si bien ya se han nombrado algunas clases de celdas solares, formalmente éstas se clasifican en tres generaciones que indican el orden de importancia y relevancia que han tenido históricamente.

1.4.2.1 Primera generación

El enfoque más popular se basa en la unión semiconductor p-n de silicio, primeramente demostrada en los laboratorios Bell en 1954 por Chaplin, Fuller y Pearson. [23] En las últimas tres décadas el costo de estos se ha reducido notablemente con eficiencias reportadas de 18% para módulos disponibles comercialmente, siendo el límite teórico de 31%. El área principal de interés en los módulos fotovoltaicos basados en silicio radica en que sean más viables económicamente mediante una fabricación más barata y un aumento en el ciclo de vida. Las celdas solares de silicio son las líderes en el mercado, se dividen en tres categorías: cristalinas, policristalinas y amorfas. La industria espacial utiliza celdas cristalinas de alto grado, mientras que dispositivos electrónicos de bajo consumo utilizan silicio amorfo. El silicio policristalino, aunque menos eficiente, también se utiliza debido a los bajos costos de fabricación. [23]

1.4.2.2 Segunda generación

La segunda generación de celdas solares aparece en los años 70 para satisfacer las necesidades de suministro de energía.

Los materiales con más éxito en la segunda generación han sido las películas finas de telurio de cadmio CdTe, de cobre-indio-galio-diselenido CIGS, de silicio amorfo y de silicio microamorfo. Estos materiales se aplican en una película fina en un sustrato de apoyo tal como el vidrio o la cerámica y prometen hacer mayores las eficiencias de conversión con costos de producción significativamente más baratos para aquellos con CdTe y CIGS.

Entre los fabricantes, existe una tendencia hacia las tecnologías de la segunda generación, pero la comercialización de estas tecnologías ha sido difícil, aunque varias empresas del sector han fabricado celdas fotovoltaicas de este tipo en los años

2000; entre las que se encuentran First Solar, Würth Solar, Nanosolar y Honda.[24-25]

1.4.2.3. Tercera generación

El término que describe a la tercera generación se utiliza sobre todo para describir sistemas que no caen en la primera o segunda generación o que intentan eludir el límite de 31% de eficiencia. Esto se puede conseguir mediante la concentración de la fuente de luz, el uso de celdas tandem con múltiples band gap, o la conversión de fotones, donde más de un par electrón hueco se genera por cada fotón. Estos sistemas son costosos y complejos de preparar.

Estas se pueden dividir en dos categorías: heterouniones orgánicas y celdas solares sensibilizadas con pigmentos. En celdas solares de heterounión orgánica los pares electrón hueco fotogenerados están fuertemente unidos formando excitones. La separación de carga se produce en el donador de electrones y en el aceptor de polímeros orgánicos o en los contactos selectivos. Respecto a las celdas sensibilizadas por pigmentos se detalla a continuación su historia, funcionamiento y usos. [26-27]

1.5. Referencias bibliográficas

- [1] Chapman, A.J.; McLellanb, B. C.; Tezuka, T. 2018. Applied Energy, 219, 187- 198.
- [2] Parrilla, S. 2017. Empleos verdes en el sector de las energías renovables, Organización Internacional del Trabajo.
- [3] Pielke, R. 2005. Misdefining “climate change”: consequences for science and action. Environmental Science, 8, 548-561.
- [4] Poortinga, *W et al.* 2011. Uncertain climate: An investigation into public scepticism about anthropogenic climate change. Global Environmental Change, 21, 1015-1024.
- [5] Southwortha, J.; Randolpha, J.C.; Habeckb, M.; Doeringb, O.C.; Pfeifer, R.A.; Raoc, D.G.; Johnstona, J.J. 2000. Consequences of future climate change and changing climate variability on maize yields in the midwestern United States. Agriculture, Ecosystems and Environment, 82 (2), 139–158.
- [6] Dincer, I. 2000. Renewable energy and sustainable development: a crucial review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4 (2), 157-175.
- [7] Toyoda, T. 2004. Outdoor performance of large scale DSC modules. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 164, 203–207.
- [8] Abal, G.; Cataldo, J.; D’Angelo, M.; Gutiérrez, A. 2010. Mapa solar del Uruguay, Instituto de Física-Instituto de Mecánica de los Fluidos e Ingeniería Ambiental - Facultad de Ingeniería - Universidad de la República.
- [9] Balance energético nacional 2018. Ministerio de Industria, Energía y Minería, Consumo de electricidad per cápita.
- [10] Constitución de la República Oriental del Uruguay, Dic. 1996.
- [11] Ley General de protección del Ambiente (Ley N 17.283), Nov. 2000.
- [12] Ley de evaluación de Impacto Ambiental (Ley 16.466), Ene.1994
- [13] Ley de aprobación del Protocolo de Kyoto (Ley 17.279), Dic. 1997
- [14] Dirección Nacional de Energía, Energía solar en la política energética, Mesa Solar, versión 2, 2011.
- [15] Decreto N° 173/010, Ago. 2010.

- [16] Ley de actualización del sistema eléctrico nacional y creación de la unidad reguladora de la energía eléctrica-UREE (Ley N° 16.832), Mar. 2001.
- [17] Kalowekamo, J.; Baker, E. 2009. Estimating the manufacturing cost of purely organic solar cells. *Solar Energy*, 83 (8), 1224-1231.
- [18] Redy, M. A High Step-Up Three-Port DC–DC Converter for Stand-Alone PV/Battery Power Systems with Grid Connected Mode. 2016. Laxmi Book Publication. United States.
- [19] Codos, A. 2009. APS News. April 25, 1954: Bell Labs Demonstrates the First Practical Silicon Solar Cell Vol 18 (4).
- [20] Nelson, J. 2003. The physics of solar cells. World Scientific Publishing Company.
- [21] Hegedus, S. S.; Luque, A. 2003. Status, trends, challenges and the bright future of solar electricity from photovoltaics. *Handbook of photovoltaic science and engineering*, 1-43.
- [22] Ghosh, A. Selvaraj, P., Sundaram, S., & Mallick, T. K. (2018). The colour rendering index and correlated colour temperature of dye-sensitized solar cell for adaptive glazing application. *Solar Energy*, 163, 537-544.
- [23] Perlin, J. 2004. The silicon solar cell turns 50. National Renewable Energy Laboratory.
- [24] Thin Film Cost Reports. Pvinfosights.com. 2011. [last update] Retrieved June 19, 2011.
- [25] Zainudin, SNF.; Markon M.; Abdullah H.; Adami R.; Tasirin SM. 2011. Supercritical antisolvent process for the enhancement of dye-sensitized solar cell efficiency: a review. *Asian J Appl Sci* 4, 331–42.
- [26] Konan, K.; Saraka, JK.; Zoueu, JT.; Gbaha, P. 2007. Structural and morphological analysis of CuInSe_2 thin films prepared by vacuum free CSVT for photovoltaic cells. *J Appl Sci*, 7, 478–83.
- [27] Hara, K.; Arakawa, H. 2003. Dye-sensitized solar cells. In: Luque A, Hegedus S, editors. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons, Ltd; 663–700 (Chapter 15)

CAPÍTULO II:

CELDA SOLARES

SENSIBILIZADAS CON

PIGMENTOS

2. Celdas solares sensibilizadas con pigmentos (DSSC)

Durante las últimas décadas, se ha prestado gran atención al desarrollo de celdas fotovoltaicas de tercera generación que presenten menor costo que las celdas solares de silicio. [28-29]. En ese marco surgen las denominadas celdas sensibilizadas por pigmentos o DSSC por sus siglas en inglés. Estas celdas se presentan como una forma promisorio de tecnología para producir celdas fotovoltaicas de bajo costo, debido a la posibilidad de alcanzar una alta eficiencia de conversión y por su alto rendimiento durante períodos de luz prolongados e incluso condiciones de stress térmico. [30-31].

Estos dispositivos son celdas electroquímicas que imitan el proceso natural de fotosíntesis, usando pigmentos orgánicos que captan la luz incidente y provocan una separación de cargas, seguida por un flujo de electrones.

2.1. Historia de las celdas.

La idea de este tipo de celdas fue propuesta por primera vez por Vogel en 1870. Este investigador demostró que el haluro de plata en medio de gelatina es reactivo a la luz visible, mientras que por sí sólo no presenta actividad. [32-33]. A partir de entonces, James Moser comenzó a desarrollar experimentos en 1887, donde el voltaje obtenido a partir de esas celdas iniciales DSSC rondaban los 0.04 V, valor que resulta demasiado bajo para ser de utilidad como dispositivo fotovoltaico. Después de casi un siglo, entre 1965 y 1968, Hishiki y Gerischer mejoraron la celda DSSC de Moser al introducir ZnO y pigmentos como como rosa de bengala y cianina. Es decir, a fines de la década del 70 comenzaron los primeros estudios que revelaban que las moléculas orgánicas podrían generar electricidad si se encontraban sobre óxidos, los cuales funcionaban como electrodos en celdas electroquímicas. Es de destacar que en estas celdas orgánicas se utilizaban extractos de clorofila proveniente de la espinaca como pigmento sensibilizador. Los dispositivos se basaban en una sola capa orgánica intercalada entre dos electrodos de trabajo (un electrodo óxido y otro de metal) [34].

Posteriormente, a través del concepto de heteroconjunction con una bicapa orgánica se logró aumentar la eficiencia al 1%. En este caso, una capa funciona como

semiconductor tipo p (con electrones específicos) y la otra como semiconductor tipo n (con agujeros con propiedades de transporte); utilizándose ftalocianina y perileno, respectivamente. Ambas capas fueron colocadas entre un electrodo transparente conductor de óxido y un electrodo de metal semitransparente. [35]

Más tarde, surgió la idea de desarrollar moléculas que pudiesen estar adsorbidas químicamente a la superficie y la posibilidad de utilizar partículas dispersas para proporcionar mayor superficie de transferencia electrónica. En este sentido el TiO_2 devino en el semiconductor de interés a causa de su gran cantidad de ventajas. Entre ellas, se encuentra que la densidad de corriente de las celdas está directamente relacionada con la cantidad de pigmento adsorbido en la superficie del semiconductor y el pH de la solución que se utilizó para la adsorción de mismo. [36]

Desde finales de los 80 hasta principios de los 90, surgió una nueva era respecto a estas celdas. El mayor avance ocurre en el año 1991, cuando Grätzel y sus colegas, en la École Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL), logran reportar eficiencias de conversión de 7.1% con la utilización de semiconductores nanoestructurados bajo iluminación solar. [37-39] Esta celda, que utilizó un pigmento de rutenio como fotosensibilizador, fue llamada celda de Grätzel en honor a su inventor, nombre que aún persiste [40–42]. En la fig. 5 puede observarse al Prof. PhD Michael Grätzel con un panel constituido por celdas DSSC en la EPFL.



Figura 5. Foto Prof. PhD Michael Grätzel en el EPFL, año 2015.

La investigación en esta área presenta varios parámetros que pueden modificarse para mejorar la eficiencia de conversión energética de las celdas, como ser la estructura y método de síntesis del semiconductor, su morfología, su tamaño, la síntesis y absorción de distintas moléculas orgánicas, así como la química del electrolito y del electrodo auxiliar.

Todas estas variantes han posibilitado alcanzar una eficiencia del 11.1% en el año 2006, utilizándose, un complejo de rutenio tris(cianato- 2,2'2''-terpiridil-4,4'4''-tricarboxilato) Ru(II), conocido como “black dye”. [43].

Cabe mencionar que hasta el momento la molécula “black dye” ha sido el sensibilizador más utilizado por su eficiencia, pero presenta la desventaja de la toxicidad del rutenio así como la complejidad de la síntesis, y por lo tanto su alto precio. Se han desarrollado diversos pigmentos en el campo de la síntesis y de la ingeniería molecular, entre los que se destacan los compuestos con porfirina y en base a triarilamina (TAA) con eficiencias reportadas entre 13% y 14%. [44–45]

Por otra parte, en los últimos años varios investigadores han trabajado sobre la utilización de perovskita como recolector de luz y un material de transporte de orificios orgánicos para reemplazar el electrolito de la celda. La fabricación típica de esta nueva DSSC implica depositar un material de perovskita directamente sobre una película de óxido de metal.

Los perovskitas son materiales de gran interés en la tecnología de energía solar en los últimos tiempos, ya que prometen reducir el costo de las células solares a niveles muy bajos. Su eficiencia depende en gran medida de la capacidad para controlar su deposición en películas, pero los factores que influyen en la síntesis de perovskitas no se conocen bien, lo que da lugar a inconsistencias entre los lotes en el rendimiento.

Los científicos de la EPFL han demostrado que, en los dos métodos más comunes que se usan en la actualidad, la luz puede acelerar enormemente la formación de películas de perovskita y controlar la morfología de sus cristales, lo que influye en la eficiencia de la célula solar resultante. En este estudio, los investigadores, pertenecientes al grupo de Graetzel reportaron una eficiencia de conversión energética de 15% en 2017, resultados que fueron publicados en Nature. [46]

Es importante mencionar que muy recientemente, en el año 2019, también investigadores de la EPFL han logrado sintetizar nuevos pigmentos obteniendo

eficiencias de 9.26% al utilizar complejos de cobre como cuplas redox en este tipo de celdas. [47]

En la figura a continuación (fig. 6) se puede observar un diagrama del desarrollo de las diversas celdas solares desde el año 1976 al año 2019.

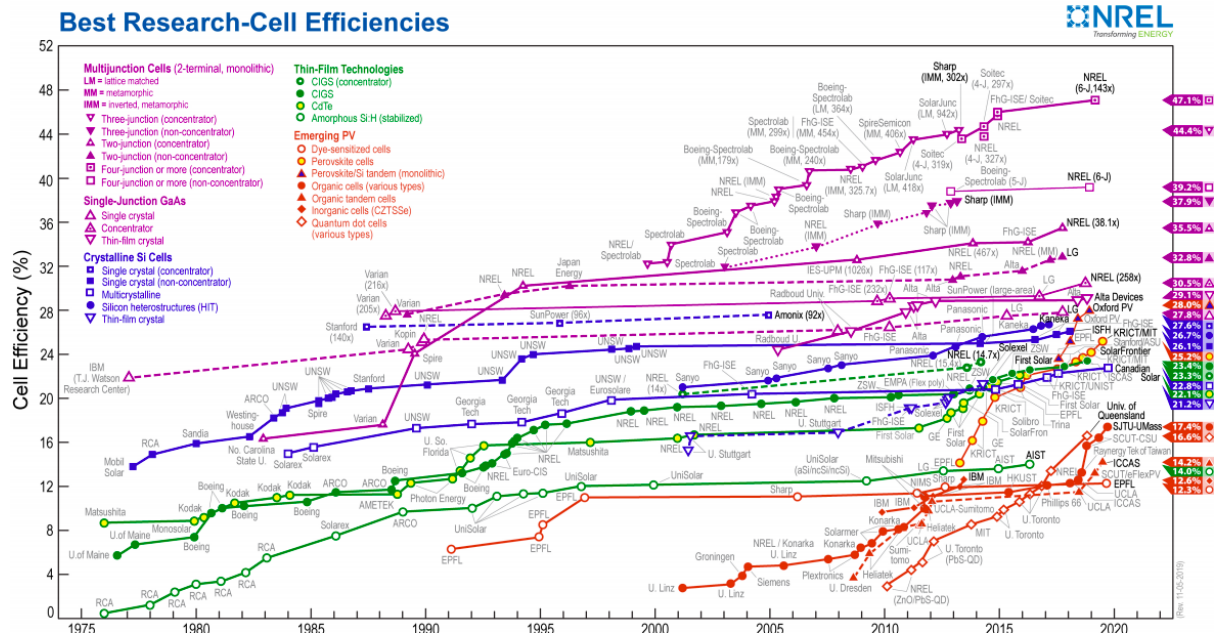


Figura 6. Diagrama de desarrollo de celdas fotovoltaicas desde 1975 hasta 2020.

Fuente: Extraído de National Renewable Energy Laboratory Transforming Energy.

2.2. Distintos fotosensibilizadores

Los compuestos de coordinación de metales de transición como rutenio, osmio y platino han sido los sensibilizadores más populares en las aplicaciones de DSSC, alcanzando altos porcentajes de eficiencia energética (todos por encima del 10%).

Sin embargo, estos sensibilizadores obtenidos a partir de síntesis químicas resultan caros, además que el proceso libera sustancias químicas nocivas como subproductos y consume metales raros. Este hecho hace que la producción de DSSC dependa en gran medida de los recursos escasos, siendo no sostenible y además poco económica para la producción a gran escala de celdas.

Considerando algunas de las desventajas que presentan los pigmentos de síntesis, se encuentra su costo; a modo de ejemplo la molécula N749 [48], similar a

la N3 comercializado por Sigma Aldrich tiene un costo de U\$S 174 por 100mg. Estos hechos han llevado a desarrollar otras alternativas más económicas. En este marco, los pigmentos naturales surgen como una alternativa para países con economías emergentes como el nuestro, como otra opción frente a los pigmentos de rutenio.

Estos fotosensibilizadores se pueden obtener a partir de flores, frutos, hojas y raíces, utilizando procesos simples de extracción con etanol, metanol o agua, resultando por lo tanto menos costoso en comparación con aquellos sintéticos.

Además de ello, tienen una serie de beneficios como ser una técnica de preparación simple, un bajo costo de producción, una biodegradación completa, son de fácil acceso, presentan alta disponibilidad y lo que es más importante, una alta reducción de las emisiones de gases de efecto invernadero. Asimismo, al resultar respetuoso con el medio ambiente, brindan la oportunidad también de ser utilizados con fines educativos. [49]

Desde los años 90 hasta el día de hoy se han publicado cientos de artículos sobre la aplicación de sensibilizantes naturales. Aunque estos pigmentos naturales son adecuados para las DSSC, presentan una importante restricción asociada a su estructura química. Esto se debe a que los pigmentos naturales se desarrollan a través de la evolución natural, y su disposición estructural es difícil de modificar en el laboratorio [50]. Una característica crítica en el diseño de las celdas solares sensibilizadas es la fijación del pigmento fotosensibilizador a la superficie de óxido de titanio, donde en general es difícil conseguir una fuerte adherencia al semiconductor. En la Tabla 1 se puede visualizar una comparación entre los pigmentos de síntesis y los pigmentos naturales al ser utilizados como sensibilizadores en celdas DSSC, considerando diferentes parámetros.

Para superar esta limitación, se han desarrollado algunas alternativas para maximizar esta interacción como cambios en el pH, modificación de las técnicas de extracción con distintos disolventes, copigmentación de diferentes fuentes, aplicación de diferentes métodos de sensibilización, optimización del tamaño de las nanopartículas de TiO₂, el espesor de la película del semiconductor, optimizar el tiempo de remojo del electrodo en solución de pigmentos, entre otros. [51]

Tabla 1. Comparación entre pigmentos de síntesis y pigmentos naturales para ser utilizados como sensibilizadores en celdas DSSC

Parámetro	Fotosensibilizador	
	Pigmento de síntesis	Pigmento natural
Costo	Los complejos formados por diferentes reacciones químicas resultan en mayores costos	Recursos disponibles en la naturaleza, extraídos de flores, frutos y plantas que resultan menos costosos
Efectos medioambientales	Gran efecto sobre el medioambiente debido a sus estructura química	Poco efecto sobre el medioambiente debido a su disponibilidad en la naturaleza
Estabilidad	Baja degradación en presencia de la luz solar, por lo que tienen muchos ciclos.	Degradación del pigmento natural en presencia de la luz solar, resultando en problemas de estabilidad en las celdas
Absorción del espectro solar	El pigmento N3 presenta absorción hasta los 800 nm	Los pigmentos presentan absorciones entre 400-700 nm
Eficiencia	Muestran altos valores de eficiencia con respecto a los pigmentos naturales	Los valores de eficiencia son bajos debido a la degradación de los pigmentos
Disponibilidad	No estarán disponibles en el largo plazo	100% de disponibilidad
Proceso de fabricación	Requiere múltiples procedimientos que implican una variedad de solventes y tiempo de purificación, lo que hacen que el proceso de síntesis resulte caro	Requiere procedimientos simples y directos, resultando más económica su producción

Fuente: Extraído de Richhariya, G. et al Renewable and Sustainable Energy Reviews 769 (2017)

2.3. Estructura de las celdas

Una celda DSSC contiene cinco componentes principales:

- (1) un vidrio de óxido conductor transparente (TCO en sus siglas en inglés)
- (2) un semiconductor con una banda energética ancha, generalmente una película nanocrystalina de TiO_2 que es depositado sobre el sustrato de vidrio TCO
- (3) un sensibilizador de pigmento anclado por enlace covalente a la superficie del TiO_2
- (4) una cupla redox que es un electrolito volátil y que en general contiene yoduro/trioduro ($\text{I}^- / \text{I}_3^-$)
- (5) un contraelectrodo, normalmente platino, el cual se encuentra depositado sobre otro vidrio conductor transparente TCO

El electrodo de trabajo, llamado fotoelectrodo, es la parte más importante de una celda DSSC, ya que es el responsable de la absorción de luz y forma el ánodo de la celda. La red porosa de partículas nanocrystalinas de TiO_2 del fotoelectrodo se forma a través de la generación de nanoestructuras del semiconductor (con un tamaño de entre 10 y 20 nm) sobre el sustrato de vidrio TCO. Posteriormente, se somete a una temperatura de 500°C para obtener una capa de TiO_2 de 7-20 μm . El vidrio conductor con la red porosa de partículas nanocrystalinas de TiO_2 se sumergen en una solución de pigmento durante un período suficiente para facilitar la absorción del colorante en la superficie del semiconductor.

Por otra parte, la placa de vidrio recubierta de platino constituye el contraelectrodo que actúa como cátodo.

Por último, la cupla redox, que normalmente es una solución que contiene $\text{I}^- / \text{I}_3^-$, como se mencionó anteriormente, se aplica entre los dos electrodos de la celda DSSC, cerrando así el circuito. De este modo, la DSSC se ilumina a través del fotoelectrodo [53], tal como se observa en la fig. 7.

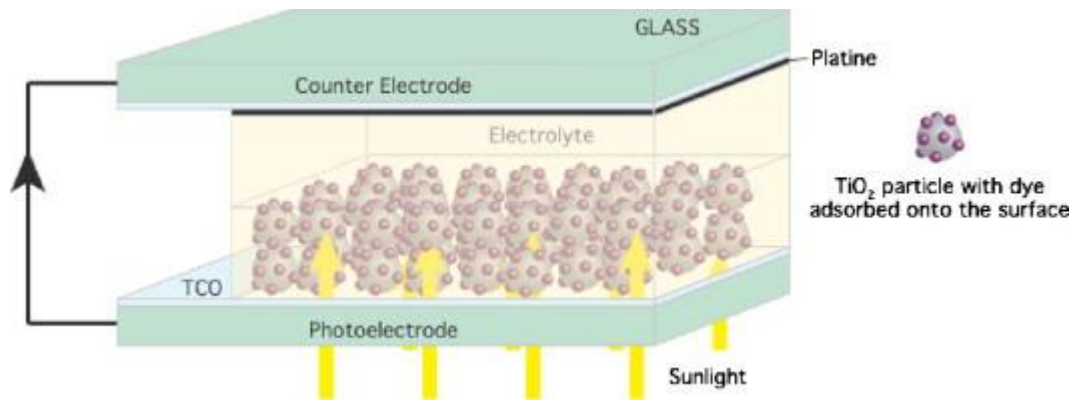


Figura 7. Representación esquemática de los distintos componentes de una celda DSSC.

Fuente: Imagen extraída de Nazeeruddin, M. K. et al. Solar Energy 85 (2011).

2.4. Funcionamiento de la celda

En la fig. 8 puede observarse cómo ocurre la generación de fotocorriente en las celdas DSSC, proceso que se puede separar en cuatro instancias: la excitación, la inyección, la difusión en el TiO_2 y la reducción de yodo.

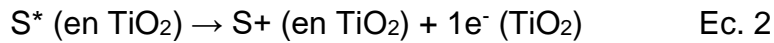
2.4.1 Excitación

Inicialmente el sensibilizador de pigmentos (S) absorbe un fotón (proveniente de la luz del sol), generando el estado de fotoexcitación del pigmento S^* , como se observa en la siguiente Ec 1. [54]



2.4.2 Inyección

A continuación, este pigmento fotoexcitado (S^*) inyecta un electrón en la banda de conducción del semiconductor TiO_2 de acuerdo Ec. 2. Una vez que el sensibilizador absorbe la energía de la luz del sol (representada como $h\nu$), los electrones en las moléculas del colorante se excitan desde el nivel HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) hasta el nivel LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital), lo que aumenta la probabilidad de que los electrones del LUMO sean inyectado en la banda de conducción del TiO_2 .

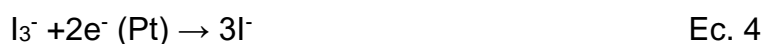
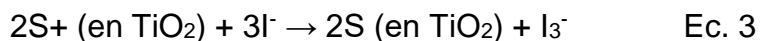


2.4.3. Difusión en el TiO₂

A partir de ese momento, los electrones se mueven a través de la red de nanopartículas de TiO₂ interconectadas hasta que se encuentran con la capa del vidrio transparente conductor (TCO), y desde allí los electrones se mueven a través del circuito externo para llegar hasta el contraelectrodo que se corresponde con el vidrio recubierto de platino (en general).

2.4.4. Reducción del yodo

El pigmento oxidado resultante se reduce posteriormente a su estado basal original mediante la obtención de electrones de los iones de la cupla redox que genera I₃⁻. Este proceso que se resume en la Ec. 3 se denomina proceso de regeneración o reducción del pigmento. Con el fin de completar el circuito, la donación de electrones se produce en el contraelectrodo convirtiendo I₃⁻ en I⁻ como se describe en la Ec. 4. [54-55]



Sin embargo, durante este ciclo de flujo de electrones, existen procesos laterales indeseables que ocurren de forma simultánea, como la recombinación de las sustancias inyectadas con el pigmento (flecha azul discontinua 6 en la fig. 8) o bien con I₃⁻ en la superficie de TiO₂ (flecha azul discontinua 7 en la fig. 8). Estos procesos se observan de acuerdo a la Ec. 5 y 6, respectivamente. Por último, también puede ocurrir la relajación sin radiación del pigmento fotoexcitado (flecha azul discontinua 8 en la fig. 8) y que se corresponde con la Ec. 7. Estos tres procesos mencionados compiten con la generación de corriente por parte de la celda y por tanto hacen disminuir el rendimiento fotovoltaico de las celdas DSSC. [56-57]

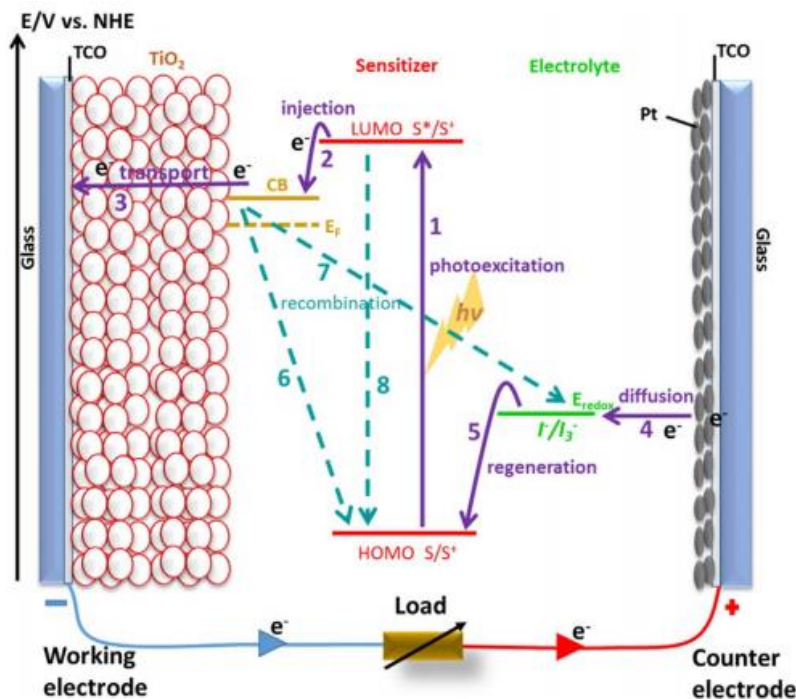
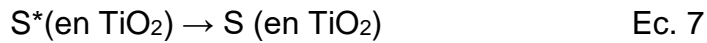
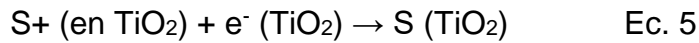


Figura 8. Principios de funcionamiento de una celda DSSC típica.

Fuente: Imagen extraída de Kumara et al. Renewable and Sustainable Energy Reviews 78 (2017)

El sistema de yoduro / trioduro ha sido particularmente exitoso en DSSC debido a la lenta cinética de recombinación entre los electrones en el TiO₂ con el pigmento oxidado y el trioduro en el electrolito, lo que conduce a largas vidas medias de los electrones.

Sin embargo, es importante mencionar que existe una reacción intermedia en el proceso. El yodo reduce al pigmento oxidado para formar una especie iónica intermedia (como I₂⁻) que se desprotona para formar trioduro y difunde al contraelectrodo, generando dos electrones por molécula. La generación de este estado intermedio puede visualizarse en la fig. 9. [58]

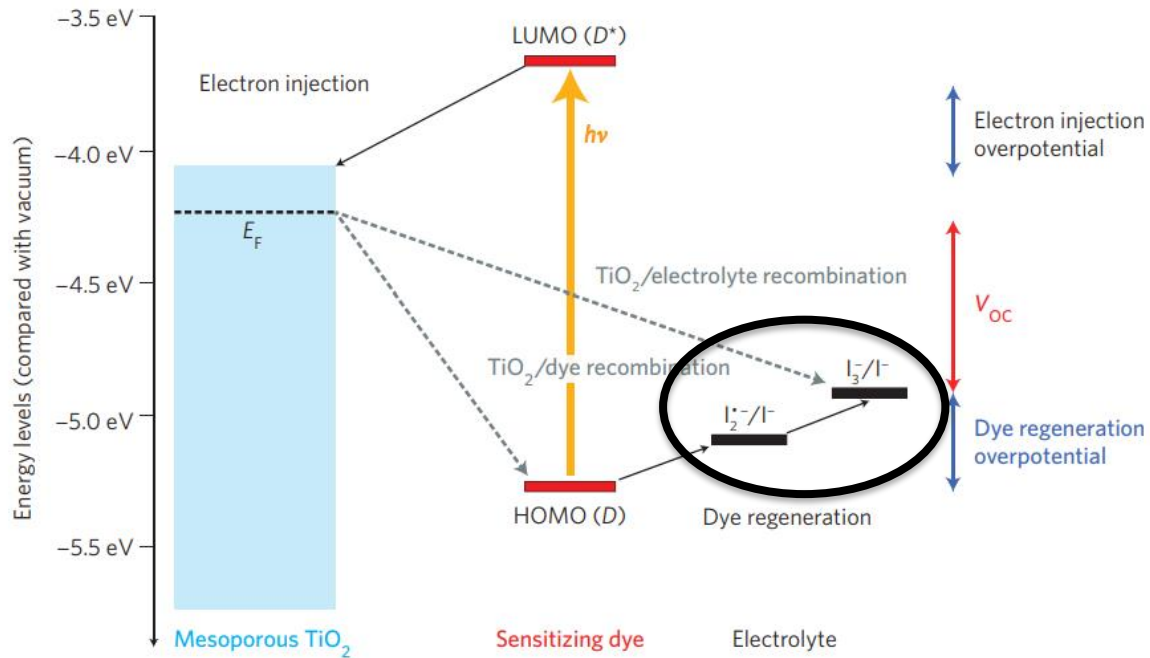


Figura 9. Niveles de energía de los componentes de una celda DSSC, se encuentra marcado con un círculo negro lo que respecta a las reacciones que involucran al sistema iodo/triioduro.

Fuente: Imagen extraída de Mozaffari, S., Nateghi, M. R., & Zarandi, M. B. (2017).

2.5. Descripción de los distintos componentes

2.5.1. Vidrio conductor

El sustrato más común utilizado en celdas solares es el óxido conductor transparente (TCO) sobre vidrio. La alta eficiencia y la alta transparencia del TCO lo convierte en la mejor opción común para los investigadores.

Este óxido actúa como una capa de transporte de electrones que posee una alta conductividad eléctrica, lo que facilita la circulación de los electrones y conecta el dispositivo a la carga externa.

Para las celdas DSSC la transparencia de la capa es de suma importancia, ya que facilita la transmisión de la luz por el lado frontal como por el posterior.

Los óxidos transparentes que se han utilizado hasta la fecha para la fabricación han sido: óxido de estaño sin dopar SnO_2 y/o SnO_2 con flúor o indio. La capa de óxido de estaño dopado con flúor (FTO) es quien se lleva la mayor parte de las investigaciones, dado que muestra un mayor rendimiento debido a su alta transparencia, su óptima

conductividad eléctrica, su alta adherencia al sustrato y buenas propiedades mecánicas y térmicas.

Sin embargo, su temperatura de deposición (400 °C) restringe sus implicaciones para celdas DSSC flexibles a baja temperatura, aunque por pirólisis a baja temperatura es posible aplicar el recubrimiento FTO sobre sustratos plásticos. [59]

Por otra parte, cabe mencionar que para las celdas DSSC sean flexibles, en general se utilizan láminas de metal y láminas de plástico como alternativa al vidrio conductor, pero lamentablemente estos sustratos metálicos no son transparentes, por lo que afecta al rendimiento de la celda. [60-61]

2.5.2. Semiconductor

El semiconductor es parte esencial de la columna vertebral de la celda DSSC, por eso el material que lo compone, su forma y su tamaño son esenciales para asegurar el funcionamiento efectivo de estos dispositivos fotovoltaicos.

Hay varios criterios a considerar en la selección del fotoelectrodo en una celda DSSC:

- 1) Debe ser transparente para evitar la absorción visible de la luz, y debe presentar también una superficie lo suficientemente grande como para permitir la máxima adsorción del pigmento.
- 2) Para facilitar la inyección del electrón en la banda de conducción es necesario que el valor del nivel de energía del pigmento excitado (LUMO) sea compatible.
- 3) Proporcionar una transferencia de carga elevada para recoger fotoelectrones de manera eficiente.
- 4) Es esencial que sea fácil de sintetizar, estable, barato y amigable con el medio ambiente. [57,62]

Desde el año 1991 con la creación de la primera celda de Grätzel, quedó demostrado que el TiO_2 presenta varias ventajas con respecto a otros semiconductores: es barato, estable, abundante (el titanio es el noveno elemento más abundante en el planeta), no es tóxico y es biocompatible, destacándose su uso en la producción de pinturas, papel, plásticos y cosméticos [63].

La generación de partículas dispersas de TiO_2 en escala nanométrica entre 10 y 20 nm provoca un aumento del área específica y de la relación superficie-volumen.

Este aumento en la porosidad del material brinda estabilidad térmica y mejora la accesibilidad a los sitios activos del TiO₂, favoreciendo al semiconductor en tres aspectos fundamentales:

- i. incremento del área superficial
- ii. el electrolito penetra en los poros favoreciendo el contacto semiconductor-electrolito
- iii. retención de mayor cantidad de moléculas, ya que al poseer mayor diámetro se aumenta la capacidad de adsorción. [64-65]

El TiO₂ se puede encontrar, principalmente, en tres estructuras cristalinas: rutilo, anatasa y brookita, (aunque esta última no se utiliza en investigaciones experimentales). Estas diferencias de estructuras causan diferentes densidades másicas, así como estructuras de bandas electrónicas distintas entre ambas formas de TiO₂. Se ha demostrado que la anatasa es más activa fotocatalíticamente, ya que posee una brecha energética más ancha entre las bandas de valencia y de conducción con un valor de 3.2eV, mientras que el rutilo presenta una brecha de 3.0eV. [66-67]

Sin embargo, es importante considerar que ambas estructuras pueden estar presentes en el semiconductor nanoestructurado en distintos porcentajes, y en ese caso el sistema heterogéneo presenta distintas transiciones electrónicas. Los productos disponibles en el mercado, como DeGussa P25, tienen una mezcla de 80% de anatasa y 20% de rutilo.

Por otro lado, las propiedades del TiO₂ favorecen la sensibilización de los pigmentos naturales a las DSSC porque la banda de conducción del TiO₂ del fotelectrodo se corresponde con el nivel de excitación (LUMO) de los pigmentos naturales (especialmente con antocianinas, con quienes se trabajará en el desarrollo de esta investigación). [68]

Existen otros óxidos que han sido utilizados como materiales semiconductores para fotelectrodos, entre los que se encuentran el óxido de zinc, el óxido de estaño y el óxido de niobio [69], e incluso mezclas de éstos han sido probadas.

2.5.3. Electrolito

El electrolito no sólo actúa como medio conductor de la electricidad, sino que también juega un papel importante en el proceso de generación de fotocorriente, ya que tiene como función la regeneración del pigmento oxidado.

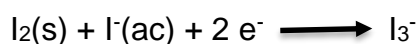
El electrolito ideal debe tener estabilidad a largo plazo, incluyendo estabilidad química, óptica, electroquímica, térmica e interfacial, debe reducir rápidamente al sensibilizador oxidado, así como garantizar la rápida difusión de carga entre las capas nanocristalinas porosas del semiconductor. Asimismo, no debería degradar a las moléculas de pigmento ni ser corrosivo para el contraelectrodo. [70]

De acuerdo a sus propiedades físicas, los electrolitos se clasifican en tres categorías, es decir, (1) líquido, (2) cuasisólido y (3) electrolitos sólidos.

Hasta el momento, las celdas que han reportado mayores eficiencias de conversión energética han sido aquellas que han utilizado electrolito líquido con la cupla iodo/trioduro y también la cupla de cobre Cu(II/I). [71]

Otras cuplas que se han estudiado con resultados prometedores han sido Br⁻/ Br₃, SCN⁻/(SCN)₂, y SeCN⁻/(SeCN)₂.

En particular, la cupla iodo/trioduro es atractiva debido a su excelente estabilidad y reversibilidad, así como su baja absorción en el visible y altas constantes de difusión. [72] Además, su potencial redox es, en general, ligeramente más negativo que el potencial de los pigmentos tanto de síntesis como naturales, lo que posibilita la regeneración del pigmento oxidado ya que la transferencia electrónica ocurre de forma espontánea de acuerdo a la ecuación de Gibbs. [73-74] Con respecto a la preparación de la solución, ésta es preparada por reacción entre el iodo sólido I₂(s) y un exceso de iones ioduros, de acuerdo al siguiente equilibrio:



Se debe mencionar que el solvente es el responsable de la disolución y difusión del I⁻ y I₃⁻ y, considerando los disolventes que se han estudiado en celdas DSSC, se encuentran el acetonitrilo, el comoacrilonitrilo (AcN), el etilenocarbonato (CE), el carbonato de propileno (PC), el 3-metoxipropionitrilo (MePN) y la N-metilpirrolidona (NMP). [75]

Cabe destacar que la limitación del electrolito líquido es su volatilidad, así como las fugas en la propia celda solar. Por ello, es necesario utilizar selladores de alta calidad para evitar problemas de fuga de electrolitos que actúen como espaciadores entre el fotoanodo y el contraelectrodo. Desafortunadamente, los selladores resultan caros, donde el proceso de sellado representa el 27% del coste total de la DSSC. [58] En muchos casos, para resolver este problema, se han desarrollado electrolitos de estado cuasisólido y sólido pero su eficiencia es aún demasiado baja en comparación con los electrolitos líquidos.

2.5.4. Contraelectrodo

En el contraelectrodo o también llamado electrodo auxiliar es donde ocurre la reducción del mediador redox. Los iones oxidados del electrolito difunden hacia este electrodo, aceptando electrones del circuito externo. Un sistema eficiente debe tener una baja resistencia a la transferencia de carga y presentar altas densidades de corriente de intercambio para reducir al mediador redox. [76-77]

Hasta la fecha, los electrodos a base de platino son los más eficientes debido a su gran actividad catalítica y su alta resistencia a la corrosión; siendo un excelente catalizador para la reducción de I_3 .

En general, presentan un espesor de ~200 nm y pueden ser fabricados por pulverización, serigrafía o pirólisis de la solución H_2PtCl_6 sobre el sustrato de TCO [78].

Sin embargo, el platino presenta alto costo, por lo que no es rentable para la producción a gran escala, y asimismo muchas veces se corroe con el I_3 , lo que conduce a la generación de ioduros de platino como el PtI_4 que son compuestos indeseables. [79]

Se han estudiado otros catalizadores a base de carbono, como nanotubos de carbono multipared (MWCNTs), grafito, grafeno y carbono activado, que han presentado resultados interesantes [80], así como también se han utilizado catalizadores ecológicos extraídos de fuentes naturales, como la cáscara de mangostán. [81]

2.5.5. Pigmentos naturales

La brecha energética del semiconductor TiO_2 en su estructura anatasa le permite una absorción óptica que lo limita a la región del UV (por debajo de los 400 nm), lo que representa apenas un 10% del total del espectro solar. Por lo tanto, todo material que absorba en el visible o la región del infrarrojo puede usarse para sensibilizar materiales de TiO_2 , aumentando la eficiencia energética.

Por ello, varios materiales pueden ser utilizados con este fin, como complejos metálicos, sensibilizadores orgánicos sin metal y sensibilizadores naturales.

Este pigmento sensibilizador o también llamado fotosensibilizador cumple el rol de absorber y convertir la energía solar en energía eléctrica, encontrándose en general unido por enlaces covalentes a la superficie del TiO_2 . [82-84]

Por otra parte, el fotosensibilizador debe cumplir varios requisitos para ser considerado eficiente:

- Ser capaz de absorber una amplia gama de la luz incidente
- Tener grupos funcionales que le permitan anclarse con fuerza en la superficie de TiO_2 y una estructura molecular que no resulte en impedimentos estereoquímicos
- Coincidir el nivel energético LUMO con parte de la banda de conducción de TiO_2
- Presentar un potencial menor en el nivel HOMO en comparación con el potencial redox del electrolito
- Tener estabilidad suficiente para no degradarse y así poder mantener los ciclos de generación de fotocorriente en el tiempo [85].

Respecto a los complejos metálicos, las DSSC sensibilizadas con rutenio registran valores de eficiencia altos, pero aún presentan algunas limitantes como su costo, su seguridad en la manipulación y su respeto por el medio ambiente.

Estos puntos motivaron a que muchos investigadores estudiaran dispositivos fotovoltaicos de nueva generación que imitan la fotosíntesis, utilizando, por tanto, diferentes pigmentos naturales.

En la Tabla 2 pueden observarse los resultados más significativos de la diversidad de pigmentos que se han probado hasta el momento. [86]

Tabla 2. Parámetros fotovoltaicos de algunos pigmentos naturales utilizados como fotosensibilizadores en celdas DSSC

Plant source	Structure	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Black rice	Anthocyanin	2.09	0.47	57	0.56
Lawsonia inermis seed	Lawsone	2.99	0.50	70	1.47
Brown seaweed	Chlorophylls	0.8	0.36	69	0.18
Red Frangipani	Anthocyanin	0.94	0.49	65	0.30
Ixora sp. (Rubiaceae)	Anthocyanin	6.26	0.35	47	0.96
Rhododendron	Anthocyanin	1.61	0.58	61	0.57
Yellow rose	Xanthophyll	0.74	0.6	57	0.26
Petunia	Chlorophyll	0.85	0.61	61	0.32
Violet	Anthocyanin	1.02	0.49	65	0.33
Rosella	Anthocyanin	1.63	0.4	57	0.37
Blue pea	Anthocyanin	0.37	0.37	33	0.05
Red Bougainvillea spectabilis	Betalain	2.29	0.28	76	0.48
Hibiscus rosa-sinensis	Anthocyanin	3.31	0.14	55	1.08
Blueberry	Anthocyanin	4.1	0.3	55	0.69
Tangerine peel	Flavone	0.74	0.59	63	0.28
Fructus lycii	Carotene	0.53	0.68	46	0.17
Mangosteen pericarp	α -Mangostin/ β -mangostin	2.55	0.62	58	0.92
Wild Sicilian prickly pear	Etalain	8.20	0.38	38	1.19
Nephelium lappaceum (F: Sapindaceae)	Anthocyanin	3.88	0.41	35	0.56
Mulberry fruit	Anthocyanin	1.89	0.56	49	0.55
Ivy gourd fruits	β -carotene	0.24	0.64	49	0.08
Codiaeum variegatum	Anthocyanin	4.03	0.44	55	1.08
Ipomoea	Chlorophyll	0.91	0.54	56	0.28
Rhoeo spathacea	Chlorophyll, carotenoids	10.9	0.5	27	1.49
Red cabbage	Anthocyanin	2.25	0.62	70	0.97

Plant source	Structure	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF (%)	η (%)
Pandan leaves	Chlorophyll	1.91	0.48	56	0.51
Spinach	Modified chlorophyll/ neoxanthin	11.8	0.55	60	3.9
Aloe vera	Anthocyanin	0.11	0.67	50	0.38
Cladode of cactus	Chlorophyll	0.24	0.64	48	0.74

Fuente: Tabla extraída de Ganta, D. et al. *Advances in Solar Energy Research* (2019)

El pigmento natural que hasta el momento ha presentado mayor eficiencia energética ha sido la clorofila proveniente de la espinaca, la cual fue modificada con neoxantina, obteniendo un porcentaje de eficiencia energética del 3.9%.

Por otra parte, es importante mencionar que los pigmentos naturales presentan varias ventajas: son baratos, no tóxicos, respetuosos con el medio ambiente, fácilmente disponibles en la naturaleza, pudiéndose extraer de flores, frutos y plantas a bajo costo.

Los fotosensibilizadores naturales se clasifican principalmente como carotenoides, betalainas, flavonoides y clorofilas.

2.5.5.1. Carotenoides

Estos pigmentos se encuentran en muchas flores, en frutas y en ciertos microorganismos, y son quienes otorgan los colores rojos, naranjas y amarillos.

Son moléculas orgánicas que comprenden de un esqueleto de polieno C40 que a menudo se cicla para generar una terminal de anillos de ionona, siendo los responsables de absorber a longitudes de ondas bajas en el espectro visible. [87]

Los carotenoides se pueden clasificar en dos clases principales conocidos como las xantofilas (contienen oxígeno) y los carotenos (hidrocarburos que no contienen oxígeno), como se observa en la fig. 10. [88] Varios carotenoides han sido utilizados con éxito como sensibilizadores, reportando una conversión energética máxima de 2.6%. [89]

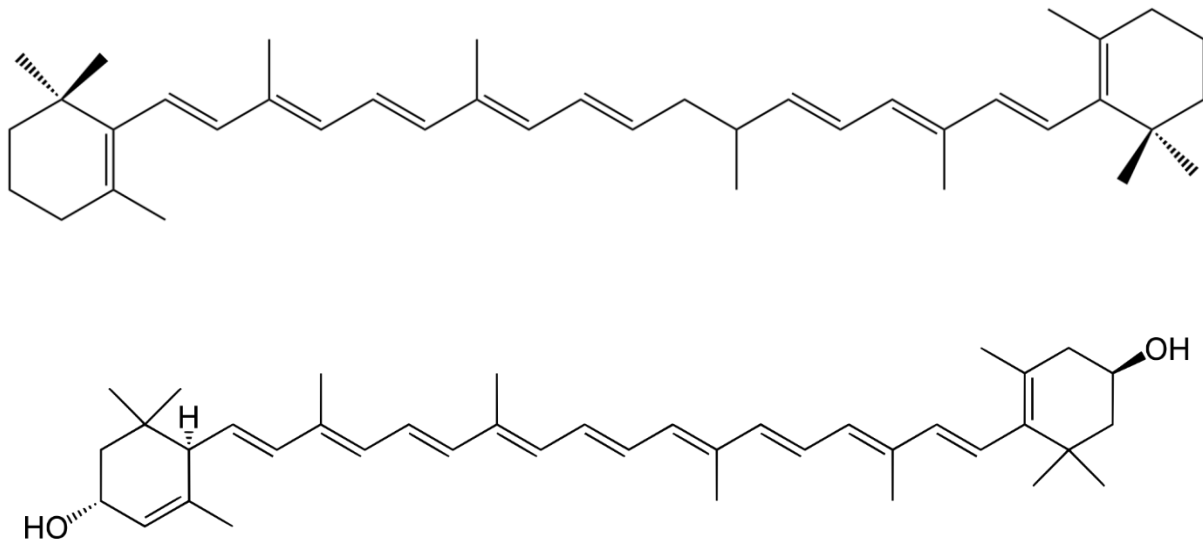


Figura 10. Esquema de la estructura química del caroteno β -caroteno y de la xantófila luteína.

2.5.5.2. Clorofilas

La estructura de las moléculas de clorofila presenta dos partes: un anillo de porfirina que contiene magnesio y cuya función es absorber la luz, y una cadena hidrófoba de fitol cuya función es mantener la clorofila integrada en la membrana fotosintética, encontrándose en plantas, algas y cianobacterias. [90]

Existen diversos tipos de clorofila, entre los que se encuentran: la clorofila a (fig. 11) y clorofila b como los principales pigmentos fotosintéticos, pero también otras como la clorofila c (c1 y c2) y la clorofila d. Absorben la luz de longitudes de onda rojas, azules y violetas, con una absorción máxima a 670 nm para la clorofila a y 470 nm para la clorofila b [91].

Desde que Kay y Grätzel utilizaron clorofila por primera vez, muchos estudios se han realizado con estos pigmentos [92]. El más eficiente conocido hasta el momento es el derivado de Chl α (cloro2) -metiltrans- 32-carboxipropofeofórbido α . [93]

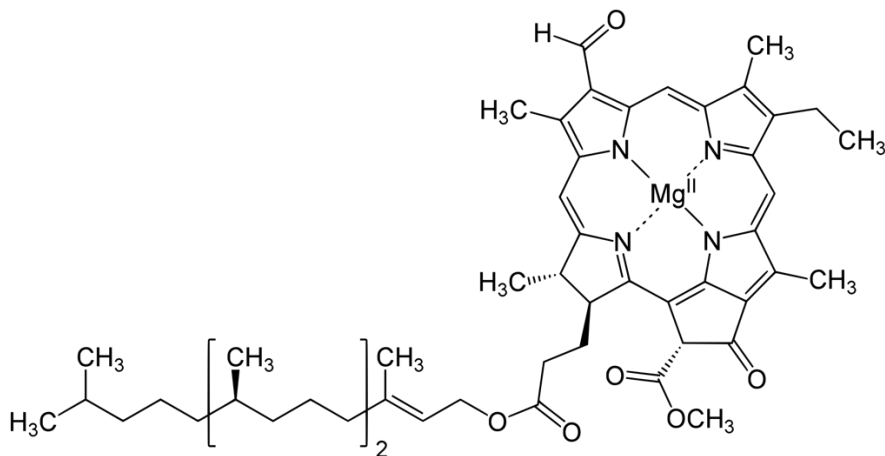


Figura 11. Esquema de la estructura química del pigmento clorofila a.

2.5.5.3. Flavonoides

Son pigmentos presentes en la mayoría de las plantas, las flores y los frutos, siendo esencialmente compuestos de azúcar unidos con polifenoles.

En muchas flores, el desarrollo de un cierto color se inicia con la producción y acumulación de cromóforos flavonoides, y después los otros cromóforos intrínsecos y factores extrínsecos determinan el color real de la flor. Además, los flavonoides son responsables de atraer insectos a las plantas, así como funciones de fotoprotección y actividad antioxidante. [55]

Los flavonoides se pueden clasificar en subclases: antocianinas, auronas, chalconas, flavonas y flavonoles. Entre ellos, las antocianinas juegan un papel importante en las DSSC como sensibilizadores, mientras que las chalconas, auronas, flavonas y flavonoles no lo reportan así. [94] En general, las moléculas de pigmento absorben en el espectro visible pero incluso, aún con características estructurales similares, no todos los flavonoides pueden absorber a estas longitudes de onda, resultando por tanto incoloras. La mayor parte, como se mencionaba anteriormente, absorben la luz en las longitudes de onda más largas y son la base de la mayoría de los colores florales naranja, rosa, rojo, magenta, púrpura, azul y azul-negro [95-96].

Las antocianinas han sido los pigmentos más importantes para las aplicaciones en DSSC debido a su absorción en un amplio rango en el visible, su capacidad de transferir electrones eficientemente y la facilidad para generar enlaces con el semiconductor. En particular, las antocianinas más comunes son la pelargonidina

(naranja), cianidina (naranja-rojo), delphinidina (azul-rojo), peonidina (rojo-púrpura), petunidina (rojo-azul) y malvidina (rojo-azul). [97].

Se profundizará sobre las antocianinas en el Capítulo III: Flor del ceibo (*Erythrina crista-galli*).

2.6. Unión entre el pigmento natural y el semiconductor

La fig. 12 muestra un diseño simple del pigmento al actuar como fotosensibilizador. Un puente π conecta la parte donante y aceptora de electrones del pigmento.

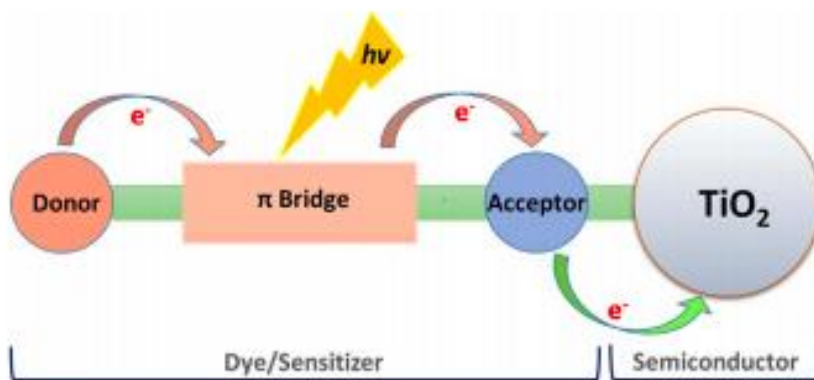


Figura 12. Diseño simple del pigmento al actuar como fotosensibilizador

Fuente: Tabla extraída de Ganta, D. et al. *Advances in Solar Energy Research* (2019)

Los grupos funcionales presentes en el pigmento que anclan a la superficie del TiO_2 están presentes en la parte aceptora del mismo. La adsorción química o la adhesión de los pigmentos naturales en la superficie del semiconductor se produce debido a la presencia de los grupos funcionales de anclaje presentes como grupos hidroxilo (-OH), ésteres y grupos carbonilo ($\text{C} = \text{O}$) [98-99].

Por ejemplo, en el caso de la molécula de antocianina, la misma se une a través de grupos carbonilo e hidroxilo; y estos anclajes transfieren los electrones del pigmento fotoexcitado al TiO_2 .

2.7. Dificultades en el anclaje de los pigmentos naturales

Estos compuestos naturales presentan algunas desventajas al ser utilizados en celdas DSSC y por eso otorgan rendimientos más bajos, entre ellos:

- Su estructura química es muy difícil de variar para mejorar, por ejemplo, el anclaje al semiconductor.
- La química de la superficie, en particular la unión o adherencia entre los grupos funcionales del pigmento y el TiO_2 es débil en muchos casos, y por tanto difícil de controlar a lo largo del tiempo. [100]
- Baja estabilidad térmica y fisicoquímica a lo largo del tiempo.

Estos puntos han sido un reto para los investigadores. Diversas investigaciones apuntan a modificar el proceso de extracción del pigmento con otros disolventes o mezclas de los mismos [101], a modificar el pH de las soluciones de pigmentos resultantes, e incluso premezclar el pigmento con material semiconductor antes del recubrimiento para conducir a una mejora en el rendimiento de las celdas. [55, 102]

2.8. Tendencias para mejorar la eficiencia de las celdas con pigmentos naturales

Además de los enfoques presentados existen otros que actualmente se desarrollan para lograr incrementar la conversión de eficiencia energética. Se trata de mecanismos que tienen que ver con la co-adsorción por un lado y la co-sensibilización por otro.

2.8.1. Coadsorción

2.8.1.1. Ácidos carboxílicos y ácidos grasos

La coadsorción es una forma de incrementar los valores conversión energética, esto es debido a que el rendimiento de la celda está influenciado por la recombinación de carga en la interfaz TiO_2 / pigmento / electrolito, y los coadsorbentes tienden a reducir este inconveniente, siendo una estrategia para mejorar los parámetros fotovoltaicos. [103] Esto ocurre porque la eficiencia de la inyección de electrones puede verse influenciada por la agregación de pigmentos en la superficie de TiO_2 . En

tales casos, el uso de un co-adsorbente adecuado podría evitar la agregación de pigmentos debido a la adsorción competitiva. [104]

En 1993, Grätzel y su equipo informó la utilización de derivados de ácido cólico (CA) como co-adsorbentes con pigmentos a base de porfirina para DSSC y como resultado se obtuvieron mejores valores fotovoltaicos en las celdas. [105] Desde entonces, varios co-adsorbentes comerciales se han utilizado en celdas DSSC como ácido hexadecilmalónico (HDA), ácido decilfosfónico (DPA), dineohexil ácido bis (3,3-dimetilbutil) fosfínico (DINHOP) y el ácido desoxicólico (DCA) [106].

Además de esos co-adsorbentes comerciales, los investigadores también se centran en nuevos co-adsorbentes alternativos, que sean de bajo costo y alta eficiencia. Por ejemplo, se han desarrollaron diferentes longitudes de cadena de los co-adsorbentes basados en ácidos grasos, donde en estos casos el rendimiento de la celda se vio influenciado. [107-108] En 2016, Wang diseñó un co-adsorbente que dispersa la luz (6 - [(4'-ciano (1,1'-bifenil) -4-il) oxi] hexanoico ácido, CBHA) para aplicaciones DSSC. Esta molécula no solo evitó la agregación del pigmento en la superficie de TiO₂ sino también potenció la reabsorción de la luz. [109]

2.8.1.2. Nanopartículas

Por otra parte, desde hace algún tiempo se ha probado trabajar con nanopartículas como una forma de lograr un aumento significativo en la eficiencia de las celdas solares. En particular, el dopaje de nanopartículas de plata mejora la absorción óptica del pigmento por plasmones de superficie localizada, lo que ha contribuido a aumentar la fotocorriente generada. [110-111] Respecto al procedimiento experimental, se realiza la síntesis de nanopartículas de plata, se sensibiliza primero con las mismas y luego se deposita el fotoánodo en la solución de pigmento.

2.8.2. Co-sensibilización o cocktails

La co-sensibilización en una celda DSSC implica el uso de dos o más pigmentos diferentes que presentan espectros de absorción complementarios de forma de maximizar la eficiencia de captación de luz de la celda en toda la región del espectro visible solar. Generalmente, después de una co-sensibilización exitosa, se

alcanzan fotocorrientes más altas y una conversión de corriente incidente-fotón "maximizada". Sin embargo, la mayoría de los experimentos de co-sensibilización reportados en la literatura se realizan con pigmentos que tienen cada uno un grupo de anclaje de ácido carboxílico al TiO_2 , lo que resulta muchas veces en competencia entre ellos para adsorberse en los mismos sitios del semiconductor. Por tanto, la carga total de pigmento en una DSSC co-sensibilizada sería menor que la suma de las cantidades adsorbidas de los DSSC sensibilizados con un solo, es por ello que en general en los estudios de co-sensibilización se evalúan distintas relaciones molares. [103,112-113]

A modo de ejemplo en un estudio, un cóctel de pigmentos de antocianinas naturales extraídos de hojas y pétalos de *Ixora coccinea* han sido investigados. El cóctel mezclado en proporción 1:4 presentó una mayor eficiencia de conversión (0.80%) en comparación con la eficiencia de conversión de sensibilizadores de los pigmentos individuales. [114]

En otro estudio más reciente se han armado DSSC a partir de un pigmento verde (extraído de la espinaca Malabar) y un pigmento rojo (extraído de la espinaca roja). A partir de los datos experimentales, se encontró que la eficiencia de las celdas sensibilizadas con los pigmentos verde y rojo fueron de 0.466% y 0.531%, respectivamente. Para mejorar la eficiencia energética, se realizaron distintas co-sensibilizaciones con combinaciones de pigmentos naturales verdes y rojos, en distintas relaciones molares, estudiando además que no existió ninguna reacción química entre las moléculas de pigmentos, por lo que coexisten ambos. Utilizando una combinación óptima de colorantes (20% verde + 80% rojo), se exhibió una eficiencia de 0.847%, valor muy por encima de las celdas individuales. [115]

2.9. Introducción al mercado


Con respecto a su comercialización, varios proveedores comerciales ya se encuentran realizando ventas a pequeña escala y/o prometen disponibilidad en mayores cantidades en un futuro cercano. La comercialización de paneles solares sensibilizados por pigmentos está teniendo lugar en casi todos los continentes. [116]

El interés industrial de las DSSC es alto con grandes compañías multinacionales trabajando en el tema como BASF, Bosch y Corus en Europa y Toyota, Sharp, Panasonic, Sony, Fujikura, Samsung y IMRA-Aisin en Asia. Una línea de producción a larga escala ha sido establecida por la compañía G24i en Gales desde el 2007 (fig. 13).

También hay compañías dedicadas a la investigación, desarrollo y venta de componentes, como Dyesol (Australia), Solaronix (Suiza) y Peccell (Japón). Particularmente Dyesol, fundada en el año 2006, realiza colaboraciones con Tata Steel (TATA-Dyesol) y Pilkington Glass (Dytec-Solar) para el desarrollo y fabricación a gran escala de estas celdas, establecido relaciones de trabajo con Merck, Umicore, CSIRO, el Ministerio de Economía y Comercio de Japón, Singapur Aerospace Manufacturing y una empresa conjunta con TIMO Korea (Dyesol-TIMO). Solaronix por otra parte, es una empresa suiza especializada en la producción de materiales DSSC desde 1993, quien amplió sus instalaciones en 2010 para alojar una línea piloto de fabricación de módulos DSSC. [117-119]

En generación de energía, los paneles comerciales sensibilizados por pigmentos han presentado una eficiencia del 10%, siendo una opción atractiva para reemplazar los paneles de silicio cristalino, por lo que la comercialización de módulos DSSC es alcanzable.

Debido a la naturaleza física de las celdas como ser materiales económicos, respetuosos con el medio ambiente, de fácil procesamiento y que además pueden presentar varios colores; la utilización de las mismas en ventanas, tejas eléctricas, anuncios electrónicos son posibles aplicaciones en la construcción fotovoltaica. Esta



aplicación también se ha utilizado en edificios con el fin de disminuir la entrada de luz solar a las habitaciones, aprovechando además la energía que se obtiene para la iluminación del área. También se reportan usos en vitrales donde actúan como elementos arquitectónicos (fig. 14).

Por otra parte, la disponibilidad de celdas flexibles es atractiva para aplicaciones en calculadoras, dispositivos portátiles, equipaje, aparatos y móviles con luz o en exteriores. [120]



3G Solar (Israel)

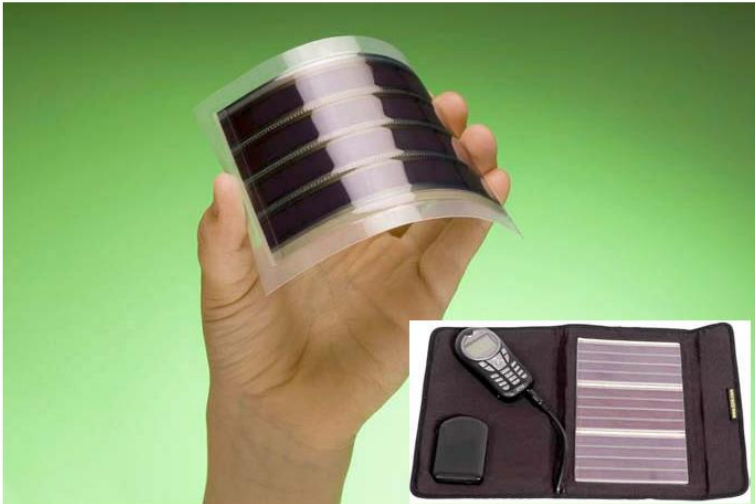


Aisin Seiki / Toyota (Japan)



Aisin Seiki (Japan)





G24 Innovations (Wales)

Figura 13. Paneles DSSC desarrollados por diferentes empresas comerciales.

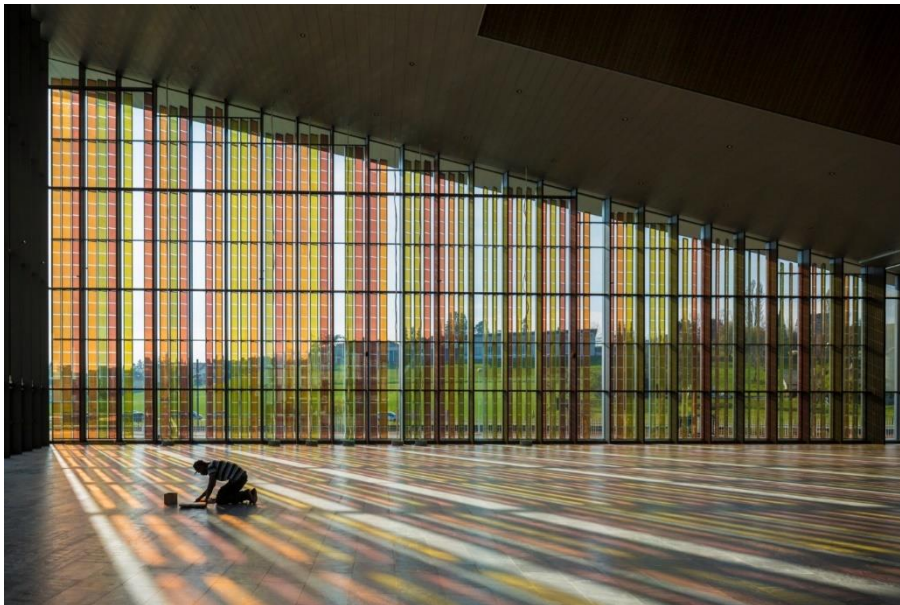


Figura 14. Centro de Convenciones de la École polytechnique fédérale de Lausanne (Suiza), con celdas DSSC de la empresa SwissTech.

2.9. Referencias bibliográficas

- [28] Ludin NA, et al. 2014. Review on the development of natural dye photosensitizer for dye sensitized solar cells. *Renew Sustain Energy Rev*, 31(0), 386–96.
- [29] Rühle S, Shalom M, Zaban A. 2010. Quantum-dot-sensitized solar cells. *Chem Phys Chem*, 11(11), 2290–2304.
- [30] Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E; Grätzel. 2011. *M. Solar Energy*, 85, 6, 1172-1178.
- [31] Yella, A.; Lee, H.W.; Tsao, H.N.; Yi, C.H.; Chandiran, A.; Nazeeruddin, K.; Wei-Guang Diao, E.; Yeh, C.H; Zakeeruddin, S.; Grätzel, M. 2011. *Science*, 334(6056), 629-634.
- [32] Balasingam SK., et al. 2013. Improvement of dye-sensitized solar cells toward the broader light harvesting of the solar spectrum. *Chem Commun*, 49(15), 1471–87.
- [33] Gratzel M. 2001. Photoelectrochemical cells. *Nature*, 414(6861), 338–44.
- [34] Namba S, Hishiki Y. 1965. Color sensitization of zinc oxide with cyanine dyes1. *J Phys Chem*, 69(3), 774–9.
- [35] Nazeeruddin, M.K.; Baranoff, E.; Grätzel, M. 2011. Dye-sensitized solar cells: A brief overview. *Solar Energy*, 85 (6), 1172-1178.
- [36] Spitler MT.; Calvin M. 1977. Electron transfer at sensitized TiO₂ electrodes. *J Chem Phys*, 66(10):4294–305
- [37] M. Gratzel. 2000. Perspectives for dye-sensitized nanocrystalline solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 8 (1), 171-185.
- [38] M. Gratzel. 2000. Molecular Photovoltaics, *Accounts of Chemical Research*, 33 (5), 269-277.
- [39] Commentary, G. 2011. Solar Energy Conversion and Environmental Remediation Using. *Journal of Physical Chemistry*, 1301-1309.
- [40] Kalyanasundaram K, et al. 1987. Sensitization of titanium dioxide in the visible light region using zinc porphyrins. *J Phys Chem*; 91(9), 2342–7.
- [41] Kavan L.; Grätzel, M. 1989. Nafion modified TiO₂ electrodes: photoresponse and sensitization by Ru(II)-bipyridyl complexes. *Electrochim Acta*, 34(9):1327–34.
- [42] O'Regan B.; Gratzel, M. 1991. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dyesensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353(6346), 737–40
- [43] Chiba, Y.; Islam, SA.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. 2006. Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%. *Japanese Journal of Applied Physics*, 45 (25), 638-640.

- [44] Kakiage K, et al. 2015. Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. *Chem Commun*, 51(88):15894–7.
- [45] Krishna, J.; Mrinalini, M.; Prasanthkumar, S. & Giribabu, L. 2019. Recent Advances on Porphyrin Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. In *Dye-Sensitized Solar Cells*. Academic Press, 231-284.
- [46] Ummadisingu, A.; Steier, L.; Seo, Y.L; Matsui, T.; Abate, A.; Tress, W.; Grätzel, M. 2017. The effect of illumination on the formation of metal halide perovskite films. *Nature*
- [47] Ferdowsi, P.; Saygili, Y.; Jazaeri, F.; Edvinsson, T.; Mokhtari, J.; Zakeeruddin, S. M. & Hagfeldt, A. 2019. Molecular Engineering of Simple Metal-Free Organic Dyes Derived from Triphenylamine for Dye-Sensitized Solar Cell Applications. *ChemSusChem*.
- [48] Chou, C. C.; Wu, K. L.; Chi, Y.; Hu, W. P.; Yu, S. J.; Lee, G. H. & Chou, P. T. 2011. Ruthenium (II) Sensitizers with Heteroleptic Tridentate Chelates for Dye-Sensitized Solar Cells. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(9), 2054-2058.
- [49] Riaz, R., Ali, M., Maiyalagan, T., Anjum, A. S., Lee, S., Ko, M. J., & Jeong, S. H. 2019. Dye-sensitized solar cell (DSSC) coated with energy down shift layer of nitrogen-doped carbon quantum dots (N-CQDs) for enhanced current density and stability. *Applied Surface Science*, 483, 425-431.
- [50] Calogero, G., Bartolotta, A., Di Marco, G., Di Carlo, A. & Bonaccorso, F. 2015. *Chem Soc Rev*, 44 (10), 3244-3294.
- [51] Richhariya, G., Kumar, A., Tekasakul, P., & Gupta, B. 2017. Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 69, 705-718.
- [52] Nazeeruddin, M. K., Baranoff, E., & Grätzel, M. 2011. Dye-sensitized solar cells: a brief overview. *Solar energy*, 85(6), 1172-1178.
- [53] Mehmood, U., Ahmed, S., & Hussein, I. A. 2019. U.S. Patent Application No. 10/170, 250.
- [54] Martin, C., Ziólek, M., & Douhal, A. 2016. Ultrafast and fast charge separation processes in real dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 26, 1-30.
- [55] Kumara, N. T. R. N., Lim, A., Lim, C. M., Petra, M. I., & Ekanayake, P. 2017. Recent progress and utilization of natural pigments in dye sensitized solar cells: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 301-317.

- [56] Ooyama, Y., & Harima, Y. 2012. Narayanand Electrochemical Properties, and Molecular Structures of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *ChemPhysChem*, 13(18), 4032-4080.
- [57] Wang, M., Grätzel, C., Zakeeruddin, S. M., & Grätzel, M. 2012. Recent developments in redox electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 5(11), 9394-9405.
- [58] Mozaffari, S., Nateghi, M. R., & Zarandi, M. B. 2017. An overview of the challenges in the commercialization of dye sensitized solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 71, 675-686.
- [59] Pandey, A.K.; Ahmad, M.S.; Rahim, N.A. 2019. Natural sensitizers and their applications in dye sensitized solar cells. Chapter 15. *Environmental Biotechnology for Sustainable Future*, 375-401.
- [60] Weerasinghe, H. C., Huang, F., & Cheng, Y. B. 2013. Fabrication of flexible dye sensitized solar cells on plastic substrates. *Nano Energy*, 2(2), 174-189.
- [61] Miettunen, K., Halme, J., Toivola, M., & Lund, P. 2008. Initial performance of dye solar cells on stainless steel substrates. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(10), 4011-4017.
- [62] Narayan, M. R. 2012. Dye sensitized solar cells based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 208-215.
- [63] Chen, X.; Mao, S. 2007. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107 (7), 2891-959.
- [64] Tio, M. 2009. Synthesis of Mesoporous TiO₂ and Its Application to Photocatalytic Activation of Methylene Blue and E. coli a b c d, 30 (1).
- [65] Lee, K.; Suryanarayanan, V.; Ho, K. 2009. Influences of different TiO₂ morphologies and solvents on the photovoltaic performance of dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 188 (2), 635-641.
- [66] Mehmood U, et al. 2014. Recent advances in dye sensitized solar cells. *Adv Mater Sci Eng*, 12.
- [67] Chen, X.; Mao, S. 2007. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical reviews*, 107 (7), 2891-959
- [68] Ondersma, J. W., & Hamann, T. W. 2013. Recombination and redox couples in dye-sensitized solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(9-10), 1533-1543.
- [69] Kumavat, P. P., Sonar, P., & Dalal, D. S. 2017. An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 78, 1262-1287.

- [70] Su'ait, M. S., Rahman, M. Y. A., & Ahmad, A. 2015. Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs). *Solar Energy*, 115, 452-470.
- [71] Freitag, M., Teuscher, J., Saygili, Y., Zhang, X., Giordano, F., Liska, P., & Hagfeldt, A. 2017. Dye-sensitized solar cells for efficient power generation under ambient lighting. *Nature Photonics*, 11(6), 372.
- [72] Wu, J., Lan, Z., Hao, S., Li, P., Lin, J., Huang, M & Huang, Y. 2008. Progress on the electrolytes for dye-sensitized solar cells. *Pure and Applied Chemistry*, 80(11), 2241-2258.
- [73] Dor, S.; Grinis, L.; Ruhle, S.; Zaban, A. 2009. Electrochemistry in Mesoporous Electrodes: Influence of Nanoporosity on the Chemical Potential of the Electrolyte in Dye Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (5), 2022-2027.
- [74] Liu, Z. 2008. Theoretical studies of natural pigments relevant to dye-sensitized solar cells. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 862 (1-3), 44-48.
- [75] Fukui, A., Komiya, R., Yamanaka, R., Islam, A., & Han, L. 2006. Effect of a redox electrolyte in mixed solvents on the photovoltaic performance of a dye-sensitized solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(5), 649-658.
- [76] Yun, S., Lund, P. D., & Hinsch, A. 2015. Stability assessment of alternative platinum free counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 8(12), 3495-3514.
- [77] Luque, A., & Hegedus, S. (Eds.). 2011. *Handbook of photovoltaic science and engineering*. John Wiley & Sons.
- [78] Tsekouras, G., Mozer, A. J., & Wallace, G. G. 2008. Enhanced performance of dye sensitized solar cells utilizing platinum electrodeposit counter electrodes. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(7), K124-K128.
- [79] Syrokostas, G., Siokou, A., Leftheriotis, G., & Yianoulis, P. 2012. Degradation mechanisms of Pt counter electrodes for dye sensitized solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 103, 119-127.
- [80] Chen, M., & Shao, L. L. 2016. Review on the recent progress of carbon counter electrodes for dye-sensitized solar cells. *Chemical Engineering Journal*, 304, 629-645.
- [81] Maiaugree, W., Lowpa, S., Towannang, M., Rutphonsan, P., Tangtrakarn, A., Pimanpang, S. & Amornkitbamrung, V. 2015. A dye sensitized solar cell using natural counter electrode and natural dye derived from mangosteen peel waste. *Scientific reports*, 5, 15230.
- [82] Pooarporn, Y.; Worayingyong, A.; Wörner, M.; Songsiriritthigul, P.; Braun, M. 2007. A comparative study of doped and un-doped sol-gel TiO₂ and P25 TiO₂ (photo)electrodes. *Water Science & Technology*, 55 (12), 153.

- [83] Grätzel, M. 2008. Dye-sensitized solar cells. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 4 (2), 145-153.
- [84] Lagref, J.; Nazeeruddin, M.K.; Grätzel, M. 2008. Artificial photosynthesis based on dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells. *Inorganica Chimica Acta*, 61 (3), 735-745.
- [85] Calogero, G., Citro, I., Crupi, C., Carini Jr, G., Arigò, D., Spinella, G., ... & Di Marco, G. 2019. Absorption spectra, thermal analysis, photoelectrochemical characterization and stability test of vegetable-based dye-sensitized solar cells. *Optical Materials*, 88, 24-29.
- [86] Ganta, D., Combrink, K., & Villanueva, R. 2019. Natural Dye-Sensitized Solar Cells: Fabrication, Characterization, and Challenges. In *Advances in Solar Energy Research*, Springer, Singapore, 129-155.
- [87] Zhu, C., Bai, C., Sanahuja, G., Yuan, D., Farré, G., Naqvi, S. & Christou, P. 2010. The regulation of carotenoid pigmentation in flowers. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 504(1), 132-141.
- [88] Murillo, E., Giuffrida, D., Menchaca, D., Dugo, P., Torre, G., Meléndez-Martínez, A. J., & Mondello, L. 2013. Native carotenoids composition of some tropical fruits. *Food chemistry*, 140(4), 825-836.
- [89] Zhu, C., Bai, C., Sanahuja, G., Yuan, D., Farré, G., Naqvi, S. & Christou, P. 2010. The regulation of carotenoid pigmentation in flowers. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 504(1), 132-141.
- [90] Wang, X. F., & Tamiaki, H. 2010. Cyclic tetrapyrrole based molecules for dye-sensitized solar cells. *Energy & Environmental Science*, 3(1), 94-106.
- [91] Syafinar, R., Gomesh, N., Irwanto, M., Fareq, M., & Irwan, Y. M. 2015. Chlorophyll pigments as nature based dye for dye-sensitized solar cell (DSSC). *Energy Procedia*, 79, 896-902.
- [92] Shah, S., Buraidah, M. H., Teo, L. P., Careem, M. A., & Arof, A. K. 2016. Dye-sensitized solar cells with sequentially deposited anthocyanin and chlorophyll dye as sensitizers. *Optical and Quantum Electronics*, 48(3), 219.
- [93] Wang, X. F., Kitao, O., Hosono, E., Zhou, H., Sasaki, S. I., & Tamiaki, H. 2010. TiO₂-and ZnO-based solar cells using a chlorophyll a derivative sensitizer for light-harvesting and energy conversion. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 210(2-3), 145-152.
- [94] Marais, J. P., Deavours, B., Dixon, R. A., & Ferreira, D. 2006. The stereochemistry of flavonoids. In *The science of flavonoids*, Springer, New York, NY, 1-46.
- [95] Davies, K. 2004. *Plant pigments and their manipulation*. Blackwell Publishing.

- [96] Mateus N, de Freitas V. 2009. Anthocyanins as food colorants. In: Winefield C, Davies K, Gould K, editors. Anthocyanins. New York: Springer, 284–304.
- [97] Harborne JB, Williams CA. 2001. Anthocyanins and other flavonoids. *Nat Product Rep*;18(3), 310–33.
- [98] Maurya, I. C., Srivastava, P., & Bahadur, L. 2016. Dye-sensitized solar cell using extract from petals of male flowers *Luffa cylindrica* L. as a natural sensitizer. *Optical Materials*, 52, 150-156.
- [99] Maiaugree, W., Lowpa, S., Towannang, M., Rutphonsan, P., Tangtrakarn, A., Pimanpang, S. & Amornkitbamrung, V. 2015. A dye sensitized solar cell using natural counter electrode and natural dye derived from mangosteen peel waste. *Scientific reports*, 5, 15230.
- [100] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. 2010. Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6595-6663.
- [101] Al-Alwani, M. A., Mohamad, A. B., Kadhum, A. A. H., & Ludin, N. A. 2015. Effect of solvents on the extraction of natural pigments and adsorption onto TiO₂ for dye-sensitized solar cell applications. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 138, 130-137.
- [102] Hug, H., Bader, M., Mair, P., & Glatzel, T. 2014. Biophotovoltaics: natural pigments in dye-sensitized solar cells. *Applied Energy*, 115, 216-225.
- [103] Nehme, V.; El Bitar, A. Melissa; Tarek H. 2019. New pyridyl-based dyes for co-sensitization in dye sensitized solar cells. *Solar Energy*, 187, 108-114.
- [104] Enciso, P., Decoppet, J. D., Moehl, T., Grätzel, M., Wörner, M., & Cerdá, M. F. et al. 2016. Influence of the adsorption of phycocyanin on the performance in DSS cells: and electrochemical and QCM evaluation. *Int. J. Electrochem. Sci* 11, 3604-3614.
- [105] Kay, A., & Graetzel, M. 1993. Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(23), 6272-6277.
- [106] Choi, T., et al. 2013. Structural effect of carbazole-based coadsorbents on the photovoltaic performance of organic dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A* 1.32, 9114-9121.
- [107] Amao, Y., & Komori, T. 2003. Dye-sensitized solar cell using a TiO₂ nanocrystalline film electrode modified by an aluminum phthalocyanine and myristic acid coadsorption layer. *Langmuir*, 19(21), 8872-8875.
- [108] Magne, C., Urien, M., Ciofini, I., Tugsuz, T., & Pauporté, T. 2012. Amphiphilic acids as co-adsorbents of metal-free organic dyes for the efficient sensitization of nanostructured photoelectrode. *Rsc Advances*, 2(31), 11836-11842.

- [109] Wang, Y., Sun, P., Zhao, J., Gao, M., Yi, Q., Su, Y. & Zou, G. 2016. A light-scattering co-adsorbent for performance improvement of dye-sensitized solar cells. *Electrochimica Acta*, 194, 67-73.
- [110] Liu, C., Li, T., Zhang, Y., Kong, T., Zhuang, T., Cui, Y. & Li, C. 2019. Silver nanoparticle modified TiO₂ nanotubes with enhanced the efficiency of dye-sensitized solar cells. *Microporous and Mesoporous Materials*.
- [111] Jeong, N. C., Prasittichai, C., & Hupp, J. T. 2011. Photocurrent enhancement by surface plasmon resonance of silver nanoparticles in highly porous dye-sensitized solar cells. *Langmuir*, 27(23), 14609-14614.
- [112] Hao, Y., Saygili, Y., Cong, J., Eriksson, A., Yang, W., Zhang, J. & Hagfeldt, A. (2016). Novel blue organic dye for dye-sensitized solar cells achieving high efficiency in cobalt-based electrolytes and by co-sensitization. *ACS applied materials & interfaces*, 8(48), 32797-32804.
- [113] Islam, A., Akhtaruzzaman, M., Chowdhury, T. H., Qin, C., Han, L., Bedja, I. M., & Reynolds, J. R. 2016. Enhanced photovoltaic performances of dye-sensitized solar cells by co-sensitization of benzothiadiazole and squaraine-based dyes. *ACS applied materials & interfaces*, 8(7), 4616-4623.
- [114] Zolkepli, Z., Lim, A., Ekanayake, P., & Tennakoon, K. 2015. Efficiency enhancement of cocktail dye of *Ixora coccinea* and *Tradescantia spathacea* in DSSC. *Journal of Biophysics*.
- [115] Kabir, F., Bhuiyan, M. M. H., Manir, M. S., Rahaman, M. S., Khan, M. A., & Ikegami, T. 2019. Development of dye-sensitized solar cell based on combination of natural dyes extracted from Malabar spinach and red spinach. *Results in Physics*, 14, 102474.
- [116] Lenzmann, F. O., & Kroon, J. M. 2007. Recent advances in dye-sensitized solar cells. *Advances in OptoElectronics*.
- [117] Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. 2010. Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews*, 110(11), 6595-6663.
- [118] Bruce, D. W., O'Hare, D., & Walton, R. I. (Eds.). 2011. *Energy materials*. John Wiley & Sons.
- [119] Grätzel, M. 2007. Photovoltaic and photoelectrochemical conversion of solar energy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 365(1853), 993-1005.
- [120] Janne, H. 2002. Dye-sensitized nanostructured and organic photovoltaic cells: technical review and preliminary tests, Master's thesis for the degree of Master of Science in Technology, Helsinki University of Technology.

CAPÍTULO III: ANÁLISIS EXPERIMENTAL

3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES UTILIZADAS

3.1. EXTRACCIÓN DE PIGMENTOS

Fundamentos de la técnica

La extracción con disolventes es la técnica de separación de un compuesto a partir de una mezcla sólida o líquida. Se define como la transferencia de uno o varios compuestos de una fase a otra, desde un sólido a un líquido o desde un líquido a otro líquido, aprovechando las diferencias de solubilidad de los componentes de la mezcla en un disolvente adecuado.

El éxito de la técnica depende básicamente de la diferencia de solubilidad en el disolvente de extracción entre el compuesto deseado (analito) y los otros compuestos presentes en la mezcla inicial (matriz).

La técnica se puede clasificar según el estado de la matriz: sólido-líquido o líquido-líquido; según el proceso: unitaria o continua o según el agente de extracción: agua, disolventes orgánicos o fluidos supercríticos.

La elección del disolvente es parte fundamental de la técnica y para ello se deben tomar en cuenta varios factores: la solubilidad del analito (hidrofilicidad y lipofilicidad), que brinde la mayor selectividad entre el analito y los no analitos, que sea volátil (de fácil separación por destilación), inerte, no tóxico, poco inflamable y puro (destilado recientemente, sin aditivos ni contaminantes).

Entre los disolventes más usados se encuentran los alcoholes (como etanol, metanol, isopropanol, butanol), los compuestos clorados (como diclorometano o tetracloroetileno), las cetonas (como acetona o metiletilcetona); los ésteres (como acetato de etilo), los éteres (como éter etílico o tetrahidrofurano (THF)); e hidrocarburos (como hexano, éter de petróleo o tolueno).

En particular para la extracción de pigmentos, se realiza una extracción sólido-líquido.

En un proceso de extracción de este tipo las operaciones implicadas son:

- i. Cambio de fase del soluto (siempre que sea sólido; si es líquido no existe cambio de fase). Esta etapa se considera prácticamente instantánea.
- ii. Difusión del soluto a través del disolvente por los poros del sólido hacia la periferia de la partícula sólida.

iii. Transferencia del soluto desde las inmediaciones de la interfase sólido-líquido hasta el seno de la masa principal del disolvente.

En consecuencia, los factores más importantes que influyen sobre la velocidad de extracción son:

- a) Tamaño de las partículas sólidas. Evidentemente cuanto más pequeñas sean, mayor es la superficie interfacial y más corta la longitud de los poros. Por tanto, mayor es la velocidad de transferencia. Sin embargo, tamaños excesivamente pequeños pueden hacer que las partículas se apelmacen dificultando la extracción.
- b) Tipo de disolvente. El disolvente debe ser lo más selectivo posible y se recomienda de baja viscosidad.
- c) Temperatura. Un aumento de la temperatura favorece la solubilidad y aumenta los coeficientes de transferencia de materia. El límite superior se fija atendiendo a criterios de calidad del producto, criterios económicos y de seguridad con respecto al disolvente.
- d) Agitación del disolvente-soluto. Favorece la transferencia por aumento de coeficientes de transferencia de materia en la interfase sólido-líquido. Además, se evita la sedimentación y apelmazamiento de las partículas sólidas.

En la fig. 1 puede observarse un esquema de lo que ocurre con la matriz, el analito y el disolvente en un proceso de extracción.

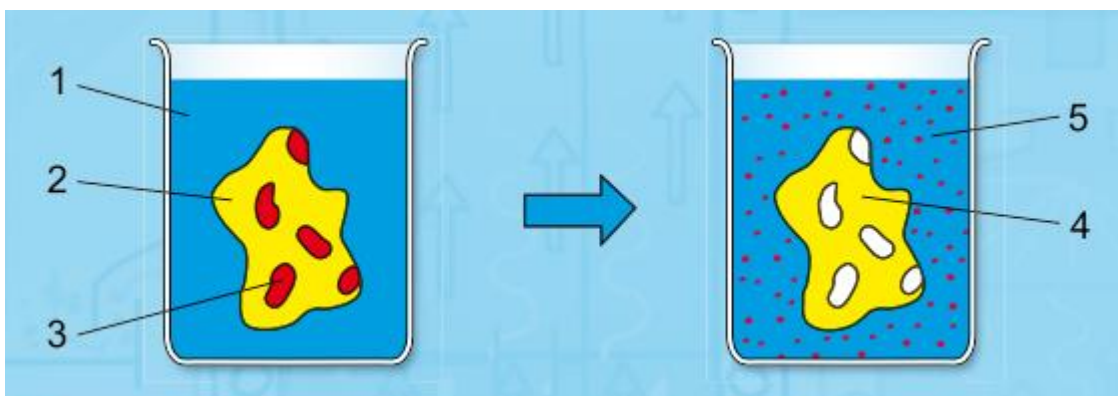



Figura 1. Esquema de la extracción; antes de la extracción (izquierda) y después de la extracción (derecha): 1 disolvente, 2 material de extracción o matriz (fase portadora sólida con soluto), 3 analito, 4 residuo o fase portadora sólida lixiviada, 5 disolvente con el analito en él disuelto.



Para conseguir una extracción lo más rápida y completa posible del sólido, se tiene que ofrecer al disolvente superficies de intercambio grandes y recorridos de difusión cortos. Esto se puede lograr triturando el sólido a extraer. Un tamaño de grano demasiado pequeño puede causar, por el contrario, apelmazamiento que dificulta el paso del disolvente. En la forma más sencilla de esta operación básica se mezclan bien el material de extracción o matriz y el disolvente. A continuación se separa y se regenera el disolvente junto con el analito en él disuelto.

El material de extracción o matriz puede estar presente también como lecho fijo, que es atravesado por el disolvente. En otra forma de aplicación, el material de extracción percola a través del disolvente. La regeneración del disolvente consiste, generalmente, en un proceso de evaporación / destilación. En él, se elimina parte del disolvente y queda una solución concentrada de extracto como producto. El disolvente se condensa y se puede reutilizar. [1-3]

3.2. CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA

Fundamentos de la técnica

La cromatografía agrupa un conjunto importante y diverso de métodos que facilitan la separación, identificación y determinación de componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas; donde muchas de dichas separaciones son imposibles por otros medios.

En todas las separaciones cromatográficas la muestra se disuelve con una fase móvil —que puede ser un gas, un líquido o un fluido supercrítico— la cual se hace pasar a través de una fase estacionaria inmisible fija en una columna o en una superficie sólida. Las dos fases se eligen de tal forma que los componentes de la muestra se distribuyen en grados distintos entre la fase móvil y la fase estacionaria. Aquellos componentes que son fuertemente retenidos por la fase estacionaria se mueven con mucha lentitud con el flujo de la fase móvil.

Los métodos cromatográficos se pueden clasificar de dos maneras. La primera de ellas se basa en los medios físicos por medio de los cuales las fases estacionaria y móvil se ponen en contacto, donde se encuentra la cromatografía en columna y la cromatografía en plano.

La segunda clasificación basa en los tipos de fases móviles y estacionarias siendo las tres categorías generales de cromatografía: cromatografía de gases (CG), cromatografía de líquidos (CL) y cromatografía de fluidos supercríticos (CFS).

3.2.1. Cromatografía de exclusión molecular

La cromatografía de exclusión por tamaño, de gel o de exclusión molecular es un tipo de cromatografía de líquidos en la que la fase estacionaria es un material poroso que permite la elución diferencial de los solutos en función de sus tamaños moleculares.

A diferencia de otros métodos cromatográficos, en la cromatografía de exclusión por tamaño no hay interacción química o física entre los analitos y la fase estacionaria.

Los rellenos empleados en cromatografía de exclusión por tamaño deben ser inertes, estables, resistentes y con un tamaño de partícula y de poro uniformes.

Están compuestos por pequeñas partículas de sílice o de polímeros, con un diámetro entre 5 y 10 μm , que tienen una red de poros uniforme en los que pueden difundir las moléculas del soluto y del solvente. Las moléculas quedan atrapadas en los poros y son eliminadas del flujo de la fase móvil.

El tiempo de residencia medio en los poros depende del tamaño efectivo de las moléculas del analito. Las que son más grandes que el tamaño medio de los poros del relleno son excluidas y, por consiguiente, no son retenidas, tales especies son las primeras en ser eluídas. Las moléculas cuyos diámetros son significativamente menores que los poros pueden penetrar a través de ellos y así pasan mucho tiempo atrapadas; éstas son las últimas en ser eluídas (fig. 2).

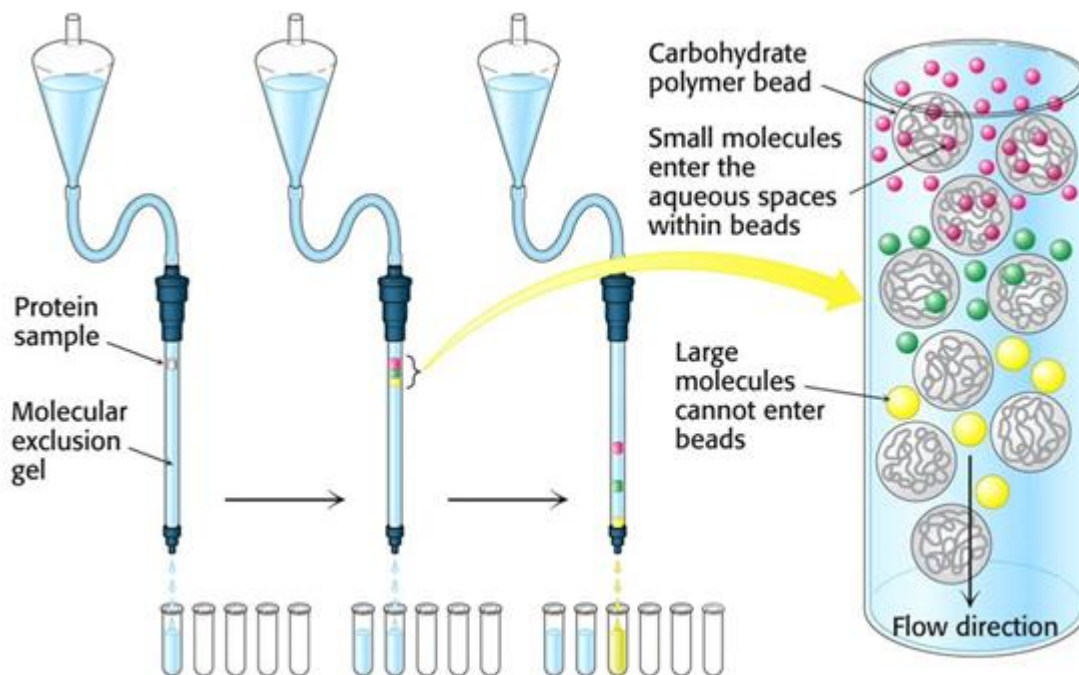


Figura 2. Proceso de cromatografía de exclusión molecular que muestra como las partículas más pequeñas quedan retenidas en el relleno polimérico, mientras que las partículas de mayor tamaño molecular eluyen primero de la columna cromatográfica.

Fuente: Extraído de <https://lidiaconlaquimica.files.wordpress.com>

La cromatografía de exclusión por tamaño es de gran utilidad en la separación de compuestos de elevado peso molecular (proteínas, polímeros, ácidos grasos, glúcidos). La masa molecular máxima por encima de la cual el analito ya no es retenido por un determinado relleno se conoce como límite de exclusión.

Este método de separación de compuestos presenta algunas ventajas como tiempos de separación cortos y muy bien definidos, bandas estrechas que permiten una buena sensibilidad, no presenta pérdida de muestra porque los solutos no interactúan con la fase estacionaria y no se desactiva la columna por la interacción del soluto con el relleno.

3.2.2. Cromatografía de adsorción en fase reversa

La cromatografía en fase reversa permite separar moléculas en base a su lipofilia. En este tipo de cromatografía, la fase estacionaria está compuesta por partículas de sílice químicamente modificadas con hidrocarburos saturados, insaturados o aromáticos de diferentes tipos. En la fig. 3 puede observarse la reacción química con cloruro de dimetiloctadecilsilano. Los silanoles de las partículas reaccionan covalentemente con el clorosilano formando una “película superficial líquida”, ligada a la sílice, formándose un nuevo compuesto de sílice e hidrocarburo, usualmente denominada columna de fase reversa o columna C18.

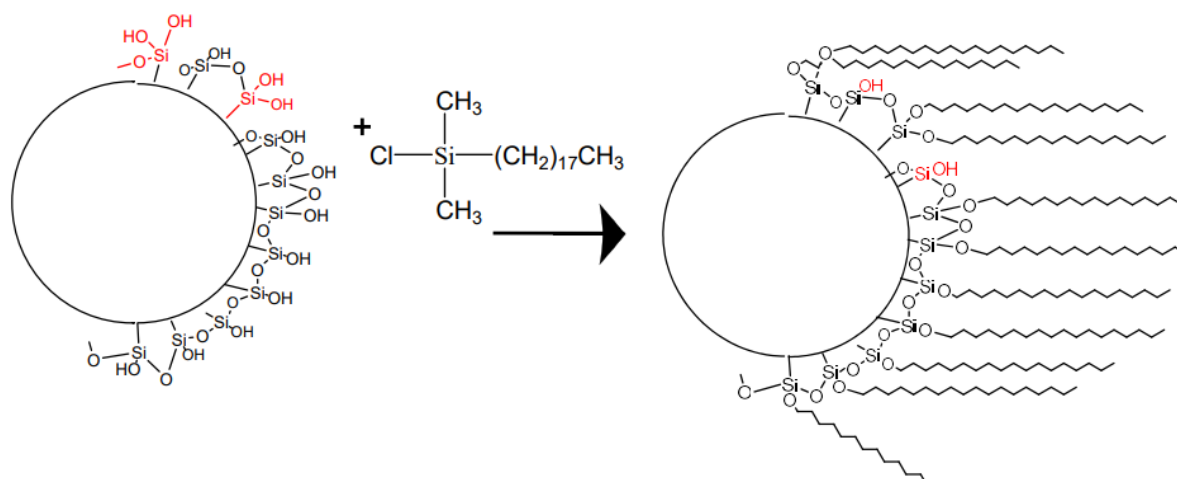


Figura 3. Modificación química de una película de sílice con cloruro de dimetiloctadecilsilano para formar un compuesto de sílice e hidrocarburo.

Fuente: Material teórico curso Métodos Extractivos, Facultad de Química

Esto hecho convierte a la fase estacionaria en una matriz apolar. Por lo tanto, para este tipo de cromatografías se emplean mezclas de solventes donde el tiempo de retención aumenta con la adición de disolvente polar a la fase móvil y disminuye con la introducción de disolventes más hidrofóbicos.

Las moléculas se retienen en la columna en virtud de las interacciones hidrofóbicas que establecen con la sílica modificada. Las cadenas hidrocarbonadas y lineales son muy retenidas. Además, cuanto más largas estas cadenas, mayor será la retención. Aunque, las interacciones hidrofóbicas son en general bastante débiles, son también a menudo muy numerosas y para eluir las moléculas es casi siempre necesario disminuir la polaridad del disolvente; para ello se puede sustituir el agua de la fase móvil con un solvente orgánico cuya concentración se va aumentando gradualmente.

En virtud de lo anterior, este tipo de cromatografía ha sido también llamada como cromatografía de interacción hidrofóbica. En general, este último término se ha empleado para referirse a las aplicaciones en las que se emplean sustituyentes y matrices compatibles con fluidos biológicos. Por tanto, el término interacción hidrofóbica es común cuando se habla de purificación de proteínas y carbohidratos, en tanto que cromatografía en fase reversa es más empleado para referirse a la separación de moléculas en sistemas que son inadecuados para la separación de macromoléculas biológicas.

La versatilidad y eficiencia de este tipo de cromatografía se ha visto incrementada con el uso de sistemas de alto desempeño (HPLC, del inglés "High Performance Liquid Chromatography") que utilizan alta presión para mejorar la resolución y reducir los tiempos de separación. [3-4]

3.3. ESPECTROSCOPÍA UV-VIS

Fundamentos de la técnica

La energía de radiación electromagnética puede describirse en función de la frecuencia ν o de la longitud de onda λ . Ambos parámetros se relacionan entre sí a través de la velocidad de la luz (c), según la ecuación $c = \lambda\nu$. A su vez, la radiación se asocia a una energía determinada de acuerdo a la expresión:

$$E = h\nu = hc/\lambda$$

Se puede observar que la energía de una radiación aumenta al incrementar la frecuencia y disminuye al aumentar la longitud de onda. La relación frecuencia-longitud de onda conduce al espectro electromagnético, el cual se divide en varias regiones de acuerdo a la radiación (fig. 1): radio, microondas, infrarrojo, visible, ultravioleta, rayos X y rayos gamma (orden decreciente de longitudes de onda).

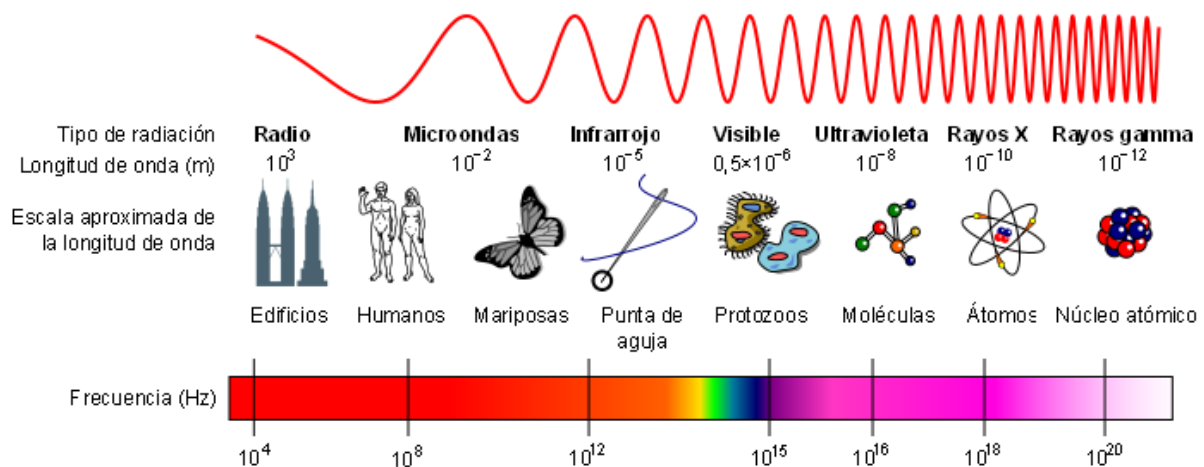


Figura 1. Diagrama del espectro electromagnético, donde se indica las distintas radiaciones, su frecuencia y ejemplos de las mismas.

La región ultravioleta abarca las regiones del espectro comprendidas entre los valores de longitud de onda de 20 a 400 nm, mientras que la región visible del espectro se encuentra entre los 400 y 800 nm.

Para que la radiación electromagnética incidente, interaccione con la materia tiene que tener una λ del mismo tamaño o menor que las dimensiones del cuerpo irradiado. La espectroscopía UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente.

Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ion, X, pasando esta al estado excitado, X*, el resto de radiación es transmitida. Así, analizando una u otra se puede relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra.

La proporcionalidad entre intensidad de luz absorbida o transmitida y la concentración de analito viene definida por la ley de Lambert-Beer. Es el resumen de dos leyes que nos permiten relacionar la fracción de radiación absorbida con la concentración del analito y el espesor del medio.

Si tenemos un haz de luz monocromática " I_0 " (fig. 2) que pasa a través de un material de espesor " l ", la disminución de la intensidad de luz transmitida, " I ", será proporcional al camino recorrido, a la concentración de la sustancia absorbente " c " y a la absorptividad molar " ϵ ". Este factor de proporcionalidad, " ϵ " está relacionado con la probabilidad de absorción de radiación por parte de la sustancia en análisis.

La relación entre estos factores, se corresponde a la mencionada ley y se puede visibilizar como:

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c$$

donde " $\log \frac{I_0}{I}$ " se denomina absorbancia (A).

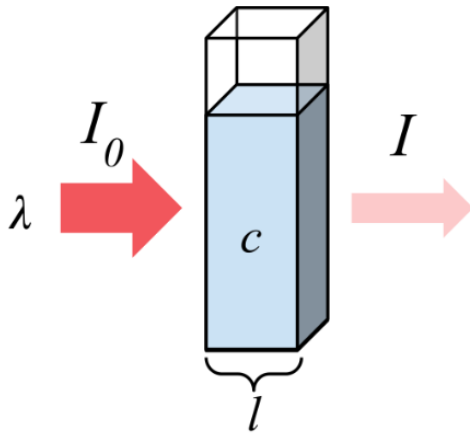


Figura 2. Radiación absorbida por una muestra.

Fuente: Marmot2019 [CC BY-SA 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0>)]

Si tenemos una sustancia cualquiera, X, que absorbe en el rango UV-visible, debido a su configuración electrónica no lo hará a una única energía, sino que podrá absorber en un rango de energías con distinta eficiencia en cada una de ellas, esto da lugar al espectro de absorción de esta sustancia que indica la intensidad de luz absorbida de cada longitud de onda o energía (fig. 3).

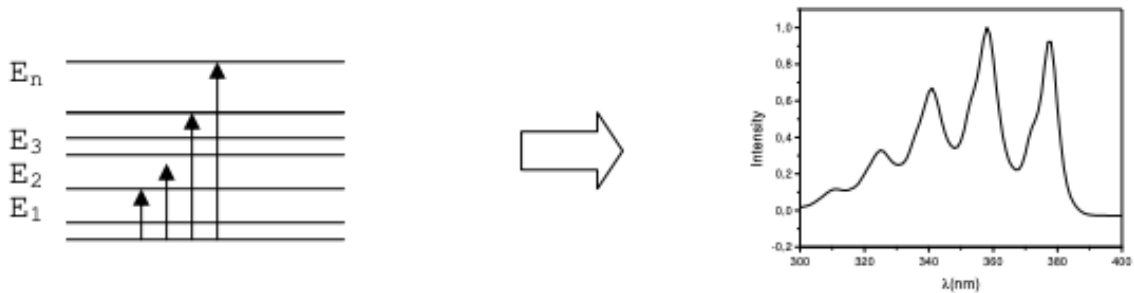


Figura 3. Rango de energías en el cual absorbe una sustancia X (izquierda) y su correspondiente espectro de absorción (derecha).

Cada sustancia tiene un espectro de absorción característico que dependerá de la configuración electrónica de la molécula, átomo o ion y de los posibles transitos electrónicos que se puedan producir con la radiación que incide sobre ella.

Para realizar un espectro de una muestra determinada se conecta la fuente de luz (que emite luz policromática) a través del sistema óptico y se irradia la muestra

con luz en un intervalo de λ , detectando así cuanta de esa luz incidente, es transmitida por la muestra a cada λ .

El espectrofotómetro es el equipo que se utiliza para medir la absorción o transmisión de luz por parte de una muestra. El mismo consta de varias partes que se detallan a continuación y que pueden observarse en la fig. 4:

-Fuente de luz: suele ser una lámpara que emite una luz policromática (por incandescencia de un filamento), es decir que contiene distintas longitudes de onda con distintas intensidades.

-Monocromador: a través de filtros, lentes y redes de difracción se focaliza el haz de luz y se selecciona una longitud de onda fija.

-Compartimiento muestra: es donde se coloca la muestra, con un espesor conocido, normalmente disuelta y en una cubeta de 1 cm de paso óptico, sobre la que se hace incidir el haz de luz monocromática.

- Sistema óptico: recibe la luz transmitida por la muestra, la focaliza y selecciona por longitudes de onda.

- Detector: recibe la señal de la intensidad de la luz transmitida a cada longitud de onda y la transforma en señales eléctricas que un ordenador luego pueda procesar.

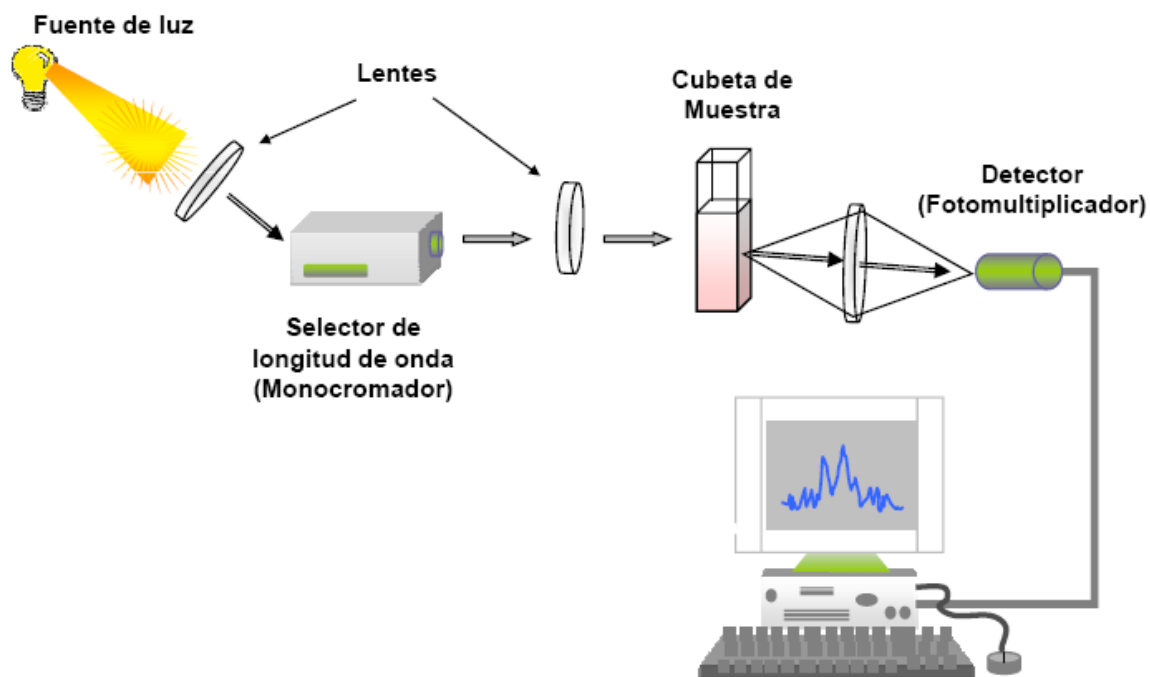


Figura 4. Esquema de los componentes básicos que conforman un espectrofotómetro tradicional.

Existen diversas clases de espectrofotómetros, desde sencillos y económicos hasta complejos y costosos. En general se pueden dividir en instrumentos espectroscópicos de haz sencillo, doble haz, multicanal y doble dispersión.

En la fig. 5 se muestran los detalles de construcción de un espectrofotómetro UV-visible de doble haz característico. En este instrumento la radiación se dispersa en una red cóncava que enfoca el haz sobre un espejo en sectores rotatorio. [4-5]

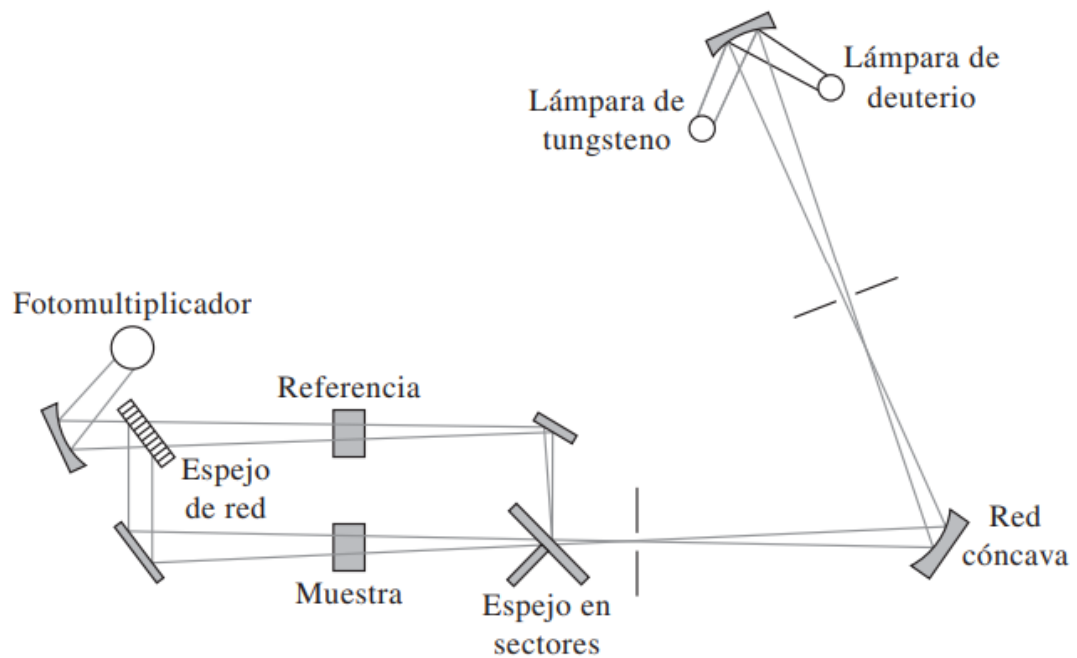


Figura 5. Esquema de un espectrofotómetro de doble haz característico, manual para la región del espectro UV-vis.

3.4. ESPECTROSCOPÍA DE FLUORESCENCIA

Fundamentos de la técnica

La espectrometría de fluorescencia (también llamada fluorimetría o espectrofluorimetría) es un tipo de espectroscopía electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra. Se trata de utilizar un haz de luz, por lo general luz ultravioleta, que excita los electrones de las moléculas de ciertos compuestos y provoca que emitan luz de una menor energía, generalmente luz visible (aunque no necesariamente).

En la espectroscopía de fluorescencia, primero se excita la muestra mediante la absorción de un fotón de luz, desde su estado electrónico basal a uno de los distintos estados vibracionales del estado electrónico excitado. Las colisiones con otras moléculas causan que la molécula excitada pierda energía vibracional hasta que alcanza el estado vibracional más bajo del estado electrónico excitado.

La molécula desciende luego a uno de los distintos niveles de vibración del estado electrónico basal, emitiendo un fotón en el proceso. Como las moléculas pueden caer a cualquiera de los diferentes niveles de vibración en el estado basal, los fotones emitidos tendrán diferentes energías y, por lo tanto, frecuencias. Así, mediante el análisis de las diferentes frecuencias de luz emitida por espectrometría de fluorescencia, junto con sus intensidades relativas, se puede determinar la estructura de los diferentes niveles de vibración.

Para visibilizar estos fenómenos en la fig. 1 se muestra un diagrama de energía parcial para una especie molecular hipotética. Se presentan un nivel electrónico basal (E_0) y dos excitados (E_1 y E_2). Cada uno de estos estados electrónicos muestra 4 niveles vibracionales. Cuando la molécula se irradia con ondas electromagnéticas cuya energía coincide con las diferencias de energía entre los diferentes niveles se producen las transiciones electrónicas que se muestran en la fig. 1a. La relajación molecular, señalada por las flechas cortas entre niveles de energía vibracionales tiene lugar durante las colisiones entre moléculas excitadas y las moléculas del disolvente (fig. 1b). También puede ocurrir el relajamiento no radiante entre el nivel vibracional inferior de un estado excitado y el nivel vibracional superior de otro estado electrónico. La fluorescencia es otro proceso de relajación que se muestra en la fig. 1c. La

radiación fluorescente se emite cuando las moléculas electrónicamente excitadas se relajan a cualquiera de los estados vibracionales del estado electrónico basal.

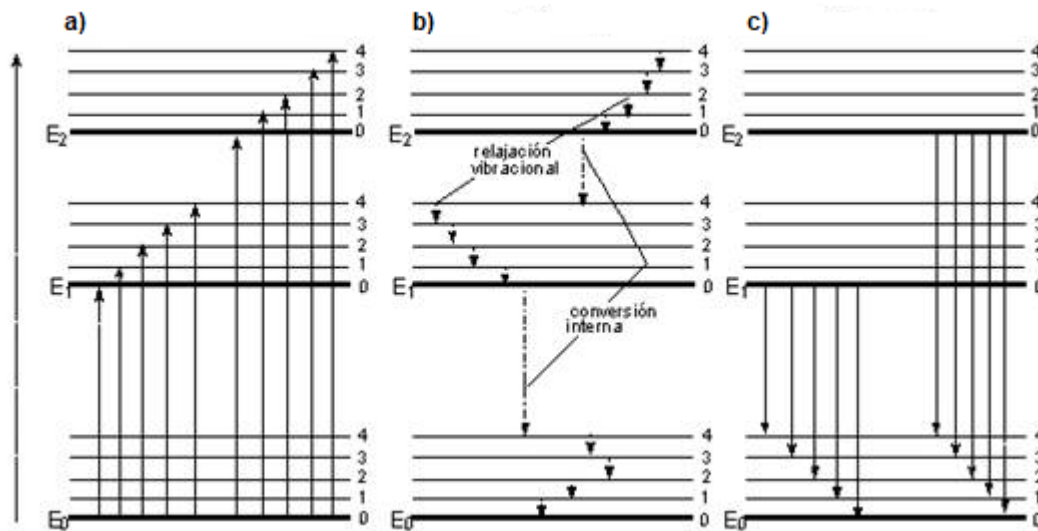


Figura 1. Diagrama de los niveles de energía, se muestran parte de los cambios que ocurren durante la absorción (a), relajación no radiante (b) y fluorescencia (c).

En un experimento típico, se miden las diferentes frecuencias de luz fluorescente emitida por una muestra, manteniendo la luz de excitación a una longitud de onda constante. A esto se le llama espectro de emisión. Un espectro de excitación se mide mediante el registro de una serie de espectros de emisión utilizando luz de diferentes longitudes de onda. Ambos diagramas pueden observarse en la fig. 2 que muestra los espectros del compuesto químico quinina.

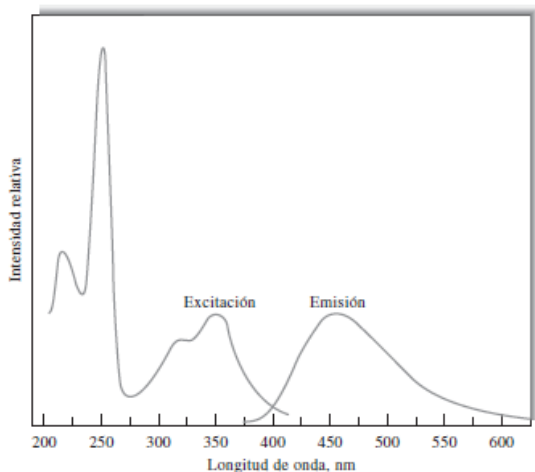


Figura 2. Espectro de excitación de fluorescencia y espectros de emisión de una solución de quinina.

La intensidad de la fluorescencia guarda relación con el rendimiento cuántico o la eficacia cuántica de la fluorescencia, que consiste en la relación entre la cantidad de moléculas que manifiestan fluorescencia y el número total de moléculas excitadas. En el caso de una molécula muy fluorescente como la fluoresceína, el rendimiento cuántico, en determinadas condiciones, se aproxima a la unidad. Las especies químicas que no presentan fluorescencia apreciable tienen eficacias que se aproximan a cero.

Tanto la estructura molecular como el entorno químico determinan que una sustancia sea o no fluorescente, siendo estos factores también quienes determinan la intensidad de emisión cuando tiene lugar la fluorescencia.

La mayoría de los compuestos que contienen anillos aromáticos proporcionan emisión fluorescente. Ciertos compuestos carboxílicos alifáticos y alicíclicos y estructuras de dobles enlaces también lo hacen. Sin embargo, su número es pequeño en comparación con el número de compuestos fluorescentes que contienen anillos aromáticos. En general, los hidrocarburos aromáticos no sustituidos fluorescen con una emisión creciente de acuerdo al número de anillos y con su grado de condensación. Los anillos heterocíclicos más sencillos (piridina, furano, pirrol) no fluorescen, pero las estructuras de anillos fusionados con más de dos anillos (quinolina, isoquinolina, indol) lo hacen con frecuencia. [6-7]

Actualmente existen cuatro tipos de espectropía de fluorescencia: emisión, excitación, sincronizada y matriz de excitación-emisión en 3D (EEM- 3D, por sus

siglas en inglés). Una EEM-3D es una manera sencilla de mostrar una serie de espectros de emisión colectados a diferentes longitudes de excitación, es decir mide ambos espectros simultáneamente. El mapa de contorno en 3D revela la localización e intensidad de los fluoróforos que podrían estar presentes en la muestra. La localización de los picos dentro de la EEM-3D indica el tipo de fluoróforo presente, mientras que intensidad de fluorescencia indica la concentración de dicho fluoróforo. [8-9] Debido a que la fluorescencia es lineal con la concentración solo a valores de absorbancia inferiores a aproximadamente 0.1-0.2, las muestras de absorbancia más altas deben usar correcciones a la intensidad de fluorescencia para los efectos del filtro interno. [10] En la fig. 3 puede observarse un ejemplo de matrices de fluorescencia 3D para una solución acuosa de sulfato de efedrina (EFA).

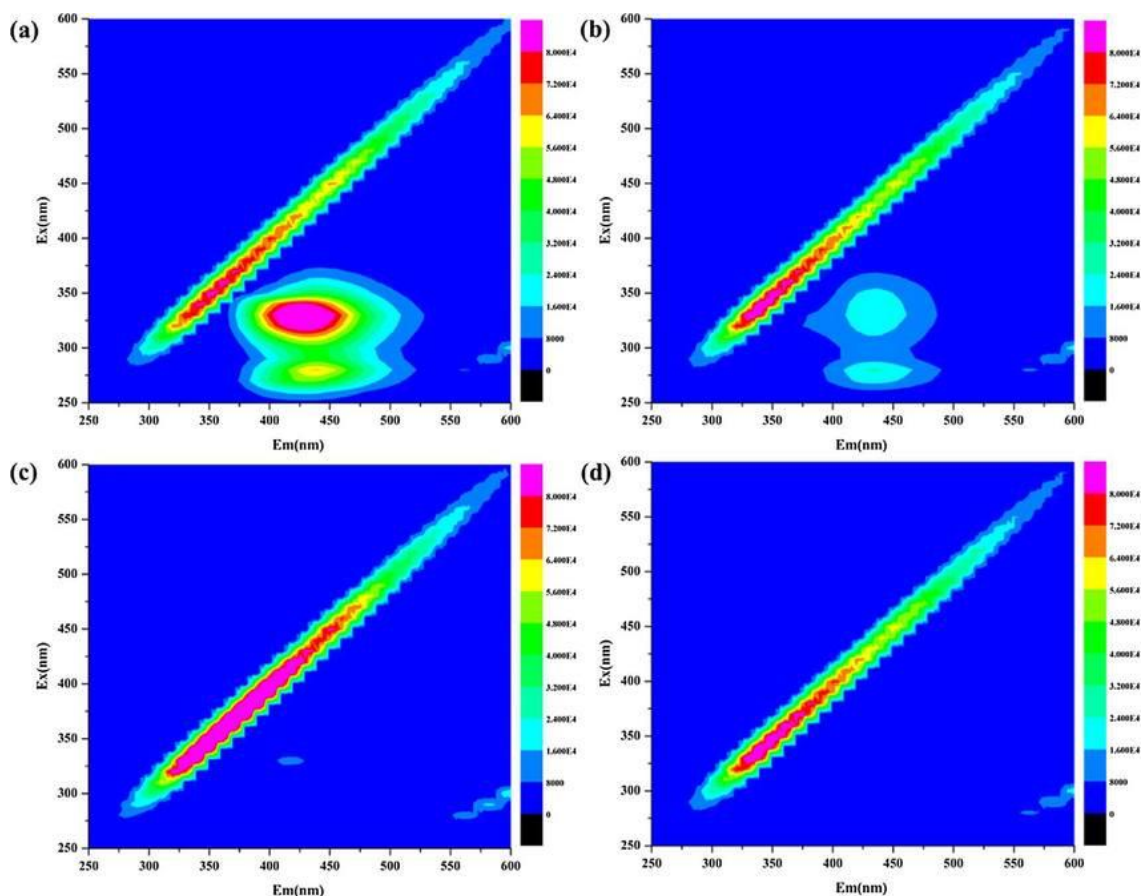


Figura 3. Espectros tridimensionales de fluorescencia de matriz de excitación-emisión (EEM-3D) de la solución de EFA después de duraciones de irradiación de luz visible de 0 min, 40 min, 80 min y 120 min.

Existen diversos efectos que modifican la fluorescencia, entre ellos la rigidez estructural, la temperatura y el pH, así como la concentración de la muestra y la supresión o quenching.

Efecto de la rigidez estructural

Desde el punto de vista empírico, se tiene que la fluorescencia se ve favorecida sobre todo en moléculas que poseen estructuras rígidas, ya que esta rigidez reduce las posibilidades de relajación por vías vibracionales y permite que se produzca la emisión fluorescente.

Efectos de la temperatura

El rendimiento cuántico de la fluorescencia disminuye en la mayoría de las moléculas al subir la temperatura, porque al aumentar la frecuencia de las colisiones cuando la temperatura es elevada aumenta la probabilidad de desactivación por conversión externa.

Efecto del pH

Por lo regular, la fluorescencia de un compuesto aromático con sustituyentes ácidos o básicos en el anillo depende del pH. Es probable que tanto la longitud de onda como la intensidad de emisión sean diferentes en las formas protonadas y no protonadas del compuesto. Los cambios en la emisión de compuestos de este tipo se producen por el distinto número de especies resonantes que están relacionadas con las formas ácidas y básicas de las moléculas.

Efecto de la concentración

La auto absorción o absorción secundaria ocurre a altas concentraciones cuando la longitud de onda de emisión se solapa con una banda de absorción. Entonces, la fluorescencia disminuye porque la radiación emitida atraviesa la solución y es reabsorbida por otras moléculas en ella. La absorción secundaria puede ser ocasionada por las especies del analito o por otras presentes en la solución.

Supresión o quenching

El fenómeno de quenching de fluorescencia se refiere a procesos que provocan una disminución de la intensidad de fluorescencia de una sustancia dada. El quenching puede ser resultado de varios mecanismos que incluyen reacciones de los estados excitados, transferencia de energía, formación de complejos y quenching por colisiones. El fenómeno puede dividirse en dos grupos: “quenching colisional o dinámico”, cuando la desactivación es resultado de los choques entre moléculas (molécula fluorescente y quencher), y “quenching estático”, cuando es el resultado de formación de complejos. A veces no resulta fácil distinguir entre uno y otro, pero es posible con un estudio adecuado de los tiempos de vida de fluorescencia. Ambos tipos de desactivación requieren de contacto molecular entre la molécula fluorescente y la molécula quencher. [11]

Existen diversos equipos para determinar la fluorescencia de un compuesto, entre ellos se encuentran los fluorómetros de filtro, que utilizan filtros para aislar la luz incidente y la luz fluorescente y los espectrofluorómetros que usan monocromadores de retículo de difracción para aislar la luz incidente y la luz fluorescente.

Ambos tipos de instrumentos utilizan el esquema que se observa en la fig. 4. La luz el láser, leds y lámparas; arcos de xenón y lámparas de vapor de mercurio) de una fuente de excitación pasa a través de un filtro o monocromador, e incide sobre la muestra. Una parte de la luz incidente es absorbida por la muestra, y algunas de las moléculas de la muestra producen una fluorescencia. La luz fluorescente es emitida en todas las direcciones. Parte de esta luz fluorescente pasa a través de un segundo filtro o monocromador y llega a un detector, el cual muy a menudo se encuentra a 90° con respecto al haz de luz incidente para minimizar el riesgo de que la luz incidente reflejada o transmitida llegue al detector.

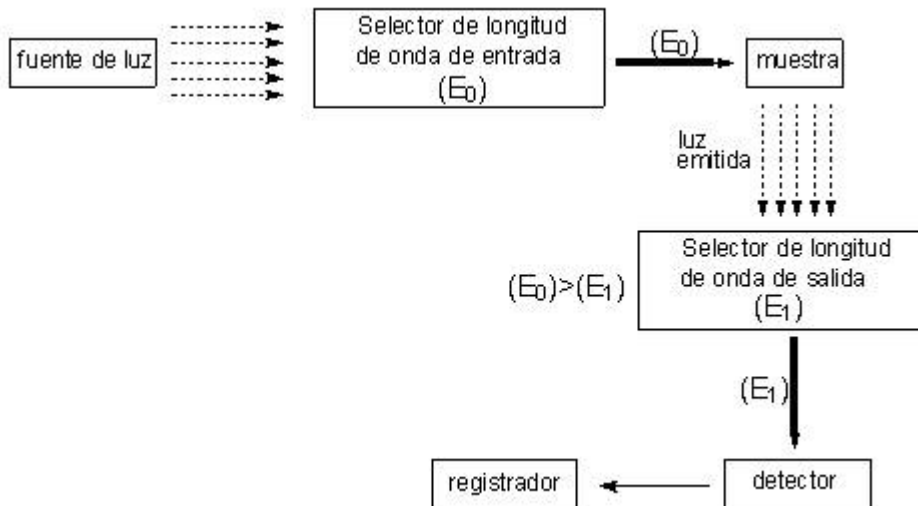


Figura 4. Diseño experimental de un equipo de medida de fluorescencia.

Fuente: Extraído de Vilanova Gisbert, E., & Sogorb Sánchez, M. A. (2004). *Técnicas analíticas de contaminantes químicos: aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias*. Ediciones Díaz de Santos.

Algunos fabricantes de instrumentos ofrecen espectrofluorómetros capaces de obtener tanto espectros de excitación como de emisión. En la fig. 5 se muestra el diseño óptico de uno de ellos, que utiliza dos monocromadores de red. La radiación que procede del monocromador de excitación se divide en dos: una parte se dirige hacia el fotomultiplicador de referencia y la otra hacia la muestra. La radiación fluorescente resultante, después de ser dispersada en el monocromador de emisión, es detectada por un segundo fotomultiplicador. [4,7]

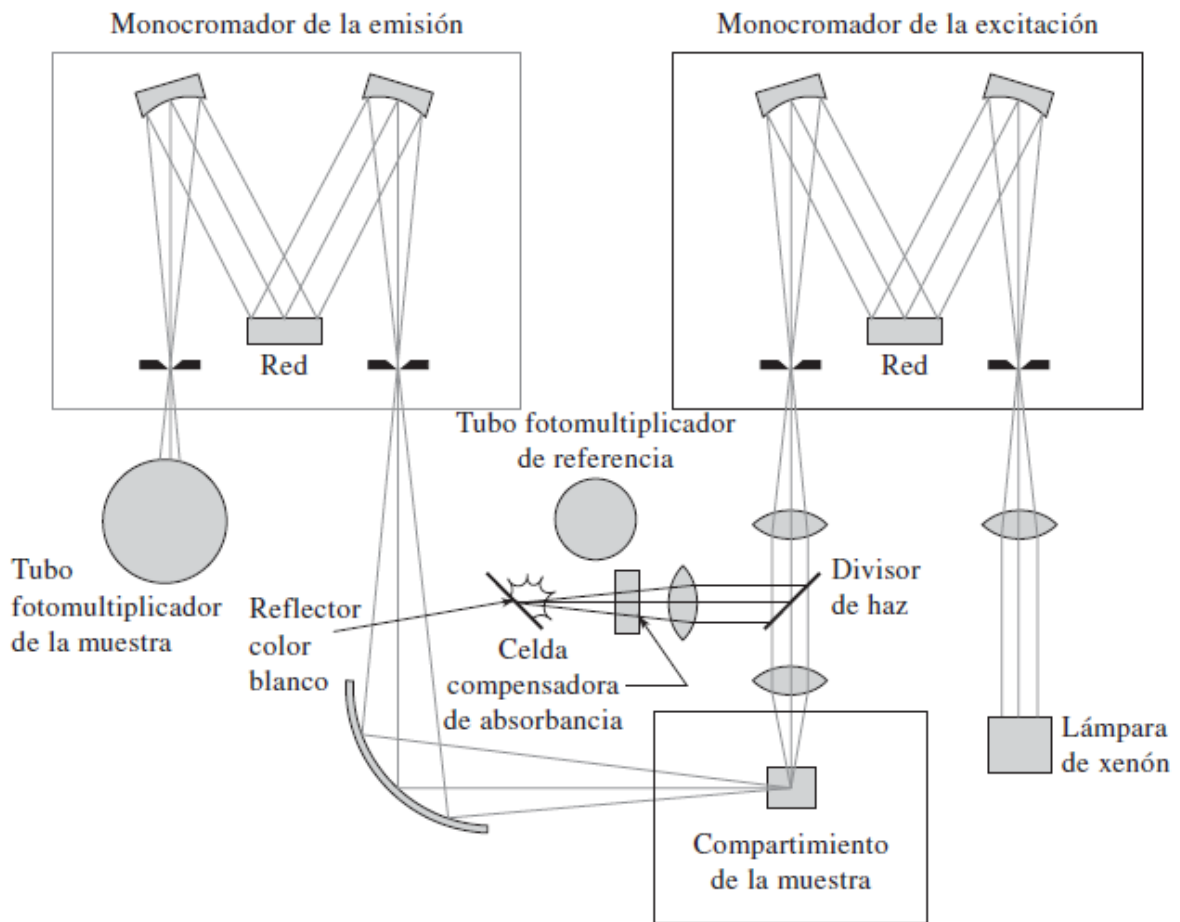


Figura 5. Esquema de un espectrofotómetro

Fuente: Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., & María del Carmen (trad.) Martín Gómez. (2001). Principios de análisis instrumental.

3.5. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA

Fundamentos de la técnica

La voltamperometría es una técnica electroquímica en la cual la información sobre el analito se obtiene a partir de curvas de corriente en función de voltaje, que se denominan voltamperogramas. Esta técnica se basa en variar de manera continua el potencial que se aplica al electrodo de trabajo y medir la corriente resultante. La celda utilizada en este caso está constituida por tres electrodos -trabajo, auxiliar y referencia- los cuales están conectados a un potenciostato que controla el potencial y registra la corriente resultante. El electrodo de trabajo es aquel en el que ocurre la reacción electroquímica de interés, el electrodo auxiliar es quien cierra el circuito y por último el electrodo de referencia, que tiene un potencial conocido, es con el cual se compara el valor de potencial obtenido. Dentro de este estudio electroquímico encontramos técnicas voltamperométricas en régimen de difusión pura, como la voltamperometría de barrido lineal y cíclica (en las cuales se hará énfasis) y técnicas voltamperométricas con convección forzada, como la voltamperometría con electrodos de disco rotatorio y de disco anillo. [1,4]

En la voltamperometría se aplica al electrodo de trabajo una señal de excitación triangular (fig. 1), en la que el potencial se barre linealmente desde un valor E_i hasta alcanzar un valor E_λ , llamado potencial de inversión, al cual se invierte la dirección del barrido hasta alcanzar un potencial final E_f . Es importante mencionar que el barrido de potencial termina al alcanzarse E_f (primer ciclo), pero puede continuarse realizando ciclos sucesivos.

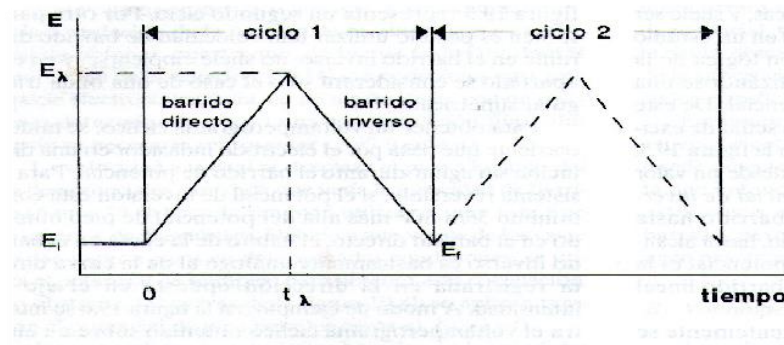


Figura 1. Señal de excitación potencial-tiempo triangular utilizada en voltamperometría cíclica.

Para obtener un voltamperograma cíclico se debe medir la corriente que pasa por el electrodo de trabajo en una solución sin agitar durante el barrido de potencial. A modo de ejemplo, en la fig. 2 se muestra el gráfico obtenido sobre un electrodo de pasta de carbono para una disolución de Fe^{2+} 10^{-3} M en H_2SO_4 1M como electrolito, donde las flechas indican el barrido de potencial. Al igual que se explicó para el caso del barrido lineal, es posible comprender la forma del voltamperograma observando los perfiles de concentración (fig. 3) de la solución adyacente al electrodo.

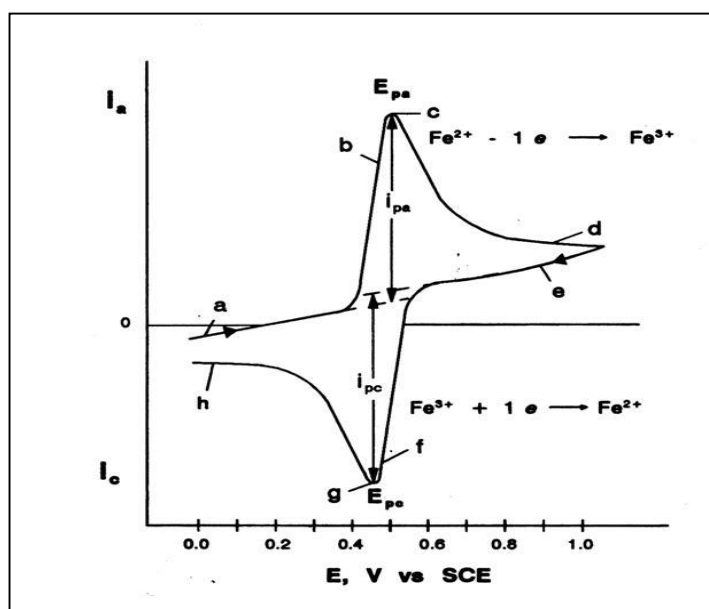


Figura 2. Voltamperograma cíclico de Fe^{2+} en medio H_2SO_4 1M.

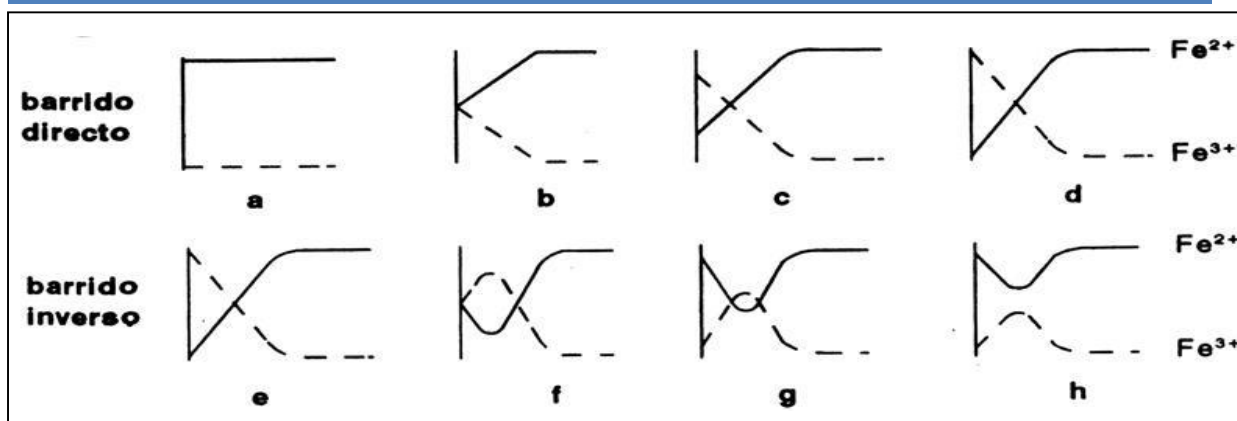


Figura 3. Perfiles concentración adyacentes a la superficie del electrodo durante el barrido de potencial característico del voltamperograma de la figura 2.

Nuevamente, analizando ambas imágenes juntas, se observa que durante el barrido directo se alcanza un valor de potencial suficientemente positivo para provocar la oxidación de Fe^{2+} , que da lugar a una corriente anódica que aumenta rápidamente hasta que la concentración de Fe^{2+} sobre la superficie del electrodo se aproxima a cero, debido a su conversión a Fe^{3+} .

Al invertir la dirección del barrido de potencial (barrido inverso), comienza a darse la reducción de Fe^{3+} acumulado. Esta reducción viene señalada por la aparición de una corriente catódica que aumenta a medida que el potencial se hace menos positivo. Esta corriente aumenta hasta que la reducción de Fe^{3+} provoca el agotamiento de esta especie en la superficie del electrodo, produciéndose por tanto la aparición de un máximo de corriente y su posterior disminución.

Entonces, en el barrido directo se genera electroquímicamente Fe^{3+} , como se demuestra por la corriente anódica; mientras que en el barrido inverso este Fe^{3+} es reducido de nuevo a Fe^{2+} , como lo muestra la corriente catódica. De esta forma prácticamente no existe consumo de la especie electroquímica en estudio.

Los parámetros de interés en voltamperometría cíclica son las corrientes de pico anódica, I_a , y catódica, I_p , y la separación entre los potenciales de pico $E_{pa}-E_{pc}$ (ΔE_p). La medida de las intensidades de pico implica la extrapolación de una línea de base para eliminar la contribución de la doble capa electroquímica.

De acuerdo a la reversibilidad de los sistemas, los parámetros antes mencionados presentarán diferencias. Para sistemas reversibles, el valor de la

intensidad de pico anódico es igual al valor de la intensidad de pico catódico y puede calcularse según la ecuación de Randles-Sevic:

$$i_p = (2.69 \cdot 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} v^{1/2} C^*$$

donde n es el número de electrones transferidos, A es el área del electrodo (cm^2), D es el coeficiente de difusión de la especie involucrada (cm^2s^{-1}), C^* (molcm^{-3}) la concentración de dicha especie en el seno de la solución y v es la velocidad de barrido (Vs^{-1}). En este caso i_p es proporcional a $v^{1/2}$, indicando además la difusión de la especie desde y hacia la superficie del electrodo.

En un proceso de este tipo además, la diferencia de potencial entre el potencial de pico catódico y el potencial de pico anódico es de 0.059 dividido la cantidad de electrones involucrados en la reacción, es decir,

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n}$$

siendo los valores de ambos potenciales de pico independientes de la velocidad de barrido que se defina para el estudio.

Con respecto a los sistemas irreversibles, las intensidades de pico no presentan el mismo valor, e inclusive no existe pico inverso definido. La intensidad de pico anódico, proporcional a $v^{1/2}$, se calcula según:

$$i_p = (2.99 \cdot 10^5) n (\alpha n_a)^{1/2} A D^{1/2} v^{1/2} C^*$$

donde α es el coeficiente de transferencia de carga y n_a es el número de electrones implicados en la etapa determinante de la velocidad del proceso electroquímico. Asimismo, cuanto más irreversible es el sistema menor es el i_p en el barrido inverso.

En este caso el ΔE_p es mayor a 0.059 dividido la cantidad de electrones involucrados; es decir,

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} \geq \frac{0.059}{n}$$

Para un sistema irreversible, los valores de potencial de pico son dependientes de la velocidad, observándose un aumento en el potencial al incrementar el valor de

la velocidad.

Existen también otros sistemas llamados cuasirreversibles, en los cuales la morfología del voltamperograma se aproxima a un sistema irreversible a medida que se aumenta la velocidad de barrido. Éstos presentan características comunes a los sistemas irreversibles como la ausencia de pico reverso y la dependencia del potencial de pico con la velocidad. Sin embargo, presenta una característica particular, la intensidad de pico aumenta con $v^{1/2}$ pero no linealmente. [12-14]

Aplicaciones en voltamperometría

Esta técnica permite caracterizar el comportamiento redox de compuestos, así como conocer la reversibilidad del proceso electroquímico. Un uso destacado, es su aplicación al análisis de metales residuales en muestras ambientales, como partículas aerotransportadas, cenizas volantes de incineradores, rocas, minerales y sedimento.

Por otro lado, se producen un gran número de sistemas voltamperométricos para la determinación de determinadas especies que son de interés en la industria, conocidos como sensores voltamperométricos. Entre ellos se destaca el sensor de O_2 que determina la cantidad de oxígeno disuelto y la demanda bioquímica de oxígeno en aguas corrientes o residuales.

También puede aportar información de los procesos de adsorción o desorción que pudieran estar acoplados a los procesos de oxidación y reducción. Si el pico del voltamperograma es inusual, la reacción electroquímica probablemente encuentra dificultades para reaccionar en la superficie del electrodo. [12,14]

3.6. MICROBALANZA DE CUARZO

Fundamentos de la técnica

La microbalanza de cuarzo es un dispositivo en el que el efecto piezoeléctrico se usa como herramienta para detectar cambios muy pequeños de masa (fig. 1).

Los cristales de cuarzo pertenecen a este grupo de materiales que muestran este efecto. Cuando un cristal cortado correctamente está expuesto a una corriente alterna, el cristal comienza a oscilar a su frecuencia resonante y se genera una onda de corte permanente.

El cristal puede ser excitado hasta la resonancia cuando la frecuencia sea tal que el grosor del cristal es un número entero N de veces la mitad de longitud de onda. La frecuencia de resonancia del cristal depende de la masa total resonante. La variación de la frecuencia es proporcional a la cantidad de masa añadida y el sensor tipo microbalanza opera como una balanza sensible. Por otro lado, la microbalanza tiene incorporado un circuito oscilador donde la frecuencia de oscilación va disminuyendo conforme se va acumulando masa sobre la superficie del diseño.

La ecuación de Sauerbrey relaciona el cambio medido en la frecuencia, Δf , producida por la adsorción de una sustancia con masa Δm (g), donde f_0 es la frecuencia de resonancia del modo fundamental del cuarzo cristal (8.0 MHz), A es el área piezoeléctricamente activa del disco de oro recubierto sobre una película mediadora de adhesión de cromo delgado (0.215 cm^2), μ es el módulo de corte de cuarzo ($2.947 \cdot 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$) y ρ es la densidad del cuarzo (2.648 g cm^{-3}). Por otra parte, la sensibilidad de masa absoluta es de $6.74 \cdot 10^8 \text{ Hz g}^{-1}$.

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu}\sqrt{\rho}} \Delta m$$

La frecuencia natural de resonancia, es decir sin masa agregada, está relacionada con el grosor del resonador d y las propiedades de éste, por medio de la expresión:

$$f = \frac{1}{2d} \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}$$

La ecuación de Sauerbrey se utiliza habitualmente para la interpretación de los datos que proporciona la microbalanza. Esta ecuación se puede reducir a la siguiente expresión:

$$\Delta f = -C_f \cdot \Delta m$$

donde C_f es el factor de sensibilidad del cristal, un valor numérico grande de éste nos indica que la microbalanza al depositarle una masa otorga como respuesta un cambio de frecuencia grande, por lo tanto, es posible medir masas muy pequeñas.

Este tratamiento es rigurosamente válido solo para películas infinitesimalmente delgadas que tienen una impedancia acústica (para ondas de shear) cercanas a las del cuarzo y, además, siempre y cuando no haya complicaciones viscoelásticas. Existen muchas extensiones del trabajo de Sauerbrey que incluyen descripciones más realísticas, que toman en cuenta las características de la película depositada. [15-17]

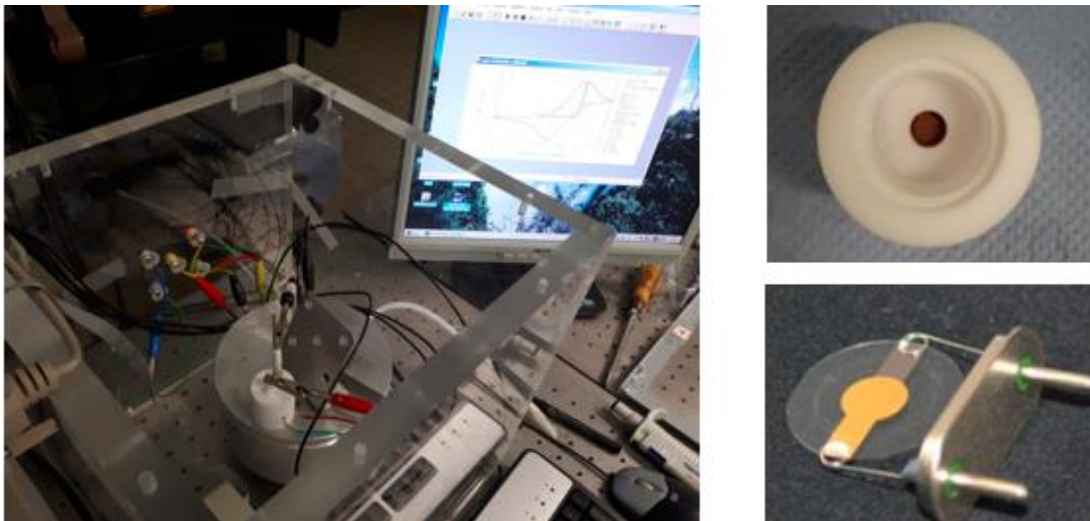


Figura 1. Fotografías de equipo para mediciones de microbalanza de cuarzo, celda electroquímica y electrodo Ti/Au/TiO₂

3.7. MEDIDAS PERFILES J vs E

Fundamentos de la técnica

Para poder comprender el funcionamiento fotovoltaico de una celda DSSC es necesario conocer los distintos parámetros implicados, como el voltaje en circuito abierto V_{oc} , la corriente en corto circuito I_{sc} , el factor de forma fill factor FF y la eficiencia de conversión energética η .

Voltaje del circuito abierto V_{oc}

El voltaje en circuito abierto V_{oc} es el máximo voltaje disponible de una celda solar cuando la corriente es cero. Se corresponde a la cantidad de polarización directa sobre la celda solar debido a la polarización de la unión de la celda solar con la corriente generada por la luz. El V_{oc} depende de la corriente de saturación de la celda solar y de la corriente generada por la luz. Por otra parte, la corriente de saturación depende de la recombinación en la celda solar. El voltaje en circuito abierto es entonces una medida de la cantidad de recombinación en el dispositivo.

Corriente en corto circuito I_{sc}

La corriente en corto circuito es la máxima corriente de una celda solar y ocurre cuando el voltaje a través del dispositivo es cero y, es debido a la generación y colección de los portadores generados por la luz. En una celda solar ideal, la corriente en corto circuito y la corriente generada por la luz son idénticas.

La corriente en corto circuito depende de un número de factores que se describen a continuación:

-Para quitar la dependencia del área de la celda solar, es más común hablar de la densidad de corriente en corto circuito J_{sc} que de la corriente en corto circuito I_{sc} , siendo la I_{sc} de una celda solar directamente dependiente de la intensidad de la luz solar.

-Para la mayoría de las mediciones en una celda solar el espectro de luz incidente será el estandarizado espectro AM 1.5.

-Las propiedades de absorción y reflexión de la celda solar.

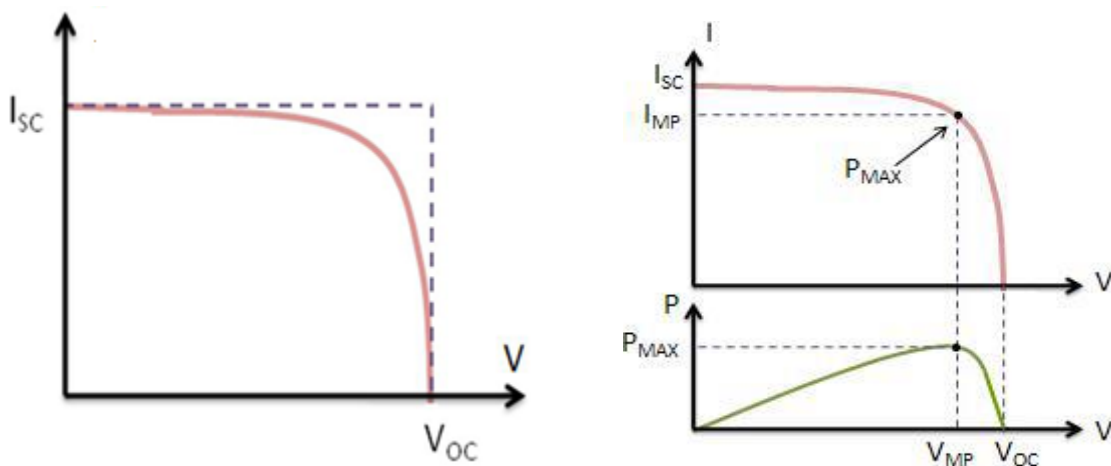
El factor de forma FF

La corriente en corto circuito y el voltaje en circuito abierto son respectivamente la máxima corriente y voltaje de una celda solar. Sin embargo, para ambos puntos de operación, la potencia de la celda solar es cero. El factor de forma FF se define como la razón de la máxima potencia de una celda solar sobre el producto de voltaje de circuito abierto V_{oc} y la corriente en cortocircuito I_{sc} .

$$FF = \frac{P_{MAX}}{P_T} = \frac{I_{MP}V_{MP}}{I_{SC}V_{OC}}$$

En la fig. 1 puede observarse de manera gráfica el voltaje de circuito abierto V_{oc} , la corriente en corto circuito I_{sc} , la intensidad de corriente en el punto de potencia máxima I_{MP} , el voltaje en el punto de potencia máxima V_{MP} y cuál es el punto de máxima potencia P_{max} .

Las típicas celdas solares usualmente poseen un factor de forma FF entre 40% y 70%.



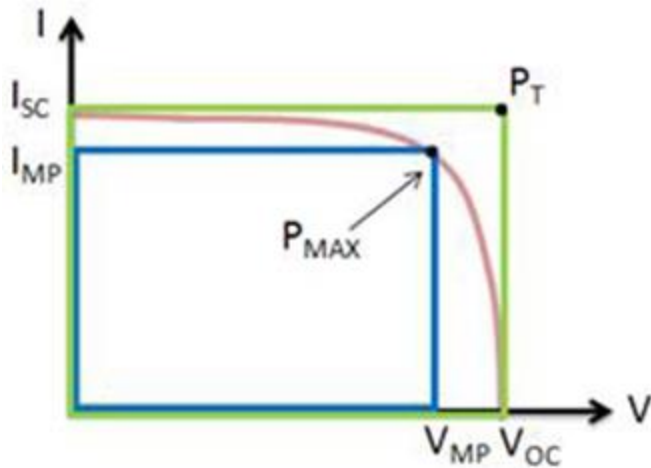


Figura 1. Perfiles de intensidad de corriente vs voltaje, donde pueden observarse los distintos parámetros fotovoltaicos voltaje de circuito abierto Voc, Corriente en corto circuito Isc, intensidad de corriente en el punto de potencia máxima Imp, voltaje en el punto de potencia máxima Vmp.

Eficiencia de conversión energética η

La eficiencia de conversión de energía de una celda solar es un importante parámetro en la caracterización de una celda solar. Ésta se define como el porcentaje de potencia máxima obtenida cuando una celda solar es conectada a un circuito eléctrico sobre la potencia de la fuente de luz que se utilice para realizar los estudios fotovoltaicos, en general 1 sun [19-20]

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{FUENTE}}$$

3.8. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

Fundamentos de la técnica

Todo el mundo conoce el concepto de resistencia eléctrica. Es la capacidad de un elemento de un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica. La ley de Ohm define la resistencia en términos de la relación entre voltaje, E, y la corriente, I.

$$R = \frac{E}{I}$$

Si bien esta es una relación muy conocida, su uso es limitado a un solo elemento del circuito: la resistencia ideal. Sin embargo, el mundo real contiene elementos de circuito que exhiben un comportamiento mucho más complejo. Estos elementos obligan a abandonar el simple concepto de resistencia, y en su lugar utilizar el concepto de impedancia.

Al igual que la resistencia, la impedancia es una medida de la capacidad de un circuito para resistir el flujo de corriente eléctrica, pero a diferencia de ella, no está limitada por las propiedades simplificadoras mencionadas anteriormente.

La espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) consiste en la aplicación de una perturbación sinusoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable al material estudiado y el posterior registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La impedancia se define como el cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado, en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tengan lugar, o a una combinación de ambos.

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado, pero diferente magnitud y fase, como se muestra a continuación.

$$Z^* = \frac{E_0}{I_0} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}$$

E_0 es el potencial, I_0 es la intensidad, ω es la frecuencia y φ es el desfase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud Z_0 y un ángulo de desfase φ .

Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real Z' se puede calcular la conductancia G y de la parte imaginaria Z'' la capacitancia C .

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos en un ensayo de EIS:

1. Diagrama de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 (Z''), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.

Cada punto del diagrama de Nyquist representa el valor de impedancia a una frecuencia. Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos a frecuencias altas están a la izquierda del mismo.

2. Diagrama de Bode, donde se representa el logaritmo del módulo de la impedancia ($\log |Z|$) y el desfase (φ), en función del logaritmo de la frecuencia ω ($\log \omega$). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobre todo al comportamiento en función de la frecuencia.

Circuitos utilizados en celdas DSSC

Voltaje bajos

A estos potenciales la resistencia del TiO_2 tiende a ser infinita, y así se espera que la contribución de las nanopartículas de TiO_2 al espectro impedancia sea insignificante. En tales condiciones, como se observa en la fig. 1 (a), la contribución principal al espectro proviene de la transferencia de carga desde la capa descubierta del vidrio conductor TCO (recubierto o no) en la parte inferior de la película porosa. En la mayoría de los casos, en estos potenciales, solo un arco de alta resistencia puede apreciarse, mientras que la contribución del contraelectrodo está oculta o aparece como una pequeña deformación en el límite de alta frecuencia de este arco. La contribución de la difusión en el electrolito ocurre a tan bajas frecuencias que resulta imposible observarlo.

Voltajes intermedios

A potenciales intermedios, como se observa en la fig. 1 (b), el TiO_2 contribuye con su plena resistencia y capacitancia química. Todo el circuito equivalente, denominado *transmission line* se requiere para ajustar los datos del espectro.

A través de la utilización de este modelo se pueden determinar algunos parámetros que son interesantes para evaluar el funcionamiento electroquímico de la celda.

- R_s es la resistencia de transporte en el vidrio conductor FTO
- R_{ct} es la resistencia de transporte de carga relacionada con la recombinación de electrones en la interfaz TiO_2 / pigmento / electrolito.
- R_t es la resistencia de transporte de electrones en el fotoánodo
- C_μ es la capacitancia química en la interfaz TiO_2 / pigmento / electrolito, una propiedad de equilibrio que relaciona la variación de la densidad electrónica al desplazamiento del nivel de Fermi.
- R_{Pt} es la resistencia de transporte en el contraelectrodo, en este caso platino.
- C_{Pt} es la capacitancia química en el contraelectrodo.

Voltaje altos

A potenciales más altos, el nivel de Fermi en el TiO_2 puede acercarse lo suficiente a la banda de conducción para producir una concentración muy alta de electrones en el semiconductor. En consecuencia, la resistencia de TiO_2 se vuelve insignificante y el transmission line equivalente se reduce a un solo circuito R-C como se observa en la fig. 1 (c). En esta situación, típicamente observada a potenciales cercanos o más altos que el circuito abierto, la impedancia muestra normalmente tres arcos. El arco de alta frecuencia se debe al contraelectrodo, que combina la resistencia de transferencia de carga y capacitancia Helmholtz (R_{Pt} y C_{Pt}). El segundo arco es el resultado de la resistencia de recombinación en la interfaz TiO_2 / electrolito y la capacitancia química en el TiO_2 . Finalmente, el tercer arco, que aparece en las frecuencias más bajas, se debe a la impedancia de difusión en el electrolito. Cabe mencionar que el desplazamiento inicial de los arcos se debe a la contribución de R_s .

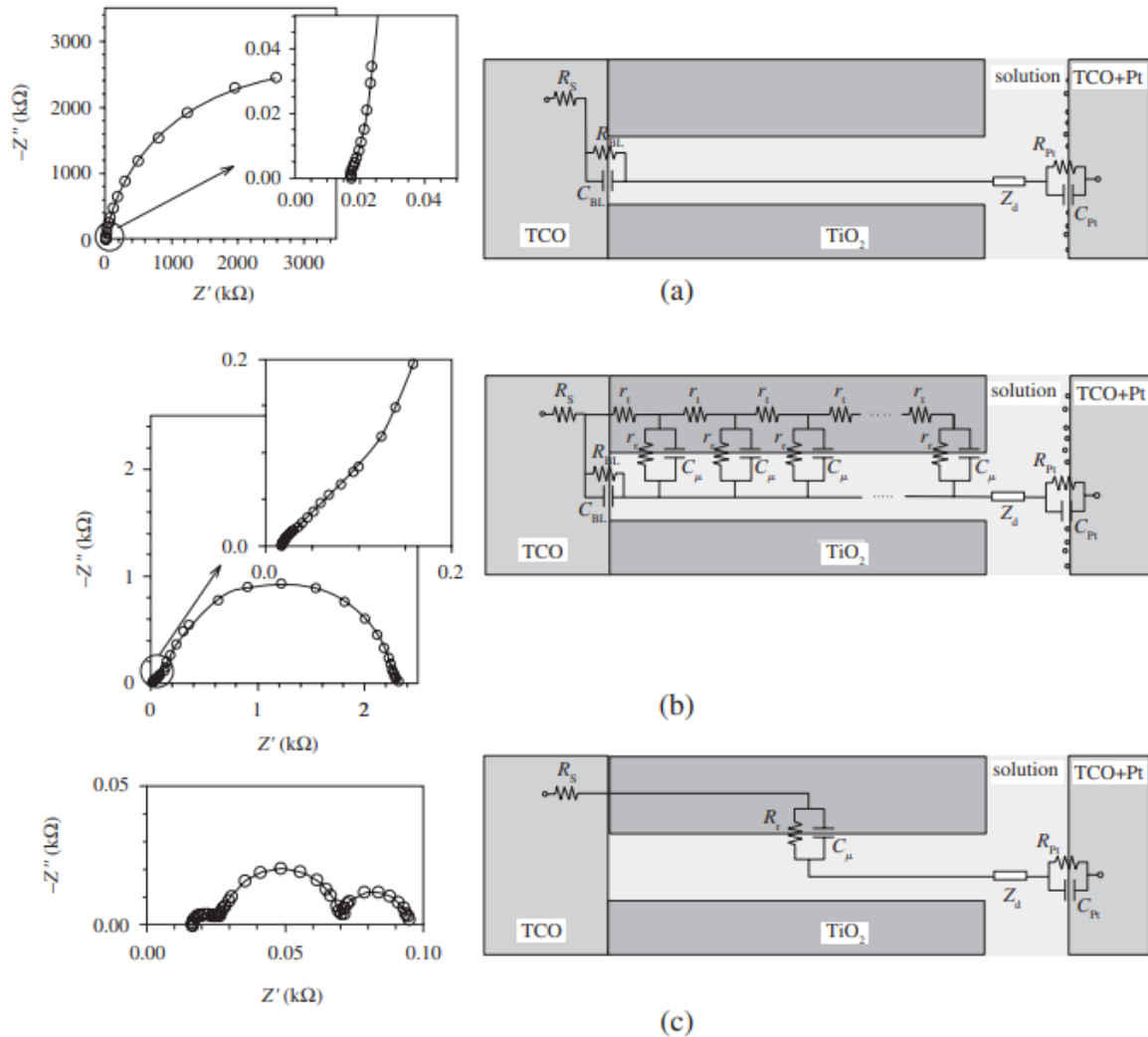


Figura 1. Espectros de impedancia electroquímica de una celda DSSC en oscuridad con electrolito líquido (izquierda) y su modelo de circuito equivalente simplificado (derecha) (a) A bajos potenciales, 0.25 V, domina la impedancia un gran arco que se debe a la recombinación de carga y a la capacitancia de la capa posterior. A altas frecuencias, la pequeña deformación en la inserción del espectro se debe a la contribución de contraelectrodo. En este caso no se observa difusión. (b) A potenciales intermedios, 0.55 V, se visualiza el espectro característico del transmission line y es necesario un circuito equivalente completo para ajustar la impedancia. (c) A altos potenciales, 0.7 V, la resistencia de transporte se convierte insignificante y se pueden observar tres arcos: uno de alta frecuencia asociado al contraelectrodo, uno central correspondiente a la recombinación en la superficie de TiO_2 , y un último arco a bajas frecuencias que representa el proceso de difusión.

Fuente: Extraída de Bisquert, J., & Fabregat-Santiago, F. (2010). Impedance spectroscopy: a general introduction and application to dye-sensitized solar cells. In *Dye-sensitized solar cells* (pp. 477-574). EPFL Press.

Considerando los distintos procesos que ocurren en las celdas como se mencionó anteriormente, se ajustaron los datos experimentales utilizando diferentes circuitos equivalentes, de acuerdo con el comportamiento esperado en valores de potenciales bajos, intermedios y altos, como se observa en la fig. 2. [21-22]

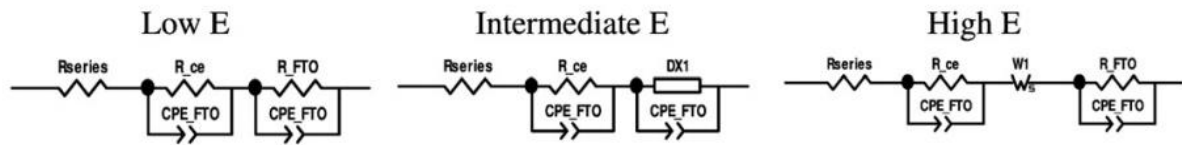


Figura 2. Circuitos equivalentes utilizados para ajustar datos experimentales obtenidos a través de espectroscopía de impedancia electroquímica. R_{series} corresponde a la resistencia de transporte en el vidrio conductor, R_{FTO} y CPE_{FTO} a los procesos relacionados en el fotoánodo, R_{ce} y CPE_{FTO} a los procesos relacionados al contraelectrodo y $DX1$ a todos los elementos involucrados en el transmission line para voltajes intermedios.

3.9. Referencias bibliográficas

- [1] Harris, D. C. 2007. Análisis químico cuantitativo. Reverté.
- [2] Manual Gerätebau GmbH. 2019. Hamburg. Ingeniería de procesos térmicos. Extracción sólido-líquido.
- [3] Diapositivas Curso Métodos Separativos. 2019. Facultad de Química, UdelaR.
- [4] Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A., & María del Carmen (trad.) Martín Gómez. 2001. Principios de análisis instrumental.
- [5] Díaz, N. A., Ruiz, J. A. B., Reyes, E. F., Cejudo, A. G., Novo, J. J., Peinado, J. P., & Fiñana, I. T. 2000. Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas. Universidad de Córdoba.
- [6] Perez Bautista, R. 2014. Implementacion De Un Metodo De Analisis De Peptidos De Cadena Corta (5-30 Aminoacidos) Por Espectroscopia De Fluorescencia (Doctoral dissertation, Universidad Industrial de Santander, Escuela De Quimica).
- [7] Vilanova Gisbert, E., & Sogorb Sánchez, M. A. 2004. Técnicas analíticas de contaminantes químicos: aplicaciones toxicológicas, medioambientales y alimentarias. Ediciones Díaz de Santos.
- [8] Coble, P. G. 1996. Characterization of marine and terrestrial DOM in seawater using excitation-emission matrix spectroscopy. *Marine Chemistry* 51, 325-346.
- [9] Ventura-Cruz, S. A. G. N. I. T. E., Fall, C., & Esparza-Soto, M. A. R. I. O. 2014. Caracterización de la materia orgánica en el efluente de un reactor nitrificante utilizando espectroscopia de fluorescencia. *Revista mexicana de ingeniería química*, 13(1), 279-289.
- [10] Gilmore, A. M., & Cohen, S. M. 2013. Analysis of the chromophoric dissolved organic matter in water by EEMs with Horiba-Jobin Yvon fluorescence instrument called Aqualog. *Readout*, 41, 19-24.
- [11] Ragone, F. 2015. Estudios fotoquímicos y foto físicos en complejos tricarbonilicos de Renio (I) y su interacción con biopómeros (Doctoral dissertation, Facultad de Ciencias Exactas).
- [12] S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammon, *Química orgánica*, Cuarta Edición, Tipográfica Barsa SA, México D.F., 1984.
- [13] J. M. Pingarrón, P. Sánchez, *Química Electroquímica: Fundamentos y aplicaciones*, Editorial síntesis SA, Madrid, 1999, 259-276.
- [14] D. C. Harris, *Análisis químico cuantitativo*, Grupo Editorial Iberoamerica S.A., México D.F., 1992, 475-478.

-
- [15] Flores-Flores, E., Flores-Mena, J. E., Castillo, M. M., Arias, E. G., Álvarez, M. M., & Iniesta, S. A. (2010). Construcción y caracterización eléctrica de una microbalanza con Bi₄Ti₃O₁₂. *Superficies y vacío*, 23, 153-160.
- [16] Metrohm Autolab. 2019. Nova EQCM Tutorial.
- [17] Bruckenstein, S.; Shay, M. 1985. Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution, *Electrochim. Acta* 30, 1295–1300.
- [18] Quattropani, A. 2018. Synthesis of ferroelectric oxides for photovoltaic applications (Doctoral dissertation).
- [19] Krishna, J. V., Mrinalini, M., Prasanthkumar, S., & Giribabu, L. 2019. Recent Advances on Porphyrin Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. In *Dye-Sensitized Solar Cells*, 231-284.
- [20] Ganta, D., Combrink, K., & Villanueva, R. 2019. Natural Dye-Sensitized Solar Cells: Fabrication, Characterization, and Challenges. In *Advances in Solar Energy Research*, 129-155.
- [21] Instruments, G. 2007. Basics of electrochemical impedance spectroscopy. G. Instruments, *Complex impedance in Corrosion*, 1-30.
- [22] Bisquert, J., & Fabregat-Santiago, F. 2010. Impedance spectroscopy: a general introduction and application to dye-sensitized solar cells. In *Dye-sensitized solar cells*, 477-574. EPFL Press.

CAPÍTULO IV:

FLOR DEL CEIBO

(*Erythrina crista-galli*)

4.1. INTRODUCCIÓN

En este trabajo se buscó utilizar los pigmentos provenientes de la flor del ceibo (*Erythrina crista-galli*), la Flor Nacional de Uruguay y de Argentina. El ceibo es un árbol generalmente de poca altura (eventualmente puede superar los 15 m) con agujijones y follaje caduco. El origen del nombre proviene del griego, donde la palabra *erythros* significa rojo, aludiendo así al tono del rojo de la cresta del gallo como puede observarse en la fig. 1.

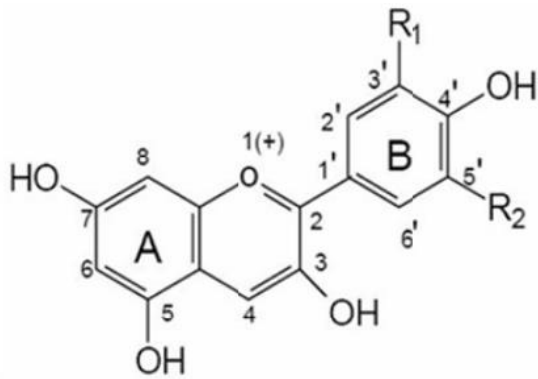


Figura 1. Fotografía del árbol de ceibo (izquierda) y de sus flores (derecha).

Esta especie se encuentra distribuida en el noreste y centro de Argentina, al este de Bolivia, al sur de Brasil, en gran parte de Paraguay, y en todo el territorio uruguayo. El cocimiento y maceración de la corteza y de las hojas es utilizado en medicina popular, que le atribuye propiedades antiinflamatorias, narcóticas y sedantes, mencionándose también su uso como emoliente y antitusivo. Los estudios fitoquímicos realizados con esta especie reportaron el aislamiento de flavonoides, alcaloides y pterocarpanos. [1-2]

Dentro de los flavonoides se encuentran las antocianinas, las cuales son responsables de la gama de colores de diversos frutos y flores desde el rojo, rosa, violeta hasta el azul. [3] Son compuestos polifénolicos que se encuentran en la naturaleza en forma de glucósidos, siendo conocidas sus agliconas como antocianidinas, a las cuales se les une un azúcar por medio de un enlace β -glucosídico. La estructura de las antocianidinas es muy semejante entre ellas, son derivadas del ion flavilio y están compuestas por dos anillos aromáticos A y B unidos

por una cadena de tres carbonos (fig. 2). Las variaciones en las cadenas dan lugar a las diferentes agliconas. [4]

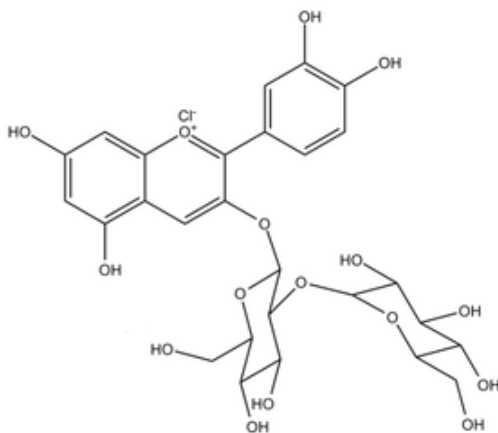


Agliconas	R1	R2	λ max (nm)
Pelargonidina	H	H	494 (naranja)
Cianidina	OH	H	506 (naranja-rojo)
Delfinidina	OH	OH	508 (azul-rojo)
Peonidina	OCH3	H	506 (naranja-rojo)
Petunidina	OCH3	OH	508 (azul-rojo)
Malvidina	OCH3	OCH3	510 (azul-rojo)

Figura 2. Estructura y sustituyentes en las diferentes antocianidinas y sus máximos de absorción.

Su estabilidad depende de varios factores, como lo son: pH, temperatura, presencia de iones metálicos entre otros. [5]

Con respecto a los pigmentos que contiene esta flor, se encuentran mayoritariamente tres clases de antocianinas: cianidina 3-soforósido, cianidina 3-glucósido y pelargonidina 3-glucósido; cuyas estructuras se observan en la fig. 3. Estos pigmentos naturales otorgan el color rojo característico de la flor del ceibo, con un máximo de absorbancia a 530 nm. [6]



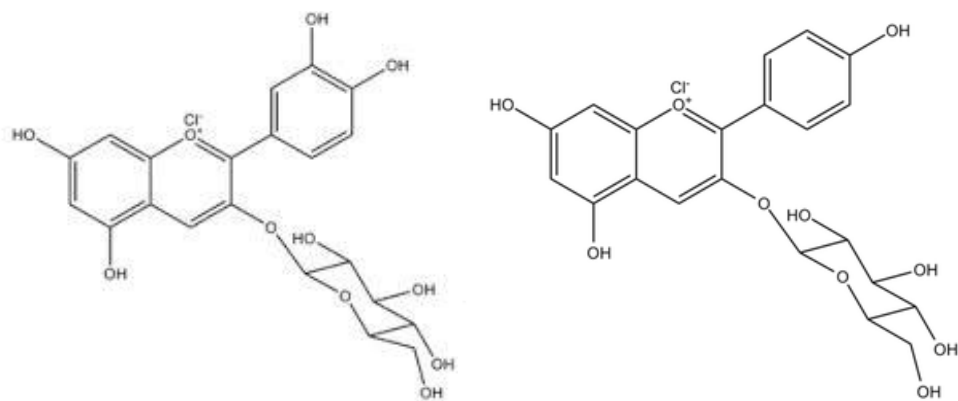


Figura 3. Estructura de antocianinas presentes en *Erythrina crista-galli*, cianidina 3-soforósido (arriba), cianidina 3-glucósido (izquierda) y pelargonidina 3-glucósido (derecha).

En esta propuesta se buscaron diferentes formas de extracción y purificación de las antocianinas provenientes de la flor del ceibo, siguiendo el proceso por espectrofotometría visible. Posteriormente se llevó adelante su caracterización a través de estudios de fluorescencia y voltamperometría cíclica; de manera de obtener los diferentes parámetros necesarios para elaborar un diagrama de potenciales de energía que involucre este pigmento y los otros dos integrantes de la celda: el TiO_2 y la cupla I^-/I_3^- . Un diagrama de este tipo permite determinar si la transferencia electrónica desde el estado excitado del colorante (al cual accede debido a la incidencia de luz) a la banda de conducción del semiconductor es posible, así como su regeneración por parte del electrolito.

Por otra parte, también se estudió la estabilidad de las antocianinas frente a varios parámetros físicos y químicos, a los cuales estará expuesto el pigmento al formar parte de la celda DSSC. En primer lugar, es necesario conocer su comportamiento con respecto a la temperatura, ya que la celda se encontrará expuesta a la luz solar y por esta razón aumentará su temperatura. También es necesario conocer su estabilidad frente a los componentes del electrolito, tanto frente a los solutos como frente a los solventes comúnmente utilizados.

Por último, se evaluaron los diferentes parámetros electroquímicos que explican el comportamiento de las diferentes celdas armadas en distintas condiciones, a través de la confección de perfiles J vs E y estudios de espectroscopía de impedancia electroquímica.

4.2. MATERIALES Y MÉTODOS

4.2.1 Extracción de antocianinas

Para obtener el extracto de antocianinas, 2g de material vegetal seco fueron mezclados con 10 ml de etanol absoluto macerando en mortero a temperatura ambiente. El extracto fue filtrado con papel Whatman 1 y vuelto a tratar, esta vez con 5 ml de solvente en iguales condiciones. Los filtrados fueron reunidos y llevados a sequedad en corriente de nitrógeno. La concentración total de antocianinas de los extractos utilizados en los estudios se determinó de acuerdo:

$$[C] = \frac{A_{530} - 0.25 \times A_{657}}{\epsilon}$$

que compensa la contribución de clorofila a la absorbancia a 530 nm. [7-8]

Con respecto a la temperatura, las extracciones fueron realizadas a temperatura ambiente y a 65°C, ya que se encuentra reportado que la temperatura a utilizar es un factor importante para mejorar la extracción de los pigmentos.

Asimismo, y con fines comparativos, se realizaron extracciones con metanol acidificado, método ampliamente reportado con la finalidad de obtener antocianinas. De acuerdo a la bibliografía, las antocianinas son más estables en un medio ácido que en un medio neutro o alcalino, y por esta razón se realizaron extracciones en metanol al 1% HCl.

4.2.2 Purificación de antocianinas

La purificación de estos pigmentos se llevó adelante mediante extracción con solventes (etanol y heptano en relación 1:1 en volumen) seguido de una etapa de separación por cromatografía en columna C18 (columna descartable BAKERBOND™ spe, volumen 3 ml) con metanol/acetonitrilo (70/30 v/v) como solvente de elución, de forma de remover la clorofila presente. La solución eluída fue concentrada bajo corriente de nitrógeno para obtener concentraciones iguales de los distintos extractos, parámetro que será importante considerar en el armado de las celdas.

Este proceso fue seguido por espectroscopía visible y por fluorescencia en matrices 3D de espectros de excitación-emisión.

Por otra parte, y a efectos comparativos, también se realizó un paso de purificación con columna de intercambio catiónico (soporte celulosa), utilizando como solvente de elución buffer fosfato (pH = 7.5).

4.2.3 Caracterización de antocianinas

Análisis UV-visible. Los espectros de absorción se registraron en un SPECORD 200 Plus de Analytic-Jena. Las mediciones fueron ejecutadas utilizando celdas de cuarzo de longitud de camino óptico 1 cm.

Emisión de fluorescencia: Las medidas de fluorescencia en estado estable se realizaron con un espectrofluorómetro Fluoromax4 (HORIBA Jobin Yvon). Tanto los espectros de fluorescencia de emisión y excitación corregidos, así como las matrices 3D se registraron en celdas de cuarzo de longitud de camino óptico 1 cm a temperatura ambiente.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia se determinaron a partir de los espectros de fluorescencia corregidos integrados en todo el perfil de emisión, utilizando Rodamina B en agua como referencia ($\Phi_F = 0.32$). Para evitar los efectos del filtro interno, la absorbancia de las soluciones en la longitud de onda de excitación se mantuvo por debajo de 0,10.

El rendimiento cuántico de los compuestos se define como la intensidad de la radiación fluorescente sobre la intensidad de la radiación absorbida:

$$\Phi_F = I_F / I_A$$

Voltamperometría cíclica. Se realizó la caracterización por voltamperometría cíclica del extracto en etanol absoluto a una concentración de 0.1 mg/ml en equipo CHI 604E a diferentes velocidades de barrido de potencial situadas entre 0.01 and 0.1 Vs⁻¹.

Se utilizó un electrodo de trabajo de oro policristalino Au-pc (0.0707 cm² de área geométrica), un electrodo normal de hidrógeno como electrodo de referencia ENH y grafito como electrodo auxiliar.

4.2.4 Estudios de estabilidad de antocianinas

La estabilidad térmica del pigmento fue estudiada en un rango temperatura entre 25°C y 90°C. Para ello, se prepararon soluciones con una concentración de antocianinas de 0.1 mg/ml. Las mismas se colocaron en baño termostático a diferentes temperaturas durante 15 minutos. [9] Inmediatamente luego de cumplido el tiempo se realizaron medidas de absorbancia a 530 nm.

Por otra parte, para estudiar la estabilidad de los pigmentos frente a la presencia de NaI, se usaron soluciones con una concentración de antocianinas 0.1 mg/ml. A estas soluciones se les agregó NaI de forma de obtener una concentración final en el rango de concentraciones entre 0 M y 3 M. La mezcla se dejó reposar durante 15 minutos y luego se registró la absorbancia a 530 nm.

Finalmente, para evaluar la estabilidad de los pigmentos frente al etilenglicol, se prepararon soluciones 0.1 mg/ml en antocianinas, agregando etilenglicol de forma de incrementar el porcentaje en etanol de 0% a 40%. Al igual que en los casos anteriores, la mezcla se midió por absorbancia a 530 nm pasados los 15 minutos.

4.2.5. Estudios microbalanza de cuarzo

Se empleó la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo resuelta en el tiempo para las mediciones de QCM y EQCM. El electrodo de trabajo fue un electrodo de Ti / Au / TiO₂ de forma circular con una superficie calculada de dióxido de titanio expuesta al electrolito de 0.215 cm² (proporcionada por RenLux Crystal). El sistema se completó con un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de Ag / AgCl saturado ($E = 0.195 \text{ V vs. ENH}$). La frecuencia de oscilación del cristal de referencia era de 8.000 MHz.

Las mediciones para QCM se realizaron en modo de resolución temporal a potencial de circuito abierto, por lo que se midió solamente la diferencia de frecuencia de oscilación entre el cristal de trabajo y el cristal de referencia en función del tiempo. Por otra parte, durante las medidas de EQCM se registró en forma simultánea la

variación de la intensidad con el potencial aplicado. El potencial durante las mediciones EQCM se informa respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl.

Para las medidas por EQCM se utilizó una solución de NaClO_4 0.1 M como electrolito soporte, mientras que en las de QCM el solvente fue agua MilliQ.

4.2.6 Armado de la celda

El armado de las celdas se realizó utilizando electrodos FTO/ TiO_2 como electrodos de trabajo (DYESOL™, 18NR-AO Active Opaque Titania, 0.7 cm^2), con una solución de la cupla I^-/I_3^- en acetonitrilo como electrolito (AN-50 Solaronix) y un electrodo de FTO/platino como electrodo auxiliar (Solaronix). El electrodo de trabajo se dejó en contacto con la solución del pigmento durante la noche, produciéndose la sensibilización del mismo por un proceso de inmersión.

4.2.7 Evaluación del funcionamiento de la celda

La evaluación del funcionamiento de la celda se llevó a cabo a través de los perfiles J vs E (densidad de corriente vs voltaje) en ausencia y en presencia de luz, utilizando un simulador solar con potencia 1 sun, 1.5 AM (ABET Technologies) a temperatura ambiente.

También se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en condiciones de luz y oscuridad, en un rango de frecuencia 0.1 Hz a 3 MHz, aplicando potenciales entre 0 y 0.6 V.

4.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 Extracción de antocianinas y evaluación preliminar de celdas

Considerando las distintas extracciones realizadas y tal como se puede observar en la fig. 4, las antocianinas extraídas en etanol absoluto y metanol acidificado son quienes presentan mayor concentración del pigmento, siendo los mejores candidatos para el armado de las celdas.

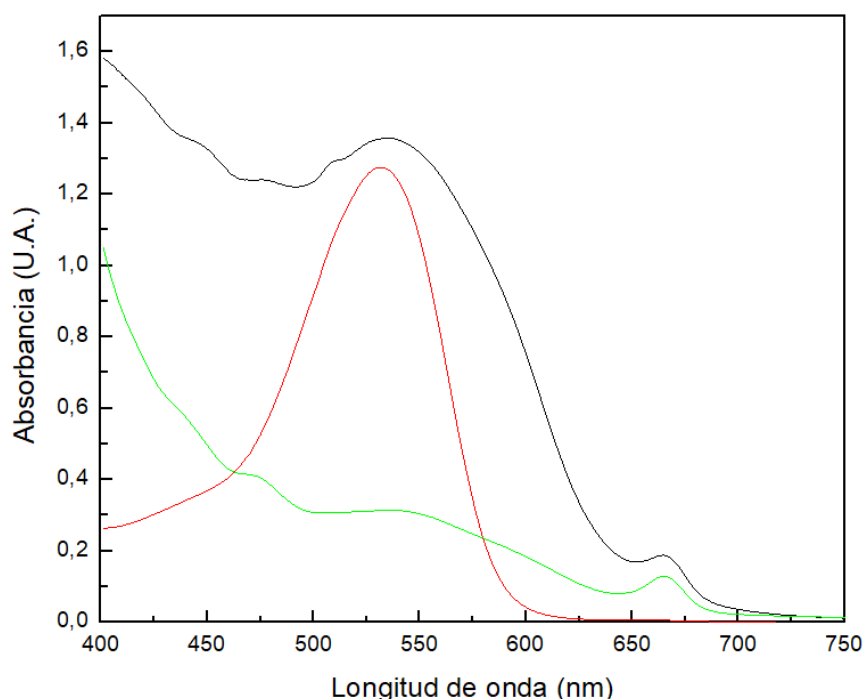


Figura 4. Espectros visibles de las distintas extracciones. Extracción en etanol absoluto (línea negra), extracción en metanol acidificado (línea roja), extracción en etanol a 65°C (línea verde).

Para determinar los pasos de purificación a seguir, se arman y evalúan celdas con los extractos obtenidos de las dos formas que se obtuvo más pigmento.

Los valores de eficiencia de conversión energética preliminares fueron: 0.25% para la extracción con etanol absoluto y 0.05% para aquella con metanol acidificado. Posteriormente, en el desarrollo del trabajo se explicitará la información correspondiente al funcionamiento electroquímico de las celdas para los diferentes pasos de extracción y purificación.

Como puede observarse la presencia de iones H^+ perjudica el funcionamiento de la celda, dado que modifica los valores del nivel del Fermi del semiconductor, TiO_2 en este caso.

Por este motivo, se procede con los distintos pasos de purificación (extracción con solventes y cromatografía) de las antocianinas exclusivamente a partir de los pigmentos extraídos en etanol absoluto.

4.3.2 Purificación de antocianinas

En la fig. 5 se puede observar como lucen las soluciones luego de realizar la extracción con heptano donde la fase etanólica, de color rojo y más densa, es quien contiene las antocianinas provenientes de la flor del ceibo, mientras que en la fase apolar se encontrarán todos aquellos componentes menos polares, en particular clorofila a. Es por esta razón que se toma la fase etanólica, la cual es purificada con un paso de separación posterior por cromatografía en columna C18, usando una mezcla metanol/acetonitrilo 70/30 como solvente de elución. También en este procedimiento pudo observarse la presencia de diferentes fases.

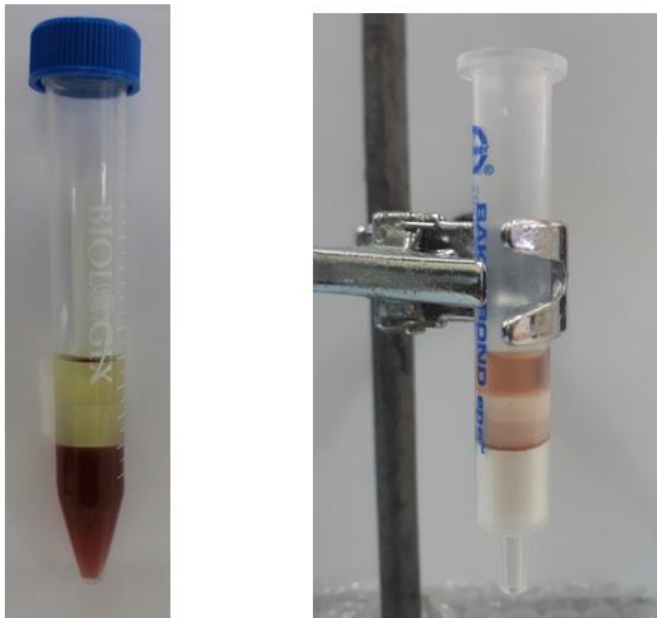


Figura 5. Izquierda: Extracción con heptano. Derecha: Purificación con columna C18.

4.3.3 Caracterización de las antocianinas

Todas las muestras de antocianinas, es decir el extracto crudo, la fase etanólica después de la extracción con heptano, así como la muestra eluída de la columna C18 se caracterizaron por espectroscopía visible, fluorescencia y voltamperometría cíclica.

4.3.3.1 Espectrofotometría visible

Los espectros obtenidos en el rango visible muestran que la extracción con etanol fue bastante eficiente, ya que se revela una amplia banda de absorción centrada a 530 nm (correspondiente al conjunto de las distintas antocianinas). Como se puede observar en la fig. 6, los valores de absorbancia son 1.35 a 530 nm y 0.17 a 657 nm. Por lo tanto, se concluye que el contenido de antocianinas fue de 1.3mg / ml, valor calculado a partir de la ecuación del punto 4.2.1.

Por otra parte, la banda de baja absorción en el rango de 650-700 nm observado también en el extracto crudo es indicativo de la presencia de una pequeña fracción de clorofila a, el pigmento responsable de la fotosíntesis. Como era de esperar, el uso de heptano y de columna C18 para purificar el extracto, ciertamente mejoró la pureza, ya que en el último gráfico no se observa la banda correspondiente a la clorofila.

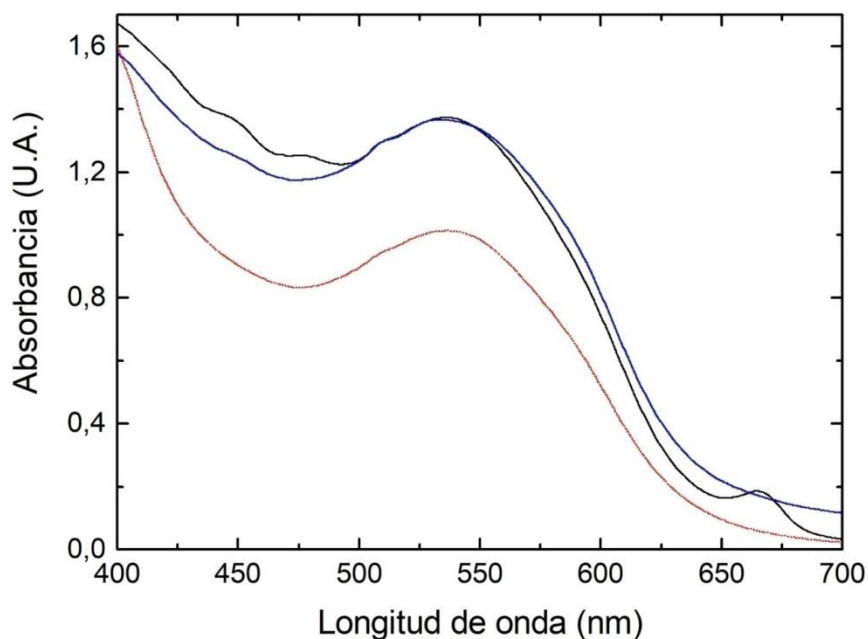


Figura 6. Espectros en el visible obtenidos a partir del extracto crudo (línea negra), de la solución purificada con heptano (azul), y luego de la purificación usando columna C18 (rojo).

4.3.3.2 Fluorescencia

Los estudios de fluorescencia (fig. 7) permitieron conocer los cromóforos presentes en cada muestra. El extracto crudo presenta dos grupos principales de fluoróforos con un máximo de emisión centrada en ~ 630 nm y ~ 670 nm, atribuidos a antocianinas y clorofilas, respectivamente. La emisión correspondiente a las antocianinas del ceibo puede verificarse con el uso del patrón pelargonidina 3-glucósido en etanol como solvente (fig. 8), cuyo rendimiento cuántico fluorescente otorgó un valor de $\phi_F = 6 \times 10^{-4}$. Las muestras tratadas con heptano y columna C18 señalan el efecto de la purificación de antocianinas de la clorofila. En particular, la fracción C18 mostró una reducción completa del contenido de clorofila en la muestra. Por otra parte, en todas las muestras se encuentra un fluoróforo con una banda de emisión a 500 nm que podría corresponder a alcaloides tipo bCs.

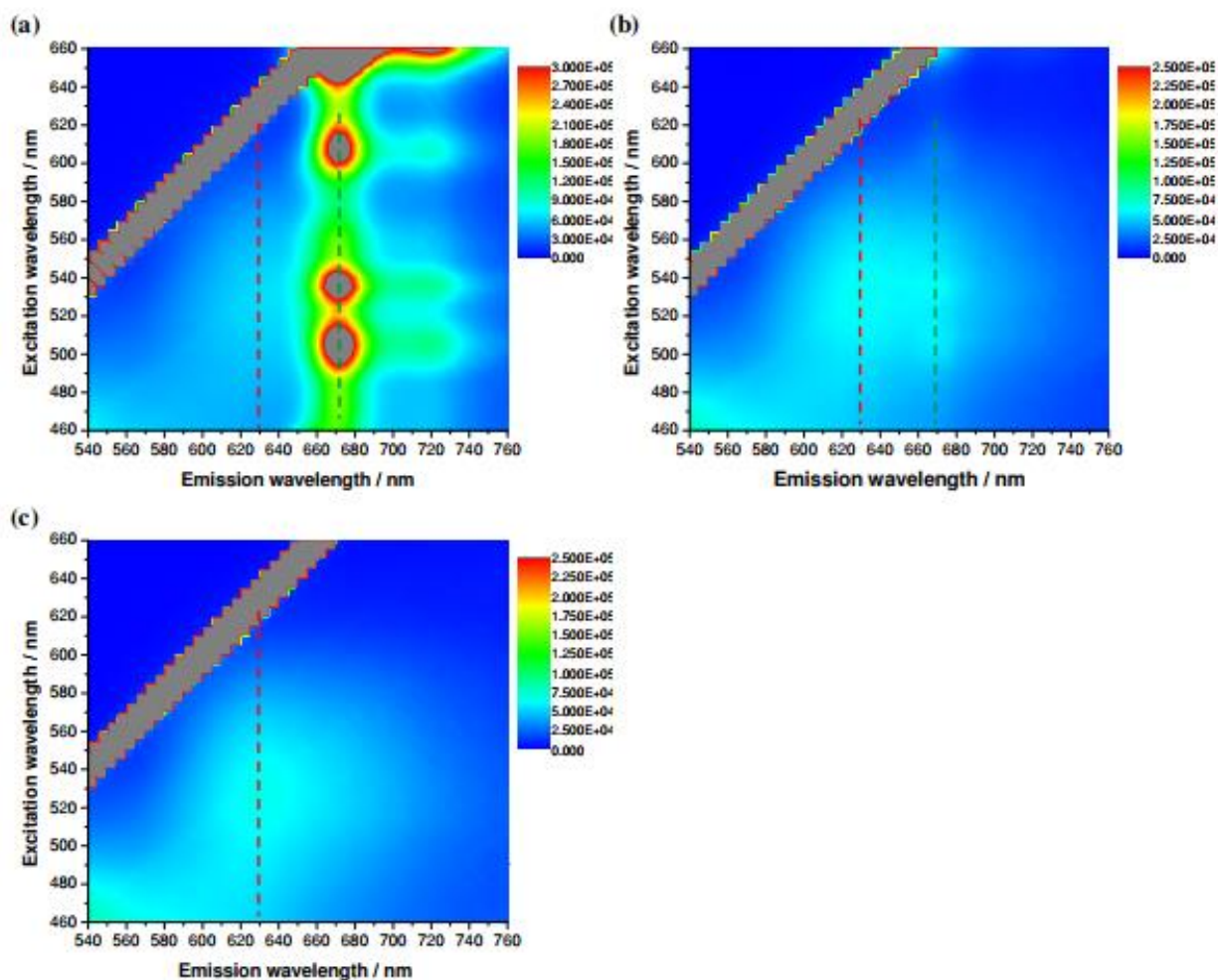


Figura 7. Matrices 3D-excitación-emisión de fluorescencia. (a) Extracto crudo, (b) Purificado con heptano, (c) luego de la etapa de purificación por C18. Las líneas discontinuas rojas y verdes representan la emisión de antocianinas y clorofilas, respectivamente.

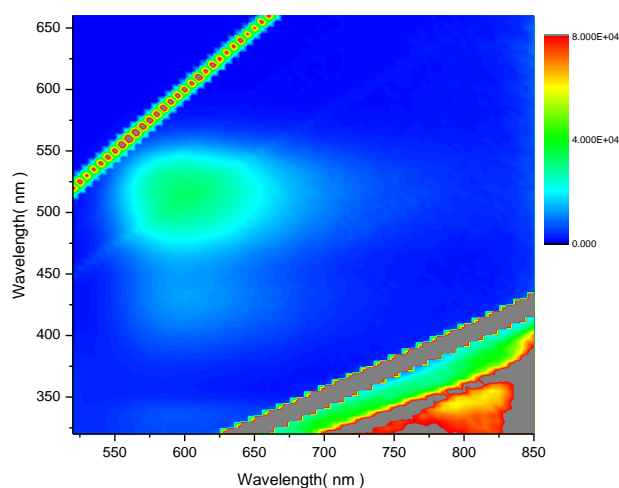


Figura 8. Matrices 3D-excitación-emisión de fluorescencia de la pelargonidina 3- glucósido

También se realizaron estudios de fluorescencia para evaluar la purificación del extracto por cromatografía de intercambio iónico. En este caso se pudo observar que la columna de intercambio reduce el contenido de clorofila, pero no lo elimina, por lo que la columna C18 es la mejor opción.

Por otra parte, vale mencionar que para los extractos eluidos en columna de intercambio catiónico se utilizó buffer fosfato (pH 7.5), obteniéndose una muestra oscura. Este hecho podría estar indicando que quizás la antocianina se esté oxidando (o similar), lo que explicaría también el corrimiento en las bandas de emisión desde 625 nm hasta 575 nm de acuerdo a la fig 9.

Asimismo, también se observa un fluoróforo desconocido, pero con emisiones ligeramente desplazadas (en este caso centradas en 520 nm y 850 nm).

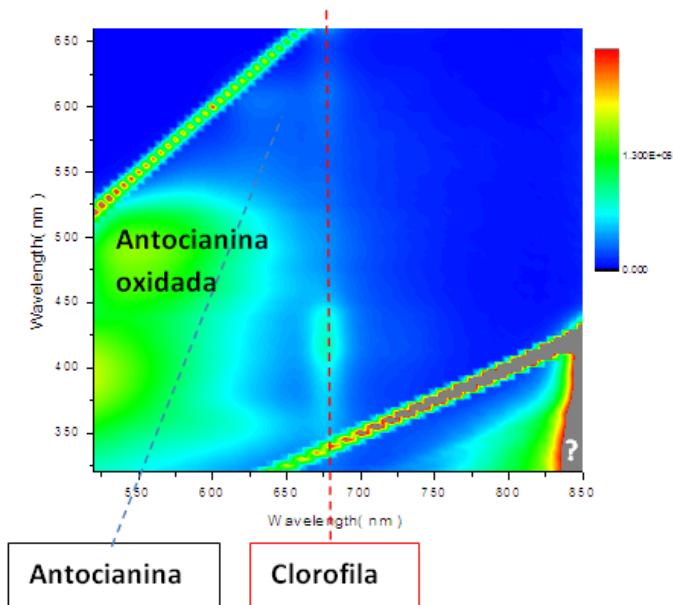


Figura 9. Matrices 3D-excitación-emisión de fluorescencia para el extracto eluído por cromatografía de intercambio catiónico.

Los estudios de espectrofotometría permiten establecer el valor de longitud de onda al cual se obtiene la absorción máxima de los pigmentos, de acuerdo a lo observado anteriormente. En nuestro caso el valor máximo de absorbancia se observa a 530 nm (fig. 6), y corresponde al contenido total de antocianinas presentes en el extracto (cianidina 3-soforósido, cianidina 3-O-glucósido y pelargonidina-glucósido). Por otra parte, de acuerdo a los estudios de fluorescencia se observa una banda de emisión a 630 nm al excitar la muestra a 525 nm, correspondiente a la emisión máxima de las antocianinas presentes.

A partir del espectro de absorbancia y del espectro de emisión de la muestra purificada a través de la columna C18 (fig. 10) se determinó que la intersección entre ellos ocurre a 590 nm. Este resultado permite conocer la energía del estado excitado (E_{0-0}), a través de la ecuación de Planck.

$$E_{0-0} = \frac{h \times c}{\lambda}$$

donde h representa la constante de Planck con un valor de 4.1357×10^{-15} eV. s; c la velocidad de la luz en el vacío 300×10^6 ms⁻¹ y λ es la longitud de onda a la cual ocurre la intersección entre los espectros. En este caso E_{0-0} se corresponde con un valor de 2.10 eV para las antocianinas del ceibo.

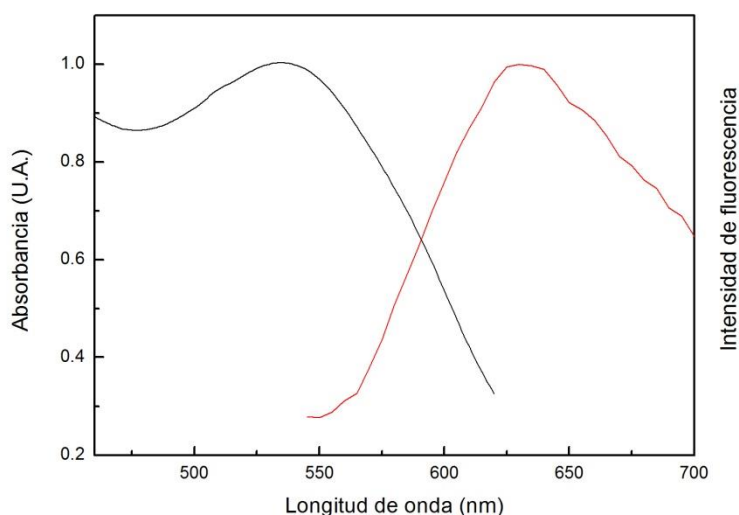


Figura 10. Intersección espectro absorción y espectro emisión muestra purificada C18.

4.3.3.3 Voltamperometría cíclica

Con respecto a la caracterización electroquímica, se realizaron los perfiles de voltamperometría cíclica para Au-*pc* en distintas soluciones (fig. 11). En primer lugar, se evaluó el comportamiento del Au-*pc* en electrolito soporte NaClO₄ 0.05 M; en segundo lugar, el de Au-*pc* en NaClO₄ 0.05 M en mezcla de solventes (agua y etanol 95% en iguales volúmenes); y en tercer lugar el de Au-*pc* en presencia del pigmento de la flor del ceibo en electrolito soporte NaClO₄ 0.05 M en mezcla de solventes.

En el perfil obtenido en presencia de soporte se observan los picos característicos de la formación y reducción de los óxidos de oro, superpuestos a las señales provenientes de la cupla Cl⁻/ClO₄⁻. Estos procesos ocurren a partir de 1.2 V y presentan su correspondiente pico anódico a 0.7 V, mientras que los relacionados con la presencia de perclorato se detectan en potenciales por debajo del 0.

Con respecto al voltamperograma obtenido en presencia de etanol, se observa además un pico anódico a 0.95 V debido a la oxidación del etanol a aldehído o ácido carboxílico, proceso que tiene lugar en dos pasos (uno de adsorción y otro de intercambio de electrones). Asimismo, existe una disminución en la contribución catódica correspondiente a la desorción del oxígeno, ya que los grupos OH del etanol

se adsorben reversiblemente a partir de 0.35 V a la superficie del electrodo de trabajo. [10]

Por último, en presencia del pigmento se observan cambios importantes en los perfiles voltamperométricos con respecto a los perfiles obtenidos del soporte. En los voltamperogramas en presencia del pigmento se observa una contribución anódica a 1.3 V, con su pico catódico correspondiente a 0.6 V, tal como puede observarse en la fig. 12. De acuerdo a la bibliografía, el flavonoide rutina, cuya estructura química se presenta en la fig. 13, posee una estructura muy similar a la cianidina 3-soforósido, antocianina mayoritaria en *Erythrina crista-galli*, con las únicas diferencias de un grupo cetona en la posición 4 y un grupo OH en la posición 5' en vez que en 3' (referidos a la fig. 2). Este flavonoide presenta picos anódicos y catódicos correspondientes a la oxidación de los grupos OH de la rutina (de la antocianidina y de los azúcares), en los mismos valores de potencial que las antocianinas estudiadas. Por tanto, puede deducirse que el pico anódico a 1.3 V y el pico catódico a 0.6 V corresponden a los grupos OH de la cianidina 3-soforósido, tanto a aquellos de la estructura de antocianidina como de los azúcares. Por otra parte, es importante mencionar que no se observa el pico de oxidación correspondiente al etanol en el voltamperograma, por lo que la adsorción de los grupos OH de las antocianinas ocurre a potenciales más bajos, impidiendo la posterior adsorción de los grupos OH del etanol a la superficie del electrodo.

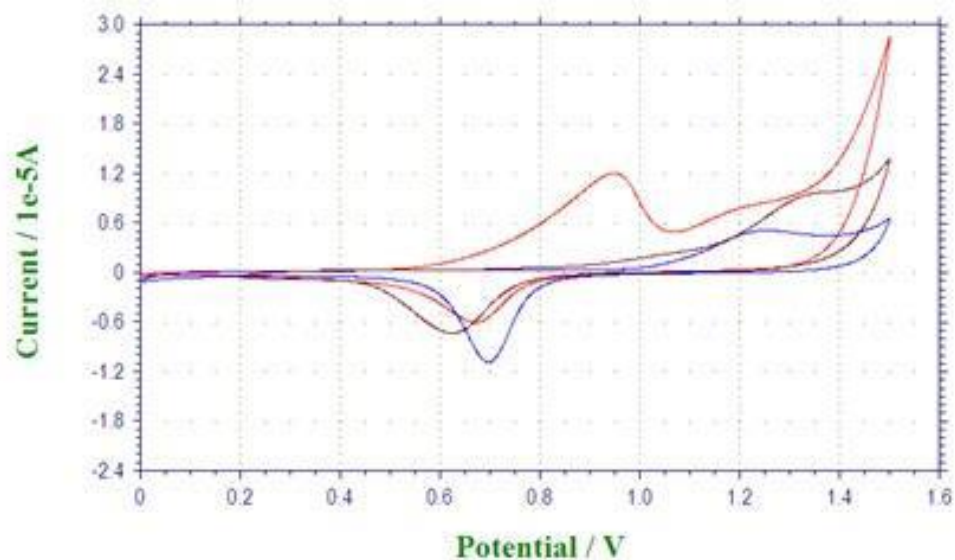


Figura 11. Voltamperogramas de Au-pc en electrolito soporte NaClO_4 0.05 M en agua MilliQ (azul); Au-pc en NaClO_4 0.05 M en mezcla agua y etanol 95% en iguales cantidades (rojo); Au-pc en presencia del pigmento extraído del ceibo en electrolito soporte en mezcla de solventes (marrón). Se utilizó ENH como electrodo de referencia.

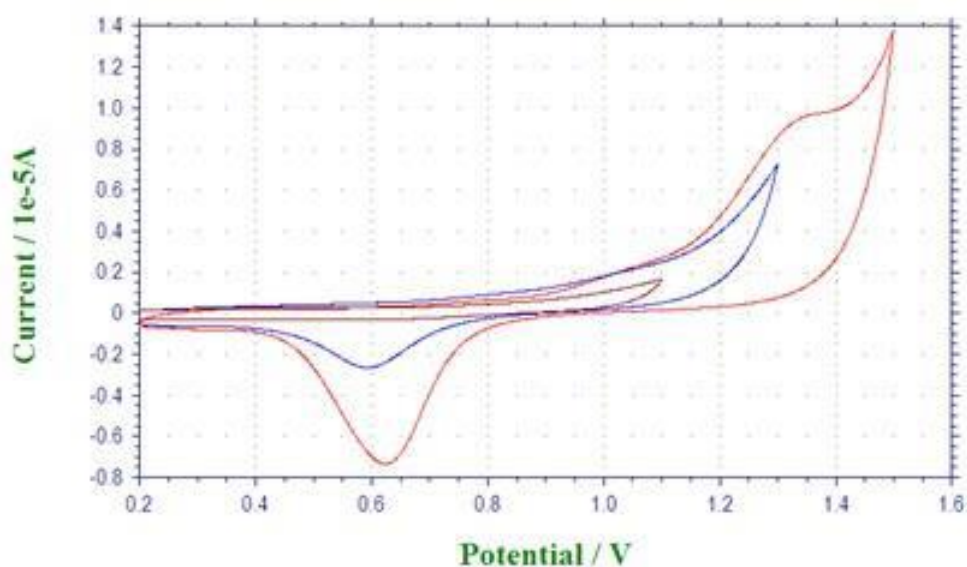


Figura 12. Voltamperogramas de Au-pc en presencia del pigmento extraído del ceibo (en etanol 95%) y electrolito soporte NaClO_4 en iguales cantidades, en diferentes límites de potencial. Se utilizó ENH como electrodo de referencia.

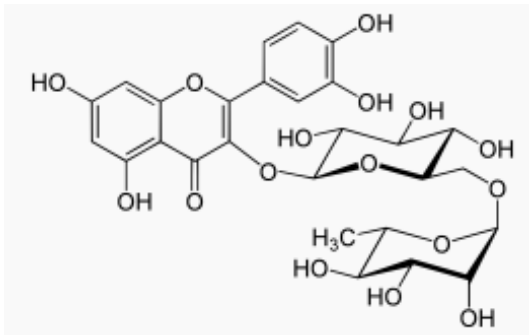


Figura 13. Estructura química del flavonoide rutina.

Por último, y cambiando los límites de barrido de potencial, se exploró el comportamiento hacia la reducción del pigmento extraído de la flor del ceibo (fig. 14). En este caso el electrodo de referencia fue el de Ag/AgCl, y en el texto se muestran los potenciales corregidos de forma de continuar en consonancia con el texto anterior.

En este caso, y como puede observarse en la figura, se observa solo una contribución anódica en 1.3 V proveniente de la oxidación irreversible de grupos OH a cetonas, con su correspondiente contribución catódica a -0.8 V. [11]

La diferencia entre ambos picos (anódico y catódico) es de 2.10 V, lo cual coincide aproximadamente con el E_{0-0} calculado previamente a partir de medidas espectroscópicas.

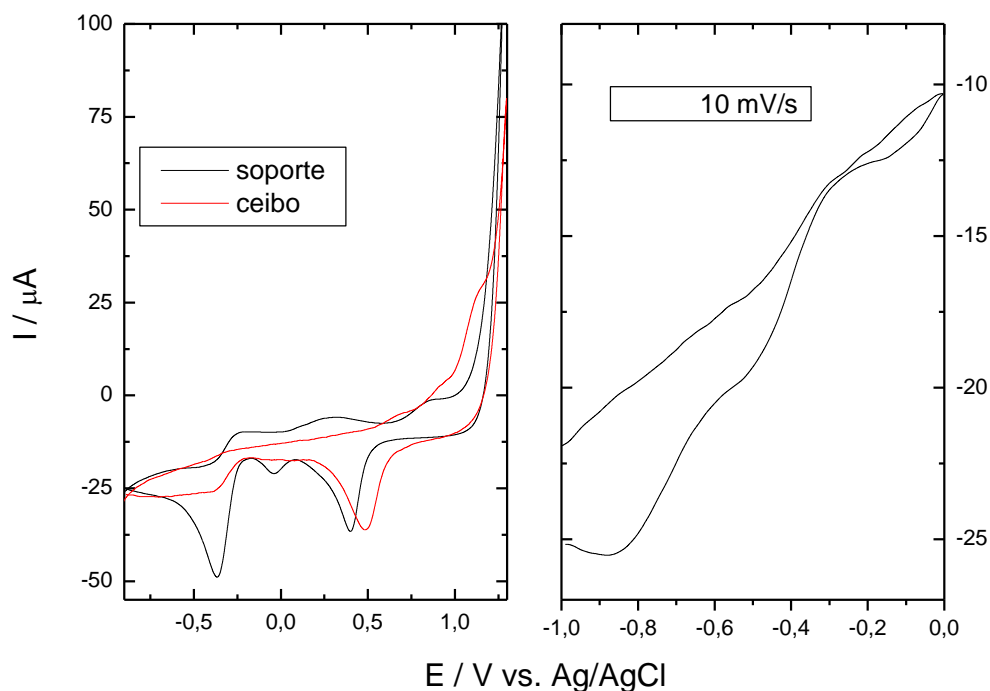


Figura 14. Izquierda: Voltamperogramas de Au-*pc* en electrolito soporte NaClO₄ 0.05 M en agua MilliQ (negro); Au-*pc* en presencia del pigmento extraído del ceibo en NaClO₄ 0.05 M en mezcla agua y etanol 95% en iguales cantidades (rojo), a $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$. Derecha: Voltamperograma obtenido en presencia del pigmento en la zona de potenciales aplicados negativos, a $v = 0.01 \text{ Vs}^{-1}$. Se utilizó Ag/AgCl como electrodo de referencia.

4.3.4 Predicciones teóricas

Es importante mencionar que los pigmentos utilizados en la tecnología DSSC deben cumplir ciertos requerimientos termodinámicos para asegurar la transferencia electrónica desde el pigmento hacia la banda de conducción de TiO₂. De acuerdo con la ecuación desarrollada por Rehm-Weller presentada a continuación, se puede determinar la espontaneidad de esta transferencia electrónica desde el estado excitado del pigmento al semiconductor.

$$\Delta G^\circ = e [E^\circ D - E^\circ A] - E_{0-0}$$

donde n corresponde al número de electrones involucrados, $E^{\circ}D$ y $E^{\circ}A$ son los potenciales redox de la especie oxidada del donador y de la especie reducida del aceptor, respectivamente, y E_{0-0} es la energía del estado excitado.

A partir de los valores obtenidos de los estudios espectroscópicos y por voltamperometría cíclica puede deducirse que la transferencia electrónica desde el estado excitado del pigmento al semiconductor es termodinámicamente favorable. En este caso, existe un electrón involucrado, el $E^{\circ}D$ del pigmento es 1.3 V vs ENH, el $E^{\circ}A$ del TiO_2 se asume -0.53 V vs ENH y el E_{0-0} del pigmento corresponde a 2.1 eV. Estos datos permiten calcular un ΔG° negativo de -0.28 eV.

Adicionalmente, con los parámetros obtenidos por espectroscopía y voltamperometría cíclica se puede elaborar un diagrama de potenciales de energía que involucre al pigmento y a los otros dos integrantes de la celda: el TiO_2 y la cupla I^-/I_3^- , como el mostrado en la fig. 15.

El potencial de oxidación del estado excitado puede calcularse a partir de la diferencia entre el potencial de oxidación y el E_{0-0} , obteniéndose un valor de -0.85 V. Con este último valor y tomando en cuenta que el potencial de la cupla I^-/I_3^- corresponde a 0.35 V vs NHE, puede predecirse que la regeneración del pigmento también resultará termodinámicamente favorable.

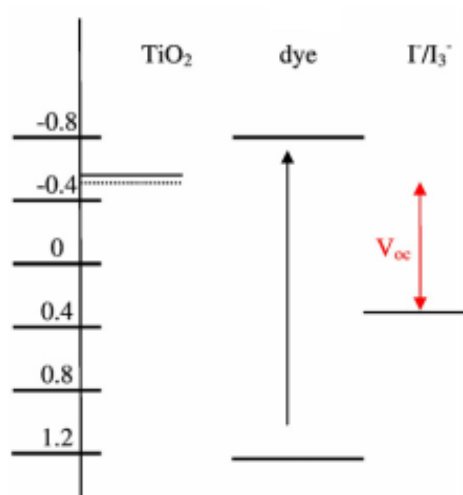


Figura 15. Diagrama de potenciales de energía para las antocianinas del ceibo.

Fuente: Extraído de Enciso, P., Decoppet, J. D., Grätzel, M., Wörner, M., Cabrerizo, F. M., & Cerdá, M. F. (2017). A cocksbur for the DSS cells: Erythrina crista-galli sensitizers. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 176, 91-98.

4.3.5 Estabilidad de las antocianinas

Es necesario el estudio de la estabilidad del pigmento frente a diversos parámetros, ya que el cambio en el comportamiento del pigmento puede afectar el funcionamiento eficaz de la celda.

La estabilidad térmica del pigmento constituye un factor fundamental, ya que la celda se encontrará expuesta a altas temperaturas durante su funcionamiento.

En la fig. 16 se distinguen dos regiones marcadamente diferentes. Una primera región donde se observa un aumento en los valores de absorbancia (medida a 530 nm) al incrementar la temperatura desde 25°C a 60°C; y una segunda región, correspondiente a las temperaturas más altas, donde los valores de absorbancia son similares. El incremento de la absorbancia se debe a la interacción electrostática planar en los grupos cromóforos de las antocianinas, fenómeno denominado copigmentación. El ión flavilio es casi planar y muestra una deslocalización electrónica, que se extiende por todo el grupo cromóforo, siendo el responsable de la copigmentación. Posteriormente, a partir de 60°C, el fenómeno de copigmentación ya no ocurre y por tanto se observa una meseta en los valores de absorbancia.

Un punto importante a destacar es que no se detecta la degradación del pigmento en el rango de temperaturas de 60° a 90° y su conversión a chalconas, las cuales son incoloras. Dado que luego de la exposición a altas temperaturas no se observan pérdidas en la intensidad del color del pigmento, puede afirmarse la gran estabilidad térmica de las antocianinas del ceibo en el rango de temperaturas a las que puede llegar a exponerse una celda solar en funcionamiento.

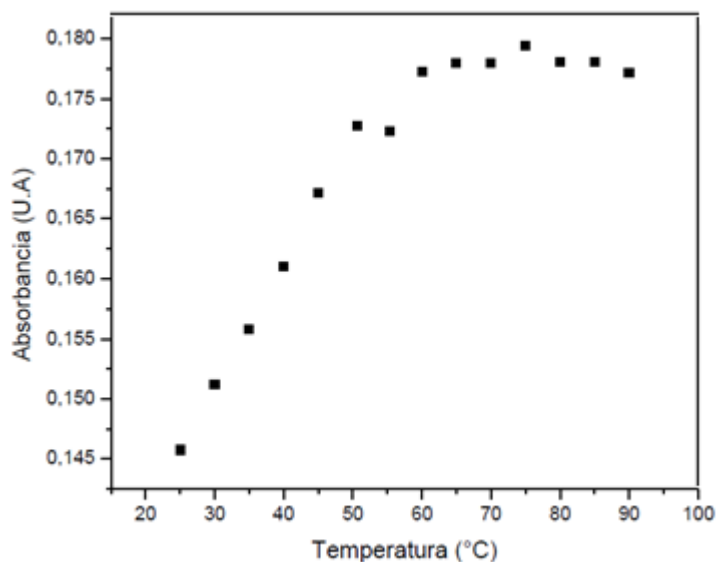


Figura 16. Evaluación del comportamiento del extracto crudo de antocianinas frente al incremento de temperatura.

Resulta importante estudiar también la estabilidad del pigmento frente al NaI, ya que el yoduro es uno de los componentes del electrolito a utilizar en las celdas DSSC. En la fig. 17 se observa un aumento en los valores de absorbancia a 530 nm al incrementar la concentración de NaI de 0 M a 3.0 M. Este hecho se debe a que el catión Na^+ puede formar complejos con las antocianinas que contienen grupos hidroxilos en el anillo fenólico, y de esta manera incrementar la intensidad de color del pigmento. Para verificar esta hipótesis se realizó un estudio de detección rápida. Para ello, se colocaron volúmenes iguales de una solución de pigmento y de una solución NaCl 5 M en un tubo eppendorf (1 ml), observándose mayores valores de absorbancia a 530 nm luego de producida la mezcla. A su vez, se colocaron también volúmenes iguales de una solución de pigmento y de una solución MgCl_2 5 M en un tubo eppendorf (1 ml), determinándose un aumento en la intensidad de color debido a la presencia del catión Mg^{2+} . En este último caso el valor de absorbancia obtenido fue mayor que para el ensayo con NaCl, lo que estaría indicando que la intensidad de color del pigmento se incrementa con la carga del catión metálico.

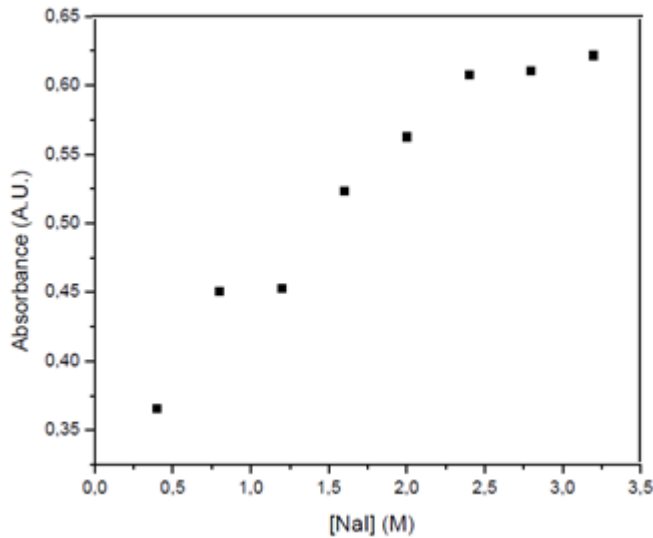


Figura 17. Evaluación del comportamiento del extracto crudo de antocianinas frente al incremento de NaI

Por último, se estudió la estabilidad del pigmento frente al etilenglicol, uno de los solventes que forman parte del electrolito que se utiliza en el armado de celdas DSSC. En este ensayo, no se obtuvieron cambios significativos en los valores de absorbancia al incrementar el volumen de etilenglicol (no se muestra). Este hecho determina una buena estabilidad del pigmento frente al solvente en cuestión.

4.3.6 Microrobalanza de cuarzo

En la fig. 18 se muestran los perfiles EQCM para el extracto de antocianinas obtenido a partir de metanol acidificado (HCl 1%). Se observa una contribución anódica a 1.1 V, con su correspondiente pico catódico a aprox. 0.7 V. Según la literatura, y tal como se explicitó en la caracterización por voltamperometría cíclica, esto podría asignarse al comportamiento redox que surge de los grupos OH de las antocianinas, siguiendo una ruta de dos pasos. En el primer paso, tiene lugar la adsorción de OH y luego, a un mayor potencial redox, se produce su oxidación a cetona.

Es importante mencionar que las diferencias de los valores del pico anódico con respecto a la fig. 12, el cual se corresponde con un valor de 1.3 V, se debe a la utilización del ENH como electrodo de referencia.

Asimismo, estos perfiles EQCM revelaron que, en la dirección del barrido anódico, la adsorción de antocianina tiene lugar desde 0 V, seguida de un proceso de desorción principal que ocurre después de la oxidación de OH a 1.1 V. Por otro lado, en el barrido catódico se detecta una deposición de masa en el rango de 0 a 0.7 V. Estos resultados están en línea con los hechos informados anteriormente que indican que los grupos OH son capaces de adsorberse, mientras que la cetona no lo es.

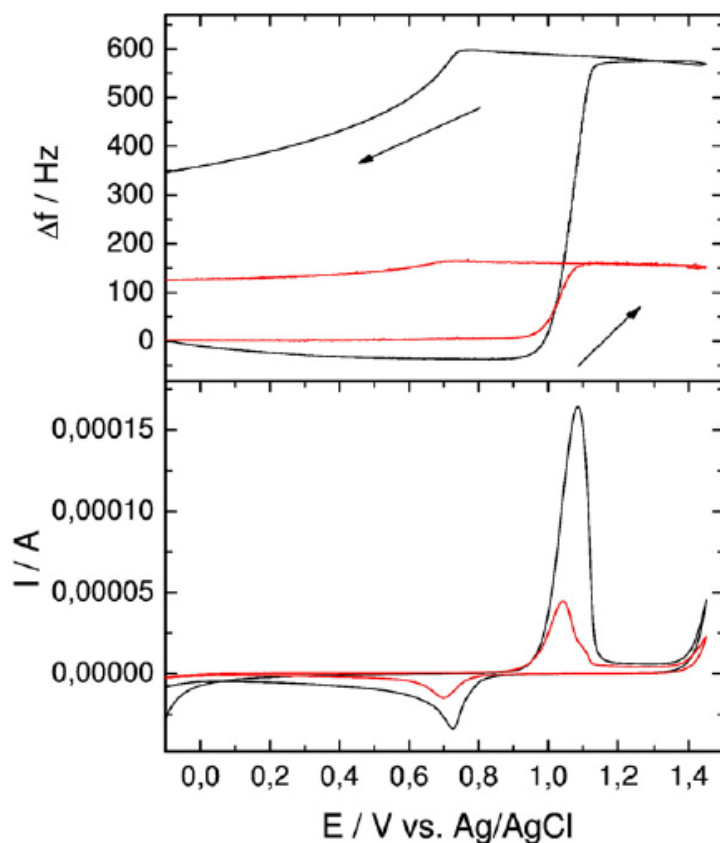


Figura 18. Perfiles EQCM para electrodos de Ti / Au / TiO₂ en el extracto de metanol acidificado en 0.1 M NaNO₃, $\nu = 0.01 \text{ Vs}^{-1}$. La línea negra representa el perfil para el extracto del ceibo y la línea roja es para el electrolito de soporte.

Por otra parte, también se determinó la cantidad de antocianinas adsorbidas sobre el electrodo de Ti / Au / TiO₂ a través de mediciones de QCM, utilizando la ecuación de Sauerbrey,

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\mu}\sqrt{\rho}} \Delta m$$

Como se mencionó en el Capítulo III, la ecuación de Sauerbrey relaciona el cambio medido en la frecuencia, Δf , producida por la adsorción de masa de una sustancia. Aunque esta ecuación es válida para capas que son suficientemente delgadas y rígidas, es posible aplicar la misma a estos estudios de manera de calcular una estimación de la cantidad de pigmento (en su mayoría antocianinas) depositado sobre el electrodo que contiene TiO_2 .

Como se deduce de la fig. 19, para un Δf de 2000 Hz la cantidad calculada de antocianinas depositadas es de aproximadamente 6 nmol cm^{-2} (suponiendo que la masa depositada se debe exclusivamente a la presencia de antocianinas). Por otro lado, comparando con el valor reportado de aproximadamente 0.9 nmol cm^{-2} para una monocapa de flavonoides, es posible concluir que la cobertura de TiO_2 por parte del pigmento extraídos fue completa [13]

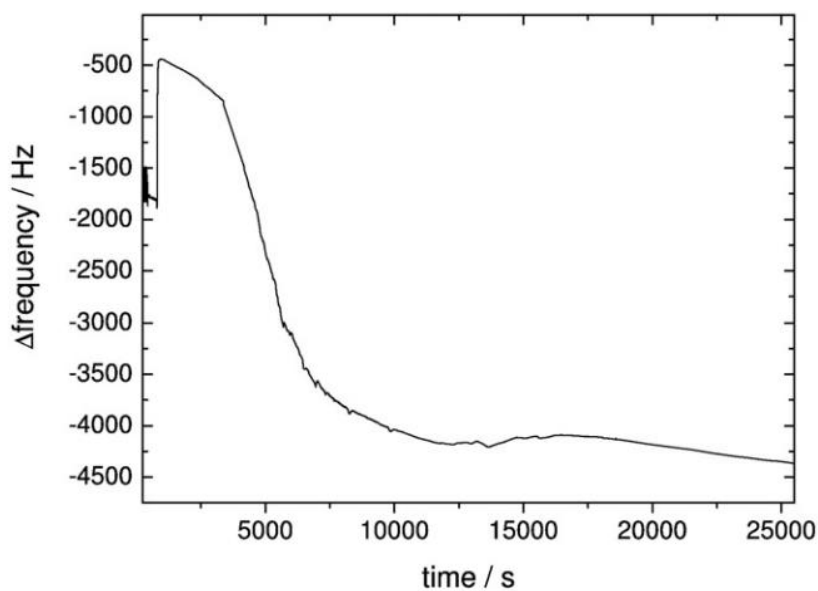


Figura 19. Perfil QCM para el extracto crudo de antocianinas. Electrodo de trabajo: Ti de forma circular / Capa de Au / TiO_2 .

4.3.7 Evaluación electroquímica de las celdas

4.3.7.1. Perfiles J vs E de celdas sensibilizadas con extracto crudo de antocianinas en etanol, purificado con heptano, purificado en columna C18 y extracto con metanol acidificado.

La evaluación electroquímica de las celdas mostró diferentes tendencias dependiendo del sensibilizador utilizado. Es importante aclarar que las mismas fueron sensibilizadas con pigmentos que mostraron los mismos valores de absorbancia a 530 nm, de forma de asegurar una concentración de antocianinas equivalente.

Como se puede observar en la tabla 1 y la fig. 20, los valores de eficiencia de conversión energética mostraron una mejora significativa luego de los pasos de purificación, es decir se detecta un mejor valor de eficiencia de conversión energética para las celdas sensibilizadas con la solución de antocianinas purificada por columna C18 a partir del extracto con etanol.

Este hecho puede explicarse principalmente por la ausencia de clorofila después de los pasos de purificación con heptano y con el uso de la columna C18. Como se mencionó anteriormente en el punto 3.3.2., la clorofila mostró grandes intensidades de fluorescencia que sin duda afectaron el rendimiento de las celdas. Por otra parte, se encuentra reportado que la clorofila a no se adsorbe de manera eficiente al TiO_2 en solventes tales como etanol o metanol, debido a la débil interacción de su éster y cetogrupos carbonilo con la superficie de óxido hidrófilo; mostrando en realidad una baja eficiencia de conversión de energía en la luz solar. [14-15]

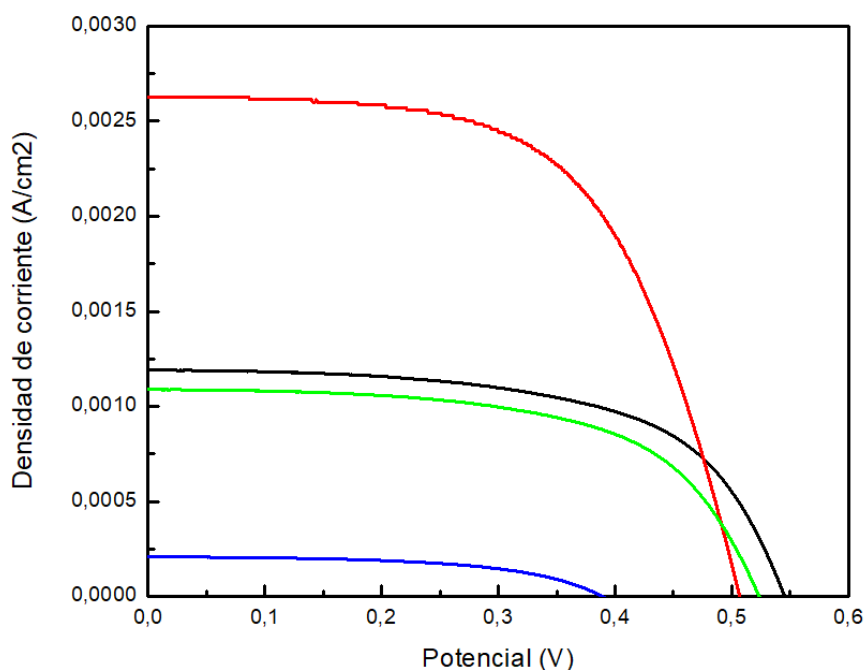


Figura 20. Perfiles Densidad de corriente vs. Potencial para las diferentes celdas utilizando simulador solar de ABET Technologies, 1 sun, 1.5 AM. Extracto crudo de antocianinas (línea negra), solución de antocianinas purificada con heptano (línea verde), solución de antocianinas purificada con columna C18 (línea roja) y extracto de antocianinas con metanol acidificado (línea azul).

Tabla 1. Parámetros fotovoltaicos para celdas ensambladas utilizando diferentes fotosensibilizadores.

	Extracto crudo	Heptano	C18	Metanol acidificado
Jsc (mA/cm ²)	1.24	1.08	2.63	0.21
Voc (V)	0.55	0.52	0.50	0.38
FF	0.62	0.57	0.58	0.54
n (%)	0.42	0.29	0.73	0.05

Nota: Todas las medidas se realizaron bajo una intensidad de luz solar de 100 mW cm^{-2} , AM 1.5G y el área activa de 0.7 cm^2 para todas las celdas. Jsc es la densidad de corriente, Voc del potencial de circuito abierto, FF es el fill factor y η es la eficiencia de conversión energética.

4.7.2. Estudios de impedancia electroquímica

Como se expresó en el Capítulo III, en el ítem de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, los datos experimentales se ajustaron utilizando diferentes circuitos equivalentes, de acuerdo con el comportamiento esperado en rangos de voltaje bajos, intermedios y altos. En particular, un modelo basado en transmission line se utilizó con éxito para describir el comportamiento electroquímico de celdas DSSC en la oscuridad a valores de voltajes intermedios.

La tabla 2 muestra los valores obtenidos después de ajustar al modelo de transmission line.

Tabla 2. Valores obtenidos luego del fito a $V = 0.5$ V, en oscuridad, utilizando modelo transmission line

	Extracto crudo	Heptano	C18	Metanol acidificado
R_{trans}/Ω	12.6	8.7	11	16.2
R_{recomb}/Ω	531.7	339	390	84

Nota: R_{trans} representa la resistencia de transferencia que involucra los procesos de difusión de electrones en la película de TiO_2 nanoestructurada, así como la resistencia al transporte la interface pigmento/ TiO_2 . R_{recomb} se refiere a la recombinación electrónica entre TiO_2 y la cupla redox.

Con respecto a la resistencia de recombinación, se observan mayores valores para el extracto crudo con etanol y para la muestra obtenida después de usar la columna C18, lo que indica una baja recombinación electrónica entre TiO_2 y la cupla redox. Ambas celdas sensibilizadas con estos extractos mostraron mayores eficiencias de conversión de energía, comportamiento que es posible explicar considerando estos valores de resistencia.

La presencia de clorofila y otros compuestos como los carotenos podría explicar las diferencias de rendimiento observadas. La clorofila es una molécula grande que puede afectar la eficiencia, al ocupar la superficie del electrodo en competencia con las antocianinas por los sitios disponibles.

Después de la extracción con heptano, carotenos y otros alcaloides permanecieron en la solución que contenía a las antocianinas, y la competencia por la superficie del electrodo también tomó lugar entre estos compuestos. En este caso

con una diferencia importante: las celdas sensibilizadas con carotenos presentan eficiencias más bajas que las sensibilizadas con clorofilas, de acuerdo a la bibliografía [16-17].

En el caso de antocianinas extraídas con metanol acidificado, el problema se focaliza en presencia de H^+ . Los protones afectan la posición para el nivel de Fermi del TiO_2 [18-19]. Altas concentraciones de H^+ en la superficie del TiO_2 puede repeler antocianinas cargadas positivamente y afectar su adsorción.

4.3.8. Armado de paneles en serie y en paralelo

Se armaron paneles con celdas sensibilizadas con antocianinas provenientes del extracto crudo, de forma de evaluar si era posible incrementar los valores de algunos parámetros fotovoltaicos al conectar cuatro celdas en serie y en paralelo. En las tablas 4 y 5 pueden observarse los valores de intensidad de corriente y de potencial de circuito abierto para cada una de las celdas y para los paneles armados, respectivamente. Asimismo, en la fig. 21 se muestran los perfiles I vs E para los paneles con celdas conectadas en serie y en paralelo.

Tabla 4. Parámetros fotovoltaicos, I_{sc} y V_{oc} , para distintas celdas sensibilizadas con antocianinas provenientes del extracto crudo.

	Celda 1	Celda 2	Celda 3	Celda 4
I_{sc} (mA)	1.37	0.87	1.034	1.23
V_{oc} (V)	0.55	0.55	0.55	0.58

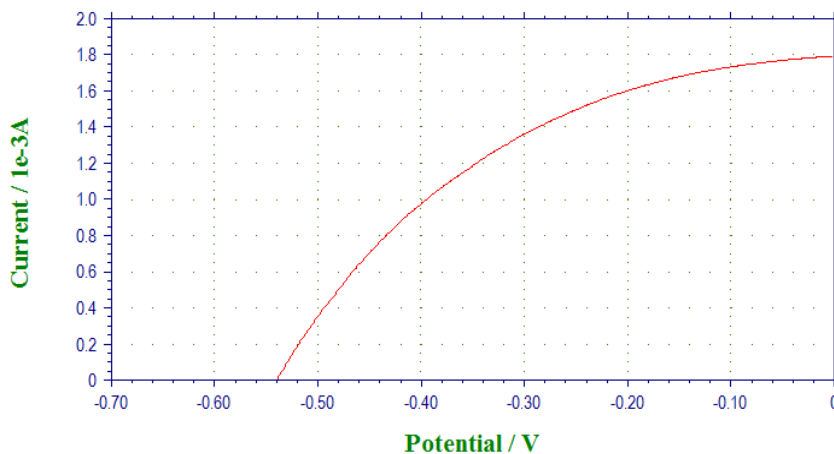
Nota: Todas las medidas se realizaron bajo una intensidad de luz solar de 100 mW cm^{-2} , AM 1.5G y el área activa de 0.7 cm^2 para todas las celdas. I_{sc} es la intensidad de corriente, V_{oc} del potencial de circuito abierto.

Tabla 5. Parámetros fotovoltaicos, Isc y Voc, de paneles conectados en serie y en paralelo a partir de celdas individuales sensibilizadas con antocianinas provenientes del extracto crudo.

	Celdas conectadas en paralelo	Celdas conectadas en serie
Isc (mA)	1.78	0.58
Voc (V)	0.54	2.11

Nota: Todas las medidas se realizaron bajo una intensidad de luz solar de 100 mW cm^{-2} , AM 1.5G y el área activa de 0.7 cm^2 para todas las celdas. Isc es la intensidad de corriente, Voc del potencial de circuito abierto.

Considerando los valores de las tablas 4 y 5 puede determinarse que, en el panel con las celdas conectadas en paralelo se incrementa el valor de la intensidad con respecto al valor promedio de las celdas individuales en un factor de 1.58; mientras que en el panel con las celdas conectadas en serie se incrementa el valor del potencial a circuito abierto al valor promedio de las celdas individuales en un factor 3.8.



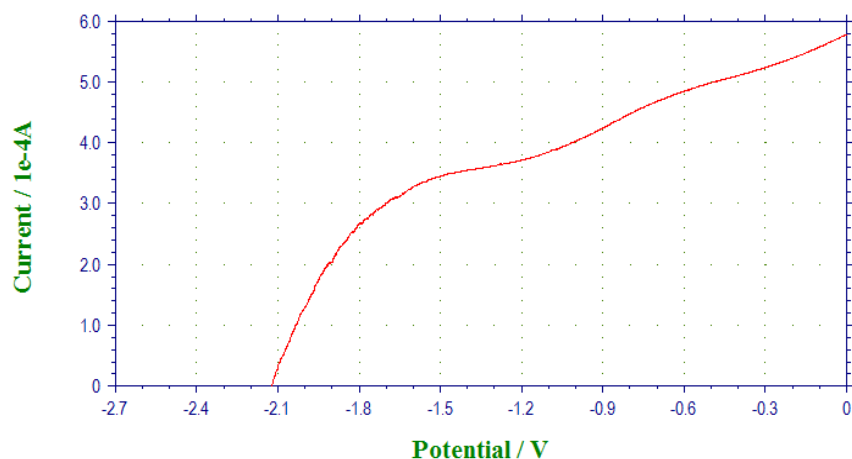


Figura 21. Perfiles I vs E para panel con celdas conectadas en paralelo (arriba) y para panel con celdas conectadas en serie (abajo).

4.4. CONCLUSIONES GENERALES

De acuerdo a los estudios realizados, la celda sensibilizada con la solución de antocianinas en etanol purificada por columna C18 fue quien presentó los mejores valores de eficiencia de conversión energética, alcanzando un valor de 0.73%. Esta situación se explica principalmente por la ausencia de clorofila después de los pasos de purificación con heptano y con el uso de la columna C18, ya que la clorofila muestra grandes intensidades de fluorescencia que afectan el rendimiento de la celda DSSC, así como también su competencia por los sitios de unión al TiO_2 .

Estos valores se condicen con los estudios realizados por espectroscopía de impedancia electroquímica dado que estas celdas con estos fotosensibilizadores presentaron valores de resistencia de recombinación altos.

4.5. Referencias bibliográficas

- [1] Mitscher, L. Gollapudi, D. Gerlach, D.; Ward, Jeffrey. 1988. Erycristin, a new antimicrobial petrocarpa from *Erythrina crista.galli*. *Photochemistry*, 27 (2), 381-385.
- [2] Miño, J.; Gorzalczany, S.; Moscatelli, V.; Ferrero, G.M.; Acevedo, C.; Hnatyszyn. 2002. Actividad Antinociceptiva y Antiinflamatoria de *Erythrina crista-galli* L. "Ceibo". *Acta Farm. Bonaerense* 21 (2), 93-8.
- [3] Mazza, G.; Miniati, E. 1993. *Anthocyanins in fruits, vegetables and grains*, CRC Press.
- [4] Gross, J. 1987. *pigments in fruits*. Academic press, London. 59-85.
- [5] Yoshitama, K. 1977. An acylated delphinidin-3-rutinoside-5,3',5'-triglucoside from *Lobelia erinus*. *Phytochemistry*, 16, 1857-1858.
- [6] Scogin, R. 1991. Anthocyanins of the Genus *Erythrina* (Fabaceae), *Biochemical Systematics and Ecology*, 19 (4), 329-332.
- [7] Rabino, I.; Mancinelli A. L. 1986. Light, temperature and anthocyanin production. *Plant Physiology*, 81, 922-924.
- [8] Akond, A.S; Khandaker, L; Berthold, J.; Gates, L. 2011. Anthocyanin, total polyphenols and antioxidant activity of common bean, *American Journal of Food Technology*, 6 (5), 385-394.
- [9] Taylor, T. 2003. Structural studies of phycobiliproteins form *Spirulina*: combining spectroscopy, thermodynamics, and molecular modelling in an undergraduate biochemistry experiment. *J. Chem. Educ.*, 79, 467 – 1470.
- [10] Beyhan, S.; Uosaki, K.; Feliu, M.; Herrero, E. 2013. Electrochemical and in situ FTIR studies of etanol adsorption and oxidation on gold single crystal electrodes in alkaline media. *J. Electroanalytical Chemistry*, 707, 89-94.
- [11] Enciso, P., Cabrerizo, F. M., Gancheff, J. S., Denis, P. A., & Cerda, M. F. 2013. Phycocyanin as potential natural dye for its use in photovoltaic cells. *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling*, 2(4), 225.
- [12] Bruckenstein, S.; Shay, M. 1985. Experimental aspects of use of the quartz crystal microbalance in solution. *Electrochim. Acta* 30, 1295–1300.
- [13] Makhotkina, O.; Kilmartin, P. 2010. The use of cyclic voltammetry for wine analysis: determination of polyphenols and free sulfur dioxide. *Anal. Chim. Acta* 668, 155–165.

[14] Kay, A.; Grätzel, M. 1993. Artificial photosynthesis. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. *J. Phys. Chem.* 97, 6272–6277.

[15] Armeli Minicante, S.; Ambrosi, E.; Back, M.; Barichello, J.; Cattaruzza, E.; Gonella, F.; Scantamburlo, E.; Trave, E. 2016. Development of an eco-protocol for seaweed chlorophylls extraction and possible applications in dye sensitized solar cells. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 49, 295601–2956.

[16] Basheer, B., Mathew, D., George, B.K, Nair, C.P.R. 2014. An overview on the spectrum of sensitizers: The heart of Dye Sensitized Solar Cells. *Sol. Energy* 108, 479-507.

[17] Gomez N.M, Vazquez I.A, Perez A.R, Mena G.J, Azamar, J.A, Oskam, G. 2010. Dye-sensitized solar cells with natural dyes extracted from achiote sedes. *Sol. Energy. Mater. Sol.*, 94, 40-44.

[18] Gerischer, H. 1969. On the role of electrons and holes in surface reactions on semiconductors. *Surface Sci.*, 13, 265-278.

[19] Fujii, M.; Kawai, T.; Kawai, S. 1984. Photocatalytic activity and the energy levels of electrons in a semiconductor particle under irradiation. *Chem. Phys. Lett.* 106, 517-522.

CAPÍTULO V: SPIRULINA SPP

5.1. INTRODUCCIÓN

Las algas y las cianobacterias pueden presentar distintos colores, los cuales están determinados por la contribución de diferentes pigmentos como la clorofila a, los betacarotenos y también otro tipo de proteínas denominadas biliproteínas, que se encuentran de forma variable en distintas especies. Estas proteínas solubles son las causantes de los colores que tienen dichos organismos, debido a que presentan distintos cromóforos. [1] En el contexto celular se encuentran organizadas en complejos supramoleculares conocidos como ficobilisomas, los cuales forman arreglos regulares que se ensamblan al interior de la membrana plasmática o a estructuras superiores invaginadas de la membrana interna. [2]

La función principal del ficobilisoma es transferir la energía lumínica absorbida por las biliproteínas hacia el centro de reacción en la membrana fotosintética, la cual presenta clorofila a, pigmento central en el proceso de fotosíntesis.

Para una eficiente absorción de dicha energía, es importante que las biliproteínas absorban fotones de un rango amplio de energía. [3] Para cumplir esta función, presentan cromóforos asociados que son los encargados de la absorción de la energía lumínica. Estos cromóforos son tetrapirroles de cadena abierta y se unen de forma covalente a las apoproteínas como grupos prostéticos, conocidos como bilinas.

Existen diversas bilinas, donde cada una presenta longitudes de onda máximas de absorción (λ_{\max}), tal como se visualiza en la Tabla 1.

Tabla 1. Distintas bilinas asociadas a cada biliproteína, posición en la que se encuentran en la cadena polipeptídica y longitud de onda máxima de absorción para cada biliproteína.

Biliproteína	Bilina y posición	λ_{\max} (nm)
Ficocianina	$\alpha 84$, $\beta 84$ y $\beta 155$ /PCB	620
Aloficocianina	$\alpha 84$, $\beta 84$ /PCB	650
Ficoeritrocianina	$\alpha 84$ /PVB, $\beta 84$ y $\beta 155$ /PCB	575
Ficoeritrina	$\alpha 84$, $\alpha 140$, $\beta 50/61$, $\beta 84$ y $\beta 155$ /PEB	565

Las bilinas unidas a las apoproteínas son ficobiliviolinas (PXB) de color púrpura, ficourobilinas (PUB) de color amarillo, ficocianobilinas (PCB) de color azul, ficoeritrinbilinas (PEB) de color rojo (fig. 1). [2-4]

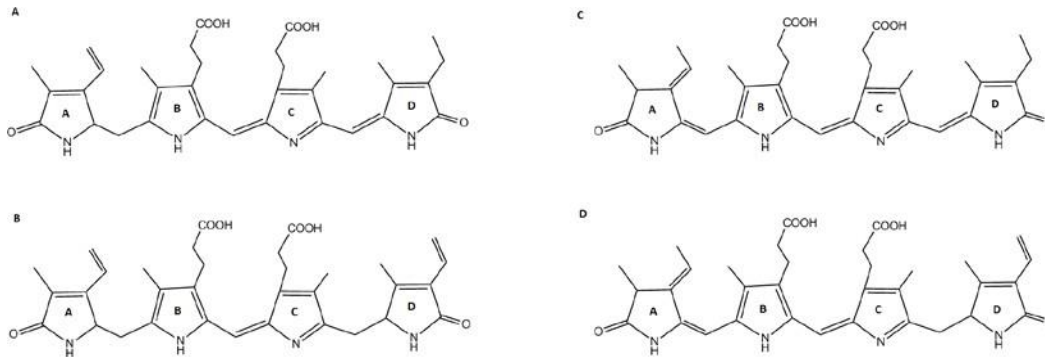


Figura 1. Estructura de las distintas bilinas asociadas a las apoproteínas. En A se observa ficobiliviolina, en B ficourobilina, en C ficocianobilina y en D ficoeritrinbilina.

Sus propiedades espectroscópicas presentan como particularidad, una buena absorción en la región visible del espectro, enormes coeficientes de extinción molar, buena emisión de fluorescencia, grandes corrimientos de Stokes y muy poco quenching entre los cromóforos de la biliproteína. [5]

La ficocianina es un pigmento accesorio fotosintético de color azul, forma parte del ficobilisoma y en la fotosíntesis se encarga de transferir la energía lumínica a la aloficocianina. Absorbe energía a aproximadamente 620 nm y emite a 640 nm. Esta proteína, al igual que las demás biliproteínas, puede presentarse como distintos conformeros, monómeros, trímeros y hexámeros. En solución, éstos se encuentran en equilibrio. Se ha observado que modificando las condiciones de la solución se puede favorecer el equilibrio para una u otra conformación de la ficocianina (fig. 2). [6-7]

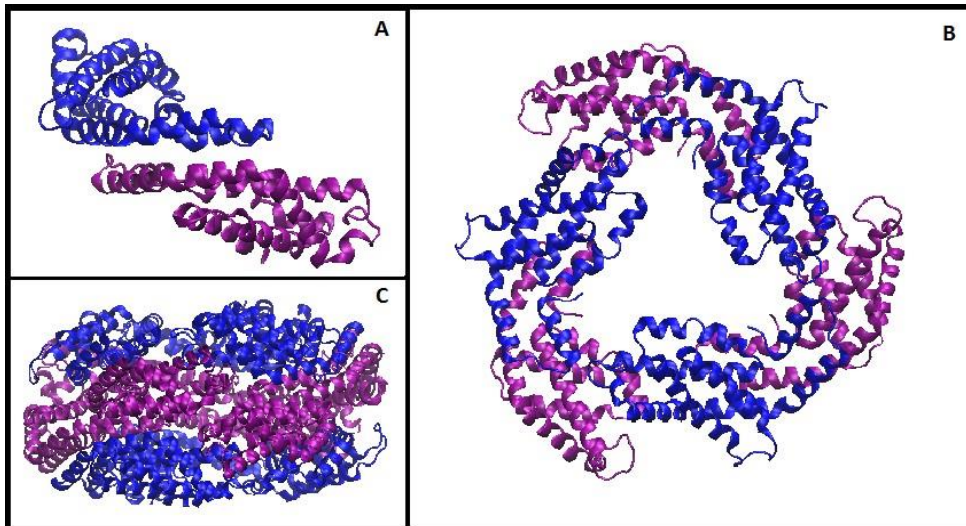


Figura 2. Estructura tridimensional de la ficocianina. En A se muestra el monómero conformado por las subunidades α y β . En B se muestra el trímero conformado por tres monómeros y en C se muestra el hexámero conformado por dos trímeros.

Fuente: Tesis de grado Lucía Minini. Repositorio Colibrí.

Esta biliproteína posee tres ficocianobilinas por monómero, una en la cadena α y dos en la β que se unen a través de enlaces tioéster con cisteínas de la apoproteína. La cadena α está unida covalentemente a una ficocianobilina en la cisteína 84, mientras que la cadena β está unida a dos cromóforos en las cisteínas 84 y 155 (fig. 3). Aunque las tres bilinas son iguales, sus propiedades espectroscópicas cambian debido a que presentan diferentes interacciones electrostáticas con los residuos proteicos que las rodean. La bilina β 155 es clasificada como un cromóforo de alta energía con un $\lambda_{\text{máx}} = 596\text{-}600$ nm, α 84 es clasificado como un cromóforo intermedio con un $\lambda_{\text{máx}} = 618\text{-}624$ nm y β 84 con un $\lambda_{\text{máx}} = 622\text{-}628$ nm es el cromóforo de menor energía. Los cromóforos α 84 y β 155 absorben luz en la región amarilla del espectro y transfieren la energía absorbida al cromóforo β 84 de forma no radiativa. [8]

La absorción máxima de la ficocianina está en aproximadamente 620 nm, valor determinado predominantemente por la extensión de los ocho dobles enlaces conjugados de los cromóforos. La apoproteína asociada modula el entorno químico de la ficobiliproteína y, los agregados supramoleculares que se forman (ficobilisomas) generan interacciones que incrementan el coeficiente de extinción de la ficocianina, ($\epsilon = 2.3 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). [9-10]

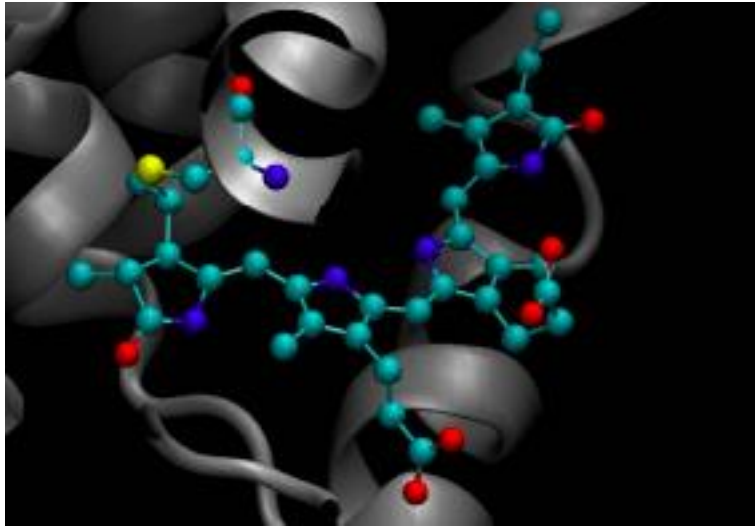


Figura 3. Unión covalente entre la ficocianobilina (representada mediante bolas y varillas) y la apoproteína (representando su estructura secundaria de color gris).

Fuente: Tesis de grado Lucía Minini. Repositorio Colibrí.

La presencia de estos cromóforos, que presentan altos coeficientes de extinción, le confiere interesantes propiedades para captar la luz solar en el rango visible del espectro y transferir esa energía a un material incapaz de absorber en el visible como el dióxido de titanio (TiO_2), siendo interesante para el uso en celdas DSSC. [9, 11-12]

Este comportamiento en el visible, unido a la presencia de grupos carboxílicos que le permitan anclarse al TiO_2 , otorga a la ficocianina características que la hacen una opción interesante para su uso como fotosensibilizador en celdas. La utilización de ficocianina posibilita la unión con la superficie del semiconductor TiO_2 a través del grupo carboxílico ($-\text{COOH}$) de los cromóforos. Este grupo químico se une al Ti por medio de una quimisorción, formándose un complejo. Existen dos tipos de reacciones de condensación posibles por los cuales la ficobiliproteína forma enlace con el dióxido de titanio: mediante una interacción entre el grupo OH^- y el Ti o mediante una interacción entre dos grupos OH^- y el TiO_2 , según se observa en la fig. 4. [2, 13]

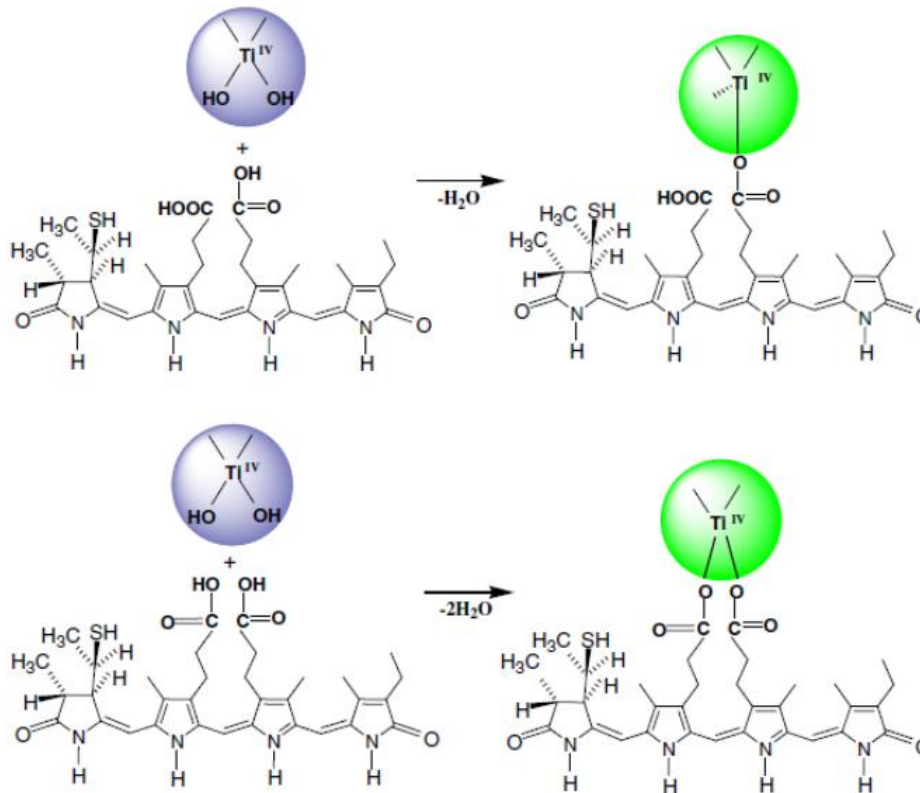


Figura 4. Posibles interacciones entre ficocianobilina y la superficie del TiO₂

La *Spirulina platensis* es una microalga verde-azul conocida por su alto valor nutritivo y considerada como una de las fuentes naturales más completas de proteínas, vitaminas, minerales y otros nutrientes. Dentro de los complejos proteicos se encuentran ficobilisomas, que contienen principalmente dos biliproteínas, la ficocianina y la aloficocianina. Es por ese motivo que se utilizarán cápsulas comerciales de *Spirulina* spp para estudiar a la ficocianina como fotosensibilizador para las celdas DSSC. [14]

5.2. MATERIALES Y MÉTODOS

5.2.1. Extracción del pigmento ficocianina

La proteína fue extraída de cápsulas comerciales de *Spirulina spp.* Para obtener el extracto crudo se utilizó el contenido de tres cápsulas (aproximadamente 1g) con 20 ml de agua destilada, y se centrifugó a 5000 rpm por 20 min a temperatura ambiente. Se descartó el pellet y se conservó el sobrenadante, almacenándose a 4°C.

5.2.2. Purificación del pigmento ficocianina

Posteriormente a la extracción, se realizó la purificación de la ficocianina con $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ al 20% de saturación. Se dejó precipitar por 30 min a 0°C, y se centrifugó a 5000 rpm por 20 min a temperatura ambiente. Luego, al sobrenadante se le adicionó $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ hasta llegar a un 50% de saturación, se precipitó y centrifugó en iguales condiciones. [15] El procedimiento fue seguido por medidas UV-Visible y se seleccionó el sobrenadante obtenido con 50% de saturación, ya que obtuvo el mayor valor $\text{Abs}_{621}/\text{Abs}_{280}$. Para eliminar los iones de la solución de proteína se realizó cromatografía de exclusión molecular Sephadex G-25.

5.2.3. Caracterización del pigmento ficocianina

5.2.3.1. Análisis UV-visible

Los espectros de absorción se registraron utilizando celdas de cuarzo de longitud de camino óptico 1 cm.

La concentración de ficocianina (mg/ml) puede calcularse de acuerdo a:

$$[\text{Proteína}] = \frac{A_{620} - 0.474 A_{652}}{5.34}$$

donde A_{620} representa la absorbancia de la ficocianina y A_{652} representa la absorbancia de la aloficocianina. [16]

5.2.3.2 Fluorescencia.

Las medidas de fluorescencia en estado estable se realizaron en medio acuoso, excitando la muestra de proteína a 530 nm para obtener los espectros de emisión. Se realizaron también estudios de fluorescencia a diferentes concentraciones de NaI, 3-metoxipropionitrilo y etilenglicol, excitando la muestra a 530 nm y determinando valores de intensidad de fluorescencia a 642 nm (longitud máxima de emisión de la proteína).

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia se determinaron a partir de los espectros de fluorescencia corregidos integrados en todo el perfil de emisión, utilizando Rodamina B en agua como referencia [17]. Para evitar los efectos de filtro interno, la absorbancia de las soluciones se mantuvo por debajo de 0.10 en la longitud de onda de excitación.

El rendimiento cuántico de los compuestos se define como la intensidad de la radiación fluorescente sobre la intensidad de la radiación absorbida:

$$\Phi_F = I_F / I_A$$
$$\Phi_F = [(A_{st} \cdot I_d \cdot n^2) - (A_d \cdot I_{st} \cdot n^2)] \Phi_{st}$$

donde A_{st} y A_d corresponde a la absorbancia (en U.A.) de la Rodamina B (standard) y del compuesto de interés respectivamente. La I_{st} e I_d se debe a la intensidad de fluorescencia nuevamente del compuesto y de la Rodamina B; mientras que n corresponde al índice de refracción del medio utilizado y Φ_{st} al rendimiento cuántico de fluorescencia del standard ($\Phi_{st} = 0.7$)

5.2.3.3 Voltamperometría cíclica.

Se realizó la caracterización por voltamperometría cíclica del extracto a una concentración de 0.1 mg/ml a diferentes velocidades de barrido de potencial situadas entre 0.01 and 0.1 Vs⁻¹. Se utilizó un electrodo de trabajo de oro policristalino (Au-*pc*, 0.0707 cm² de área geométrica), un electrodo de referencia de Ag/AgCl (E = 0.195 V vs. ENH) y grafito como electrodo auxiliar en una celda cónica tradicional.

5.2.4. Estabilidad de la ficocianina

Los estudios de estabilidad se realizaron en medio acuoso modificando diferentes variables. Se realizaron en un amplio rango de temperaturas (20°C - 90°C), de concentración del electrolito NaI (0 M – 3 M) y en una presencia de hasta un 50 % de solvente (3-metoxipropionitrilo y etilenglicol). La estabilidad fue evaluada por medidas de absorbancia a 620 nm, siguiendo la disminución en los valores medidos, debido a que la ficocianina desnaturalizada posee un menor coeficiente de extinción a esa longitud de onda.

5.2.5. Estudios microbalanza de cuarzo


Se empleó la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo resuelta en el tiempo para las mediciones de QCM y EQCM. El electrodo de trabajo era un electrodo de Ti / Au / TiO₂ de forma circular con una superficie calculada de dióxido expuesta al electrolito de 0.215 cm² (proporcionada por RenLux Crystal). El sistema se completó con un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de Ag / AgCl saturado. La frecuencia de oscilación del cristal de referencia era de 8.000 MHz.

Las mediciones para QCM se realizaron en modo de resolución temporal a potencial de circuito abierto, por lo que se midió solamente la diferencia de frecuencia del cristal de trabajo y el cristal de referencia. Por el contrario, durante las medidas de EQCM se registró en forma simultánea la variación de la intensidad con el potencial aplicado. El potencial durante las mediciones EQCM se informa respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl.

Para las medidas por EQCM se utilizó una solución de NaClO₄ 0.1 M como electrolito soporte, mientras que en las de QCM el solvente fue agua Milli Q. Las soluciones de pigmento de ficocianina presentaron una concentración de 4µM, calculada a partir del coeficiente de absorción molar a 620 nm.

5.2.6 Armado de la celda

El armado de las celdas se realizó utilizando electrodos FTO/TiO₂ como electrodos de trabajo (DYESOL™, 18NR-AO Active Opaque Titania, 0.7 cm²), con una solución de la cupla I⁻/I₃⁻ en acetonitrilo como electrolito (AN-50 Solaronix) y un



electrodo de FTO/platino como electrodo auxiliar (Solaronix). El electrodo de trabajo se dejó en contacto con la solución del pigmento durante la noche, produciéndose la sensibilización del mismo por un proceso de inmersión.

5.2.7 Evaluación del funcionamiento de la celda

La evaluación del funcionamiento de la celda se llevó a cabo a través de los perfiles J vs E (densidad de corriente vs voltaje) en ausencia y en presencia de luz, utilizando un simulador solar con potencia 1 sun, 1.5 AM (ABET Technologies) a temperatura ambiente.

También se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en condiciones de luz y oscuridad, en un rango de frecuencia 0.1 Hz a 3 MHz, aplicando potenciales entre 0 y 0.6 V.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1. Extracción y purificación de ficocianina en medio acuoso

Tanto la extracción a partir de cápsulas comerciales de *Spirulina* spp, como la purificación por precipitación y cromatografía de exclusión molecular fueron procesos satisfactorios (fig. 5).

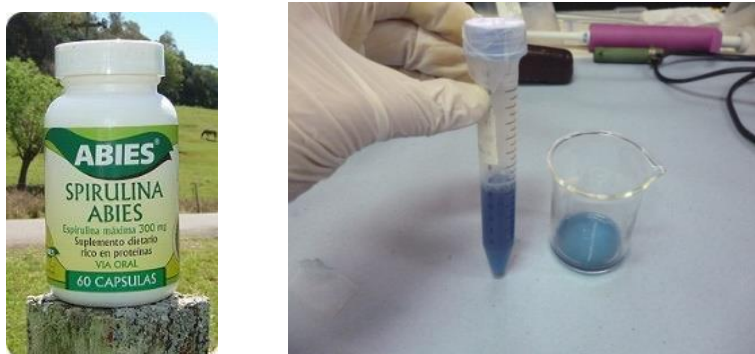


Figura 5. Cápsulas comerciales *Spirulina* spp (izquierda). Extracto de ficocianina (derecha).

Este hecho puede afirmarse dado que se pudo incrementar el índice de pureza medido a través de la relación A_{620}/A_{280} (tabla 1), donde A_{620} representa la absorbancia de la ficocianina y A_{280} representa la absorbancia correspondiente a todas las proteínas en solución tal como se observa en la fig. 6.

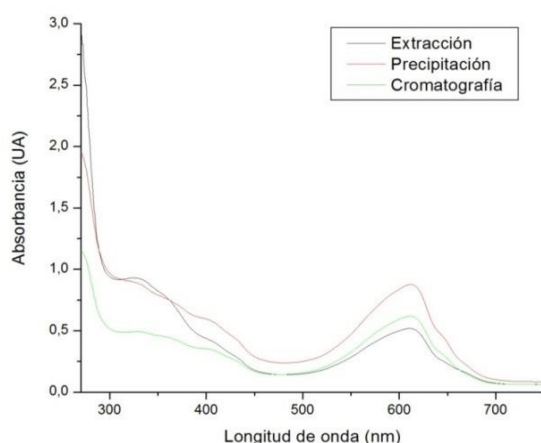


Figura 6. Espectros UV-vis de la extracción y purificación de ficocianina

Tabla 1. Índice de pureza obtenido en las distintas etapas de la extracción y purificación de ficocianina medido como A_{620}/A_{280}

Etapas	Índice de pureza
Extracción	0.2
Precipitación	0.5
Cromatografía exclusión molecular	0.5

Vale aclarar que mediante la cromatografía de exclusión molecular utilizando Sephadex G-25 se elimina la sal que queda en la solución acuosa de ficocianina. Por esta razón no se observan cambios en el índice de pureza calculado a partir de los datos espectrales.

En la fig. 7 puede observarse la separación de los distintos componentes del extracto crudo de ficocianina en columna Sephadex G-25.

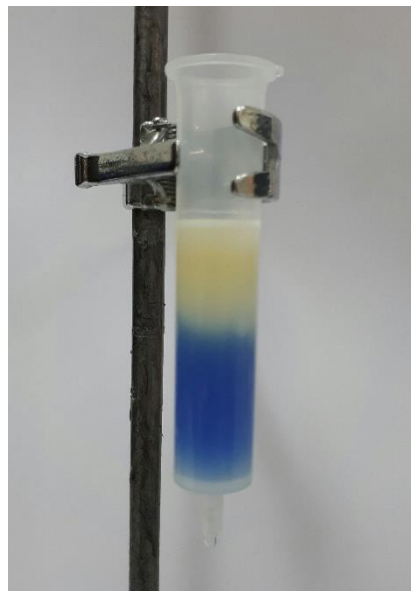


Figura 7. Purificación en Sephadex G-25 a partir del extracto crudo de solución de ficocianina.

5.3.2. Caracterización ficocianina

5.3.2.1. Estudios UV-visible y estudios fluorescencia

El espectro visible de la solución de ficocianina en agua muestra un máximo centrado en 620 nm. Es importante mencionar que no existen cambios significativos en las señales espectrales cuando la proteína se encuentra en presencia de 3-metoxipropionitrilo o etilenglicol hasta un 50%, disolventes comúnmente utilizados en celdas DSSC (estos resultados se mostrarán en el punto de estudios de estabilidad). Sin embargo, se debe considerar que los valores de absorbancia de la ficocianina en los disolventes no acuosos mencionados anteriormente son más bajos que en agua.

En el espectro de emisión se observa una banda aguda centrada en 642 nm luego de la excitación de la banda de absorción de energía más baja. A partir del espectro de absorbancia y del espectro de emisión de la muestra purificada de ficocianina (fig. 8) se determinó que la intersección entre ellos ocurre a 634 nm. Este resultado permite conocer la energía del estado excitado (E_{0-0}), a través de la ecuación de Planck.

$$E_{0-0} = \frac{h \times c}{\lambda}$$

donde h representa la constante de Planck con un valor de 4.1357×10^{-15} eVs; c la velocidad de la luz en el vacío 300×10^6 ms⁻¹ y λ es la longitud de onda a la cual ocurre la intersección entre los espectros.

Este valor corresponde a la diferencia de energía entre los niveles vibracionalmente relajados del primer estado excitado electrónico, S1, y el estado fundamental, S0, del pigmento. En este caso E_{0-0} se corresponde con un valor de 1.96 eV para la solución de ficocianina.

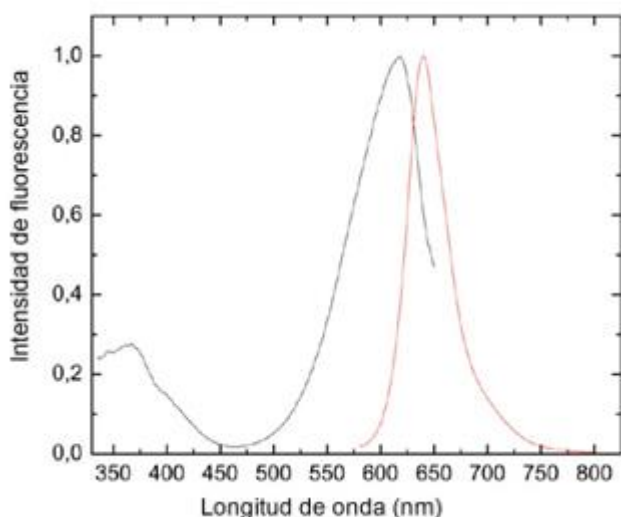


Figura 8. Espectro de excitación normalizado (λ emisión = 640 nm) y espectro de emisión de fluorescencia (λ excitación = 530 nm) de una solución acuosa de ficocianina.

5.3.2. Estudios voltamperometría cíclica

Con respecto a la caracterización electroquímica, los perfiles de voltamperometría cíclica para el Au-*pc* muestran cambios importantes en presencia de ficocianina con respecto a los perfiles obtenidos con electrolito soporte NaClO₄ (fig. 9).

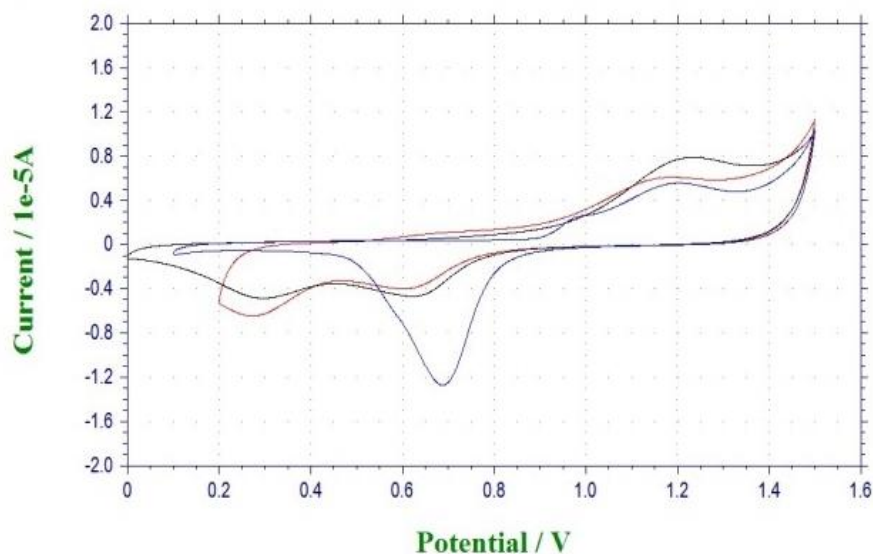


Figura 9. Perfil voltamperométrico de solución de ficocianina 1 mg/ml en 0.05 M NaClO₄ (línea roja y marrón), $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ y perfil voltamperométrico del electrolito soporte (línea azul).

En los voltamperogramas obtenidos en presencia de ficocianina se observa una contribución anódica a 1.2 V (vs Ag/AgCl) correspondiente a la oxidación de los grupos carboxílicos de la proteína a CO_2 (fig. 10). Su pico catódico correspondiente a 0.3 V se atribuye a la suma de procesos de desorción del oxígeno proveniente del electrolito soporte y a la reducción de los grupos CO_2 .

Por otra parte, es importante mencionar que existe una disminución en las contribuciones anódicas y catódicas correspondientes a la adsorción y desorción de los adsorbatos provenientes de la interacción del oxígeno del electrolito soporte con la superficie del Au. Este hecho se debe a que los grupos carboxilos de la proteína se adsorben reversiblemente a la superficie del electrodo de oro a partir de 0.4 V, compitiendo con la formación y desorción de los adsorbatos. [18-22]

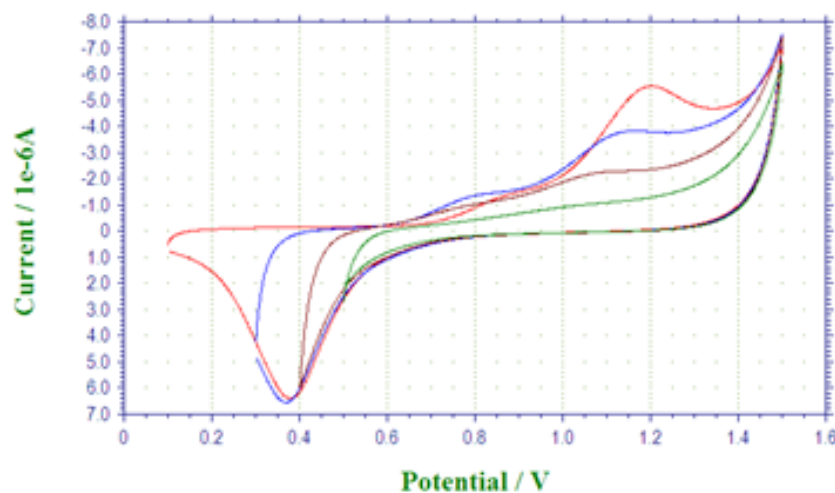


Figura 10. Perfiles voltamperométricos de solución de ficocianina 1 mg/ml 0.05 M NaClO_4 a diferentes barridos de potencial, $\nu = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$.

Se llevaron adelante estudios de voltamperometría cíclica a distintas velocidades (fig. 11). A partir de estos resultados puede confirmarse también la adsorción de la proteína a la superficie de oro a través del gráfico de contribución del pico anódico vs velocidad de barrido del potencial (fig. 12).

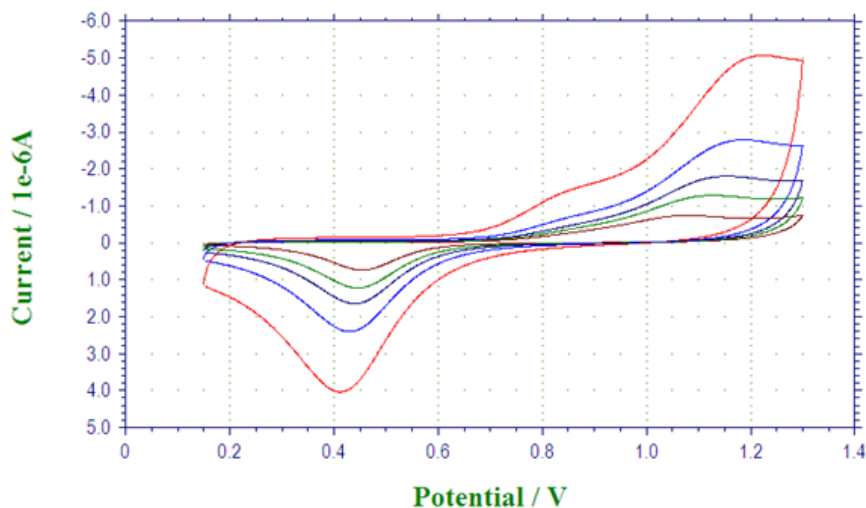


Figura 11. Perfiles voltamperométricos de solución de ficocianina 1 mg/ml 0.05 M NaClO₄ a diferentes velocidades, $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$ (rojo), $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$ (azul), $v = 0.03 \text{ Vs}^{-1}$ (violeta), $v = 0.02 \text{ Vs}^{-1}$ (verde), $v = 0.01 \text{ Vs}^{-1}$ (marrón).

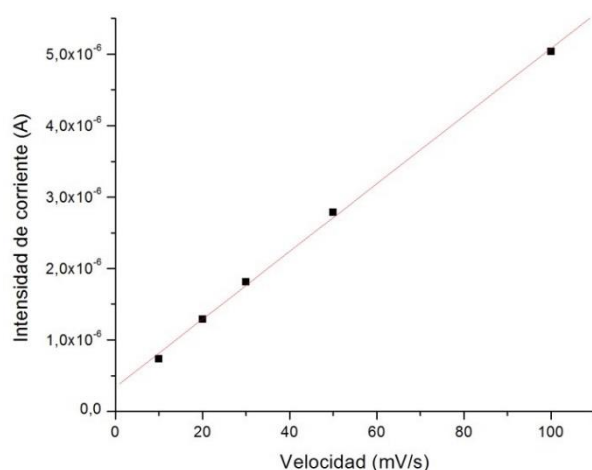


Figura 12. Gráfico máximo de intensidad de pico vs velocidad de barrido en los estudios con ficocianina.

Para entender la situación, es importante considerar algunos hechos relativos a la estructura de la proteína. En la ficocianina, el cromóforo está unido a la proteína a través de un grupo sulfuro de una cisteína y por lo tanto ambos grupos carboxílicos permanecen libres y expuestos a la solución o al electrodo de superficie.

Es interesante señalar que la adsorción de los carboxilatos comienza en potenciales más bajos que la adsorción de las moléculas de agua.

Esta adsorción es insignificante para potenciales de electrodo suficientemente catódicos, pero a medida que ocurre el aumento en el potencial, se observa un aumento en la adsorción. Este aumento alcanza su valor máximo en la región donde comienza la electrooxidación de las superficies metálicas y la formación de adsorbatos. La adsorción del grupo carboxilato es el resultado de una competencia entre la adsorción de agua y los grupos COO^- . Este proceso de adsorción de carboxilatos es reversible; cualquiera que sea la cantidad de adsorbato que se forme a menores potenciales, tiende a desorberse desde la superficie a potenciales extremos dando origen a la evolución de CO_2 . La adsorción en oro puede implicar la formación de un enlace químico entre la molécula y la superficie y, por lo tanto, el proceso de adsorción es lento.

La hipótesis puede confirmarse utilizando FTO como electrodo de trabajo. En esta superficie los procesos de adsorción no son posibles y los perfiles voltamperométricos muestran menos contribuciones en la rama anódica (fig. 13).

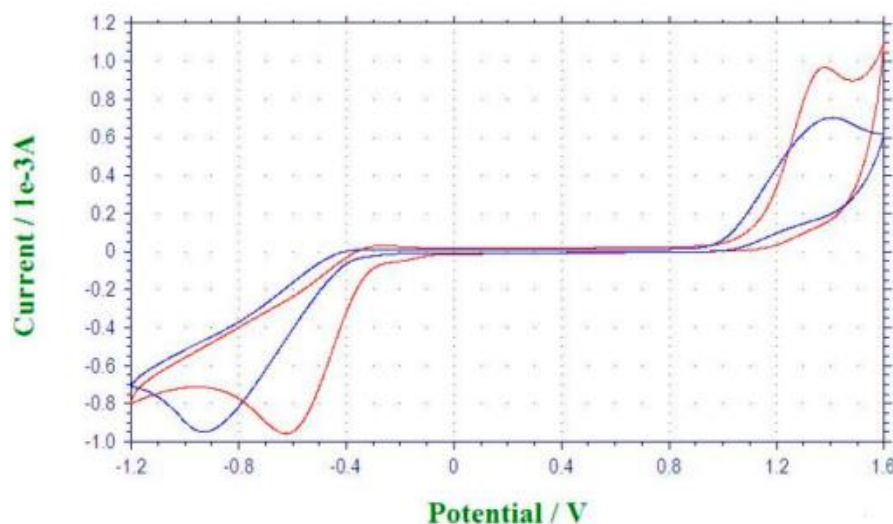


Figura 13. Perfiles voltamperométricos de FTO en solución 0.05 M NaClO_4 (línea azul) y en solución de ficocianina 1 mg/ml (línea roja), $v = 0.01 \text{ Vs}^{-1}$

En este caso, y como se indica en la figura, se observa solo una contribución anódica en 1.35 V (vs ENH) proveniente de la oxidación irreversible del grupo carboxilato a dióxido de carbono, con su correspondiente contribución catódica a -0.6 V. [22]

La diferencia entre ambos picos (anódico y catódico) es de 1.95 V, lo cual coincide con el E_{0-0} calculado previamente a partir de medidas espectroscópicas.

5.3.3 Predicciones teóricas

A partir de los valores obtenidos con los estudios de fluorescencia y voltamperometría cíclica puede deducirse que la transferencia electrónica desde el estado excitado de la proteína al semiconductor es termodinámicamente favorable, de acuerdo a la ecuación de Rehm-Weller:

$$\Delta G^\circ = e [E^\circ_D - E^\circ_A] - E_{0-0}$$

En este caso existe un electrón involucrado, el E_D° de la ficocianina es 1.2 V, el E_A° del TiO_2 es -0.53 V y el E_{0-0} de la ficocianina corresponde a 1.96 eV; por lo que ΔG° presenta un valor negativo de -0.23 eV.

El potencial de oxidación del estado excitado de la proteína puede calcularse a partir de la diferencia entre el potencial de oxidación y el E_{0-0} , obteniéndose un valor de -0.76 V. Con este último valor y tomando en cuenta que el potencial de la cupla I^-/I_3^- corresponde a 0.35 V, puede predecirse que la regeneración del pigmento también resulta termodinámicamente favorable.

A continuación, se plantea el diagrama de potenciales de energía calculados para una celda que presenta ficocianina como pigmento (fig. 14).

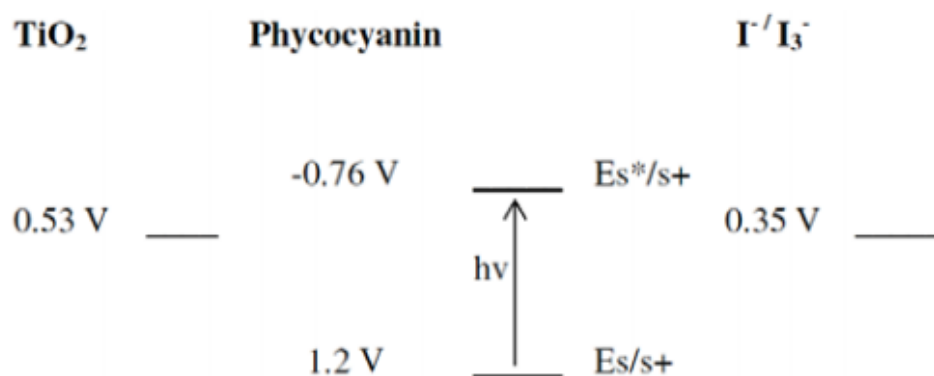


Figura 14. Diagrama de potencias de energía para la ficocianina

El primer paso implica la oxidación del pigmento como consecuencia de la luz incidente seguida de una transferencia de electrones del pigmento excitado hacia el semiconductor. El ciclo fotoelectroquímico se completa por el último paso que implica la regeneración del pigmento por parte de las especies de yodo (fig.15); y así se continúa con sucesivos ciclos.

La regeneración ocurre debido a que el potencial de la celda lo permite, donde con un $E_{ox} = 1.2$ para el pigmento y el $E = 0.35$ V del par yoduro/triioduro, se obtiene un E de celda de 0.85 V.

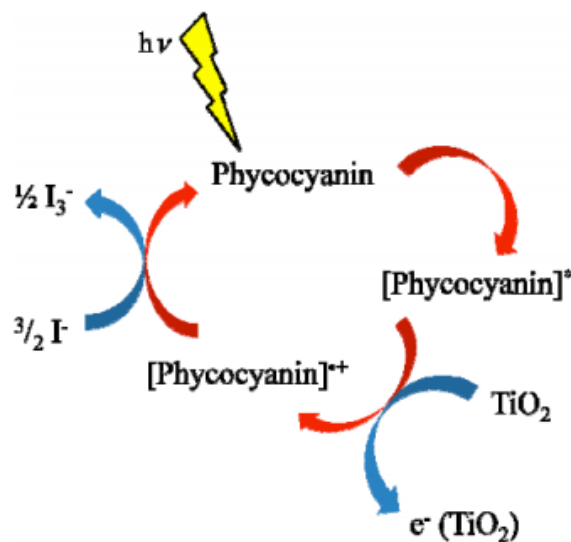


Figura 15. Ciclo fotoelectroquímico donde se muestran todos los pasos de reducción y oxidación al incidir la luz.

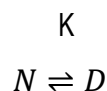
Fuente: Extraído de Enciso, P., Cabrerizo, F. M., Gancheff, J. S., Denis, P. A., & Cerda, M. F. (2013). Phycocyanin as potential natural dye for its use in photovoltaic cells. *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling*, 2(4), 225.

5.3.4 Estudios de estabilidad de la ficocianina

La baja estabilidad conformacional que presentan las proteínas hace que sean susceptibles a la desnaturalización cuando se altera el balance entre las fuerzas débiles no covalentes encargadas de mantener su estructura nativa. Las proteínas pueden ser desnaturalizadas debido a que el desplegamiento en una región dada de la estructura proteica desestabiliza el resto de la estructura. Existen distintos agentes que generan la desnaturalización incluyendo altas temperaturas, variación del pH, detergentes, sustancias orgánicas solubles en agua y sustancias caotrópicas.

Para entender el mecanismo de desnaturalización y estabilidad proteica se requiere el conocimiento de propiedades termodinámicas que caracterizan las diferencias entre el estado nativo y desnaturalizado de la proteína. Una forma de medir estas propiedades es inducir la desnaturalización con un tipo de agente que perturbe la estructura proteica, como los mencionados anteriormente, monitoreando los cambios que ocurren. Puede seguirse por algún tipo de observable, que represente el proceso estudiado, como por ejemplo propiedades espectrales. El equilibrio de desnaturalización está determinado por los cambios observados en la población de estados, donde el cincuenta por ciento de éstos está constituido por la proteína nativa y el otro cincuenta por la proteína desnaturalizada, relacionados por una constante aparente de equilibrio (K). [23-25]

El modelo más simple a través del cual una proteína se desnaturaliza, es por una transición de dos estados, donde la proteína nativa pasa de una conformación plegada a una desnaturalizada de forma cooperativa.



donde N refiere a la proteína en su conformación nativa, plegada, D a la proteína en su conformación desnaturalizada y K representa la constante de equilibrio para el proceso observado, que se corresponde con el cociente entre la concentración de la proteína desnaturalizada [D] y la concentración de la proteína nativa [N].

5.3.4.1. Estabilidad frente a la temperatura

A través de la disminución de los valores en las medidas UV-Vis a 620 nm se observa que la proteína se desnaturaliza al incrementar la temperatura (fig. 16), mostrando un comportamiento sigmoideo con un punto de inflexión a 50°C. Este valor corresponde a la temperatura media de transición y representa el punto cuando la mitad de la proteína se encuentra nativa y la otra mitad desnaturalizada, de acuerdo al equilibrio termodinámico que considera que solamente las formas nativa y desnaturalizada se encuentran presentes. Sin embargo, es importante mencionar que luego de su desnaturalización el pigmento presenta una absorbancia residual importante, alcanzando el 25% de su valor inicial.

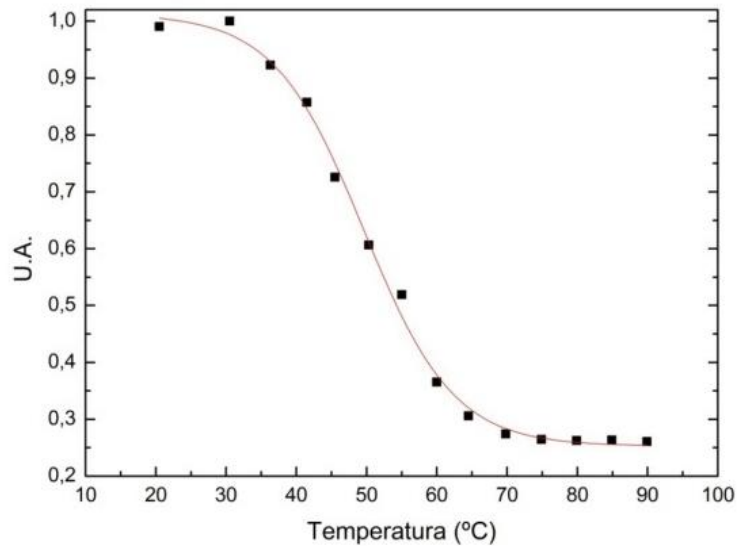


Figura 16. Evaluación del comportamiento de la ficocianina frente al incremento de la temperatura, seguido por medidas de absorbancia a 620 nm. Los valores de absorbancia se encuentran normalizados.

5.3.4.2. Estabilidad frente a distintos componentes del electrolito de la celda DSSC

Con respecto al contenido de NaI, según la fig. 17, no se observan cambios en el rango de concentración entre 0 M – 0.5 M. Cuando la concentración de NaI alcanza un valor de 3.0 M, la absorbancia de la proteína decrece al 60% del valor inicial. A su vez, cuando $[NaI] = 1.08 M$, se observan las mismas cantidades de proteína nativa y desnaturizada.

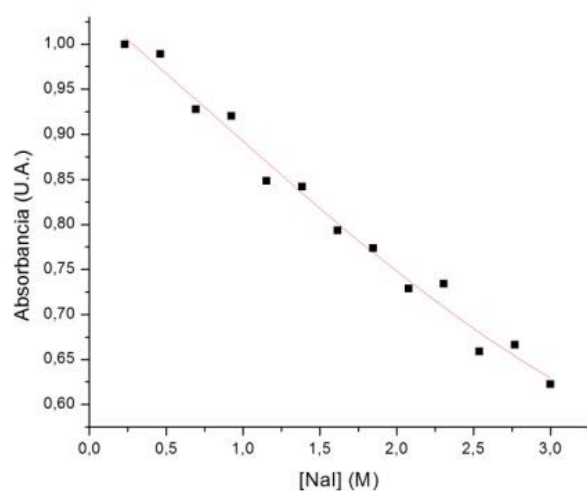


Figura 17. Evaluación del comportamiento de la ficocianina frente al incremento de la concentración de NaI, seguido por medidas de absorbanza a 620 nm. Los valores de absorbanza se encuentran normalizados.

Medidas de quenching, también fueron realizadas en presencia de NaI. Esta sal fue seleccionada debido a que el yoduro es comúnmente utilizado como componente del electrolito en celdas DSSC. Como se observa en la fig. 18, la adición de cantidades de NaI causa una disminución en la intensidad de fluorescencia de la proteína. A través de gráficos I_0/I vs $[NaI]$ se dedujo que la desnaturalización de la proteína se produce a partir de 1.5 M. A su vez, se determinó la existencia de una interacción entre la ficocianina y el soluto del electrolito aplicando la ecuación de Stern Volmer, cuya KSV otorgó un valor de $0.44 \pm 0.08 \text{ M}^{-1}$.

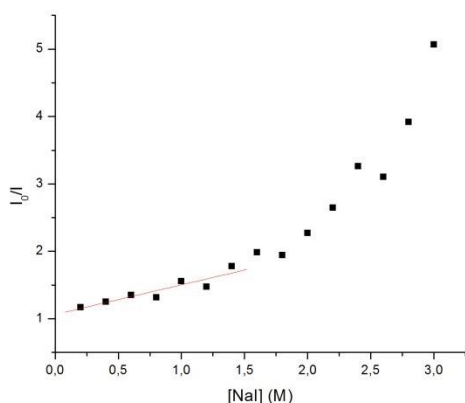
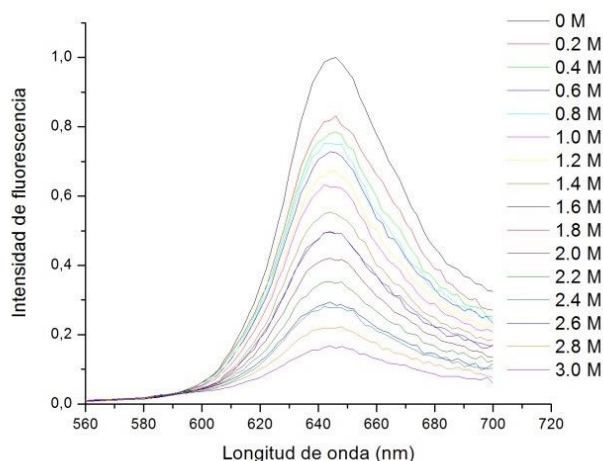


Figura 18. Espectros de emisión (λ_{exc} 530 nm) frente al incremento de NaI (arriba). Gráfico de Stern Volmer a partir de espectros (abajo).

3.4.2.2. Estabilidad frente al metoxipropionitrilo

En el caso del solvente, al incrementar el porcentaje de metoxipropionitrilo se muestra un decrecimiento sigmoideo en los valores de absorbancia de acuerdo a la fig. 19, observándose iguales cantidades de proteína nativa y desnaturalizada en un valor del 20% de metoxipropionitrilo en agua. Cabe destacar que para la mezcla 40/60 metoxipropionitrilo/agua, la absorbancia aún representa el 50% de valor inicial en agua.

Se debe mencionar que el cromóforo es el responsable del alto coeficiente de extinción de la ficocianina. La forma nativa tiene similar habilidad que la forma desnaturalizada de absorber a 620 nm; por lo que los cambios en el entorno de la proteína asociados al proceso de desnaturalización no afectan significativamente el comportamiento del cromóforo.

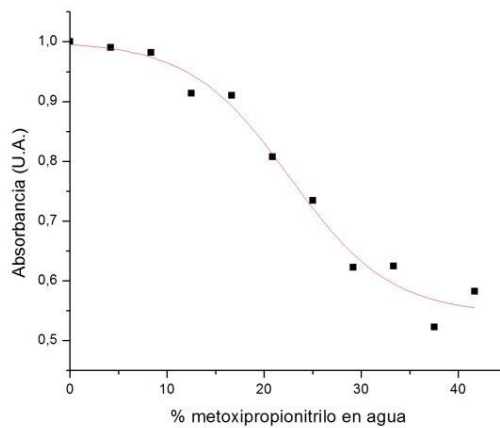


Figura 19. Evaluación del comportamiento de la ficocianina frente al incremento del porcentaje de metoxipropionitrilo, seguido por medidas de absorbancia a 620 nm. Los valores de absorbancia se encuentran normalizados.

También se llevaron adelante medidas de quenching frente a la adición de metoxipropionitrilo. Este solvente fue seleccionado debido a que es comúnmente utilizado como componente del electrolito en el armado de las celdas. Como se observa en la fig. 20, al incrementar el porcentaje de metoxipropionitrilo ocurre una disminución en la intensidad de fluorescencia de la proteína. A través del gráfico Stern Volmer puede deducirse que la desnaturalización de la proteína comienza a partir del entorno del 30%.

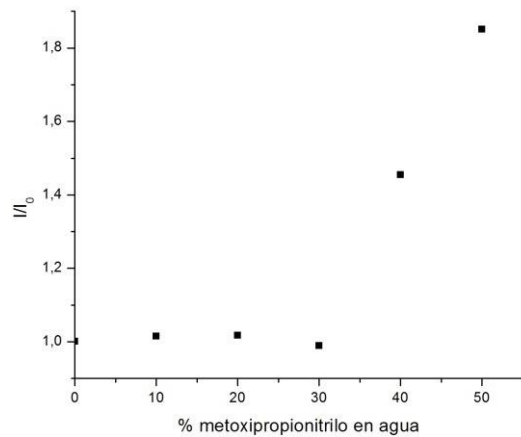
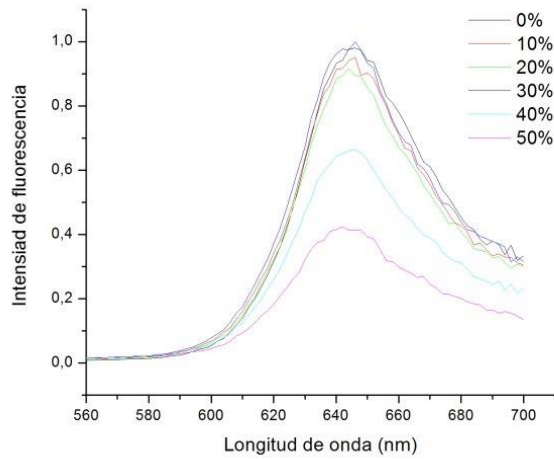


Figura 20. Espectros de emisión (λ_{exc} 530 nm) frente al incremento del porcentaje de metoxipropionitrilo (izquierda). Gráfico de Stern Volmer a partir de espectros (derecha).

Asimismo, se estudió la estabilidad de la proteína en otro solvente frecuentemente utilizado, el etilenglicol. En este caso se observa también un decrecimiento sigmoideo (fig. 21), observándose iguales cantidades de proteína nativa y desnaturalizada en un valor de 20% de etilenglicol en agua. Cabe destacar que para la mezcla 40/60 etilenglicol/agua, la absorbancia aún representa el 85% de valor inicial en agua.

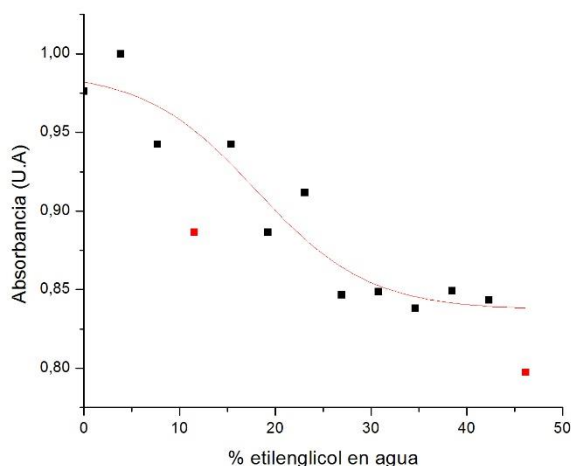


Figura 21. Evaluación del comportamiento de la ficocianina frente al incremento del porcentaje de etilenglicol, seguido por medidas de absorbancia a 620 nm. Los valores de absorbancia se encuentran normalizados.

5.3.5. Estudios con microbalanza de cuarzo QCM y EQCM

En la fig. 22 se muestran los resultados obtenidos utilizando EQCM para el extracto crudo de ficocianina a pH 7.5 en el electrolito de soporte (0.1 M NaNO₃). Como ya se visualizó en el perfil voltamperométrico anteriormente (fig. 10), se produce la adsorción de ficocianina a través del grupo carboxílico al electrodo Ti/Au/TiO₂ a partir de 0.4 V. Esta adsorción presenta un aumento a medida que ocurre el barrido de potencial, alcanzando su valor máximo en la región donde ocurre la electrooxidación de las superficies metálicas.

El proceso de adsorción de ácido es reversible; se adsorbe a potenciales más bajos y se desorbe de la superficie a potenciales más altos.

Los resultados QCM también confirmaron que efectivamente ocurre esta adsorción de la ficocianina en el electrodo, dado que se observa la desorción del pigmento a potenciales superiores a 1.0 V, hecho que se ve establecido por el gran aumento en la frecuencia de vibración después de alcanzar este valor, mientras que en el electrolito de soporte el aumento en la frecuencia de vibración es 7 veces menor.

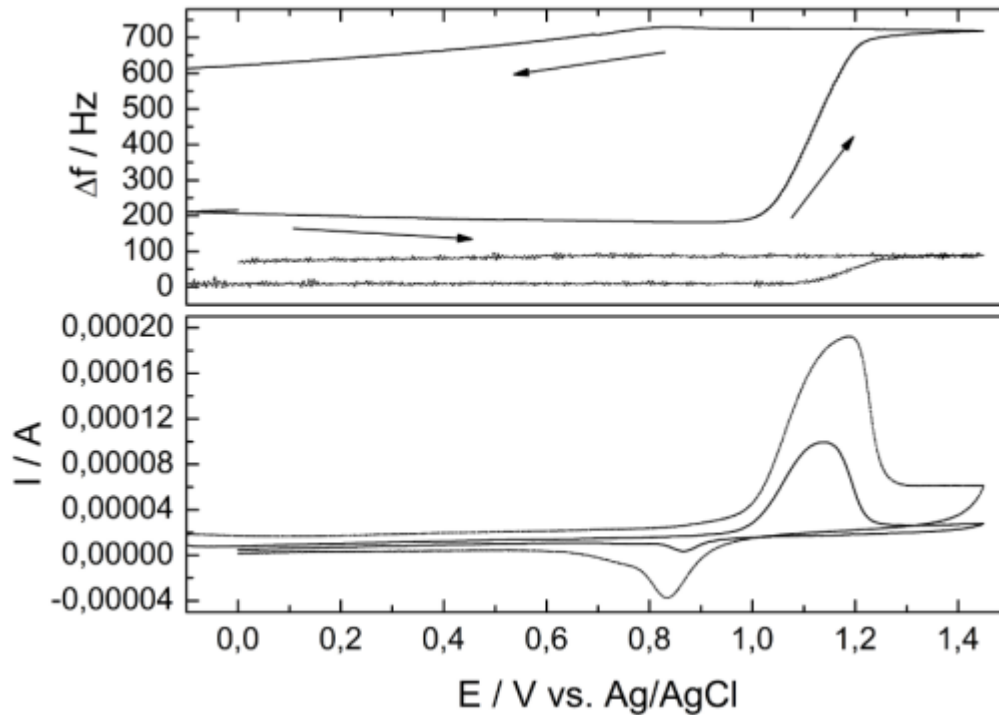


Figura 22. Resultados EQCM para la ficocianina purificada con Sephadex a pH 7.5 (línea completa) en electrolito de soporte, en comparación con los resultados obtenidos en el electrolito de soporte, 0.1 M $NaNO_3$ (línea punteada de menores intensidades), siendo el electrodo de trabajo $Ti / Au / TiO_2$, 0.01 Vs^{-1} .

Como se mencionará más adelante se armarán celdas utilizando agregados de clorofila y ácido heptadecanoico para evaluar su funcionamiento como coadsorbente. Es en ese sentido que a continuación se presentan algunos resultados obtenidos por EQCM y QCM respecto a la adsorción de estos componentes en el electrodo $Ti / Au / TiO_2$.

Como se muestra la fig. 23, ambos compuestos pueden adsorberse en la superficie del electrodo [26-27]. La diferencia reside en lo que sucede cuando la ficocianina intenta alcanzar la superficie del electrodo de trabajo. En caso de la clorofila, este compuesto de pequeño tamaño (906.3 g / mol) se adsorbe al TiO_2 y no permite una mayor adsorción de la proteína a la superficie. Sin embargo, el ácido heptadecanoico se adsorbe al TiO_2 a aprox. 0 V, pero se desorbe a 0.4 V, dejando la superficie disponible para que la ficocianina pueda adsorberse a través de los grupos

COOH. La clorofila actúa entonces como como sensibilizador [28], pero con valores de eficiencia más bajos que ficocianina.

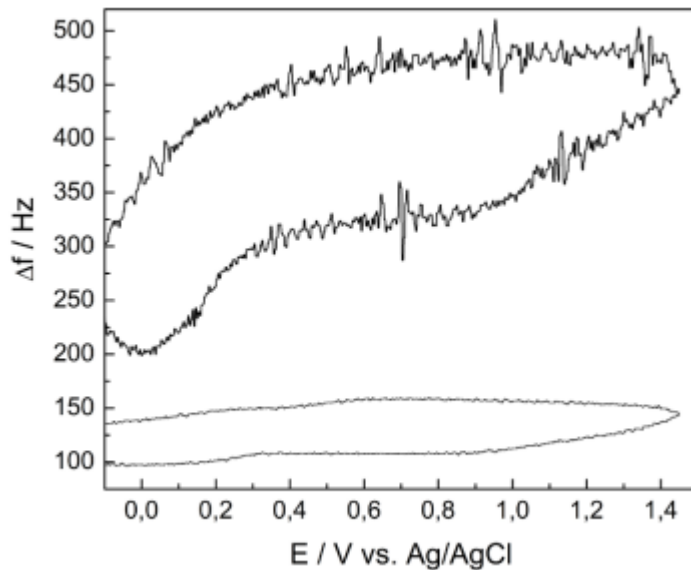


Figura 23. Resultados de EQCM para la ficocianina purificada con la adición de ácidos grasos (arriba) y la adición de clorofila (abajo), registrada en el electrolito de soporte 0.1 M NaNO₃. Trabajando electrodo Ti / Au / TiO₂, 0.05 Vs-1

También se realizaron experimentos QCM del extracto de ficocianina, de ficocianina purificada, de clorofila y del ácido heptanodecanoico. De acuerdo a la fig. 24, y solo considerando las variaciones de frecuencia, tanto el extracto crudo de ficocianina como el purificado se pueden adsorber y desorber de la superficie del electrodo. Sin embargo, para el primer caso la cantidad de masa depositada en el electrodo es mayor, ya que la muestra contiene ficocianina y otros componentes (principalmente clorofila).

Asimismo, se confirmó que la clorofila podría adsorberse en la superficie del electrodo en gran medida y limitar el acceso de la proteína a la superficie de TiO₂. Con respecto al ácido heptanodecanoico, no se detectó deposición de estos compuestos en la superficie del electrodo.

Cabe mencionar, como se verá más adelante, que se midieron valores de eficiencia de conversión energética más altos en celdas sensibilizadas con ficocianina y el ácido graso, lo que podría atribuirse a que este último estaría afectando la

viscosidad de las soluciones o evitando interacciones hidrofóbicas [29-30], previniendo así la aglomeración de la proteína y mejorando el rendimiento de la celda.

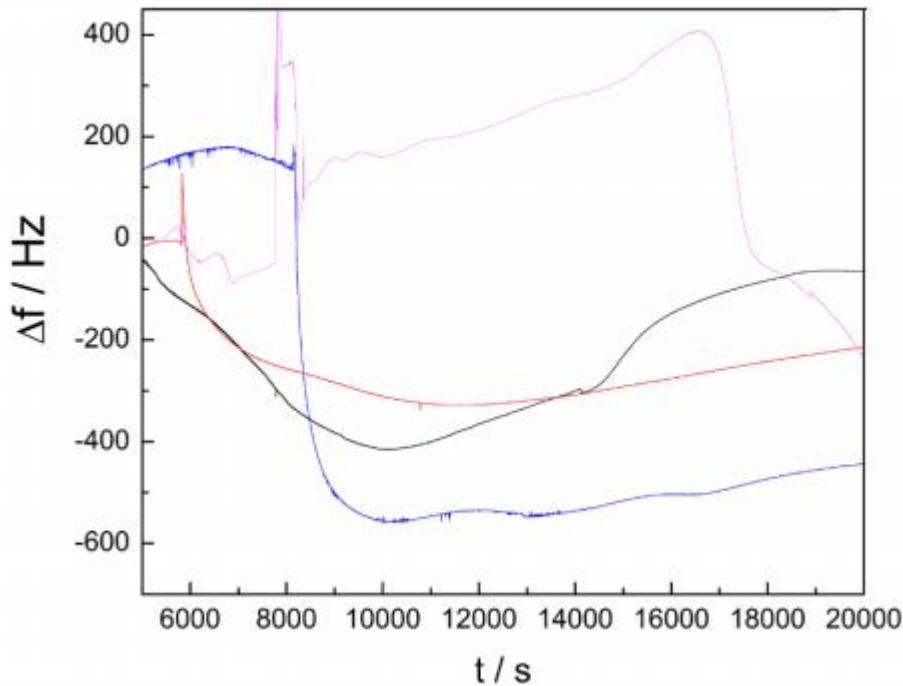


Figura 24. Perfiles de QCM para muestras del extracto de ficocianina (línea negra) y ficocianina purificada pH 7,5 (línea roja) con la adición de clorofila (línea azul) y ácido heptanoico (línea violeta), usando Ti / Au / TiO₂ electrodos.

5.3.6. Evaluación electroquímica del funcionamiento de las celdas con ficocianina

5.3.6.1. Curvas J vs E

Se armaron seis celdas diferentes, utilizando distintas condiciones de sensibilización:

- Extracto crudo de ficocianina a pH = 7.5
- Extracto crudo de ficocianina a pH = 8.5
- Ficocianina purificada con cromatografía exclusión molecular con columna Sephadex G-25 a pH = 7.5
- Ficocianina purificada con cromatografía exclusión molecular con columna Sephadex G-25 a pH = 8.5

- Ficocianina purificada con cromatografía exclusión molecular con columna Sephadex G-25 a pH = 7.5 con el agregado de clorofila en relación molar 27 a 1.
- Ficocianina purificada con cromatografía exclusión molecular con columna Sephadex G-25 a pH = 7.5 con el agregado de 1 mM del ácido graso: ácido heptadecanoico, en relación molar 240 a 1.

La clorofila fue extraída de las mismas cápsulas comerciales de *Spirulina spp*, utilizándose la elución obtenida luego de la purificación con Sephadex G-25.

Es importante mencionar que se probaron distintos co-adsorbentes (clorofila y ácidos grasos), ya que en la bibliografía se reporta que la adición de estas especies incrementa la cantidad de pigmento adsorbido y por tanto, mejora los valores de conversión energética de la celda. [31]

La fig. 25 muestra las distintas curvas de densidad de corriente vs potencial de las celdas, y la tabla 2 presenta los parámetros fotovoltaicos obtenidos del gráfico.

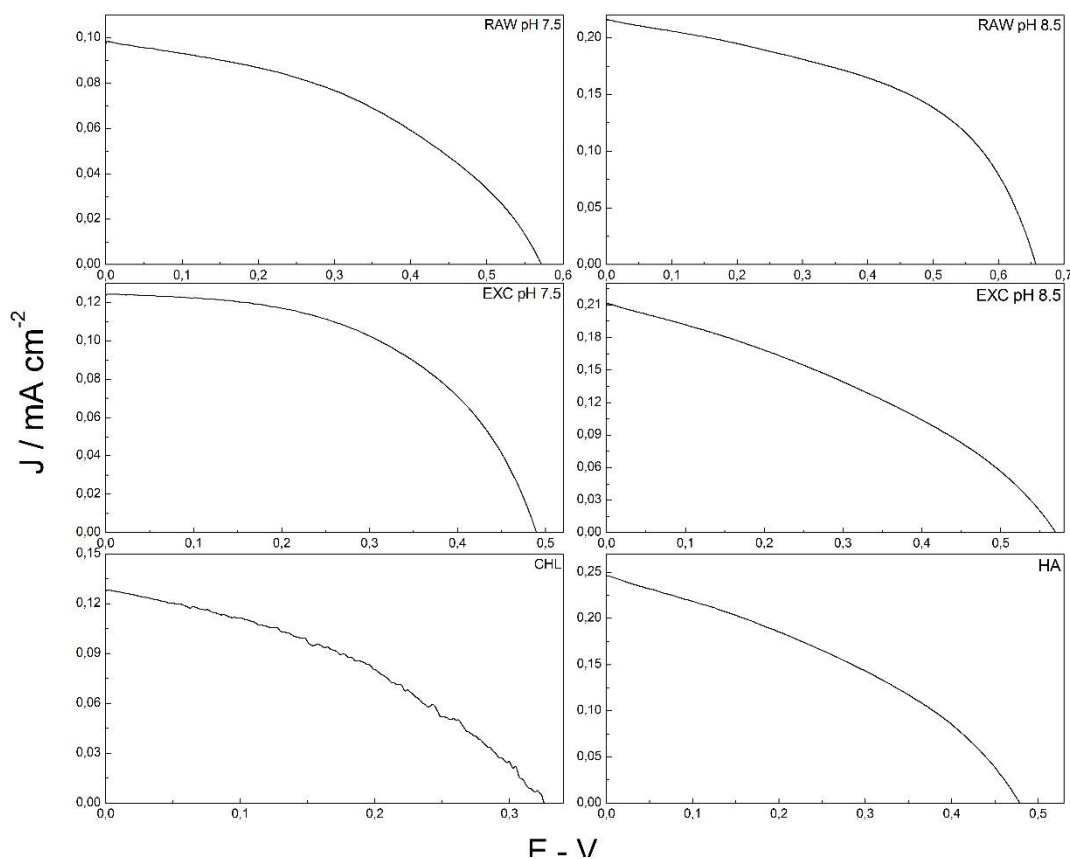


Figura 25. Perfiles J vs E de las distintas celdas ensambladas utilizando un simulador solar con potencia 1 sun, 1.5 AM (ABET Technologies) a temperatura ambiente. RAW representa al extracto crudo, EXC representa a la solución de ficocianina purificada por columna Sephadex G-25, CHL representa la solución de ficocianina purificada con la adición de clorofila y HA representa la solución de ficocianina purificada con la adición de ácido graso.

Tabla 2. Parámetros fotovoltaicos de las distintas celdas.

	Extracto crudo pH 7.5	Extracto crudo pH 8.5	Ficocianina purificada pH 7.5	Ficocianina purificada pH 8.5	Ficocianina purificada + clorofila	Ficocianina purificada + ác. graso
Jsc	0.10 mA/cm ²	0.21 mA/cm ²	0.13 mA/cm ²	0.21 mA/cm ²	0.13 mA/cm ²	0.24 mA/cm ²
Voc	0.57 V	0.65 V	0.49 V	0.57 V	0.33 V	0.48 V
Jmp	0.066 mA/cm ²	0.14 mA/cm ²	0.09 mA/cm ²	0.12 mA/cm ²	0.084 mA/cm ²	0.14 mA/cm ²
Vmp	0.39 V	0.49 V	0.38 V	0.35 V	0.2 V	0.3 V
FF	0.45	0.50	0.53	0.36	0.39	0.37
n	0.025%	0.07%	0.033%	0.044%	0.017%	0.043%

Se debe considerar que los valores de eficiencia reportados toman en cuenta al menos tres repeticiones de cada celda. En algunos casos como el extracto crudo y la solución de ficocianina purificada a pH 8.5, las curvas J vs E mostraron gran variación de celda en celda y de ciclo en ciclo. Por tanto, a partir de estos datos pueden extraerse algunas conclusiones importantes. Primeramente, las celdas ensambladas con extracto crudo presentaron el mejor funcionamiento, pero el porcentaje de celdas no funcionales fue alto. Por el contrario, en el caso de la celda sensibilizada con ficocianina purificada y ácido heptadecanoico como coadsorbente presentó valores reproducibles con una eficiencia de conversión energética de 0.04%, indicando que se trata de la mejor condición de sensibilización.

Asimismo, como la adsorción de la proteína al TiO₂ es muy baja, puede deducirse que la clorofila compite por la adsorción al TiO₂ mientras que el ácido heptadecanoico incrementa la adsorción de la proteína al semiconductor impidiendo su agregación.

5.3.6.2 Estudios de impedancia electroquímica

En la tabla 3 y en la fig. 26 se muestra los principales resultados obtenidos a 0.4 y 0.5 V de los estudios de impedancia electroquímica llevados adelante para las seis celdas armadas con distintos fotosensibilizadores.

En esta tabla, R_{ce} representa la transferencia de electrones en el contraelectrodo, R_{trans} representa los procesos de difusión de electrones en la película de TiO_2 nanoestructurada, así como la resistencia al transporte la interface pigmento/ TiO_2 , y R_{recomb} se refiere a la recombinación electrónica entre TiO_2 y la cupla redox.

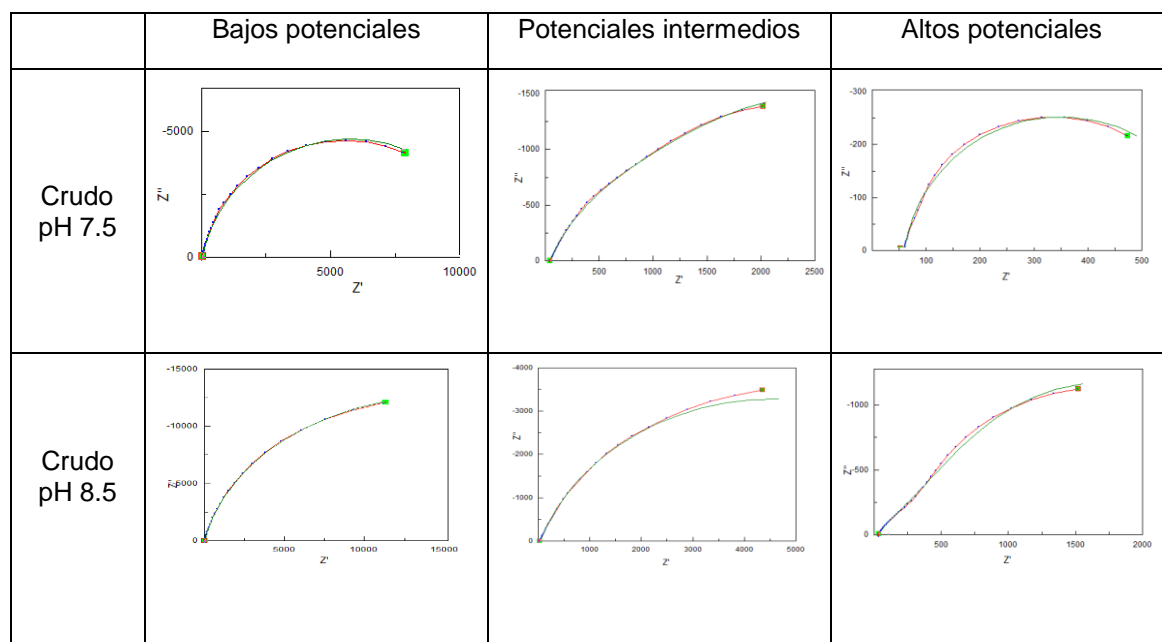
En línea con los resultados observados al medir la eficiencia de conversión energética, los valores de resistencia mostraron valores similares. A pH 7.5, se obtuvieron valores de resistencia más bajos para las celdas que contienen ácidos grasos como coadsorbentes, mostrando también una gran diferencia entre R_{recomb} y R_{trans} (R_{recomb} cerca de 20 veces más alto).

Es importante señalar que las celdas sensibilizadas con ficocianina a pH 8.5, tanto en el extracto crudo como el purificado no siempre funcionaron correctamente, hecho que podría explicarse debido a los altos valores de resistencia, que tienen relación con que la banda de conducción se desplaza hacia arriba debido a la menor cantidad de protones en la superficie (en el caso del pH más bajo). Esto conduce a un V_{oc} más alto, como se informa en la literatura [32-33]. A pH 8.5 también los valores de J_{sc} fueron más altos que los valores a pH 7.5 pero aún resultaron muy bajos en comparación con los valores informados para otros pigmentos naturales [34-37], incluso en comparación con los extraídos en agua. Los valores bajos de J_{sc} podrían explicar la baja conductividad en el óxido mesoporoso, lo que lleva a un menor valor de eficiencia de conversión. La falta de reproducibilidad en las celdas ensambladas a pH 8.5 podría estar relacionada con que la ficocianina se encuentre más cargada negativamente a este valor de pH. Esta proteína presenta un valor de punto isoeléctrico de 5.8 [38] y, por lo tanto, a pH 8.5, resultará altamente cargada negativamente, situación que podría afectar la resistencia en la interfaz TiO_2 / pigmento. Después de la inyección electrónica de moléculas de pigmento excitadas, se informa una acumulación de electrones en el electrodo mesoporoso y la repulsión con la proteína cargada negativamente podría ser lo suficientemente importante como para influir en el tiempo de vida del electrón [39-40]

Por tanto, los resultados de los estudios de impedancia electroquímica confirmaron que los dispositivos ensamblados con la adición de ácido heptadecanoico en la celda, presentaron mejores resultados en los parámetros fotovoltaicos, así como un comportamiento reproducible.

Tabla 3. Valores de los distintos componentes del circuito a 0.4 y 0.5 V luego de ajustar los datos medidos.

Sensibilizador	Potencial	Rseries	Rce	Rrecomb	Rtrans
Crudo pH 7.5	500 mV	48.9	6.8	2989	4877
Crudo pH 8.5	500 mV	33.2	12.1	9010	13.55
Exclusión molecular pH 7.5	400 mV	38.4	30.9	4512	269.3
Exclusión molecular pH 8.5	400 mV	32.2	1.0	14861	2335
Con clorofila	400 mV	52.4	10.8	2042	5891
Con ácidos grasos	400 mV	41.3	4.0	2909	143.5



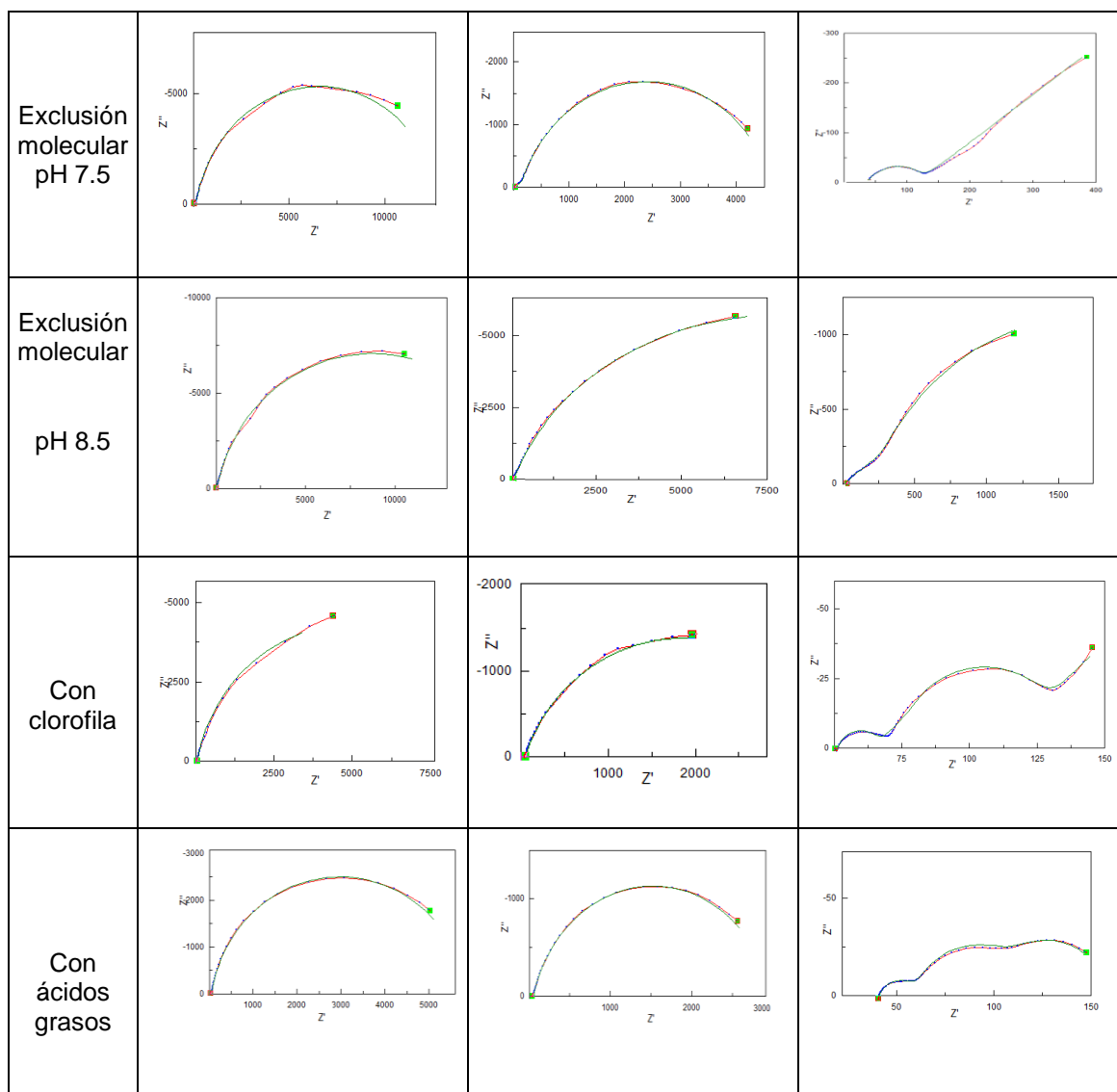


Figura 26. Valores de datos medidos superpuestos a resultados ajustados para celdas ensambladas evaluadas bajo diferentes condiciones en la oscuridad. Para bajos potenciales, los resultados se midieron a 0.3 V, para potenciales intermedios se midieron a 0.4 V o 0.5 V (para el extracto crudo a ambos valores de pH), y para potenciales altos los resultados fueron medidos a 0.7 V o 0.6 V (extracto crudo y por exclusión molecular a pH 8.5).

5.4. CONCLUSIONES GENERALES

En primer lugar, cabe mencionar que las celdas ensambladas con extracto purificado a pH 8.5 presentaron el mejor funcionamiento respecto a los valores de conversión de eficiencia energética, sin embargo el porcentaje de celdas no funcionales fue alto. Esta falta de reproducibilidad en las celdas ensambladas podría estar relacionada con que la ficocianina se encuentre más cargada negativamente a este valor de pH debido a al valor de su punto isoeléctrico.

Por otra parte, tanto en el extracto crudo como en la solución de ficocianina con clorofila se confirmó que ésta podría adsorberse en la superficie del electrodo en gran medida y limitar el acceso de la proteína a la superficie de TiO_2 , disminuyendo así la eficiencia de la celda DSSC.

Con respecto a la adición de ácido heptanodecanoico, no se detectó deposición de estos compuestos en la superficie del electrodo. Asimismo, en el caso de la celda sensibilizada con ficocianina purificada y ácido heptadecanoico como coadsorbente se presentaron valores reproducibles con una eficiencia de conversión energética de 0.04%, indicando que se trata de la mejor condición de sensibilización, donde este ácido graso incrementa la adsorción de la proteína al semiconductor impidiendo su agregación.

5.5. Referencias bibliográficas

- [1] Glazer, A. N. 1989. Light guides. Directional energy transfer in a photosynthetic antenna. *Journal of Biological Chemistry*, 264(1), 1-4.
- [2] Kathiravan, A., & Renganathan, R. 2009. Photosensitization of colloidal TiO₂ nanoparticles with phycocyanin pigment. *Journal of colloid and interface science*, 335(2), 196-202.
- [3] MacColl, R. 1998. Cyanobacterial phycobilisomes. *Journal of structural biology*, 124(2-3), 311-334.
- [4] Grossman, A. R., Schaefer, M. R., Chiang, G. G., & Collier, J. L. 1993. The phycobilisome, a light-harvesting complex responsive to environmental conditions. *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 57(3), 725-749.
- [5] Sun, L., Wang, S., & Qiao, Z. 2006. Chemical stabilization of the phycocyanin from cyanobacterium *Spirulina platensis*. *Journal of biotechnology*, 121(4), 563-569.
- [6] Glazer, A. N., Fang, S., & Brown, D. M. 1973. Spectroscopic properties of C-phycocyanin and of its α and β subunits. *Journal of Biological Chemistry*, 248(16), 5679-5685.
- [7] Kupka, M., & Scheer, H. 2008. Unfolding of C-phycocyanin followed by loss of non-covalent chromophore–protein interactions: 1. Equilibrium experiments. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1777(1), 94-103.
- [8] Padyana, A. K., & Ramakumar, S. (2006). Lateral energy transfer model for adjacent light-harvesting antennae rods of C-phycocyanins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1757(3), 161-165.
- [9] Eriksen, N. T. 2008. Production of phycocyanin—a pigment with applications in biology, biotechnology, foods and medicine. *Applied microbiology and biotechnology*, 80(1), 1-14.
- [10] Wang, X. Q., Li, L. N., Chang, W. R., Zhang, J. P., Gui, L. L., Guo, B. J., & Liang, D. C. 2001. Structure of C-phycocyanin from *Spirulina platensis* at 2.2 Å resolution: a novel monoclinic crystal form for phycobiliproteins in phycobilisomes. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 57(6), 784-792.
- [11] Wang, C.G.; Zhou, B.C.; Tseng, C.K. 1997. Spectroscopic properties of the C-phycocyanin-allophycocyanin conjugate and the isolated phycobilisomes from *Spirulina platensis*. *Photosynthetica*, 1 (34), 57-65.
- [12] Wang, X.Q.; Li, L.N.; Chang, W.P. 2001. Structure of C-phycocyanin from *Spirulina platensis* at 2.2 Å resolution: a novel monoclinic form for phycobiliproteins in phycobilisomes. *Acta Crystallographica*, 56 (6), 784-792.

- [13] M. Gratzel. 2000. Molecular Photovoltaics. *Accounts of Chemical Research*, 33 (5), 269-277.
- [14] Sánchez, N., Bu, M., León, N., & Pérez-Saad, H. 2002. Fundamentos de una posible acción beneficiosa de la *Spirulina platensis* en las neuropatías periféricas. *Revista Cubana de Plantas Medicinales*, 7(3), 0-0.
- [15] Burgess, R. 2009. Protein precipitation techniques. *Methods in Enzymology*, 463, 331-337.
- [16] Silveira, S.T., et al. 2008. Separation of phycocyanin from *Spirulina platensis* using ion exchange chromatography. *Bioprocess Biosyst Eng*, 31, 477-82.
- [17] Gonzalez MM, Arnbjerg J, Denofrio MP, Erra-Balsells R, Ogilby PR, Cabrerizo FM. 2009. One- and two-photon excitation of -carbolines in aqueous solution: pH-dependent spectroscopy, photochemistry and photophysics. *J Phys Chem A*, 113, 6648-56.
- [18] Ogura K, Kobayashi M, Nakayama M, Miho Y. 1999. In-situ FTIR studies on the electrochemical oxidation of histidine and tyrosine. *J Electroanal Chem*, 463, 218-23.
- [19] Ogura K, Kobayashi M, Nakayama M, Miho Y. 1998. Electrochemical and in situ FTIR studies on the adsorption and oxidation of glycine and lysine in alkaline medium. *J Electroanal Chem*, 449, 101-9.
- [20] Wieckowski A, Sobkowski J, Zelenay P, Franaszczuk K. 1981. Adsorption of acetic acid on platinum, gold and rhodium electrodes. *Electrochim Acta* 26.
- [21] Xiao X-Y, Sun S-G. 2005. Electrosorption of p-nitrobenzoic acid at a gold electrode in perchloric acid solutions studied by using cyclic voltammetry, EQCM, in situ FTIRS and Raman spectroscopy. *Electrochim Acta*, 45, 2897-902.
- [22] Enciso, P.; Cabrerizo F. M.; Gancheff J.; Denis P.; Cerdá, M.F. 2013. Phycocyanin as potential natural dye for its use in photovoltaic cells. *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling*, 2.
- [23] Croney, J.; Helms, D. M. 2003. Conformational dynamics and temperature dependence of photoinduced electron transfer within self-assembled coproporphyrin: cytochrome c complexes. *Biophysical journal*, 84 (6), 4135-43.
- [24] Makhatadze, G.I. 1999. Thermodynamics of protein interactions with urea and guanidinium hydrochloride. *J of Physical Chemistry B*, 103, 4781-85.
- [25] Walters, J., Milam, S.L.; Clark, A.C. 2009. Practical approaches to protein folding and assembly: spectroscopy strategies in thermodynamics and kinetics. *Methodos Enzymol*, 455, 1-39.
- [26] Lundgren, S.M.; Persson, K.; Mueller, G.; Kronberg, B.; Clarke, J.; Chtaib, M.; Claesson, M. 2007. *Langmuir*, 23, 10598.

- [27] Amao, Y.; Komori, T. 2004. *Biosens Bioelectron.*, 15, 843.
- [28] Calogero, G.; Bartolotta, A.; Di Marco, G.; Di Carlo, A.; Bonaccorso, F. 2015. *Chem Soc Rev.*, 44, 3244.
- [29] Das, U.; Hariprasad, G.; Ethayathulla, A.S.; Manral, P.; Das, T.K.; Pasha, S.; Mann, A.; Ganguli, M.; Verma, A.K.; Bhat, R.; Chandrayan, S.K.; Ahmed, S.; Srinivasan, A. 2007. *PLoS ONE*, 2, 1176.
- [30] Reiber, H. 1983. *J. Biochem Biophys Methods*, 7, 153.
- [31] Magne, C.; Urien, M. et al. 2012. *RSC Advances*, 2, 11836–11842.
- [32] Wang, Z.S.; Sugihara, H. 2006. *Langmuir*, 22, 9718.
- [33] Nazeeruddin, M.K.; Baranoff, E.; Grätzel, M. 2011. *Solar Energy*, 85, 1172.
- [34] Calogero, G.; Yum, J.H.; Sinopoli, A.; Di Marco, G.; Grätzel, M. 2012. *Solar Energy*, 86, 1563.
- [35] Zhou, H.; Wu, L.; Gao, Y.; Ma, T. 2011. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 219, 188.
- [36] Li, Y.; Ku, S.H.; Chen, S.M.; Ajmal, M.; Fahad, A.; AlHemaid, M.A. 2013. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 8, 1237.
- [37] Ganta, D., Combrink, K., & Villanueva, R. 2019. *Natural Dye-Sensitized Solar Cells: Fabrication, Characterization, and Challenges*. In *Advances in Solar Energy Research* (pp. 129-155). Springer, Singapore.
- [38] Antelo, F.S.; Anschau, A.; Costa, J.; Kalil, S.J.; Braz. J. 2010. *Chem. Soc.*, 21, 921.
- [39] Yang, W.; Pazoki, M.; Eriksson, A.I.M.; Hao, Y.; Boschloo, G. 2015. *Phys. Chem. Chem. Phys.* DOI: 10.1039/C5CP01274K.
- [40] Uemura, Y.; Mori, S.; Hara, K.; Koumura, N. 2012. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51.

CAPÍTULO VI: ALGAS ROJAS ANTÁRTICAS

6.1. INTRODUCCIÓN

Las ficobiliproteínas actúan como pigmentos accesorios para la fotosíntesis en algas marinas de la familia de las Rhodophyceae, Cyanophyceae, Cryptophyceae y algunas Pirrophycea. [1] En particular, en las algas rojas la proteína ficoeritrina es la responsable de su color rojo característico.

Las ficoeritrinas se dividen en cuatro clases principales en función de sus espectros de absorción: B-ficoeritrina (B-PE, picos a 545, 565 nm y un hombro a 499 nm), R-ficoeritrina (R-PE, picos a 499, 565 nm y un hombro / pico a aproximadamente 545 nm), C-ficoeritrina (CPE, pico a 565 nm) y CU-ficoeritrina (CU-PE, picos a aproximadamente 498 nm, 540 nm y / o 565 nm) [2-5]. Tanto R-PE y B-PE se encuentran en las algas rojas (como se mencionó anteriormente), mientras que C-PE y CU-PE se encuentran en las cianobacterias. R-PE se encuentra en la mayoría de las macro algas rojas, mientras que la B-PE se encuentra en algunas microalgas rojas.

Estos pigmentos son solubles en agua y están compuestos de subunidades α , β y γ , cada una de las cuales consiste de una apoproteína y uno o más tipos de grupos prostéticos tetrapirrólicos de cadena abierta unidos mediante enlaces covalentes a los residuos específicos de cisteína de las apoproteínas. Las subunidades α , β y γ son muy disímiles, de 17 kDa, 19kDa y 30 kDa, respectivamente. [6] Sus estructuras generalmente se describen como agregados hexaméricos ($\alpha\beta$)₆ γ o ($\alpha\beta$)₃ γ ($\alpha\beta$). [7] Su estructura cristalina puede observarse en la fig. 1.

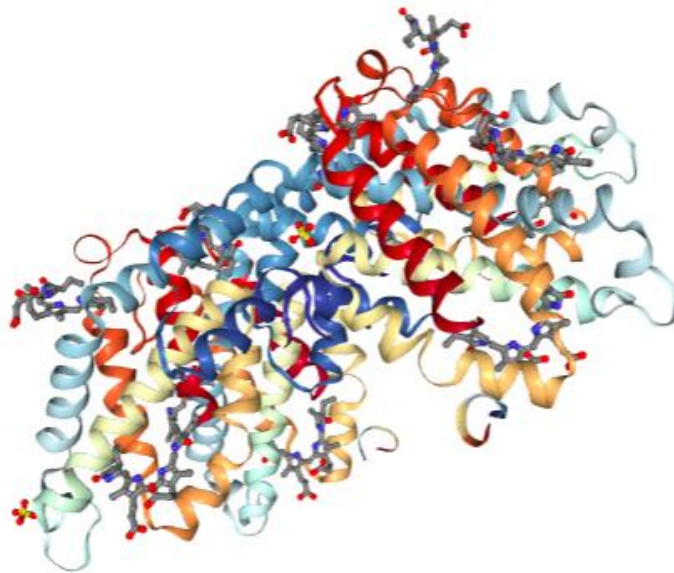


Figura 1. Representación de la estructura cristalina de la proteína R-ficoeritrina.

Fuente: Extraído de Contreras-Martel, C., Martínez-Oyanedel, J., Bunster, M., Legrand, P., Piras, C., Vernede, X., & Fontecilla-Camps, J. C. (2001). Crystallization and 2.2 Å resolution structure of R-phycoerythrin from *Gracilaria chilensis*: a case of perfect hemihedral twinning. *Acta Crystallographica Section D: Biological Crystallography*, 57(1), 52-60.

La R-ficoeritrina se usa comúnmente como un marcador fluorescente en inmunología y biología celular [8-9] y en citometría de flujo [10], pero también se utiliza como colorante alimentario natural [11] y como marcador en electroforesis en gel e isoelectroenfoque. [12]

Por otra parte, este pigmento tiene características que lo hacen un candidato interesante para su uso como sensibilizadores en celdas DSSC: la banda de absorción máxima a 550 nm tiene un alto valor de coeficiente de absorción molar (aproximadamente $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) [13] y, además presenta ácidos carboxílicos libres presentes en el cromóforo que le permiten anclarse al semiconductor de dióxido de titanio nanoestructurado (fig. 2).

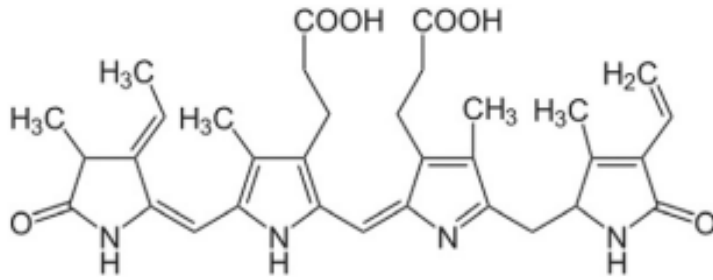


Figura 2. Estructura del cromóforo de la ficoeritrina.

El uso de pigmentos que podrían obtenerse fácilmente en un lugar tan singular como la Antártida, podría ofrecer una solución parcial para el problema energético allí. En particular, aquellos provenientes de algas serían una buena alternativa dado que las algas rojas se pueden encontrar en gran abundancia en la región, y se pueden cosechar incluso en un lugar tan pobre en radiación solar como la Antártida.

Como el único continente sin población humana nativa, reducir el impacto de la presencia humana es un desafío para las partes nucleadas en torno al Sistema del Tratado Antártico. En este sentido, el sol constituye una fuente de energía alternativa natural y no contaminante, que podría sustituir el uso de combustibles fósiles. [14]

6.2. MATERIALES Y MÉTODOS

6.2.1. Extracción del pigmento

6.2.1.1. Extracción del pigmento ficoeritrina con etanol

Las algas rojas antárticas *Iridaea obovata*, *Delesseria lancifolia* y *Plocamium hookeri* fueron recolectadas en las costas de la Isla Rey Jorge en abril de 2015. En la Base Científica Antártica Artigas (BCAA) fueron lavadas con etanol 95% y acondicionadas para su traslado al laboratorio en Montevideo, donde se conservaron en freezer.

Para los trabajos de extracción, 1 g de muestra de cada una de las algas fue trozado y colocado en tubos Falcon con 25 ml de etanol 95% durante toda la noche a 4°C. Posteriormente la muestra fue filtrada.

6.2.1.2. Extracción del pigmento ficoeritrina con agua Milli Q

En este caso, las algas rojas antárticas *Delesseria lancifolia* y *Palmaria decipiens* fueron recolectadas en la Isla Rey Jorge durante enero de 2017. En la BCAA fueron lavadas con agua Milli Rho y secadas bajo corriente de aire caliente. Posteriormente fueron acondicionadas para su traslado al laboratorio, donde se conservaron en freezer.

Para realizar la extracción, 1 g de muestra fue trozado y colocado en un mortero con 25 mL de agua Milli Q (18.2 MΩ). Posteriormente la muestra fue centrifugada.

6.2.1. Purificación del pigmento

6.2.1.1. Purificación del pigmento extraído con etanol 95%

Luego de la extracción se llevó adelante un paso de purificación con una de las algas, *Delesseria lancifolia*, mediante extracción con solventes (etanol y heptano 1:1), y el proceso fue seguido por espectroscopía visible.

6.2.1.2. Purificación del pigmento extraído con agua Milli Q

La purificación de la ficoeritrina extraída en este medio se realizó usando columna Sephadex G-25, con agua como solvente de elución. El proceso de

purificación fue controlado por espectrofotometría visible y cromatografía en capa delgada (TLC), usando placas de sílica gel sobre aluminio (SIGMA ALDRICH) y la mezcla butanol/acético (9/1) como fase móvil. Este procedimiento fue puesto a punto por Micaela De Bon y Joaquín Hurtado en el marco de un proyecto PAIE (Programa de Apoyo a la Investigación Estudiantil).

6.2.3. Caracterización del pigmento R-ficoeritrina

6.2.3.1 Análisis UV-visible

Los espectros de absorción fueron realizados usando espectrofotómetro UV-vis SPECORD 200 Plus de Analytic-Jena, en el rango de 350-800nm. Las mediciones fueron ejecutadas utilizando celdas de cuarzo de longitud de camino óptico 1 cm.

La concentración de R-ficoeritrina y de ficocianina puede calcularse considerando los valores de absorbancia obtenidos y el coeficiente de absortividad molar a longitudes de onda donde se encuentra el máximo de absorción, siendo $\epsilon_{565} = 19.6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ y $\epsilon_{665} = 2.8 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectivamente.

En el caso de la concentración de clorofila a, el valor en g/m^3 se obtiene a partir de:

$$[\text{Clorofila}] = A_{632} + 13.3 A_{665} - 4.52 A_{649} - 1.75 A_{696} \quad [15]$$

6.2.3.2 Fluorescencia

Las medidas de fluorescencia en estado estable se realizaron con un espectrofluorómetro Fluoromax4 (HORIBA JobinYvon). Las matrices 3D se registraron en celdas de cuarzo de longitud de 1 cm a temperatura ambiente.

6.2.3.3 Voltamperometría cíclica.

La caracterización redox se llevó adelante en la BCAA utilizando electrodos serigrafados descartables de la compañía DROPSSENS μ STAT400 (fig. 3), usando Au-*pc* (*policristalino*) como material del electrodo de trabajo y electrodo auxiliar. El potencial del pseudo electrodo de referencia fue de $E = 0.269 \text{ V vs. NHE}$ para los

extractos con etanol y $E = 0.2 \text{ V}$ vs. NHE para los extractos acuosos. La velocidad de barrido utilizada fue de 100 mV/s a temperatura ambiente.



Figura 3. Equipo DROPSENS μ STAT400 en la BCAA

6.2.4. Estudios microbalanza de cuarzo

Se empleó la técnica de microbalanza de cristal de cuarzo resuelta en el tiempo para las mediciones de QCM y EQCM. El electrodo de trabajo fue un electrodo de $\text{Ti} / \text{Au} / \text{TiO}_2$ de forma circular con una superficie calculada de dióxido de titanio expuesta al electrolito de 0.215 cm^2 (proporcionada por RenLux Crystal). El sistema se completó con un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de Ag / AgCl saturado ($E = 0.195 \text{ V}$ vs. ENH). La frecuencia de oscilación del cristal de referencia era de 8.000 MHz .

Las mediciones para QCM se realizaron en modo de resolución temporal a potencial de circuito abierto, por lo que se midió solamente la diferencia de frecuencia de oscilación entre el cristal de trabajo y el cristal de referencia en función del tiempo. Por otra parte, durante las medidas de EQCM se registró en forma simultánea la variación de la intensidad con el potencial aplicado. El potencial durante las mediciones EQCM se informa respecto al electrodo de referencia Ag/AgCl .

Para las medidas por EQCM se utilizó una solución de NaClO_4 0.1 M como electrolito soporte, mientras que en las de QCM el solvente fue agua MilliQ.

6.2.5 Armado de la celda

El armado de las celdas se realizó utilizando electrodos FTO/TiO₂ como electrodos de trabajo (DYESOL™, 18NR-AO Active Opaque Titania, 0.7 cm²), usando una solución de I⁻/I₃⁻ en acetonitrilo como electrolito (AN-50 Solaronix) y un electrodo FTO/platino como electrodo auxiliar (Solaronix). El electrodo de trabajo se dejó en contacto con la solución del pigmento durante la noche, produciéndose la sensibilización del mismo por un proceso de inmersión.

6.2.6 Evaluación del funcionamiento de la celda

La evaluación del funcionamiento de la celda se llevó a cabo a través de los perfiles J vs E (densidad de corriente vs voltaje) en ausencia y en presencia de luz, utilizando un simulador solar con potencia 1 sun, 1.5 AM (ABET Technologies) a temperatura ambiente.

También se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica en luz y oscuridad, en un rango de frecuencia 0.1 Hz a 3 MHz, con potenciales entre 0 y 0.6 V.

6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

6.3.1. Extracción y purificación

6.3.1.1. Extracción y purificación de R-ficoeritrina en etanol 95%

La extracción del pigmento R-ficoeritrina a partir de las algas rojas antárticas *Iridaea obovata*, *Delesseria lancifolia* y *Plocamium hookeri* (fig. 4), así como la purificación por extracción con solventes fueron procesos satisfactorios de acuerdo a los estudios de espectroscopía UV-visible y fluorescencia.



Figura 4. Fotografías de algas rojas antárticas *Iridaea obovata* (arriba), *Delesseria lancifolia* (medio) y *Plocamium Hookeri* (abajo).

6.3.1.2. Extracción y purificación de R- ficoeritrina en agua Milli Q

La extracción con agua Milli Q del pigmento R-ficoeritrina a partir de las algas rojas antárticas *Delesseria lancifolia* y *Palmaria decipiens* (fig. 5) fue satisfactoria, de acuerdo a los datos verificados por espectrofotometría UV-visible.



Figura 5. Fotografías de algas rojas antárticas *Palmaria decipiens* (izquierda) y *Delesseria lancifolia* (derecha).

La purificación de las muestras con columna de exclusión molecular Sephadex G-25 fue además seguida por TLC. Considerando este proceso, la composición del extracto inicial obtenido al mezclar en mortero la muestra de alga con agua, mostraba la presencia de dos compuestos diferentes. Uno de ellos, con un $R_f = 0.97$ para *Palmaria decipiens* y $R_f = 0.94$ para *Delesseria lancifolia* desaparecía luego del pasaje de la solución por columna de exclusión. Por lo tanto, después de la columna se observaba solamente la presencia de ficoeritrina, como un compuesto de color rojo con $R_f = 0$. Mencionar que R_f es relación entre las distancias recorridas por el soluto y por el eluyente desde el origen de la placa.

En la fig. 6 se puede observar, entre otras cosas, como luce la ficoeritrina purificada dentro de una columna Sephadex G-25. [16]

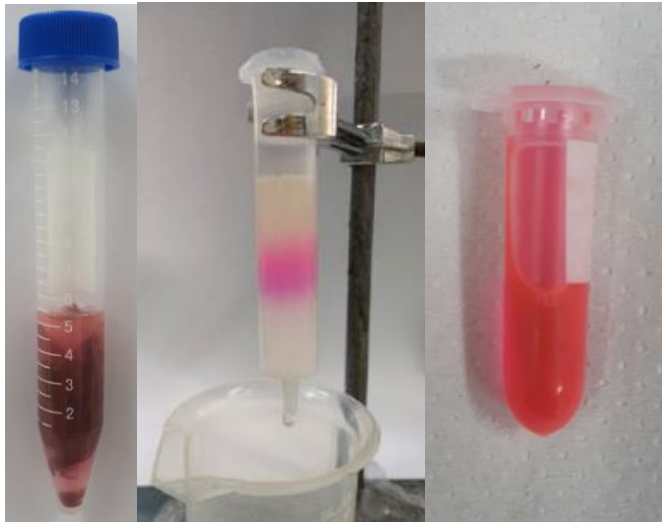


Figura 6. Extracción de ficoeritrina (izquierda), purificación con columna Sephadex G-25 (medio) y muestra purificada (derecha).

6.3.2. Caracterización ficoeritrina

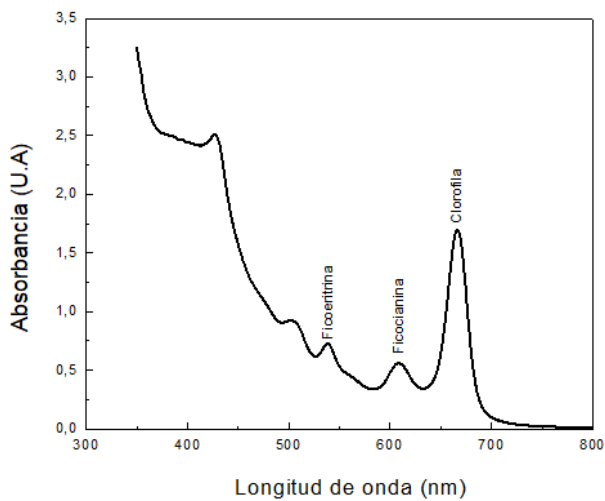
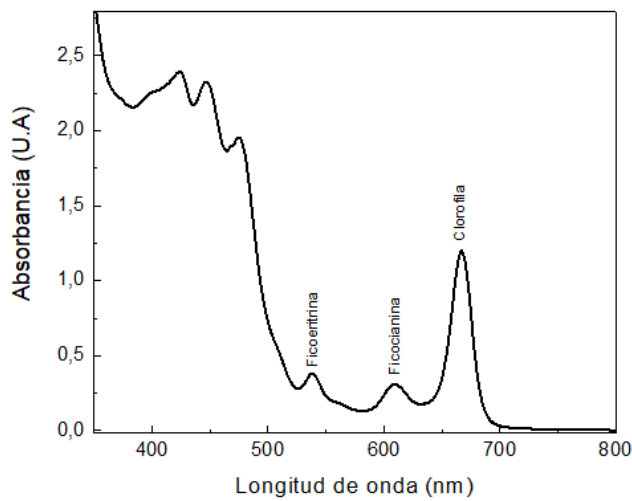
6.3.2.1. Estudios UV-visible y estudios de fluorescencia

La ficoeritrina está formada por subunidades α , β y γ . La subunidad γ es un péptido que funciona como linker. Se presenta como hexámeros $(\alpha\beta)_6\gamma$ que contienen ficoetrobilina (PEB) y ficourobilina (PUB). La subunidad α contiene dos cromóforos PEB, la subunidad β contiene dos cromóforos PEB y un cromóforo PUB y la subunidad γ contiene cuatro cromóforos PUB. Los monómeros $(\alpha\beta)$ son la unidad básica de ensamblado a partir de la cual se desarrollan diferentes tipos de formas de agregación, dando lugar a trímeros $(\alpha\beta)_3$ y hexámeros $(\alpha\beta)_6\gamma$. En el espectro de absorbancia, los picos a 565 y 540 nm pueden asignarse a PEB, y el de 498 nm al PUB. La cantidad de subunidades γ puede variar entre algas, y eso afecta el espectro observado. [6, 17-18]

6.3.2.1.1. Estudios UV-visible y estudios de fluorescencia para pigmento extraído con etanol 95%

En este caso la banda de absorción de la R-ficoeritrina puede observarse a 540 nm de acuerdo a la fig. 7. Además, puede determinarse la presencia de clorofila a con las bandas correspondientes a 430 y 657 nm, de β carotenos con bandas alrededor de 450 nm y 500 nm, así como también ficocianina con su banda característica a 620 nm.

Los espectros de absorción muestran que, a través de un método de extracción simple, es posible obtener los pigmentos más importantes que contienen las algas evaluadas. [19]



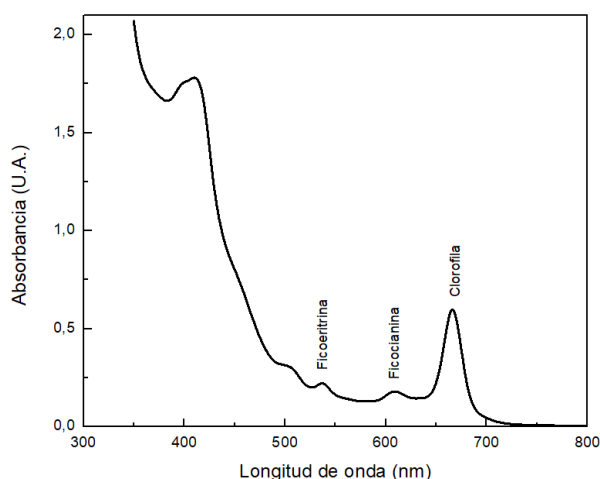


Figura 7. Espectros a absorción de *Iridaea obovata* (arriba), *Delesseria lancifolia* (medio) y *Plocamium hookeri* (abajo), indicando las diferentes bandas de absorción de los pigmentos extraídos.

Se calcularon las distintas concentraciones de R-ficoeritrina para cada alga evaluada a partir de los datos de absorbancia y los coeficientes de absorptividad molar correspondientes, así como también la concentración de ficocianina y clorofila. [15] Los resultados pueden observarse en la Tabla 1.

Tabla 1. Concentraciones de los distintos pigmentos extraídos de las algas rojas antárticas (datos promedio)

	[Ficoeritrina] (M)	[Ficocianina] (M)	[Clorofila a] (M)
<i>Iridaea obovata</i>	6×10^{-7} M	1.5×10^{-7} M	2×10^{-5} M
<i>Delesseria lancifolia</i>	12×10^{-7} M	3×10^{-7} M	2×10^{-5} M
<i>Plocamium hookeri</i>	6×10^{-7} M	1×10^{-7} M	0.76×10^{-5} M

Para los estudios de fluorescencia con matrices 3D se evaluó el extracto crudo en etanol y las fracciones heptanólica y etanólica luego de la purificación con solvente. Considerando lo observado en la fig. 8 el extracto crudo presenta cantidades considerables de clorofila (tal como se puede ver en los espectros UV-vis) y también

otra especie que emite fluorescencia a 610 nm. Considerando además que esa especie absorbe a 550 nm, la misma podría atribuirse a la ficoeritrina.

La extracción con heptano reduce en poca medida el contenido de clorofila en el extracto etanólico de color verde, manteniendo el contenido de ficoeritrina.

El extracto con heptano de color amarillo no presentaría contenido de ficoeritrina, dado que no se observa emisión de este cromóforo en la matriz. Este hecho es concordante con la alta polaridad de la ficoeritrina, la cual estaría quedando en la fracción etanólica.

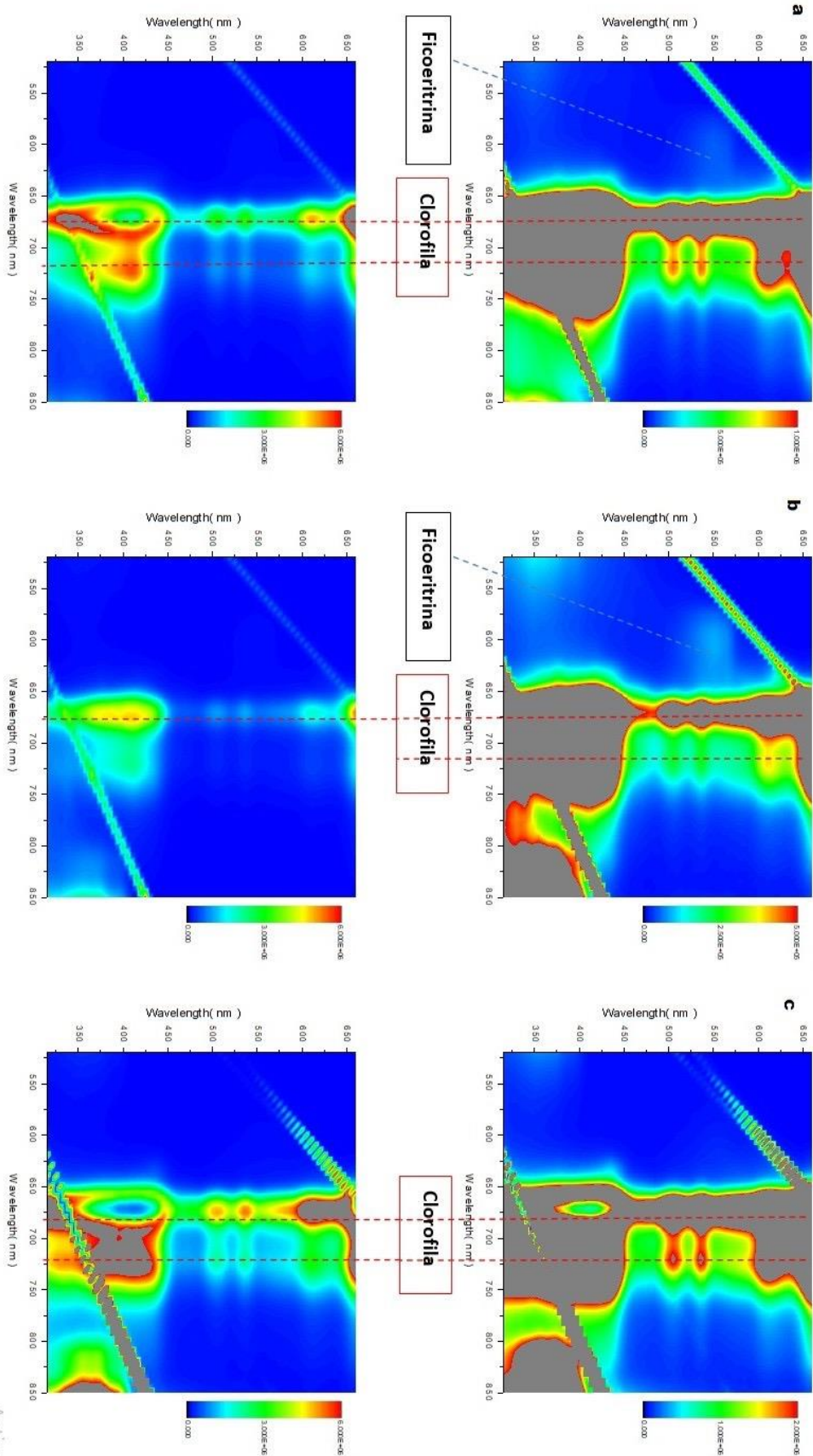


Figura 8. Matrices 3D-excitación-emisión de fluorescencia del alga *Delesseria lancifolia*. (a) Extracto crudo, (b) Fracción etanólica, (c) Fracción heptanólica. Las líneas discontinuas rojas y azules representan la emisión de clorofilas y ficoeritrina, respectivamente.

En el espectro de emisión del extracto crudo con etanol se observa una banda ancha centrada a aproximadamente 610 nm. A partir del espectro de absorbancia y del espectro de emisión de la muestra de ficoeritrina (fig. 9) se obtuvo el valor de la intersección a 549 nm. A través de la ecuación de Planck, se determinó la energía del estado excitado que se corresponde con un valor de 2.26 eV para la solución de proteína.

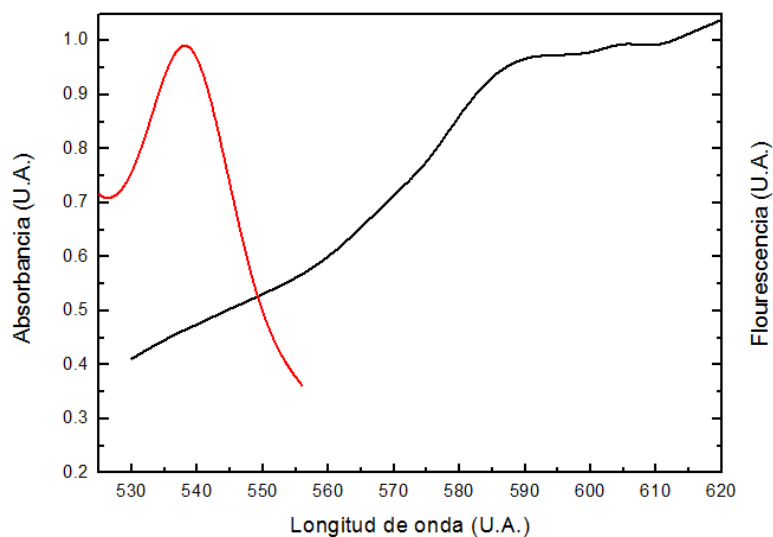


Figura 9. Espectro de excitación normalizado y espectro de emisión de fluorescencia (λ excitación = 500 nm) de una solución acuosa de ficoeritrina. Los espectros fueron obtenidos de las matrices 3D de fluorescencia y normalizados.

6.3.2.1.2. Estudios UV-visible y estudios de fluorescencia para pigmento extraído con agua Milli Q

En este caso, en los espectros de absorbancia de ambas algas, *Delesseria lancifolia* y *Palmaria decipiens*, los picos a 565 y 540 nm pueden asignarse a PEB, y el de 498 nm al PUB, de acuerdo a la fig. 10. La cantidad de subunidades y puede variar entre algas, y eso afecta el espectro observado.

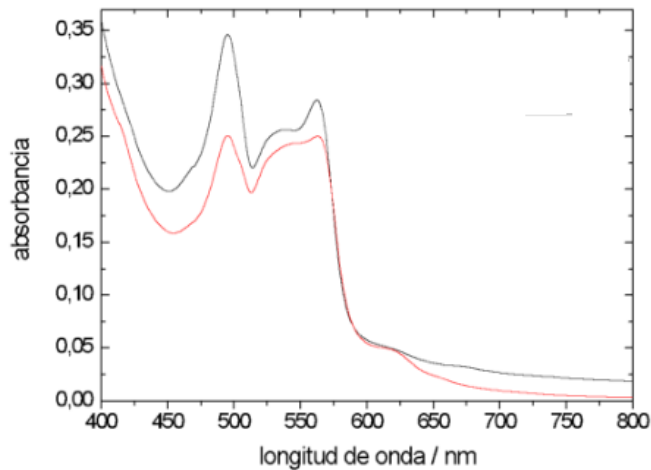


Figura 10. Espectro de absorción obtenido para muestras extraídas con agua de *Palmaria decipiens* (línea roja) y *Delesseria lancifolia* (línea negra).

Respecto a los estudios de fluorescencia a través de matrices 3D de emisión-excitación, realizados por Micaela de Bon y Joaquín Hurtado, se evaluaron los extractos crudos y purificados de *Palmaria decipiens* y *Delesseria lancifolia*.

Para todos los casos se observa la presencia de fluoróforos en las distintas muestras con emisiones centradas en 570 nm, lo que puede asignarse a la presencia de ficoeritrina (fig. 11).

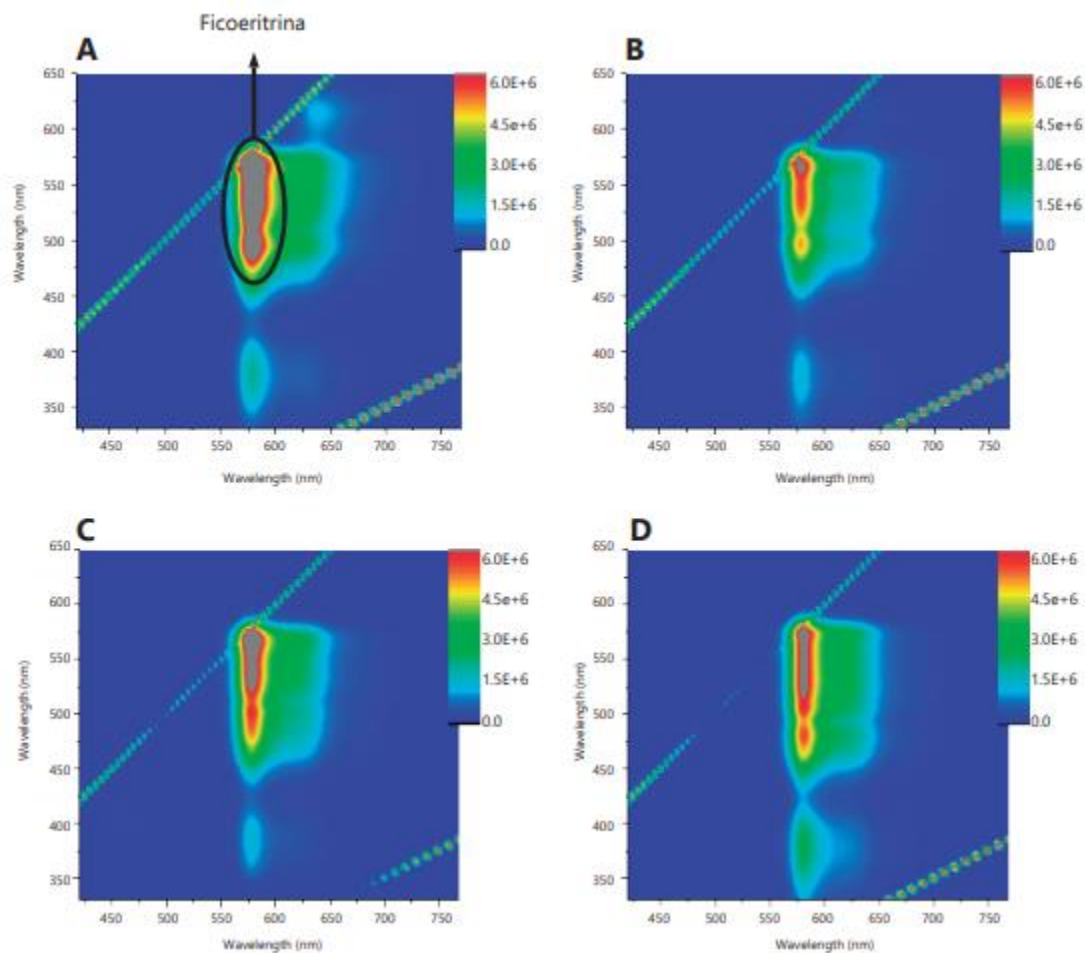


Figura 11. Matrices de emisión-excitación de fluorescencia 3D: A) Extracto crudo de *P. decipiens* diluido al medio, B) Extracto purificado de *P. decipiens*, C) Extracto crudo de *D. lancifolia* diluido al tercio, D) Extracto purificado de *D. lancifolia*.

A partir de los espectros de absorción y de emisión de las muestras de ficoeritrina (fig. 12) se determinó que la intersección entre ellos ocurre a 580 nm y 577 nm para *Palmaria decipiens* y *Delesseria lancifolia*, respectivamente.

A través de la ecuación de Planck, se determinó la energía del estado excitado que se corresponde con un valor de 2.17 eV para la solución de proteína de *Palmaria decipiens* y 2.15 eV para *Delesseria lancifolia*.

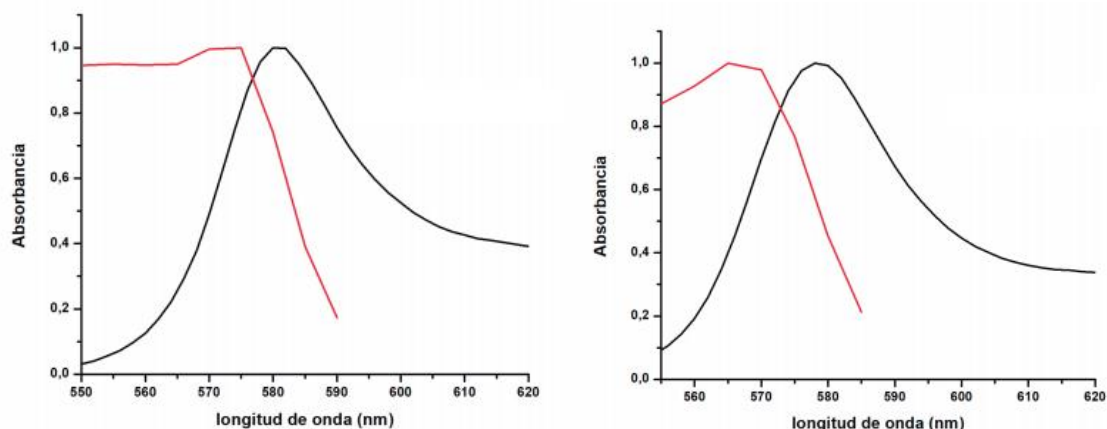


Figura 12. Espectros de excitación (línea roja) y espectro de emisión (línea negra) y emisión de *P. decipiens* (izquierda) y *D. lancifolia* (derecha). Los espectros fueron obtenidos de las matrices 3D de fluorescencia, corregidos por línea de base a $\lambda=850$ nm y normalizados.

6.3.2.2. Estudios por voltamperometría cíclica

6.3.2.2.1. Estudios por voltamperometría cíclica para pigmento extraído con etanol 95%

La fig. 13 muestra los perfiles voltamperométricos característicos observados para electrodos de *Au-pc* en soluciones de etanol que contienen la mezcla extraída de pigmentos. El pico de oxidación detectado a 1.1 V frente a electrodo de pseudo referencia (0.269 V vs. NHE, electrodo de hidrógeno normal) se atribuye a los procesos redox que provienen de la mezcla de pigmentos en las algas, principalmente ficoeritrina y ficocianina. [20]

Considerando lo reportado en la bibliografía, el pico a 0.9 V (corregido con respecto al electrodo de referencia) puede ser atribuido a la clorofila a, que podría ser extraída en pequeña cantidad junto a la ficoeritrina. La técnica electroquímica es tan sensible que permite detectarla con facilidad. [21]

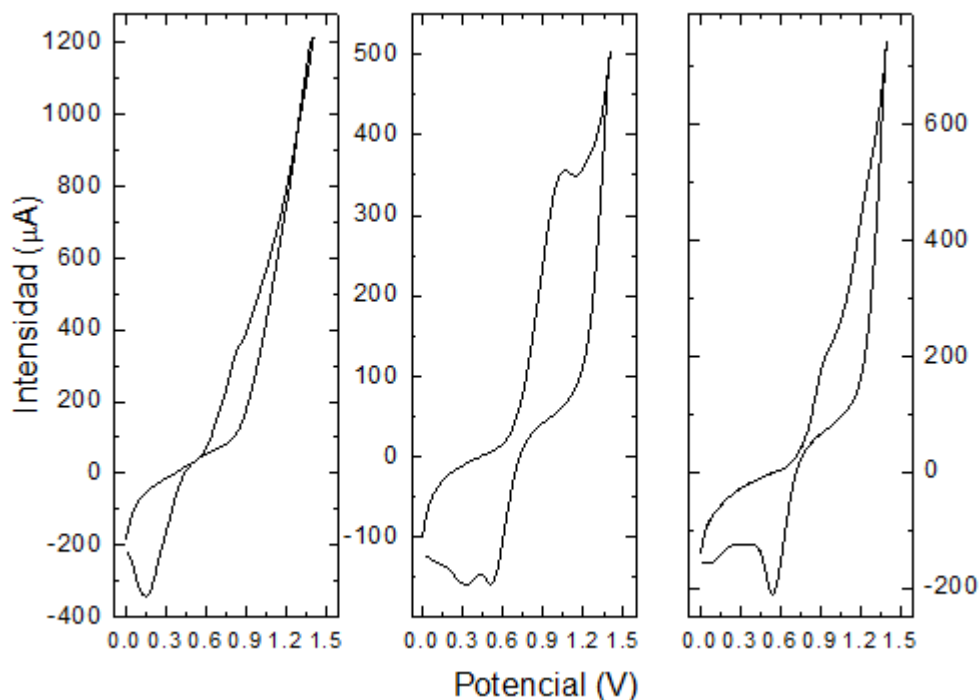


Figura 13. Perfiles voltamperométricos para Au-*pc* en la mezcla de pigmentos extraídos en etanol usando electrodos serigrafados a 0.1 Vs^{-1} y temperatura ambiente. *Iridaea obovata* (izquierda), *Delesseria lancifolia* (medio) and *Plocamium hookeri* (derecha). Se utilizó electrodo de oro con electrodo de pseudo referencia de plata ($E = 0.269 \text{ V vs. SHE}$)

6.3.2.2.2. Estudios por voltamperometría cíclica para pigmento extraído con agua Milli Q

Con respecto a la caracterización electroquímica de la proteína ficoeritrina extraída de muestras de *Palmaria decipiens* y *Delesseria lancifolia*, se observan cambios importantes en presencia del pigmento con respecto a los perfiles obtenidos con electrolito soporte NaClO_4 (fig. 14). En los voltamperogramas obtenidos para Au-*pc* en presencia de ficoeritrina de ambas algas se observa una contribución anódica a $1.2 \text{ V vs. electrodo de pseudo referencia}$ (0.2 V vs. NHE) aproximadamente correspondiente a la oxidación de los grupos carboxílicos de la proteína, con su pico catódico correspondiente a 0.5 V para *Palmaria decipiens* y a 0.4 V para *Delesseria lancifolia*.

La adsorción de la proteína ocurre a través del grupo carboxílico, y tiene lugar a potenciales mayores a 0.4 V . Luego de adsorberse, y al continuar el barrido de potenciales hacia valores más altos, llega a un valor de potencial de 1.2 V donde ocurre la oxidación del grupo a CO_2 , con posterior desorción del mismo.

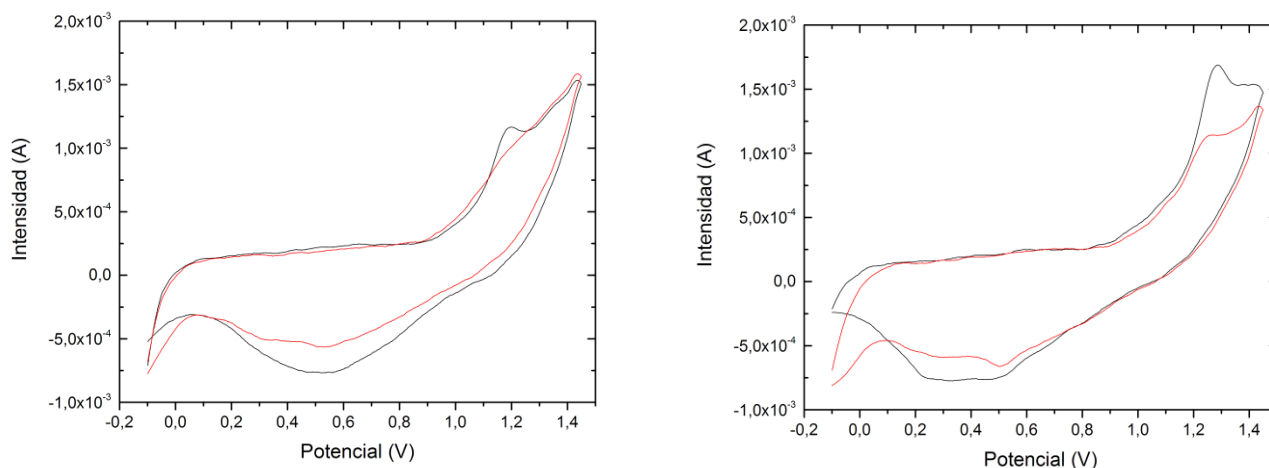


Figura 14. Voltamperometría cíclica para Au-*pc* en solución de extracto de ficoeritrina de *Palmaria decipiens* (izquierda) y de *Delesseria lancifolia* (derecha) en 0.1 M NaNO₃, $\nu = 0.01 \text{ V s}^{-1}$.

En rojo se observan los voltamperograma del electrolito soporte. El potencial medido es vs electrodo de seudo referencia.

Por otra parte, cambiando los límites de barrido de potencial, se exploró el comportamiento hacia la reducción del pigmento ficoeritrina (fig. 15), utilizando carbono como electrodo de trabajo y NHE como electrodo de referencia. En este caso se observa solo una contribución anódica en 1.4 V proveniente de la oxidación irreversible del grupo carboxilato a dióxido de carbono, con su correspondiente contribución catódica a -0.75 V.

La diferencia entre ambos picos (anódico y catódico) es de 2.15 V, lo cual coincide con el E_{0-0} calculado previamente a partir de medidas espectroscópicas.

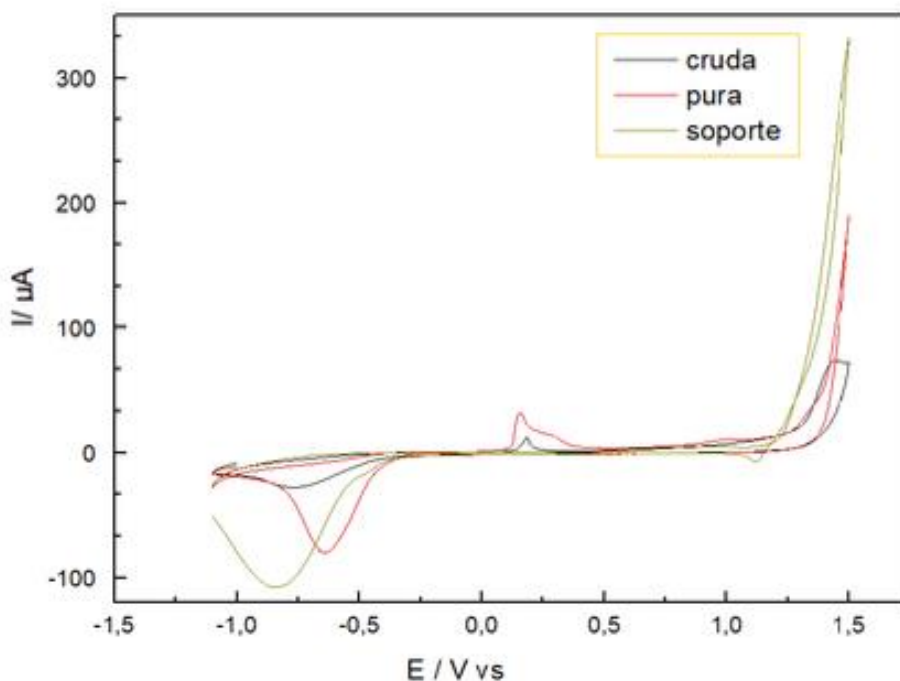


Figura 15. Voltamperometría cíclica en electrodo de carbono de extracto de ficoeritrina del alga *Delesseria lancifolia*, $v = 0.05 \text{ Vs}^{-1}$, electrodo de referencia NHE.

6.3.3 Predicciones teóricas

Se realizan predicciones teóricas para el pigmento extraído en agua Milli Q de las algas *Palmaria decipiens* y *Delesseria lancifolia*. Este hecho se debe a que la extracción de ficoeritrina fue mucho más favorable al extraer con agua que con etanol 95%, hecho que puede visualizarse con los resultados de los espectros visibles donde prácticamente es nula la presencia de clorofila a.

A partir de los valores obtenidos con los estudios de fluorescencia y voltamperometría cíclica puede deducirse que la transferencia electrónica desde el estado excitado de la proteína al semiconductor es termodinámicamente favorable, de acuerdo a la ecuación de Rehm-Weller.

Para el caso en estudio se asume el intercambio de un electrón en la semireacción de oxidación que involucra a la proteína. Por otra parte, se obtiene experimentalmente a partir de las medidas por voltamperometria un E_D^0 de la ficoeritrina de 1.2 V. Por datos reportados en bibliografía el E_A^0 del TiO_2 es -0.53 V. Asimismo, por los

cálculos usando la ecuación de Planck se obtiene un E_{0-0} de la ficoeritrina de 2.17 eV para la solución de *Palmaria decipiens* y 2.15 eV para *Delesseria lancifolia*.

Con estos datos se obtiene un $\Delta G^\circ = -0.44$ eV para la solución de *Palmaria decipiens* y $\Delta G^\circ = -0.42$ eV para *Delesseria lancifolia*

6.3.4. Estudios EQCM

Para los estudios de microbalanza de cuarzo se utilizaron las muestras de proteína extraída con agua Milli Q, por razones similares a las explicadas en el apartado anterior respecto a las cantidades de ficoeritrina obtenidas.

Se dejó la solución de ficoeritrina extraída de las dos algas sobre el electrodo Ti/Au/TiO₂ toda la noche para favorecer la adsorción al semiconductor. Luego de 24 hs de adsorción a la superficie del electrodo, se procedió al registro dinámico de variación de frecuencia respecto al potencial, en un estudio realizado en electrolito soporte. Lo que se observa es un aumento en los valores de frecuencia en el barrido anódico para ambas algas, lo que indica que la proteína se encontraba adsorbida al electrodo, produciéndose posteriormente su despegado lo que hace que las frecuencias de vibración se incrementen.

Es importante mencionar que las variaciones de frecuencias son mayores para *Palmaria decipiens* que para *Delesseria lancifolia* de acuerdo a la fig. 16, con lo que puede concluirse que existe un mayor pegado de ficoeritrina para la primera, considerando que ambos extractos presentan espectros visibles similares donde se observa la presencia de R- ficoeritrina. Estos resultados concuerdan con el hecho de haber obtenido, como se mencionará más adelante, mayores valores de eficiencia de conversión energética para celdas sensibilizadas con ficoeritrina proveniente del alga *Palmaria decipiens*.

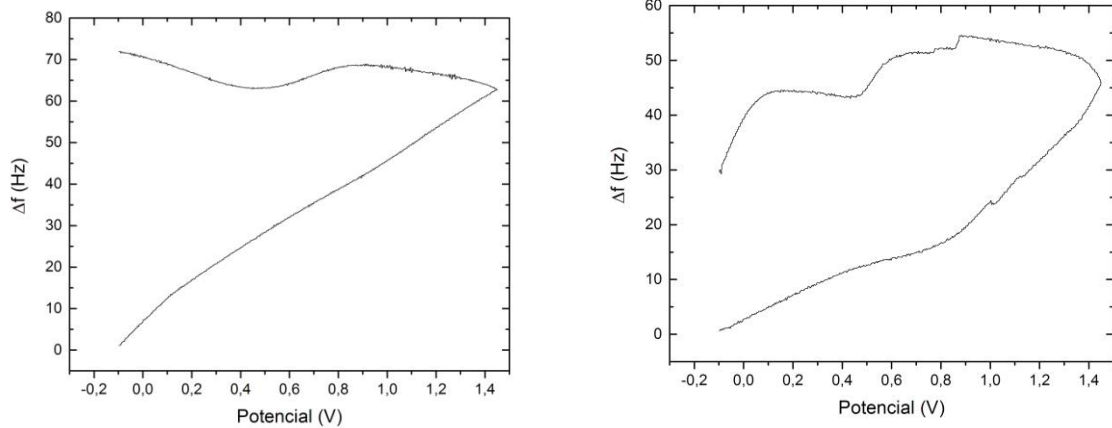


Figura 16. Perfil de variación de frecuencias con solución de ficoeritrina extraída de *Palmaria decipiens* (izquierda) y *Delesseria lancifolia* (derecha). Los experimentos fueron realizados en 0.1 M NaNO₃, $\nu = 0.01 \text{ V s}^{-1}$.

6.3.5. Evaluación de funcionamiento

6.3.5.1. Perfiles densidad de corriente vs potencial para pigmento extraído con etanol 95%

De los perfiles de densidad de corriente (J) vs. potencial (E) mostrados en la fig. 17, fue posible calcular distintos parámetros fotovoltaicos, los cuales se observan en la tabla 2.

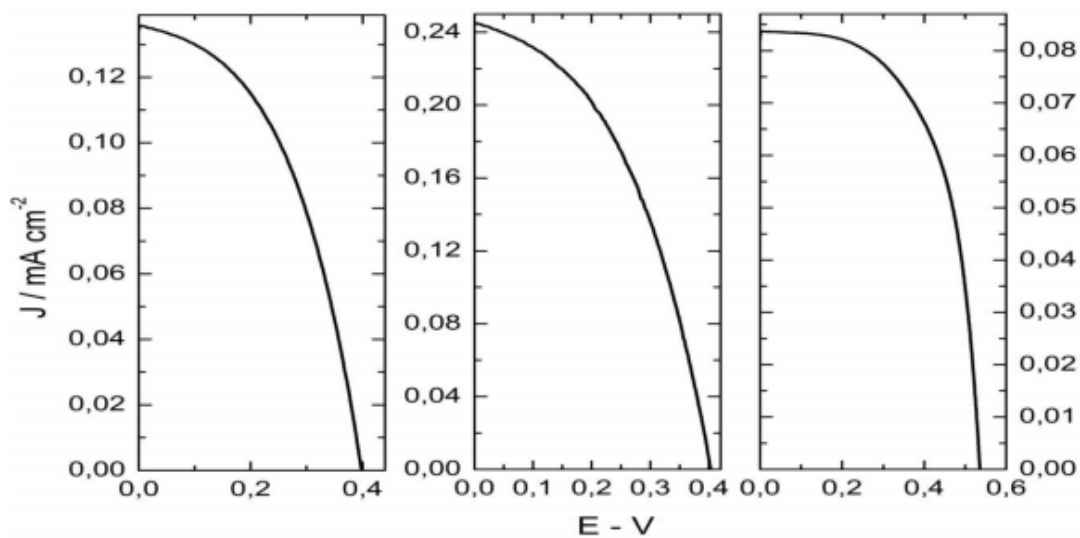


Figura 17. Perfiles I vs E de las distintas celdas ensambladas utilizando un simulador solar con potencia 1 sun, 1.5 AM (ABET Technologies) a temperatura ambiente.

Tabla 2. Parámetros fotovoltaicos de las distintas celdas con *Iridaea obovata*, *Deleseria lancifolia*, *Plocamium hookeri*.

<i>Iridaea obovata</i>	<i>Deleseria lancifolia</i>	<i>Plocamium Hookeri</i>
n = 0.022%	n = 0.045%	n = 0.027%
Voc = 0.4 V	Voc = 0.4 V	Voc = 0.53 V
Jsc = 0.136 mA/cm ²	Jsc = 0.243 mA/cm ²	Jsc = 0.083 mA/cm ²

Es importante aclarar que, aunque la ficoeritrina tiene los valores más altos de absorptividad y potencial redox, las celdas fueron construidas usando una mezcla de los pigmentos extraídos sin aislamiento ni purificación.

El comportamiento de las celdas ensambladas podría explicarse por la suma de muchas observaciones. En los extractos analizados, la cantidad de clorofila a fue mayor que las concentraciones de ficoeritrina y ficocianina. Aunque el uso de clorofila está reportado como fotosensibilizador, este pigmento no tiene las mejores características para ser utilizado en celdas DSSC, particularmente por su alta fluorescencia. Sin embargo, debido a su tamaño y a que se encuentra en mayores cantidades, la superficie del semiconductor estaría ocupado principalmente por estas moléculas. Esta razón podría explicar los valores muy bajos medidos para las eficiencias de conversión energética.

Por otra parte, entre las tres algas evaluadas, el extracto de *Deleseria lancifolia* tiene mayor concentración de ficoeritrina de acuerdo a lo observado en las matrices 3D de fluorescencia, lo que podría reflejarse en que presentó mayor valor de eficiencia de conversión energética, resultando la más adecuada para el ensamblaje de la celda. Cabe mencionar que las otras algas presentaron mayores concentraciones de clorofila, lo que constituye una disminución de la eficiencia de conversión energética.

Más allá que los valores de eficiencia de conversión energética sean bajos, los resultados mostraron que es posible obtener con un simple proceso de extracción, una mezcla de pigmentos capaces de producir celdas DSSC que pueden convertir la radiación solar en la corriente eléctrica. [22]

6.3.5.2. Estudios de impedancia electroquímica para pigmentos extraídos con etanol 95%

Para los estudios de impedancia electroquímica de estas celdas se utilizó el circuito equivalente *transmission line*, el cual se definió anteriormente.

La tabla 3 muestra los parámetros más relevantes obtenidos para las diferentes celdas sensibilizadas con los extractos de algas. Los datos provenientes de *Iridaea obovata* y *Plocamium hookeri* mostraron que los valores de resistencia de recombinación fueron aproximadamente 150 veces mayores que la resistencia de transferencia de electrones en la interfaz TiO₂/pigmento/electrolito. También mostró altos valores de resistencia para los procesos de transferencia de carga que ocurren en la interfaz del contraelectrodo / electrolito. Por lo tanto, las celdas ensambladas con pigmentos proporcionados por estas algas presentan ciertos problemas, afectando la regeneración de la cupla redox y perjudicando por tanto la eficiencia de conversión energética. Como se mencionó anteriormente, los extractos provenientes de *Plocamium hookeri* y *Iridaea obovata* contaban con concentraciones más bajas de ficoeritrina que los provenientes de *Delesseria lancifolia*, hecho que podría conducir a una baja cobertura del TiO₂ por parte de la proteína, aumentando así la cantidad de clorofila a. Además, esta molécula presenta también gran afinidad hacia la adsorción en Pt [22], la cual afectaría la transferencia de electrones necesaria para la regeneración de la pareja redox. Por otro lado, en *Delesseria lancifolia* el valor de la resistencia de recombinación es alrededor de 400 veces mayor que la resistencia de transferencia con valores bajos de resistencia en el contraelectrodo, lo que puede explicar que las celdas sensibilizadas con pigmentos provenientes de estas algas presenten mejores valores de eficiencia energética.

El comportamiento de las celdas ensambladas podría explicarse por la suma de muchos factores. Entre ellos, se puede encontrar que en los extractos analizados, la cantidad de clorofila a fue mayor que las concentraciones de ficoeritrina y ficocianina. Sin embargo, debido a su pequeño tamaño en comparación a la ficoeritrina, así como a la mayor cantidad de este pigmento, la superficie del semiconductor estaría principalmente ocupado por estas moléculas. Esta razón podría explicar los valores muy bajos medidos para las eficiencias de conversión energética. Entre las tres algas evaluadas, *Delesseria lancifolia* es quien presenta

mayor concentración de ficoeritrina, y este hecho podría reflejarse en reportar mejores parámetros fotovoltaicos que evalúan el funcionamiento de la celda. [22]

Tabla 3. Valores de los distintos componentes del circuito a 0.5 V luego de ajustar los datos medidos (en oscuridad).

Alga	Rseries	Rce	Rrecomb	Rtrans
Iridaea obovata	34	216	300	2
Delesseria lancifolia	25	15	394	10
Plocamium hookeri	25	163	1770	12

Nota: Rseries representan una resistencia constante, independiente del voltaje (contactos, cables, etc.). Rce representa la resistencia de transferencia de carga en la interfaz contraelectrodo / electrolito. Rrecomb corresponde a la recombinación de los electrones en la superficie de TiO₂. Rtrans muestra el transporte de electrones en la interfaz TiO₂/pigmento/electrolito.

6.3.5.3. Perfiles densidad de corriente vs potencial para pigmento extraído con agua Milli Q

Como se muestra en la tabla 4 y la fig. 18, los valores de eficiencia de conversión fueron más altos para aquellas celdas sensibilizadas con la proteína ficoeritrina extraída de *Palmaria decipiens*.

Tabla 4. Parámetros fotovoltaicos de las distintas celdas con *Palmaria decipiens* y *Delesseria lancifolia*.

	<i>Palmaria decipiens</i>	<i>Delesseria lancifolia</i>
Jsc (mA cm ⁻²)	0.34	0.40
Voc (V)	0.53	0.45
FF	0.67	0.45
n (%)	0.12	0.08

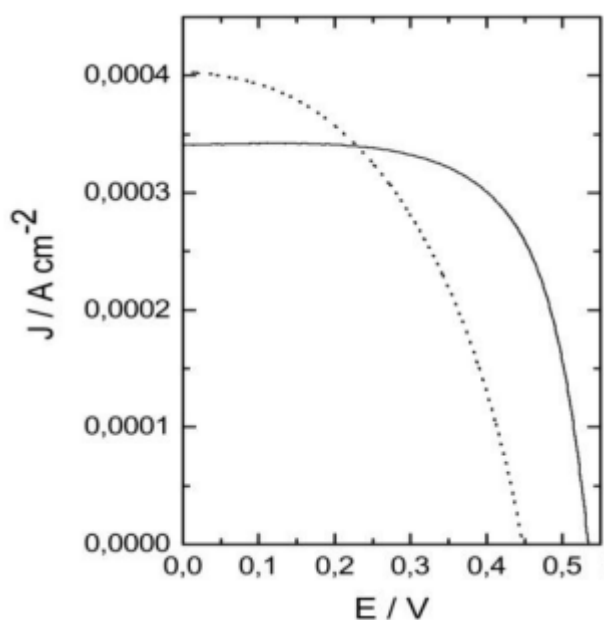


Figura 18. Perfiles I vs E de las distintas celdas ensambladas utilizando un simulador solar con potencia 1 sun, 1.5 AM (ABET Technologies) a temperatura ambiente. *Palmaria decipiens* (línea continua), *Delesseria lancifolia* (línea punteada)

6.3.5.4. Estudios de impedancia electroquímica para pigmentos extraídos con agua Milli Q

Para los estudios de impedancia electroquímica de estas celdas se utilizó el circuito equivalente transmission line, el cual se definió anteriormente. [24]

Los altos valores de resistencia a la recombinación entre el TiO₂ y el electrolito son los principales responsables de los distintos resultados de eficiencia de

conversión energética de las celdas. En particular si se considera la relación entre R_{recomb} a R_{trans} , resulta claro lograr comprender este fenómeno (tabla 5).

Una alta relación muestra que los electrones en el fotoánodo siguen el camino que implica la transferencia a través de la interfaz FTO/TiO₂ en lugar de optar por la recombinación entre los electrones promovidos (después de la fotoexcitación del pigmento) con la cupla de triyoduro del electrolito.

Esto hecho explica por qué la celda que utilizó ficoeritrina extraída de *Palmaria decipiens* presentó mayores valores de eficiencia de conversión. Asimismo, también por EQCM se pudo determinar que existió mayor cantidad de proteína adsorbida en el fotoánodo, lo que contribuyó a la obtención de este resultado.

Tabla 5. Valores de los distintos componentes del circuito a 0.5 V luego de ajustar los datos medidos (en oscuridad)

Alga	R recomb	R trans
<i>Palmaria decipiens</i>	714	15
<i>Delesseria lancifolia</i>	304	13

6.4. CONCLUSIONES GENERALES

La baja eficiencia de conversión energética de las celdas ensambladas con pigmentos extraídos de algas rojas antárticas en etanol 95% podría explicarse porque en los extractos analizados la cantidad de clorofila a fue mayor que las concentraciones de ficoeritrina y ficocianina. Aunque el uso de clorofila está reportado como fotosensibilizador, este pigmento no tiene las mejores características para ser utilizado en celdas DSSC, particularmente por su alta fluorescencia. Sin embargo, debido a su tamaño y a que se encuentra en mayores cantidades, la superficie del semiconductor estaría ocupado principalmente por estas moléculas.

Por otra parte, las celdas ensambladas con pigmentos extraídos de algas rojas antárticas con agua Milli Q reportaron valores de eficiencia de conversión más altos, hecho que se debe principalmente a la buena extracción de ficoeritrina con este solvente. Asimismo, esto se condice con los altos valores de resistencia a la recombinación entre el TiO_2 y el electrolito que son los principales responsables de los distintos resultados de eficiencia de conversión energética de las celdas.

6.4. Referencias bibliográficas

- [1] Glazer, A.N., West, J.A. y Chan, C. 1982. Phycoerythrins as chemotaxonomic markers in red algae: a survey. *Biochemical Systematics and Ecology*, 10, 333–215.
- [2] Sun, L.; Wang, S.; Zhao, M.; Fu, X.; Gong, X.; Chen, M.; Wang, L. 2009. Phycobilisomes from cyanobacteria, in: P.M. Gault, H.J. Marler (Eds.), *Handbook on Cyanobacteria*, Nova Science Publishers Inc., New York, 105–160.
- [3] Rowan, K.S. 1989. *Photosynthetic Pigments of Algae*, Cambridge University Press, New York.
- [4] Galland-Irmouli, A.V.; Pons, L.; Lucon, M.; Villaume, C.; Mrabet, N.T.; Gueant, J.L.; Fleurence, J. 2000. One-step purification of R-phycoerythrin from the red macroalga *Palmaria palmata* using preparative polyacrylamide gel electrophoresis. *J. Chromatogr. B* 739, 117–123.
- [5] Stadnichuk, I.N. 1995. Phycobiliproteins: determination of chromophore composition and content. *Phytochem. Anal.* 6, 281–288.
- [6] Isailovic, D., Li, H.W. y Yeung, E.S. 2004. Isolation and characterization of R-phycoerythrin subunits and enzymatic digests. *Journal of Chromatography A*, 1051, 119–130.
- [7] Sun, L.; Wang, S.; Chen, L.; Gong, X. 2003. Promising fluorescent probes from phycobiliproteins. *J. Sel. Top. Quantum Electron*, 9, 177–188.
- [8] Oi, V.T., Glazer, A.N., Stryer, L. 1982. Fluorescent phycobiliprotein conjugates for analyses of cells and molecules. *J. Cell Biol.* 93, 981-986.
- [9] Kronik, M.N., 1986. The use of phycobiliproteins as fluorescent labels in immunoassay. *J. Immunol. Methods* 92, 1 - 13.
- [10] Wilson, M.R., Crowley, S., Odgers, G.A., Shaw, L. 1991. Immunofluorescent label in using covalently linked antiPhycoerythrin antibodies and Phycoerythrin polymers. *Cytometry* 12, 373/377.
- [11] Qian, K.X., Franklin, M., Borowitzka, M.A. 1991. The rapid purification and isolation of R-phycoerythrin from the red alga *Ceramium isogonum*. *Aust. J. Biotech.* 5, 90/92.
- [12] Rossano, R., Ungaro, N., D'Ambrosio, A., Liuzzi, G. M., & Riccio, P. (2003). Extracting and purifying R-phycoerythrin from Mediterranean red algae *Corallina elongata* Ellis & Solander. *Journal of Biotechnology*, 101(3), 289-293.
- [13] Sampath-Wiley, P., Neefus, C.D. 2007. An improved method for estimating Rphycoerythrin and R-phycocyanin contents from crude aqueous extracts of *Porphyra* (Bangiales, Rhodophyta). *J Appl. Phycol.* 19, 123–129.

- [14] Enciso, P., & Cerdá, M. F. 2016. Solar cells based on the use of photosensitizers obtained from Antarctic red algae. *Cold Regions Science and Technology*, 126, 51-54.
- [15] Ritchie, R.J. 2008. Universal chlorophyll equations for estimating chlorophylls a, b, c, and d and total chlorophylls in natural assemblages of photosynthetic organisms using acetone, methanol, or ethanol solvents. *Photosynthetica* 46 (1), 115–126.
- [16] De Bon, M., Hurtado, J., Enciso, P., Armeli Minicante, S., & Cerdá, M. F. 2017. Caracterización de pigmentos extraídos de algas rojas de la Antártida para su posible uso en celdas solares del tipo DSSC. *Innotec*, (14).
- [17] Ficner, R. y Huber, R. 1993. Refined crystal structure of phycoerythrin from *Porphyridium cruentum* at 0.23-nm resolution and localization of the subunit. *European Journal of Biochemistry*, 218, 103-106.
- [18] Liu, L.N., Su, H.N., Yan, S.G., Shao, S.M., Xie, B.B., Chen, X.L., Zhang, X.Y., Zhou, B.C. y Zhang, Y.Z. 2009. Probing the pH sensitivity of R-phycoerythrin: Investigations of active conformational and functional variation. *Biochimica et Biophysica Acta* 1787, 939–946.
- [19] Eriksen, N.T. 2008. Production of phycocyanin — a pigment with applications in biology, biotechnology, foods and medicine. *Appl. Microbiol. Biotech.* 80 (1), 1–14
- [20] Enciso, P., Cabrerizo, F.M., Gancheff, J., Denis, P., Cerdá, M.F.. 2013. Phycocyanin as potential natural dye for its use in photovoltaic cells. *J. Appl. Sol. Chem. Mod.* 2, 225–233
- [21] Ishikita, H., Loll, B., Biesiadka, J., Saenger, W., Knapp, E.W. 2005. Redox potentials of chlorophylls in the photosystem II reaction center. *Biochem* 44, 4118–4124.
- [22] Enciso, P., & Cerdá, M. F. 2016. Solar cells based on the use of photosensitizers obtained from Antarctic red algae. *Cold Regions Science and Technology*, 126, 51-54.
- [23] Tomonou, Y., Amao, Y. 2003. Visible and near-IR light induced biohydrogen production using the system containing Mg chlorophyll-a from *Spirulina* and colloidal platinum. *Biometals* 16 (3), 419–424.
- [24] Bisquert, J. 2002. Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer. *J. Phys. Chem. B*, 106, 325-333.

CAPÍTULO VII:

CONCLUSIONES FINALES Y PERSPECTIVAS

Con respecto a las conclusiones generales, en concordancia con lo planteado en cada uno de los capítulos de los distintos pigmentos, puede observarse que todos los fotosensibilizadores que se estudiaron brindaron resultados promisorios al obtener valores positivos de corriente eléctrica en todas las celdas desarrolladas.

En particular, hay que mencionar que las antocianinas provenientes de la flor del ceibo son quienes presentaron los mejores resultados de conversión de eficiencia energética, alcanzando valores de 0.73%. Cabe mencionar que estos resultados obtenidos, representan una gran proyección para la investigación, dado que se encuentran dentro de los valores más altos reportados hasta el momento utilizando pigmentos naturales. Es un puntapié muy interesante para nuestro país, dado que estos fotosensibilizadores, como se mencionó en el capítulo correspondiente, se encuentran en las regiones de Uruguay, Argentina, Paraguay y Brasil y se pueden encontrar en abundancia en estos espacios. Este hecho pone en juego la posibilidad de poder escalar el desarrollo de estas celdas hacia una visión de carácter tecnológica, constituyendo por qué no una nueva fuente de generación de energía eléctrica en nuestro país, aportando al cambio en la matriz energética.

Asimismo, se trata de una tecnología fácilmente transferible respecto a su estudio e implementación, por lo que la oportunidad de formar recursos humanos para llevar adelante estos procesos utilizando pigmentos accesibles en el país, son una oportunidad para pensar en utilizar en un futuro esta energía alternativa en acciones cotidianas.

Considerando las perspectivas a futuro, se pueden distinguir los próximos pasos a seguir con diferentes fotosensibilizadores, en particular con las antocianinas de la flor del ceibo y la ficoeritrina proveniente de algas rojas antárticas.

En el caso de las antocianinas provenientes de la flor del ceibo, quien otorgó resultados muy promisorios, se hace necesario estudiar:

- 1) Su comportamiento en el tiempo, dado que es un parámetro que permite determinar la estabilidad de las celdas y, por tanto, su vida útil.
- 2) El funcionamiento de las celdas en condiciones reales, es decir fuera del laboratorio y expuestas a la radiación solar natural.

- 3) La posibilidad de modificar los fotosensibilizadores a través de la utilización en conjunto de otros compuestos que permitan incrementar el valor de conversión de eficiencia energética.

Los primeros dos parámetros resultan muy importantes de considerar, en el entendido de poder en un llevar adelante la producción de estas celdas hacia un desarrollo tecnológico.

Es necesario mencionar entonces que ya se están realizando algunas experiencias en esta línea, donde se han desarrollado paneles fotovoltaicos con fotosensibilizadores de la flor del ceibo, los cuales se encuentran en la Base Científica Antártica Artigas. Estos paneles fueron instalados en marzo y abril del 2019 y hasta el momento de encuentran en funcionamiento. El reporte de los valores obtenidos se realiza de manera remota, lo que permite controlar su funcionamiento desde el laboratorio. Esta experiencia, que continúa llevándose adelante al momento, ha permitido determinar la estabilidad de estas celdas en condiciones reales de luz (paneles indoor), así como en condiciones reales de temperatura ambiente; deduciendo por tanto su gran estabilidad a temperaturas bajas.

Por otro parte, respecto a la posibilidad de utilización de nuevos fotosensibilizadores, se han comenzado a estudiar algunas alternativas, considerando que las antocianinas de color rojo tienen una única limitante: solo pueden absorber luz en una angosta zona del espectro visible. Por esta razón, lo que se busca proponer es la generación de complejos de antocianinas con distintos iones metálicos. Considerando la bibliografía y evaluaciones preliminares que hemos hecho en nuestro laboratorio, la especie generada es de un color diferente (en general azul dependiendo del pH). A partir de ello, se podría pasar a sensibilizar el electrodo con dos pigmentos estructuralmente muy similares, como la antocianina libre y la complejada al metal, pero con capacidad de absorber luz en zonas diferentes del espectro, pudiendo mejorar así la captación de la luz incidente y aumentar la eficiencia de conversión energética.

En el caso de los pigmentos extraídos a partir de algas rojas antárticas, en particular la proteína ficoeritrina, existen varios puntos a determinar:

- 1) Se hace necesario estudiar la relación entre la concentración molar del pigmento cuando se deposita sobre el semiconductor y la eficiencia de conversión energética que tendrá la celda en cuestión.
- 2) En el caso de la ficoeritrina también evaluar la posibilidad de la generación de nuevos fotosensibilizadores que permitan mejorar el funcionamiento de la celda.

Respecto al primer punto se están realizando estudios que han permitido establecer de manera preliminar que existe una relación entre estos parámetros, a medida que se incrementa la concentración de pigmento, se aumentan los valores de eficiencia energética y además, se llega a un valor máximo por sobre el cual el incremento de la concentración molar no repercute (valor de saturación).

Considerando el segundo punto mencionado, se ha comenzado a evaluar también en el laboratorio, la utilización de nanopartículas de plata esféricas y triangulares como co-adsorbentes. Este proceso implica el desarrollo de un diseño experimental en etapas, dado que se trata de varios sensibilizadores que estarán en la celda. Estas nanopartículas utilizadas podrían probablemente ayudar a mejorar el anclaje de la proteína ficoeritrina a la superficie del semiconductor, por lo que la utilización de estos cocktails podría favorecer el transporte a través del TiO_2 , mejorando los valores de conversión de eficiencia energética.

PUBLICACIONES

- 1. Ensamblado de ficocianina sobre TiO₂ nanoestructurado para celdas fotovoltaicas.**

Enciso, P., Minini, L., Álvarez, B., & Bresciano, M. F. C. (2012). *Innotec*, (7 ene-dic), 69-74.

- 2. Phycocyanin as potential natural dye for its use in photovoltaic cells.**

Enciso, P., Cabrerizo, F. M., Gancheff, J. S., Denis, P. A., & Cerda, M. F. (2013). *Journal of Applied Solution Chemistry and Modeling*, 2(4), 225.

- 3. Caracterización de las antocianinas de la flor de ceibo como sensibilizadores naturales para su uso en celdas fotovoltaicas.**

Enciso, M. P., & Bresciano, M. F. C. (2014). *Innotec*, (9 ene-dic), 91-96.

- 4. Solar cells based on the use of photosensitizers obtained from Antarctic red algae.**

Enciso, P., & Cerdá, M. F. (2016). *Cold Regions Science and Technology*, 126, 51-54.

- 5. Influence of the adsorption of phycocyanin on the performance in DSS cells: and electrochemical and QCM evaluation.**

Enciso, P., Decoppet, J. D., Moehl, T., Grätzel, M., Wörner, M., & Cerdá, M. F. (2016). *Int. J. Electrochem. Sci*, 11, 3604-3614.

- 6. Caracterización de pigmentos extraídos de algas rojas de la Antártida para su posible uso en celdas solares del tipo DSSC.**

De Bon, M., Hurtado, J., Enciso, P., Armeli Minicante, S., & Cerdá, M. F. (2017). *Innotec*, (14).

7. A cockspur for the DSS cells: Erythrina crista-galli sensitizers.

Enciso, P., Decoppet, J. D., Grätzel, M., Wörner, M., Cabrerizo, F. M., & Cerdá, M. F. (2017). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 176, 91-98.

8. Photovoltaic cells based on the use of natural pigments: Phycoerythrin from red-antarctic algae as sensitizers for DSSC.

Enciso, P., Woerner, M., & Cerdá, M. F. (2018). *MRS Advances*, 3(61), 3557-3562.

9. Dye sensitized solar cells based on Antarctic Hymenobacter sp. UV11 dyes.

Montagni, T., Enciso, P., Marizcurrena, J. J., Castro-Sowinski, S., Fontana, C., Davyt, D., & Cerdá, M. F. (2018). *Environmental Sustainability*, 1(1), 89-97.

10. Using an Open-Source Microcontroller and a Dye-Sensitized Solar Cell to Guide Students from Basic Principles to a Practical Application.

Enciso, P., Luzuriaga, L., & Botasini, S. (2018). *Journal of Chemical Education*, 95(7), 1173-1178.

Ensamblado de ficocianina sobre TiO_2 nanoestructurado para celdas fotovoltaicas

Phycocyanin assemblies onto nanostructured TiO_2 for photovoltaic cells

Enciso, Paula ⁽¹⁾, Minini, Lucía ^(1,2), Álvarez, Beatriz ⁽³⁾, Cerdá Bresciano, María Fernanda ⁽¹⁾

⁽¹⁾Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Uruguay - ⁽²⁾Laboratorio de Química Teórica y Computacional, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Uruguay - ⁽³⁾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_2 nanoestructurado y se utilizó la proteína ficocianina como sensibilizador de la celda. Se caracterizó el TiO_2 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_2 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_2 was synthesized and the protein phycocyanin was used as dye. TiO_2 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_2 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 notablemente 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 nítrico 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 promisoriosa del futuro, ya que además de ser un recurso renovable, se encuentra distribuida espacial y temporalmente (Bisquert et al., 2004; Kelly y Gibson, 2011).

Phycocyanin as Potential Natural Dye for its Use in Photovoltaic Cells

Paula Enciso¹, Franco M. Cabrerizo², Jorge S. Gancheff³, Pablo A. Denis⁴ and María Fernanda Cerdá^{1*}

¹Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, IQB, UdeLaR, Iguá 4225, 11400, Montevideo, Uruguay

²Instituto de Investigaciones Biotecnológicas - Instituto Tecnológico de Chascomús (IIB-INTECH), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM) - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Intendente Marino Km 8.2, CC 164 (B7130IWA), Chascomús, Buenos Aires, Argentina

³Cátedra de Química Inorgánica, Departamento "Estrella Campos", Facultad de Química, UdeLaR, Gral. Flores 2124, Montevideo, Uruguay

⁴DETEMA, Facultad de Química, UdeLaR, Gral. Flores 2124, Montevideo, Uruguay

Abstract: Phycocyanin, a blue protein extracted from *Spirulina* spp, shows promising characteristics that made it suitable for its use as natural dye in photovoltaic devices as the dye sensitized solar cells. In this work, a study of the aqueous solution-phase photochemistry, photophysics, spectroscopy, voltammetry and thermal stability of phycocyanin is presented. Suitable redox potentials ($E_{ox} = 1.2$ V vs. Ag/AgCl) and a value of 1.96 V for E_{e_2} (i.e., the energy difference between the vibrationally relaxed levels of the first electronic excited state, S_1 , and the ground state, S_0 of phycocyanin), allows the calculation of energetic profiles that in comparison with the conduction band of the anatase-TiO₂ and [I₃]⁻ electrolyte, could predict electron transfer with these components of the cell.

The data reported herein should not only help to evaluate the potential use of phycocyanin as sensitizer for solar cells, but should also help in the development of novel solar cells where the photoinduced behavior of this protein can be controlled.

Keywords: Natural dye, DSSC, energy level diagram, phycocyanin.

1. INTRODUCTION

Dye sensitized solar cells (DSSC) had an explosive growing since they were developed by Grätzel near thirty years ago. In the beginning, they were based on natural dyes, as those used by plants in photosynthetic paths. Today, most of efforts and research are conducting around four major points in order to improve energy efficiency conversion: the search of the best dye, catalytic material for the counter electrode, redox couples in electrolytes, and the semiconductor material.

DSSC are of great interest, because of the environmental advantages of their use. First of all, they are based on the use of solar energy, the best alternative to fossil fuel because of the wide availability of this source. In addition, they are also interesting because they provide an alternative to silicon based devices, with conversion efficiency quite close to those get with commercial ones, and without the disadvantages linked to the extraction of silicon.

DSSC are photoelectrochemical cells that resemble natural photosynthesis, because they use organic dyes to harvest the incident light, leading a flow of electrons. Moreover, such devices use multiple layers to enhance both the light absorption and electron collection efficiency [1-3]. The cell is composed by two electrodes, one containing the dye adsorbed on TiO₂, distributed uniformly on a glass plate which has previously been coated with a thin conductive and transparent layer of tin dioxide as ITO or FTO. The TiO₂/glass plate electrode is dipped into a solution of a dye in order to get its adsorption. For this purpose many dyes can be utilized, but they must possess a chemical group which can be attached and adsorbed onto the titanium dioxide surface, and they must have energy levels at the proper positions necessary for electron injection and photosensitization. To complete the device, a drop of liquid electrolyte containing iodide is placed onto the dye/TiO₂/FTO electrode and a counter electrode of conductive glass, which has been coated with a thin catalytic layer of platinum or carbon, is placed on top [4-6].

One remarkable point is the fact that the dye layer is very thin and almost all of the excited electrons produced upon photon absorption are injected into the TiO₂. Moreover, this photosensitized process takes

*Address correspondence to this author at the Laboratorio de Biomateriales, IQB, Facultad de Ciencias, UdeLaR, Iguá 4225, 11400, Montevideo, Uruguay; Tel/Fax: +598 25250749; E-mail: fcerda@fciem.edu.uy

Caracterización de las antocianinas de la flor de ceibo como sensibilizadores naturales para su uso en celdas fotovoltaicas

Characterization of anthocyanins from ceibo flower as natural sensitizers in photovoltaic cells

Cerdá, María Fernanda ⁽¹⁾, Enciso, Paula ⁽¹⁾.

⁽¹⁾Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, UdelaR, Montevideo, Uruguay.

Contacto: fcerda@fcien.edu.uy

RECIBIDO: 14/05/2014 – APROBADO: 9/10/2014

Resumen

La energía solar es la fuente de energía más promisorio del futuro. La conversión directa de luz solar en energía eléctrica mediante el uso de celdas solares posee muchas ventajas sobre los métodos usados en la actualidad, debido a que no genera desechos o contaminantes.

En particular, las celdas solares sensibilizadas con pigmentos (DSSC) o celdas de Graetzel representan una alternativa a las convencionales celdas solares de silicio. En las últimas tres décadas han atraído considerable atención como una forma de producir celdas fotovoltaicas de bajo costo dada la posibilidad de alcanzar con ellas una alta eficiencia de conversión (de aproximadamente 12%) y su alto rendimiento durante periodos de luz prolongados e incluso en condiciones de stress térmico.

En este trabajo se evalúan pigmentos de origen natural, la mezcla de antocianinas provenientes de la flor del ceibo, como sensibilizadores de estas celdas. Se utilizan medidas de absorbancia UV-visible, voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica como forma de caracterización.

Palabras clave: Antocianinas, sensibilizadores, DSSC.

Abstract

Solar energy is the promising font of the future. Direct conversion of solar light into electricity using solar cells has many advantages, arising from the fact that does not generate contaminants or waste.

Particularly, dye sensitized solar cells (DSSC) or Graetzel cells represent an alternative to conventional silicon ones. In the three last decades DSSC have attracted great attention because of their low cost, the achievement of high efficiency conversion (12%), and good yields during prolonged light periods and under thermal stress.

In this work, a mixture of natural dyes, anthocyanins from ceibo flower, is evaluated for their use as sensitizers. UV-visible measurements, cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy are used to characterize these dyes.

Keywords: Anthocyanin, sensitizers, DSSC.

Introducción

La obtención de energía a partir de recursos fósiles genera problemas relacionados con la limitada disponibilidad de los mismos y las desastrosas consecuencias ambientales de su uso masivo. Esto ha llevado a un aumento en el interés por el desarrollo de fuentes alternativas de energía renovables que sean capaces de satisfacer la demanda global energética. Entre las fuentes de energía posibles, la solar es la más promisorio del futuro, ya que la conversión directa de luz solar en energía eléctrica mediante el uso de celdas solares posee muchas ventajas sobre los métodos usados en la actualidad, debido a que no genera desechos o contaminantes.

La producción de energía fotovoltaica se ha duplicado cada dos años desde 2002, haciendo de este el sector energé-

tico que más rápidamente crece. Afortunadamente, Uruguay presenta niveles de radiación solar considerables, lo cual le otorga un atractivo adicional al uso de estas celdas (Abal, et al., 2011). Con respecto a la legislación, nuestro país cuenta con grandes avances en su marco jurídico, con normas aprobadas que contribuyen a la reglamentación ambiental. En referencia al marco energético, el Poder Ejecutivo ha aprobado que el 50% de la energía generada en el país debe provenir de fuentes renovables a 2015, incluyendo un 25% proveniente de energías no convencionales (Uruguay, 2000; Uruguay, 2010). Sin embargo, los altos costos de estas tecnologías continúan siendo un problema difícil de afrontar.

En ese contexto, las celdas solares sensibilizadas con pigmentos (conocidas como celdas de Graetzel o DSSC) han atraído considerable atención en las últimas tres



Solar cells based on the use of photosensitizers obtained from Antarctic red algae



Paula Enciso, María Fernanda Cerdá *

Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Igá 4225, 71499 Montevideo, Uruguay

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 November 2015

Received in revised form 28 March 2016

Accepted 1 April 2016

Available online 4 April 2016

Keywords:

DSSC

Antarctic red algae

Electrochemical impedance spectroscopy

Photosensitizers

ABSTRACT

Dye sensitized solar cells assembled using red dyes extracted from Antarctic algae were evaluated. Among all collected algae, the best performances were showed with samples coming from *Phocodinium hookeri*, *Delesseria funiculata* and *Irindea obovata*. Cells were evaluated using conventional electrochemical techniques and electrochemical impedance spectroscopy. The measured conversion efficiency was lower than 0.04%, using solar simulator with a power of 1 sun, 1.5 AM.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Dye sensitized solar cells (DSSC) or Grätzel cells are an interesting alternative to conventional photovoltaic-silicon based cells, with conversion efficiency quite close to the commercial ones, and without the disadvantages related to the silicon extraction process (Bahadori and Vuthaluru, 2010; Bella et al., 2015; Grätzel, 2000).

DSSC have had an explosive growth since they were developed by Grätzel nearly thirty years ago. In the beginning, they were based on natural dyes, as those used by plants in photosynthesis. They use organic dyes to harvest the incident light, leading a flow of electrons (O'Regan and Grätzel, 1991; Tributsch, 2004).

DSSC are based on the use of colored dyes as photosensitizers, which are able to trap the energy coming from the solar radiation in the visible range (Govindaraj et al., 2015). They contain a nanoporous oxide layer at the heart of the system, normally composed with titanium dioxide (TiO_2) under the form of anatase (Grätzel, 2003). The dye, laid on a monolayer film, is adsorbed to the surface of the titanium dioxide. Photo excitation of the pigment results in the injection of an electron into the conduction band of the oxide. The dye is then restored by the electron donation from the electrolyte, where a redox system such as iodide/triiodide couple is contained. Next, the iodide is regenerated by the reduction of triiodide at the counter electrode, and the circuit is completed through an electron migration at the external load.

Over the past few years, research on the topic has significantly increase driven by the motivation of finding new forms of energy. Nevertheless the reported efficiencies remain low (ca. 12%) (Grätzel and

Zakeeruddin, 2013; Grätzel, 2015; Nazeeruddin et al., 2011). In this regard, the use of natural dyes might represent an attractive and cheap alternative, especially for developing countries, to synthetic commercial reactants.

It has been reported that natural dyes-based-cells showed efficiencies values up to 2% and with good stability. Many natural dyes extracted from flowers, leaves, fruits and beverages are used as sensitizers for DSSC. Anthocyanins, chlorophyll, xanthophyll, flavones and carotene are some examples of the compounds responsible for the absorption of light (Calogero et al., 2015; Calogero et al., 2014; Calogero et al., 2012; Shalini et al., 2015; Ananth et al., 2015). In previous works, we evaluated the use of phycocyanin from *Spirulina platensis* in DSSC. This protein, with a similar chemical structure to the phycoerythrin, showed promising results, with a conversion efficiency of 0.03% (Enciso et al., 2013).

The aim of this work was the extraction of the dyes responsible for the red color in Antarctic algae. In such organisms, the phycoerythrin is abundant. The red pigment has characteristics that made this protein an interesting candidate for its use as cells sensitizers: the maximum absorption band at 550 nm has a high molar decadic absorption coefficient value (ca. $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (Sampath-Wiley and Neefus, 2007; Oi et al., 1982) and the free carboxylic acid groups present at the chromophore are able to anchor the nanostructured titanium dioxide semiconductor (Fig. 1). The adsorption of the dye is a crucial step in the construction of the device to assure the electron flow in the cell. Once electron are transferred to the TiO_2 , provided that iodide recombination is negligible, current flow will follow a path towards the counter electrode, where regeneration of the dye with the redox couple iodide/triiodide of the electrolyte takes place (Sepulveda-Ugarte, 2011; Glazer et al., 1982; Van Der Weij-De Wit et al., 2006).

* Corresponding author.

E-mail address: fcerd@fcien.edu.uy (M.F. Cerdá).

Influence of the Adsorption of Phycocyanin on the Performance in DSS Cells: and Electrochemical and QCM Evaluation

Paula Enciso¹, Jean-David Decoppet², Thomas Moehl², Michael Grätzel², Michael Würner³ and María Fernanda Cerdá^{1,}*

¹ Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República. Iguá 4225, 11400 Montevideo, Uruguay

² Ecole Polytechnique Federale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland

³ Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, Germany

*E-mail: fcierda@fcien.edu.uy

Received: 5 February 2016 / Accepted: 20 February 2016 / Published: 1 April 2016

The influence of some coadsorbents and different pH values on the efficiency of DSS cells assembled with phycocyanin was evaluated using quartz crystal microbalance (QCM) and electrochemical techniques as impedance spectroscopy (EIS) and cyclic voltammetry (CV). Chlorophyll, heptadecanoic acid and 7.5 or 8.5 pH values were applied when nanostructured TiO₂ electrode was dipped in the dye solution. Best efficiency conversion values were obtained when using fatty acids as coadsorbents, reaching a conversion efficiency of 0.04 % for open cells.

Keywords: DSSC, phycocyanin, coadsorbents, QCM, EIS

1. INTRODUCTION

Dye sensitized solar cells (DSSC) or Grätzel cells are interesting alternative photovoltaic cells to silicon based devices, with conversion efficiency quite close to those get with commercial ones, and without the disadvantages linked to the extraction of silicon [1-6].

In the beginning, they were based on natural dyes as those used by plants in photosynthetic paths. They resemble natural photosynthesis, using organic dyes to harvest the incident light and then leading to charge separation, followed by a flow of electrons [7-9].

Even when literature on the topic showed a great increase in the last years, the use of natural dyes still represents an attractive alternative to silicon ones. The low cost of fabrication of cells based on their use, besides the environmental benefits related to their employment, makes them especially interesting for emergent countries.

doi: 10.20964/110443

Caracterización de pigmentos extraídos de algas rojas de la Antártida para su posible uso en celdas solares del tipo DSSC

Characterization of dyes extracted from Antarctic red algae for their use in DSSC

De Bon, Micaela (1); Hurtado, Joaquín (1); Enciso, Paula (1); Armeli Minicante, Simona (2); Cerda, María Fernanda (1)
(1) Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, UdelaR, Montevideo, Uruguay.
(2) Istituto di Scienze Marine (ISMAR-CNR), Consiglio Nazionale delle Ricerche, Venezia, Italia.

Contacto: fcerda@fcien.edu.uy

RECIBIDO: 5/9/2017 - APROBADO: 15/11/2017

Resumen

En este trabajo se realizó la extracción en medio acuoso de ficoeritrina proveniente de algas rojas de la Isla Rey Jorge. Las especies que mostraron mejores rendimientos de extracción fueron *Palmaria decipiens* y *Delesseria lancifolia*. Esta ficoeritrina mostró un comportamiento adecuado para su uso como sensibilizador en celdas de tipo DSSC (dye sensitized solar cells), con altos valores de absorbancia, buena estabilidad con la temperatura y adecuado potencial redox.

Palabras clave: Ficoeritrina, algas rojas, DSSC.

Abstract

In this work, the extraction of phycoerythrin of red algae from King George's Island was performed in aqueous media. Among analyzed, best extraction yields were obtained from *Palmaria decipiens* and *Delesseria lancifolia*. This phycoerythrin showed adequate characteristics to be used as sensitizer in DSSC (dye sensitized solar cells) with high absorbance values, good stability towards temperature and a satisfactory redox potential value.

Keywords: Phycoerythrin, red algae, DSSC.

Introducción

Las energías renovables son energías limpias que han cobrado gran relevancia en los últimos años y que hoy son un foco importante de investigación y desarrollo. Entre ellas, la energía solar es una fuente de energía muy promisoría que, además, no genera desechos o contaminantes. La producción de energía fotovoltaica se ha duplicado cada dos años desde 2002 y hoy es el sector energético que más rápidamente crece (Gao, et al., 2008; Cao, et al., 2009). Las celdas DSSC (*dye-sensitized solar cell*), o celdas de Grätzel, son una alternativa interesante frente a las celdas de silicio, debido a que permiten reducir costos de fabricación y obtener una eficiencia considerable (Enciso, et al., 2016; Enciso, et al., 2017). Estas celdas, sensibilizadas por colorantes, producen electricidad mediante un principio fotoelectroquímico, convirtiendo la energía lumínica en energía eléctrica.

Mucho se ha avanzado en el armado de las celdas de Grätzel desde su creación en la década de 1970 a la fecha; desde las primeras, de soporte líquido armadas usando clorofila como sensibilizador, hasta las actuales, sólidas y armadas con pigmentos sintetizados para optimizar su eficiencia, se ha logrado emparejar y superar el rendimiento de las más

antiguas pero más difundidas celdas tradicionales de silicio (Bisquert, et al., 2004).

Con el fin de aumentar la eficiencia de conversión energética, cuatro factores han sido estudiados en profundidad: el material semiconductor, el pigmento, la mezcla electrolito soporte/cupla redox (a esto se agregó en los últimos años el cambio del armado de las celdas con los electrolitos líquidos por el uso de materiales sólidos) y el material del contraelectrodo. Estos factores tienen suma relevancia en el armado de la celda, ya que su combinación incide en la posibilidad de llevar los valores de eficiencia de conversión energética al 14,7% reportado en 2015 en Japón (Kakiage, et al., 2015).

De los cuatro factores mencionados, el sensibilizador a usar es el que ha sido más estudiado y es el punto sobre el cual existe una mayor variedad en la literatura, ya que el pigmento permite explorar una mayor cantidad de posibilidades. La exploración exhaustiva de los pigmentos extraídos de productos naturales, y el diseño y fabricación de otros nuevos son las alternativas que pueden seguirse (Armeli Minicante, et al., 2015; Armeli Minicante, et al., 2016).

En estudios previos hemos evaluado el comportamiento de la ficocianina proveniente del alga *Spirulina* spp. y las antocianinas extraídas de la flor del ceibo (Enciso, et al.,



Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/saa

A cocks spur for the DSS cells: *Erythrina crista-galli* sensitizers☆Paula Enciso^a, Jean-David Decoppet^b, Michael Grätzel^b, Michael Wörner^c, Franco M. Cabrero^d, María Fernanda Cerdá^{a,*}^a Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Iguaí 42.25, 11400 Montevideo Uruguay^b Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 1015 Lausanne, Switzerland^c Karlsruhe Institut für Technologie, Karlsruhe, Germany^d Instituto de Investigaciones Biotecnológicas - Instituto Tecnológico de Chacabuco (IB-INTECH), Universidad Nacional de San Martín (UNSAM) - Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Intendente Maristain 82, CC 164, 87130PVA Chacabuco, Buenos Aires, Argentina

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 October 2016

Received in revised form 8 December 2016

Accepted 2 January 2017

Available online 4 January 2017

Keywords:

DSSC

Anthocyanins

Natural dye

ABSTRACT

Dye sensitized solar cells were assembled employing a mixture of anthocyanins extracted from red ceibo's flowers. At the literature different extraction procedures are reported to extract anthocyanins from natural products and sensitize the cells. In order to compare them, different methods were followed to set the cells under the same conditions. Assembled cells showed very interesting conversion efficiency values, reaching a 0.71% value for extracts purified using C18 column, in open cells under illumination using a solar light simulator, 1 sun, 1.5 AM. Data reported herein prove that anthocyanins obtained from ceibo's flower, after simple further purification, might represent an excellent, cheap and clean alternative for the development of DSS cells.

© 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Dye sensitized solar cells (DSSC) are photovoltaic cells, which constitutes an alternative to those based on the use of silicon. These devices show conversion efficiency values quite close to those displayed by commercial silicon ones, but without the disadvantages linked to the extraction of such material [1–6].

DSSC had an explosive growth since they were developed nearly forty years ago. In the beginning, based on natural dyes as the chlorophyll used by plants in photosynthetic paths, they achieved 0.1% conversion efficiency values [7–10]. More recently, such performance was improved up to 0.7% for chlorophyll sensitized cells with the addition of carotenoids or anthocyanins to the dye mixture [11–15].

The choice of photo-sensitizers in solar cells is mostly based on their visible light absorption characteristics, stability and cost, and several synthetic dyes have been evaluated for such use. However, the use of such synthetic dyes seems undesired due to their high cost and complex synthesis processes. On the contrary, dyes extracted from natural resources (as anthocyanins, carotenoids, flavonoids, chlorophyll, among others) could be effective to produce low cost solar cells [16–21].

Literature on the topic showed a great increase in the last years. Among published reports, the use of natural dyes as sensitizers still represents an attractive alternative. They are especially interesting for emergent countries because of low costs of fabrication for cells sensitized with natural dyes.

From many natural dyes tested as sensitizers, red to blue anthocyanins show very interesting conversion efficiency values up to 1.0%, with high Voc values [18,20,22–25]. Anthocyanins also have suitable groups to anchor the TiO₂ surface, a crucial characteristic in sensitizers to assure a good electron transfer to the semiconductor [17]. In particular, only few reports of the use of flowers from the erythrina genus as sensitizers can be found at the literature [17].

In previous works, we reported the evaluation of the blue protein phycocyanin from *Spirulina* spp. as sensitizer for DSSC [26, 27], as well as the use of mixtures of dyes (containing blue phycocyanin and red phycoerythrin) extracted from Antarctic red algae [28]. For these natural dyes, using a solar simulator with a power of 1 sun, 1.5 AM, we reached a conversion efficiency of 0.04% for open cells. These low values have been mainly attributed to the big size and the poor adsorption of the used dyes onto the TiO₂ surface, issues that could be solved using small molecules as anthocyanins as dyes.

Erythrina crista-galli, often known as the cocks spur coral tree, is a flowering tree native to Uruguay, Argentina, southern Brazil and Paraguay. Identified by several common names within South America, ceibo is the given one at Uruguay and Argentina, where it represents their country's national flower.

☆ RAW ethanol or RAW methanol, ceibo flower crushed in a mortar in the presence of ethanol or acidic methanol; HEP, remaining alcoholic solution after extraction with heptane from the RAW extract obtained from ethanol; C18, purified solution using a disposable column; AC ethanol, extracted with acidic ethanol.

* Corresponding author.

E-mail address: fcerda@fcim.edu.uy (M.F. Cerdá).



Photovoltaic cells based on the use of natural pigments: Phycoerythrin from red-antarctic algae as sensitizers for DSSC

Paula Enciso¹, Michael Woerner² and María Fernanda Cerdá^{1,*}

¹Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República. Igua 4225, 11400 Montevideo, Uruguay

²Karlsruher Institut für Technologie, 76131 Karlsruhe, Germany

*DSSC assembled with purified R-phycoerythrin show acceptable efficiency conversion values, especially when extracted from *Palmaria decipiens*. They showed up to 0.12 % conversion efficiency values. Adsorption of the protein onto the electrode surface plays a relevant role in DSSC performance impacting on the performance. The use of dyes easily obtained in a place as Antarctica is an alternative to explore to solve the energy issue.*

INTRODUCTION

Dye-sensitized solar cells (DSSC) constitute an alternative to conventional photovoltaic-silicon based cells, with 12 % conversion efficiency [1-4]. Since the publication of the first high-efficiency DSSC in 1991 they had an explosive growth. DSSC are based on the use of coloured dyes as photosensitizers capable of harvesting the light in the visible range and lead to a flow of electrons [5-6]. They contain a nanoporous oxide layer with dyes attached to the surface. When photo-excitation of the pigment takes place, injection of an electron into the conduction band of the oxide occurs. The dye is then restored by the electron donation from the electrolyte, where a redox system such as the iodide/triiodide couple is contained. Iodide is finally regenerated by the reduction of triiodide at the counter electrode, and the circuit is completed through an electron migration at the external load.

Natural dyes-based-cells showed efficiencies values up to 2 %, based on the use of dyes extracted from flowers, leaves and fruits. Anthocyanins, chlorophyll, xanthophylls and flavonoids are some examples of compounds used to harvest the light [7-8].

More particularly, the search of alternative and clean sources of energy is relevant at the Antarctic area. Here, Scientific Bases receive fuel very sporadically. Big ships navigate to the zone, carrying supplies to allow human survival especially at winter when Bases could be isolated. DSSC constitute an alternative to partially solve the



Dye sensitized solar cells based on Antarctic *Hymenobacter* sp. UV11 dyes

Tatiana Montagni¹ · Paula Enciso¹ · Juan José Marizcurrena² · Susana Castro-Sowinski² · Carolina Fontana³ · Danilo Davyt⁴ · María Fernanda Cerdá¹

Received: 24 March 2018 / Revised: 10 May 2018 / Accepted: 10 May 2018 / Published online: 4 June 2018
© Society for Environmental Sustainability 2018

Abstract

Xanthophylls pigments extracted from *Hymenobacter* sp. UV11 (a bacterium that produces reddish colonies on agar) collected at Fildes Peninsula, King George Island, Antarctica, were tested as sensitizers in dye sensitized solar cells (DSSC). Experiments were performed in the presence and in the absence of a co-adsorbent, a slimy substance produced by UV11 and identified as a polysaccharide during this work. Results suggest that the highest conversion efficiency (0.03%) was obtained when using the orange-xanthophylls pigment in the presence of the α -1,4-glucan both co-extracted from UV11. This work highlights the importance of using co-adsorbents as co-adjuvants in the production of more efficient DSSC manufactured with bacterial dyes. These results may contribute to the development of an exploration program of Antarctic resources, and offer the possibility to start the change in the energetic matrix in that remote area of the Planet, decreasing the environmental impact associated with the use of fossil fuels.

Keywords Xanthophylls · Co-adsorbent · DSSC · Impedance · Antarctica · *Hymenobacter* sp

Introduction

The U.S. Energy Information Administration's latest International Energy Outlook 2017 (IEO2017) has projected that from 2015 to 2040 the worldwide energy consumption will grow by 28% (<https://www.eia.gov/todayinenergy/detail.php?id=32912>). In this scenario, the use of renewable energy sources has been considered as an environmental friendly alternative to the use of carbon-intensive energy systems. Among different potential renewable energy sources,

the solar energy represents a few thousand times the primary energy that humans consume. Thus, solar power might be a crucial component of a renewable energy portfolio.

Dye sensitized solar cells (DSSC) are an interesting alternative to conventional photovoltaic-silicon based cells, with conversion efficiency values up to 12% (quite similar to conventional ones) (O'Regan and Grätzel 1991; Bisquert et al. 2004; Gao et al. 2008; Chen et al. 2009; Yella et al. 2011; Yum et al. 2012; Grätzel and Zakeeruddin 2013). However, compared to photovoltaic-silicon based cells, DSSC are produced at lower cost, they are easily manufactured and their tuneable optical properties are better (Mathew et al. 2014).

The light-to-electric energy conversion in DSSC is based on the ability of coloured dyes used as photo sensitizers, for harvesting the light in the visible range and leading a flow of electrons (Govindaraj et al. 2015). They contain a nanoporous oxide layer, normally titanium dioxide under the form of anatase, to which the dyes are attached. When photo excitation of the pigment takes place, the injection of an electron into the conduction band of the oxide does occur. Then, the redox status of the dye is restored by electron donation from the electrolyte, where a redox system such as the iodide/triiodide couple is contained. Iodide is finally regenerated by the reduction of

✉ María Fernanda Cerdá
fcerda@fcien.edu.uy

¹ Laboratorio de Biomateriales, Facultad de Ciencias, Universidad de la República (UdelaR), Iguá 4225, 11400 Montevideo, Uruguay

² Sección Bioquímica y Biología Molecular, Facultad de Ciencias, UdelaR, Iguá 4225, 11400 Montevideo, Uruguay

³ Laboratorio de Espectroscopía y Físicoquímica Orgánica, Departamento de Química del Litoral, Facultad de Química & CENUR Litoral Norte, UdelaR, Ruta 3 km 363, 60000 Paysandú, Uruguay

⁴ Departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, UdelaR, General Flores 2124, 11800 Montevideo, Uruguay

Using an Open-Source Microcontroller and a Dye-Sensitized Solar Cell To Guide Students from Basic Principles to a Practical Application

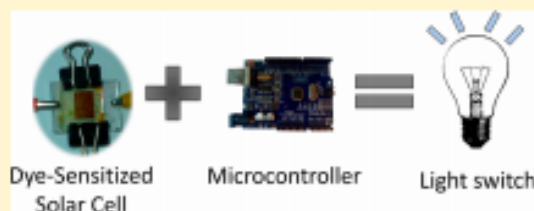
P. Enciso, L. Luzuriaga, and S. Botasini*

Laboratorio de Biomateriales, Instituto de Química Biológica, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Iguaí 4225, 11400 Montevideo, Uruguay

Supporting Information

ABSTRACT: This laboratory practice is intended for undergraduate students of chemistry, physics, biology, and engineering, to illustrate the simple concepts behind dye-sensitized solar cells (DSSCs), and how basic chemistry can be translated into a practical application through the use of microcontrollers. Unlike commercial counterparts, one of the main problems of handmade solar cells is their low efficiency that impedes their use as a power source, making the laboratory practice less appealing to students. In this work, we present a simple alternative application using an open-source microcontroller and a solar cell as a switch to turn the light on and off, depending on the actual lighting conditions in the room.

KEYWORDS: Second-Year Undergraduate, Laboratory Instruction, Hands-On Learning/Manipulatives, Dyes/Pigments



It is hard to ignore the importance of electronics and programming in today's chemistry.¹ However, these disciplines are often absent or barely included in chemistry courses, probably because, not so long ago, creating computer applications or programming microcontrollers required some degree of specialization. Today, with the increasing availability of open-source microcontrollers, simplified programming languages, and abundant tutorials and manuals, the use of these kinds of technologies has become more popular.^{2,3}

Microcontrollers are compact integrated circuits (like "small computers"), designed to control a specific operation, receive inputs from a variety of sensors, and interact with actuators.³ They are very popular in automation processes in everyday life, but they can also be valuable in analytical chemistry. They can translate analog to digital signals; be used to build pH-meters, thermometers, and portable and miniaturized instruments; and operate devices such as pumps, valves, automated titration systems, etc.^{2–6}

The new trend in chemistry education is to incorporate microcontrollers in the curricula, that makes experiments more attractive and motivates student curiosity.^{3–5,7} In a world where technology is growing by leaps and bounds, it is particularly difficult to be amazed by the old chemistry, where laboratory practices sometimes look very far from practical application. Although one could argue that science should not be judged by the value of its use, it is a common fact that students are more likely to prefer a practical knowledge approach.^{8,9} As professors, it is our job to update our strategies to the new findings and trends, teaching the fundamentals thoroughly, but, more than anything, encouraging students to study and learn by themselves.¹⁰

In this context, we propose a simple practice in which students can learn the chemistry behind the dye-sensitized solar cells, starting from the photosynthesis analogy,¹¹ learning the use of semiconductors for the electron transfer, and ending up with a practical application that motivates the curiosity and the will to learn.¹²

Dye-sensitized solar cells (DSSCs) or Grätzel cells, in honor of the inventor,^{13–15} have attracted the attention of scientists and engineers, as reflected in the increased number of publications over the past few years.¹⁶ Compared to the silicon-based cells,^{17,18} DSSCs are less expensive and can be fabricated even with household materials,¹⁹ which makes them especially attractive for laboratory practices. The origin of these cells comes from photosynthesis biomimetics, where the components responsible for taking energy from the sun are natural pigments such as anthocyanins, chlorophylls, xanthophylls, flavones, and carotenes, contained in leaves, flowers, and fruits like raspberries, blackberries, celibo's flower, etc.^{20–22}

The mechanism that makes DSSCs able to capture and transform light into electric energy relies on the electron flow among the dye, the titanium dioxide (semiconductor), the working electrode, the electrolyte, and the platinum or graphite counter electrode. In the dye, electrons are photoexcited to a higher energy state, allowing them to be transferred into the conduction band of the titanium oxide, and then to the electrode. The iodide/triiodide electrolyte restores the

Received: February 9, 2018

Revised: April 17, 2018