

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); Cerdá, 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.,

2017; Enciso, et al., 2016; Cerdá, et al., 2014; Enciso, et al., 2013; Enciso, et al., 2012), así como el uso de la mezcla de ficoeritrina y carotenos extraídos de algas rojas recolectadas en suelo Antártico (Enciso y Cerdá, 2016). En todos los casos hemos probado la eficacia del uso de esos pigmentos como sensibilizadores y obtenido distintos valores de eficiencia en celdas armadas con ellos.

La exploración del uso de pigmentos disponibles en la naturaleza posee un gran atractivo económico. Si bien tienen una eficiencia mucho menor a la máxima reportada para estas celdas, su disponibilidad y sencilla obtención los hace interesantes para países que, como Uruguay, buscan renovar su matriz energética sin disponer de grandes inversiones para lograr ese fin. De acuerdo a lo reportado en la bibliografía, con pigmentos naturales se ha logrado alcanzar excepcionalmente rendimientos del 3% (donde el grueso de los compuestos evaluados no alcanza al 1%), con costos de obtención muy bajos y con una buena estabilidad (Prabavathy, et al., 2017; Bhogaita, et al., 2016). Una celda basada en el uso de pigmentos naturales tiene un costo aproximadamente 1000 veces menor que las basadas en pigmentos sintéticos, donde el gasto asociado a la obtención de los colorantes naturales es prácticamente despreciable.

El objetivo principal de este trabajo es la extracción y caracterización del pigmento responsable del color rojo en algas provenientes de la Antártida. Este pigmento, la ficoeritrina, integrante de la familia de ficobiliproteínas, tiene características que lo hacen un buen candidato para ser usado en celdas DSSC (Isailovic, et al., 2004). De acuerdo a estudios previos existentes en la literatura, la ficoeritrina tiene una excelente capacidad de absorber la luz en la región visible del espectro, sumado a un potencial redox adecuado para ser usada como sensibilizador en celdas DSSC y una estructura química que permite su «anclaje» al semiconductor del fotoelectrodo (Ficner, 1993; Munier, et al., 2014). Sin embargo, los extractos obtenidos usando etanol a partir de algas como *Plocamium hookeri*, *Delesseria lancifolia* e *Iridaea obovata* han mostrado una alta concentración de clorofila respecto a la ficoeritrina, y redundaron en una muy baja eficiencia de conversión energética (0,03% promedio) (Enciso y Cerdá, 2016).

Las ficobiliproteínas actúan como pigmentos accesorios para la fotosíntesis en algas marinas de las Rhodophyceae, Cyanophyceae, Cryptophyceae y algunas Pirrophycea (Glazer, et al., 1982). Se encuentran organizadas en estructuras celulares, llamadas ficobilisomas, que están unidas en conjuntos regulares a la superficie exterior de los tilacoides. Las ficoeritrinas son solubles en agua y están compuestas 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. Estos son los cromóforos. Las subunidades α , β y γ son muy disímiles, de 17 kDa, 19 kDa y 30 kDa, respectivamente (Isailovic, et al., 2004).

Los cromóforos dan un color característico a cada ficobiliproteína: rojo a la ficoeritrina, azul brillante a la ficocianina y verde azulado a la aloficocianina.

En este trabajo se buscó realizar una mejor caracterización de la ficoeritrina proveniente de algas rojas de la Antártida, usando un extracto purificado para tal finalidad. Los extractos fueron obtenidos a partir de *Palmaria decipiens* y *Delesseria lancifolia*. Los estudios se centraron en aquellas características que las hacen utilizables como sensibilizadores del fotoelectrodo en celdas DSSC.

Materiales y métodos

Las algas fueron recolectadas en la Isla Rey Jorge durante enero de 2017. En la Base Científica Antártica Artigas fueron lavadas con agua Milli Rho y secadas bajo corriente de aire caliente, y acondicionadas para su traslado a nuestro laboratorio en Montevideo, donde se conservaron en freezer.

Para los trabajos de extracción, 1 g de muestra fue trozado y colocado en un mortero con 25 mL de agua Milli Q (18,2 M Ω). Posteriormente la muestra fue centrifugada.

La purificación de la ficoeritrina se realizó con columna Sephadex G-25, usando 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.

La estabilidad con la temperatura fue evaluada en el rango 30 a 85 °C, siguiendo el comportamiento del espectro visible de la muestra.

Luego se siguió la estabilidad en el tiempo, trabajando a temperaturas constantes (0, 40, 50 y 70 °C).

La caracterización redox se llevó a cabo utilizando electrodos serigrafados descartables de la compañía DROPSSENS, usando Au como material del electrodo de trabajo y contraelectrodo. El potencial del pseudo electrodo de referencia fue de $E = 0,234$ V vs. SHE. La velocidad de barrido utilizada fue de 50 mV/s.

Las medidas en el espectro visible fueron realizadas en un equipo SPECORD 200 Plus de Analytic-Jena, en el rango 400–800 nm.

Por último, se armaron celdas usando la ficoeritrina extraída como sensibilizador, usando electrodos de FTO/TiO₂ (DYESOL, 0,7 cm²) y FTO/Pt (SOLARONIX) con electrolito 50 mM yoduro/tri yoduro en acetonitrilo (SOLARONIX). Las curvas J-V fueron medidas con un equipo CHI 604E, en condiciones de oscuridad y bajo irradiación usando un simulador solar ABET (1 sun, 1.5 AM).



Figura 1. Algas depositadas en las costas de la Isla Rey Jorge, a orillas del Pasaje de Drake (izquierda). Ficoeritrina separada durante el proceso de purificación usando columna de exclusión, a partir de extracto obtenido de *Palmaria decipiens* (derecha).

Resultados y discusión

La purificación de las muestras fue seguida por TLC. En los casos analizados, el extracto inicial, obtenido al mezclar en mortero la muestra de alga con agua, mostraba la presencia de un compuesto, con un $R_f = 0,97$ para *Palmaria decipiens* y $R_f = 0,94$ para *Delesseria lancifolia*. Luego del pasaje por la columna de exclusión, se observaba solamente la presencia de ficoeritrina ($R_f = 0$).

En la Figura 1 se puede observar cómo se ven estas algas en su entorno natural en la Isla Rey Jorge y como luce la ficoeritrina purificada dentro de una columna Sephadex.

El espectro visible de las muestras analizadas mostró la presencia de ficoeritrina-R, si bien tenían características levemente diferentes según el alga de partida (Gráfico 1).

Como se explicó anteriormente, 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) (Ficner, 1993; Isailovic, et al., 2004; Liu, et al., 2009; D'Agno, et al., 1994). 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.

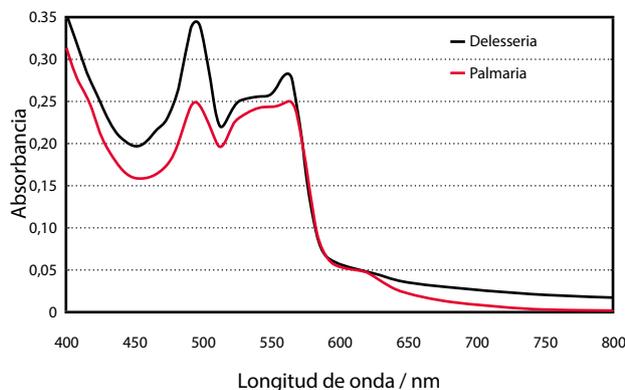


Gráfico 1. Espectro de absorbancia obtenido para muestras de *Palmaria decipiens* y *Delesseria lancifolia* antes de su purificación.

Estos monómeros, trímeros y hexámeros se presentan en equilibrio, y se pueden transformar unos en otros. Esto puede modificar las propiedades de la ficoeritrina, lo cual trae como consecuencia una dependencia con su estado de agregación.

Este comportamiento se aprecia claramente en los cambios medidos al evaluar la estabilidad con la temperatura de trabajo. En especial al considerar que la estabilidad frente a la desnaturalización de PEB y PUB es reportada como diferente (Isailovic, et al., 2004).

Para muestras purificadas obtenidas a partir de las algas mencionadas, el perfil de estabilidad térmico mostrado en el Gráfico 2 difiere levemente según el alga del cual provienen. En el caso de *Delesseria* muestra dos puntos de inflexión, a 47

y 60 °C, mientras que para el caso de *Palmaria* se detecta uno solo a 60 °C. Esta inflexión señala el punto en que la concentración de ambas especies presentes es idéntica, asumiendo el modelo termodinámico de la fisicoquímica por el cual solo dos especies pueden estar en equilibrio al mismo tiempo.

La estabilidad térmica se evaluó a tres longitudes de onda de trabajo: 497, 539 y 565 nm, y se observó una tendencia clara solamente al trabajar a 565 nm.

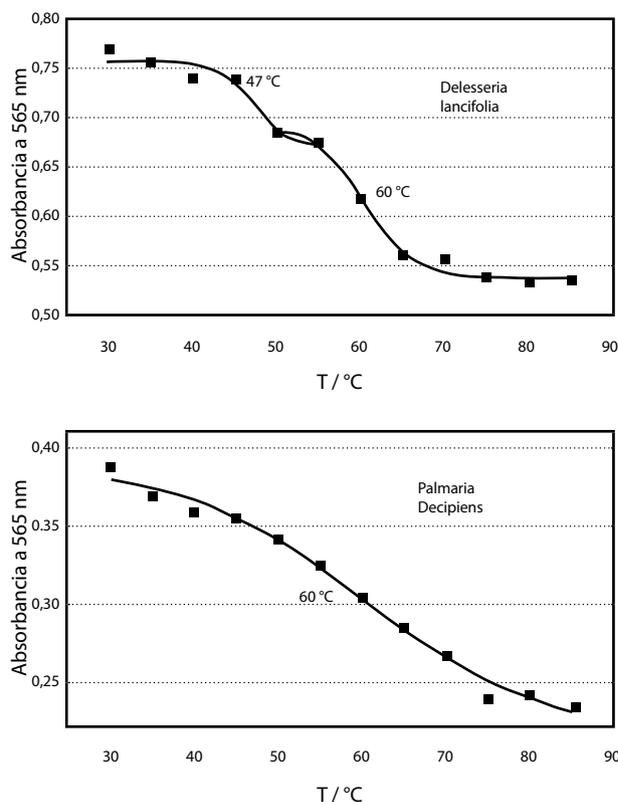


Gráfico 2. Perfiles de estabilidad térmica medidos a 565 nm para extractos purificados de *Palmaria decipiens* y *Delesseria lancifolia*.

Si la ficoeritrina es sometida a un agente desnaturante físico, como la temperatura, sufre un proceso de desnaturalización. Este proceso, de acuerdo al modelo termodinámico, puede esquematizarse como:



donde N es la proteína al estado nativo, y D es su forma desnaturalizada.

En este caso, la constante correspondiente al equilibrio puede plantearse como:

$$K_{eq} = \frac{[D]}{[N]}$$

Conociendo los confórmers que forman la ficoeritrina, se puede suponer entonces que en el Gráfico 2 la primera transición para *Delesseria* podría corresponder a la conversión del hexámero en subunidades γ y monómeros ($\alpha\beta$), y la segunda, al paso del monómero a las subunidades que lo conforman, que posteriormente se desnaturalizan.

El estudio de estabilidad con la temperatura es primordial, ya que una celda fotovoltaica se verá expuesta a los rayos del sol, lo cual puede provocar un aumento de temperatura en ella. De todas formas, y por tratarse de celdas cuyo objetivo final es usarlas en territorio antártico, en este caso se colocarían dentro de la habitación y no alcanzarían nunca temperaturas tan altas como las evaluadas.

Otro punto de interés es que, más allá de la especie presente o la conversión observada, el estado final alcanzado cuando se logra una completa desnaturalización de la proteína no implica una pérdida total del color. Esto se observa claramente en el Gráfico 2, donde a pesar de estar la proteína en su forma desnaturalizada la absorbancia medida tiene un valor de casi el 60 % del valor inicial. Puede postularse entonces que, aun desnaturalizada, la ficoeritrina sigue teniendo capacidad de captar la luz en el rango visible del espectro, por lo cual sigue siendo una buena candidata a ser usada como sensibilizador del foto ánodo.

Respecto a la estabilidad con el tiempo, se usó *Delesseria* para este estudio. En este caso, las muestras guardadas en heladera a 0 °C o a temperatura ambiente no muestran cambios en el correr de 60 días. En las muestras evaluadas a 40 y 50 °C, luego del transcurso de 2 horas, la absorbancia a 565 nm decae tan solo a un 80 % del valor inicial. Esto confirmaría que una vez perdida la conformación inicial de hexámeros, la proteína conserva una gran capacidad de absorber la luz a 565 nm, mostrando un monómero muy estable.

En los estudios realizados a 70 °C, donde el monómero se desnaturaliza, la absorbancia medida cae rápidamente, alcanzando un 80 % de su valor inicial a tan solo 15 minutos de transcurrido el experimento.

Por último, los extractos fueron caracterizados por voltamperometría cíclica (Gráfico 3). En este caso las muestras analizadas mostraron la presencia de tres importantes procesos de oxidación, particularmente para extractos analizados antes de purificar. Los picos de oxidación se detectaron a 0,9, 1,0 y 1,2 V.

De acuerdo a lo reportado en la bibliografía, el pico a 0,9 V puede ser atribuido a la clorofila *a*, que podría ser extraída en muy pequeña cantidad junto a la ficoeritrina. La técnica electroquímica es tan sensible que permite detectarla con facilidad (Enciso, et al., 2016; Enciso y Cerdá, 2016).

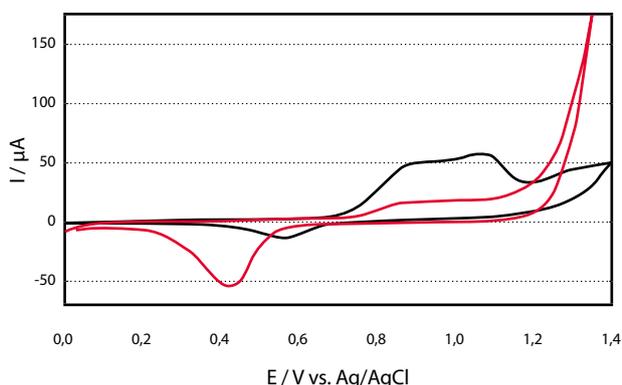


Gráfico 3. Perfil voltamperométrico obtenido para extracto de *Palmaria decipiens* en NaClO₄ 0,1 M sobre electrodo serigrafado de Au-pc a $v = 0,05 \text{ Vs}^{-1}$ (línea negra). Perfil obtenido para NaClO₄ 0,1 M en idénticas condiciones (línea roja).

Mientras tanto, los picos a 1,0 y 1,2 V pueden atribuirse a procesos de oxidación del grupo COOH de la proteína.

La adsorción de la proteína ocurre a través del grupo carboxílico y tiene lugar sobre superficies de oro a potenciales mayores a 0,4 V. Luego de adsorberse, y al continuar el barrido de potenciales hacia valores más altos, al llegar a un $E = 1,0 \text{ V}$ ocurre la oxidación del grupo y su desorción.

Un valor de potencial de oxidación positivo y mayor que 1 hace a la ficoeritrina sumamente atractiva para su aplicación en el foto electrodo, ya que al incidir la luz sobre él, esta proteína de color rojo tiene una capacidad muy alta de ceder sus electrones al TiO₂ del electrodo, comenzando así el ciclo de producción de electrones necesario para el funcionamiento de una celda DSSC.

En una última etapa se ensamblaron celdas DSSC usando la ficoeritrina obtenida por extracción de las algas. Las celdas sensibilizadas con la proteína proveniente de *Palmaria decipiens* fueron las que presentaron los mejores resultados.

En el Gráfico 4 se muestra el perfil de densidad de corriente en función del potencial medido para estas celdas. A partir de este perfil se obtienen los parámetros mencionados en la Tabla 1, donde J_{sc} se refiere a la densidad de corriente de corte, J_{mp} y V_{mp} a la densidad de corriente y el potencial en el punto de máxima potencia, respectivamente, y el V_{oc} es el potencial de corte. Por otra parte, FF hace referencia al *fill factor*, y η a la eficiencia de conversión medida bajo luz.

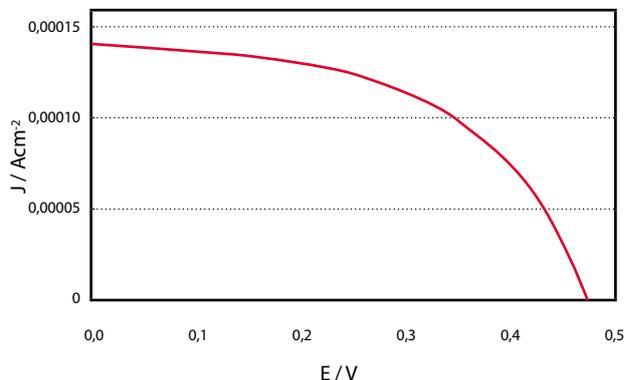


Gráfico 4. Perfil densidad de corriente (J) vs. potencial (E) obtenido para celdas armadas usando ficoeritrina extraída de *Palmaria decipiens* como sensibilizante.

$J_{sc} = 1.4E-4 \text{ A cm}^{-2}$	$J_{mp} = 1.0E-4 \text{ A cm}^{-2}$	$V_{oc} = 0,47 \text{ V}$	$V_{mp} = 0,35 \text{ V}$
FF = 0,53	$\eta = 0,035 \%$		

Tabla 1. Valores medidos en la caracterización de celdas ensambladas usando *Palmaria decipiens* como sensibilizador.

De acuerdo a los datos medidos, la eficiencia alcanzada es del 0,035 %. Una eficiencia muy baja pero reproducible, lo cual muestra celdas capaces de funcionar con el pigmento extraído.

Conclusiones

Los extractos de ficoeritrina obtenidos a partir de *Palmaria decipiens* y *Delesseria lancifolia*, aun sin purificar, muestran características adecuadas para su aplicación como sensibilizador en el foto ánodo de celdas DSSC. Entre ellas, el poseer un alto potencial de oxidación, sumado a una buena capacidad de absorción en el rango visible del espectro, y una adecuada estabilidad térmica.

El proceso de desnaturalización de la ficoeritrina empieza a ocurrir de forma apreciable a los 60 °C, temperatura que, si se consideran celdas que se usarán en la Antártida, no se alcanzará en condición ambiente. El estado final alcanzado cuando se logra una completa desnaturalización de la proteína no implica una pérdida total del color. Esto muestra que, incluso desnaturalizada, la ficoeritrina sigue teniendo la capacidad de captar la luz en el rango visible del espectro.

El uso de ficoeritrina como sensibilizador constituye un primer paso en la exploración de recursos antárticos para su aplicación en el uso de energías alternativas en esa zona. Contribuye, además, a la búsqueda de nuevos caminos para reducir el impacto ambiental derivado de la presencia humana en esa zona del planeta, ayudando a las nuevas generaciones a concientizarse sobre nuestra responsabilidad en el cuidado y los usos de los recursos disponibles en la tierra.

Reconocimientos

Los autores agradecen al Instituto Antártico Uruguayo, Lic. Ana Laura Machado, Sgto. Hebert Fleitas, S/o Luis Rodríguez y S/o Fabián Picos (buzos de la Base Artigas, Grupo de Buceo de la Armada), Martina Fernández, Lucila Hernández, Yessica Machado, Tomás Núñez, Marcos Gómez. A la ANII y al PEDECIBA-Química.

Referencias

Armeli Minicante, S., Ambrosi, E., Back, M., Barichello, J., Cattaruzza, E., Gonella, F., Scantamburlo, E. y Trave, E., 2016. Development of an eco-protocol for seaweed chlorophylls extraction and possible applications in dye sensitized solar cells. En: *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49, pp.295601–295608.

Armeli Minicante, S., Citro, I., Morabito, M., Genovese, G. y Calogero, G., 2015. Algal pigments as dye sources in the solar photovoltaic technology. En: *Journal of Biological Research*, 88, pp.28.

Bisquert, J., Cahen, D., Hodes, G., Rühle, S. y Zaban, A., 2004. Physical chemical principles of photovoltaic conversion with nanoparticulate, mesoporous dye-sensitized solar cells. En: *Journal of Physical Chemistry B*, 108, pp.8106–8118.

Bhogaita, M., Shukla, A.D. y Nalini, R.P., 2016. Recent advances in hybrid solar cells based on natural dye extracts from Indian plant pigment as sensitizers. En: *Solar Energy*, 137, pp. 212–224.

Cerdá M.F. y Enciso P., 2014. Caracterización de las antocianinas de la flor de ceibo como sensibilizadores naturales para su uso en celdas fotovoltaicas. En: *INNOTEC*, 9, pp.91–96.

Cao, Y.M., Bai, Y., Yu, Q.J., Cheng, Y.M., Liu, S., Shi, D., Gao, F.F. y Wang, P., 2009. Dye-sensitized solar cells with a high absorptivity ruthenium sensitizer featuring a 2-(Hexylthio)thiophene conjugated bipyridine. En: *Journal of Physical Chemistry C*, 113, pp.6290–6297.

Chen, C.Y., Wang, M.K., Li, J.Y., Pootrakulchote, N., Alibabaei, L., Ngoc-le, C.H., Decoppet, J.D., Tsai, J.H., Grätzel, C., Wu, C.G., Zakeeruddin, S.M. y Grätzel M., 2009. Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells. En: *American Chemical Society*, 3, pp.3103–3109.

D'Agnolo, E., Rizzo, R., Paoletti, S. y Murano E., 1994. R-phycoerythrin from the red alga *Gracilaria Longa*. En: *Phytochemistry*, 35, pp.693–696.

Enciso, P., Cabrerizo, F.M., Gancheff, J., Denis, P. y Cerdá, M.F., 2013. Phycocyanin as potential natural dye for its use in photovoltaic cells. En: *Journal of Applied Solution Chemistry and Modelling*, 24, pp.25–233.

Enciso, P. y Cerdá, M.F., 2016. Solar cells based on the use of photosensitizers obtained from Antarctic red algae. En: *Cold Regions Science Technology*, 126, pp.51–54.

Enciso, P., Decoppet, J.D., Grätzel, M., Wörner, M., Cabrerizo, F.M. y Cerdá, M.F., 2017. A cocksbur for the DSS cells: Erythrinacrista-galli sensitizers. En: *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 176, pp.91–98.

Enciso, P., Decoppet, J.D., Moehl, T., Grätzel, M., Wörner, M. y Cerdá M.F., 2016. Influence of the adsorption of phycocyanin on the performance in DSS cells: and electrochemical and QCM evaluation. En: *International Journal of Electrochemistry Science*, 11, pp.3604–3614.

Enciso, P., Minini, L., Álvarez, B. y Cerdá, M.F., 2012. Ensamblado de ficocianina sobre TiO₂ nanoestructurado para celdas fotovoltaicas. En: *INNOTEC*, 7, pp.69–74.

Ficner, R. y Huber, R., 1993. Refined crystal structure of phycoerythrin from *Porphyridium cruentum* at 0.23-nm resolution and localization of the subunit. En: *European Journal of Biochemistry*, 218, pp.103–106.

Gao, F., Wang, Y., Shi, D., Zhang, J., Wang, M.K., Jing, X.Y., Humphry-Baker, R., Wang, P., Zakeeruddin, S.M. y Grätzel, M., 2008. Enhance the optical absorptivity of nanocrystalline TiO₂ film with high molar extinction coefficient ruthenium sensitizers for high performance dye-sensitized solar cells. En: *Journal of American Chemical Society*, 130, pp.10720–10728.

Glazer, A.N., West, J.A. y Chan, C., 1982. Phycoerythrins as chemotaxonomic markers in red algae: a survey. En: *Biochemical Systematics and Ecology*, 10, pp.333–215

Isailovic, D., Li, H.W. y Yeung, E.S., 2004. Isolation and characterization of R-phycoerythrin subunits and enzymatic digests. En: *Journal of Chromatography A*, 1051, pp.119–130.

Kakiage, K., Aoyama, Y., Yano, T., Oya, K., Fujisawa, J.-I. y Hanaya, M., 2015. Highly-efficient dye-sensitized solar cells with collaborative sensitization by silyl-anchor and carboxy-anchor dyes. En: *Chemical Communications*, 51, pp. 15894–15897.

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. En: *Biochimica et Biophysica Acta* 1787, pp.939–946.



Munier, M., Jubeau, S., Wijaya, A., Morançais, M., Dumay, J., Marchal, L., Jaouen, P. y Fleurence, J., 2014. Physicochemical factors affecting the stability of two pigments: R-phycoerythrin of *Grateloupia turuturu* and B-phycoerythrin of *Porphyridium cruentum*, En: *Food Chemistry*, 150, pp. 400-407.

Prabavathy, N., Shalini, S., Balasundaraprabhu, R., Velauthapillai, D., Prasanna, S. y Muthukumarasamy, N., 2017. Enhancement in the photostability of natural dyes for dye-sensitized solar cell (DSSC) applications: a review. En: *International Journal of Energy Research*, 41(10), pp. 1372-1396. DOI: 10.1002/er.3703.