



# UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN EN ENERGÍAS  
RENOVABLES

## TESIS

### FOTOSENSIBILIZADORES DE COLORANTES ORGÁNICOS PARA DSSC (DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS)

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
LICENCIADO EN INGENIERÍA EN ENERGÍAS RENOVABLES

PRESENTA

**PAOLA JACQUELINE JUÁREZ GUTIÉRREZ**

DIRECTOR(ES)

**M.C. ANDREA GUADALUPE FLOTA ROBLEDO**

**Dr. JOEL PANTOJA ENRIQUEZ**



# UNIVERSIDAD DE CIENCIAS Y ARTES DE CHIAPAS

SECRETARÍA GENERAL

DIRECCIÓN DE SERVICIOS ESCOLARES

DEPARTAMENTO DE CERTIFICACIÓN ESCOLAR

AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN

Lugar: Tuxtla Gutiérrez Chiapas

Fecha: 29 de octubre del 2021

C. Paola Jacqueline Juarez Gutiérrez

Pasante del Programa Educativo de: INGENIERIA EN ENERGIAS RENOVABLES

Realizado el análisis y revisión correspondiente a su trabajo recepcional denominado:

FOTOSENSIBILIZADORES DE COLORANTES ORGANICOS PARA DSSC (DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS)

---

---

---

En la modalidad de: TESIS PROFESIONAL

Nos permitimos hacer de su conocimiento que esta Comisión Revisora considera que dicho documento reúne los requisitos y méritos necesarios para que proceda a la impresión correspondiente, y de esta manera se encuentre en condiciones de proceder con el trámite que le permita sustentar su Examen Profesional.

ATENTAMENTE




## Revisores

Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño

Dr. Luis Alberto Hernandez Domínguez

M.C. Andrea Guadalupe Flota Robledo

## Firmas:

Ccp. Expediente

# Dedicatoria

*A DIOS POR SU AMOR Y BENDICIONES EN MI VIDA.*

*A MI PADRE RENÉ JUÁREZ HERNÁNDEZ.*

*A MI MADRE BLANCA SILVIA GUTIÉRREZ.*

*A MI ESPOSO JULIO Y MI HIJA NATHALIE.*

# Agradecimientos

Agradezco al INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN E INOVACIÓN EN ENERGÍAS RENOVABLES de la Universidad de Ciencias y Artes de Chiapas por el apoyo otorgado durante el desarrollo de este trabajo de tesis.

A la UNIVERSIDAD JUÁREZ AUTÓNOMA DE TABASCO por abrirme las puertas para realizar una estancia y hacer uso de los equipos.

A mis directores de tesis, el Dr. Joel Pantoja Enríquez por la paciencia y dedicación en este trabajo de tesis; a la M.C. Andrea Guadalupe Flota Robledo por su apoyo incondicional, por su dedicación, paciencia y sus valiosos conocimientos.

Al Dr. Carlos Alonso Meza Avendaño por brindarme su apoyo y sus conocimientos durante este trabajo de tesis.

A mis amigas Getsemaní y Laura por el amor y apoyo brindado durante esta etapa.

Finalmente, agradezco mi familia por su amor y apoyo incondicional durante toda esta etapa.

# Índice general

Dedicatoria.....	II
Agradecimientos.....	IV
Índice general.....	V
Índice de figuras.....	VII
Índice de tablas.....	VIII
Resumen .....	- 1 -
Abstract .....	- 3 -
INTRODUCCIÓN.....	- 5 -
OBJETIVOS.....	- 6 -
General.....	- 6 -
Específicos .....	- 6 -
JUSTIFICACIÓN .....	- 7 -
HIPÓTESIS .....	- 7 -
CAPÍTULO I. Antecedentes .....	- 8 -
1.1 Las celdas solares.....	- 8 -
1.2 Celdas solares sensibilizadas con colorantes orgánicos de origen natural (DSSC).....	- 12 -
1.3 Estructura y materiales .....	- 14 -
1.4 Principio de funcionamiento.....	- 15 -
1.5 Absorción de la luz y separación de la carga .....	- 15 -
1.6 Transporte de la carga en el semiconductor y regeneración del colorante..	- 16 -
1.7 Eficiencia y rendimiento de las celdas solares sensibilizadas .....	- 18 -
1.8 Degradación.....	- 19 -
1.9 Ventajas y desventajas.....	- 19 -
1.10 Futuros desarrollos.....	- 23 -
1.10.1 Fotosensibilizadores de compuestos metálicos .....	- 23 -
1.10.2 Colorantes fotosensibilizadores orgánicos y naturales .....	- 24 -
CAPÍTULO II. Marco Teórico.....	- 26 -
2.1 Los colorantes.....	- 26 -
2.1.1 Distribución y estado natural .....	- 27 -
2.1.2 Características químicas .....	- 29 -

2.1.3 Características espectrales.....	- 30 -
2.2 Antocianinas .....	- 31 -
2.3 Antraquinona .....	- 34 -
2.4 Carotenoides.....	- 36 -
2.5 Flavonoides.....	- 40 -
2.6 Clorofilicos .....	- 42 -
2.7 Métodos de extracción y purificación.....	- 43 -
<b>CAPÍTULO III. Desarrollo experimental y técnicas de caracterización .....</b>	<b>- 45 -</b>
3.1 Síntesis de extracción de colorantes naturales .....	- 45 -
3.1.1 Materiales y reactivos.....	- 45 -
3.1.2 Extracción de los colorantes: achiote, palo de Brasil y palo de Taray ...	- 46 -
3.2 Fabricación de la estructura .....	- 47 -
3.2.1 Obtención de la pasta mesoporosa de ZnO.....	- 47 -
3.2.2 Aplicación de la pasta mesoporosa por Doctor Blade.....	- 48 -
3.2.3 Sensibilización de las capas del semiconductor ZnO.....	- 50 -
3.3 Técnicas de caracterización.....	- 51 -
3.3.1 Difracción de Rayos X.....	- 52 -
3.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica.....	- 53 -
3.3.3 Espectroscopia UV-Visible.....	- 55 -
3.3.4 Espectroscopia infrarroja .....	- 57 -
<b>Capítulo IV. Resultados .....</b>	<b>- 59 -</b>
4.1 Estructuras con depósito de ZnO.....	- 59 -
4.1.1 Difracción de Rayos X.....	- 59 -
4.1.2 Microscopia de Fuerza Atómica.....	- 60 -
4.2 Colorantes .....	- 62 -
4.2.1 Espectroscopia UV-Visible.....	- 62 -
4.2.2 Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier .....	- 64 -
4.3 Estructuras de ZnO sensibilizadas con colorantes .....	- 74 -
4.3.1 Espectroscopia UV-Visible.....	- 75 -
4.3.2 Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier .....	- 76 -
<b>CONCLUSIÓN.....</b>	<b>- 78 -</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>- 80 -</b>

## Índice de figuras

Figura 1.1 Clasificación de las celdas solares.....	- 9 -
Figura 1.2 Esquema general de una celda solar sensibilizada con colorante.....	- 13 -
Figura 1.3 estructura esquemática de una de DCSS.....	- 14 -
Figura 1.4 Funcionamiento de la celda solar sensibilizada por colorante.....	- 17 -
Figura 1.5 Estructuras moleculares de los ligandos para fotosensibilizadores de complejos a base de rutenio.....	- 24 -
Figura. 1.6 Estructuras moleculares de fotosensibilizadores de colorantes orgánicos. ....	- 25 -
Figura 2.7. Estructura molecular de la antocianina. ....	- 32 -
Figura 2.8. Estructura molecular de la antraquinona.....	- 35 -
Figura 2.9. Estructura molecular de los carotenoides. ....	- 37 -
Figura 2.10. Estructura de $\beta$ -apo-8'-carotenal.....	- 38 -
Figura 2.11. Estructura molecular de a)Bixin y b)Norbixin.....	- 39 -
Figura 2.12. Estructura molecular de los flavonoides.....	- 41 -
Figura 2.13. Estructura molecular de las clorofilas.....	- 43 -
Figura 3.14 Semillas de achiote.....	- 46 -
Figura 3.15 Corteza del palo de Brasil.....	- 46 -
Figura 3.16 Corteza del taray.....	- 46 -
Figura 3.17 Películas de ZnO y TiO <sub>2</sub> depositadas por Doctor Blade.....	- 50 -
Figura 3.18 Películas sensibilizadas por colorantes: Palo de Brasil, Achiote y Taray. .	- 51 -
Figura 3.19 Equipo de DRX.....	- 53 -
Figura 3.20 Equipo de MFA. ....	- 54 -
Figura 3.21 Equipo de UV-Vis-NIR. ....	- 56 -
Figura 3.22 Equipo de FT-IR.....	- 58 -
Figura 4.23 Difracción de rayos X del ZnO por sol-gel.....	- 59 -
Figura 4.24 Micrografías AFM 2D Y 3D.....	- 61 -
Figura 4.25 Imágenes 2D y 3D del ZnO. ....	- 61 -
Figura 4.26 Espectro de absorbancia UV-VIS de los colorantes con etanol.....	- 62 -
Figura 4.27 Espectro de absorbancia UV-VIS de los colorantes base etano y H <sub>2</sub> O.....	- 63 -
Figura 4.28 Espectro FTIR del achiote con base etanol y H <sub>2</sub> O.....	- 64 -
Figura 4.29 Espectro FTIR del achiote con base etanol.....	- 66 -
Figura 4.30 Espectro FTIR del Palo de Brasil con base etanol y H <sub>2</sub> O.....	- 68 -

Figura 4.31 Espectro FTIR del Palo de Brasil con base etanol.....	- 70 -
Figura 4.32 Espectro FTIR del Taray con base etanol.....	- 72 -
Figura 4.33 Espectro de absorbancia UV-VIS de los colorantes base etanol y H <sub>2</sub> O.....	- 75 -
Figura 4.34 Espectro FTIR de las estructuras de ZnO sensibilizadas con los colorantes-	76

## Índice de tablas

Tabla 2.1. Colorantes flavonoides.....	- 29 -
Tabla 2.2. Colorantes Carotenoides. ....	- 29 -
Tabla 2.3. Colorantes del tipo quinona. ....	- 30 -
Tabla 2.4. Pigmentos naturales comúnmente encontrados. ....	- 31 -
Tabla 2.5 Sustituyentes de las antocianinas. ....	- 32 -
Tabla 3.6 Cromóforos y las longitudes de onda de sus máximos de absorbancia.....	- 56 -
Tabla 4.7 Parámetros del ZnO puro por sol-gel .....	- 60 -
Tabla 4.8 Posición de bandas de absorción correspondientes al colorante de achiote etanol-H <sub>2</sub> O .....	- 65 -
Tabla 4.9 Posición de bandas de absorción correspondientes al colorante de achiote con etanol .....	- 67 -
Tabla 4.10 Posición de bandas de absorción correspondientes al colorante de Palo de Brasil con etanol y H <sub>2</sub> O .....	- 69 -
Tabla 4.11 Posición de bandas de absorción correspondientes al colorante de Palo de Brasil con etanol .....	- 71 -
Tabla 4.12 Posición de bandas de absorción correspondientes al colorante de Taray con etanol .....	- 73 -
Tabla 4.13 Posición de bandas de absorción correspondientes a las estructuras de ZnO sensibilizadas con colorantes.....	- 77 -



## Resumen

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC, Dye-Sensitized Solar Cells, por sus siglas en inglés) o también conocidas como celdas Grätzel, son dispositivos electroquímicos en los que se combinan las propiedades fisicoquímicas de diferentes materiales para la obtención de energía renovable, estos dispositivos de foto-conversión se conforman típicamente por un cátodo construido con un cristal conductor, como puede ser el óxido de indio-estaño (ITO) recubierto por una capa de ácido cloroplatínico, un par óxido-reducción que funge como electrolito y un fotoánodo, formado de un sensibilizador o colorante enlazado a una matriz de óxido metálico que a su vez está depositado sobre un sustrato conductor, el cual puede ser una placa metálica o un cristal conductor. El fotoánodo es, en particular, una gran área de oportunidad para la mejora de estos dispositivos y en la actualidad ha sido el centro de atención en investigaciones por el uso de sensibilizadores o colorantes naturales derivados de flores, frutas, árboles, etc.

El objetivo de esta tesis es realizar un estudio de colorantes naturales obtenidos de semillas de achiote y cortezas de los árboles: palo de Brasil y Taray, para su posterior aplicación en fotoánodos para celdas solares sensibilizadas de laboratorio. Los colorantes naturales se obtuvieron macerando por un día en condiciones de oscuridad y a temperatura ambiente. La estructura del fotoánodo está compuesta principalmente por películas de ZnO las cuales fueron depositadas por la técnica de *Doctor Blade*; sobre éstas se depositó, por inmersión, el colorante natural. Para obtener las características de las estructuras se realizaron las siguientes caracterizaciones, se obtuvieron las características de los fotoánodos mediante UV-Vis, XRD y AFM; los colorantes naturales se caracterizaron a través de un espectrofotómetro en el rango ultravioleta-visible y se obtuvieron mediante espectrofotometría de infrarrojo, las bandas características de cada uno de los colorantes para determinar si ocurre un anclaje entre los semiconductores y los colorantes.

En el primer capítulo, se desarrollaron aspectos básicos del funcionamiento de las DSSC, haciendo énfasis en aspectos como: estructura y eficiencia de las celdas, futuros desarrollos. Posteriormente, en el segundo capítulo, se abordó el tema de los colorantes, así como los compuestos químicos que pueden ser utilizados como sensibilizadores, esquematizando en detalle las características de dichos compuestos químicos. En el tercer capítulo, se describe la metodología para el proceso de síntesis, inmersión y las técnicas de caracterización de los colorantes y los fotoánodos. Y finalmente, el cuarto capítulo de resultados y conclusiones en el cual se abordaron los resultados más relevantes obtenidos en cada una de las técnicas de caracterización.

## Abstract

Solar cells sensitized by dyes (DSSC, Dye-Sensitized Solar Cells) or also known as Grätzel cells, are electrochemical devices in which the physico-chemical properties of different materials are combined to obtain renewable energy, these photo-devices conversion is typically formed by a cathode built with a conductive crystal, such as indium tin oxide (ITO) coated with a layer of chlorophyllic acid, an oxide-reduction pair that acts as an electrolyte and a photoanode, formed from a sensitizer or dye linked to a metal oxide matrix which in turn is deposited on a conductive substrate, which maybe a metal plate or a conductor crystal. The photoanode is a large area of opportunity for the improvement of these devices and at present has been the focus of attention in research by the use of sensitizers or natural dyes derived from flowers, fruits, trees, etc.

The objective is the study of natural dyes obtained from achiote seeds and tree bark: palo de Brasil and Taray, for subsequent application in photoanodes for solar cells sensitized laboratory. The natural dyes were obtained by macerating for one day under dark conditions and at room temperature. The structure of the photoanode is composed mainly of ZnO films which were deposited by the Doctor Blade technique. The natural colouring agent was placed on them by immersion. In order to obtain the characteristics of the structures, the following characterizations were performed, the absorbance of photoanodes and natural dyes was obtained using a spectrophotometer in the ultraviolet-range visible; on the other hand, the characteristic bands of each dye were obtained by infrared spectrophotometry to determine whether an anchor occurs between the semiconductors and the dyes.

In the first chapter, basic aspects of the operation of the DSSC were developed, emphasizing aspects such as: structure and efficiency of the cells, future developments. Later, in the second chapter, the subject of dyes as well as the chemical compounds that can be used as sensitizers was discussed, outlining in detail the characteristics of these chemical compounds. In the third chapter, the

methodology for the process of synthesis, immersion and the techniques of characterization of dyes and photoanodes is described. And finally, the fourth chapter of results and conclusions in which the most relevant results obtained in each of the characterization techniques were discussed.

## INTRODUCCIÓN

El uso de la energía solar como energía alternativa a partir de los combustibles fósiles trae consigo problemas medioambientales cada vez más graves, como la contaminación, el aumento de los gases de efecto invernadero y la perforación de la capa de ozono, un gran interés para los científicos en los últimos años ha sido generar la búsqueda de diferentes tecnologías de fuentes renovables (Jorge Ruelas M., 2010).

Una de estas fuentes de energía alternativa y renovable es el aprovechamiento de la energía solar, mediante la aplicación en celdas solares. La tecnología fotovoltaica ha ido evolucionando en diferentes etapas o generaciones. La primera etapa comenzó en 1954 con celdas solares a base de silicio con una eficiencia del 6% (M. A. Green, 2001), sin embargo, su proceso de fabricación aún es elevado. La segunda generación se basa en múltiples capas de semiconductores de uniones p-n con eficiencias reportadas de 10.4% (Soga, 2006); los materiales usados en estas celdas son muy costosos y no se encuentran ampliamente difundidos a escala comercial. La tercera generación son las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSC, por sus siglas en inglés) o también llamadas celdas Grätzel (Brian O'Regan, 1991).

Este tipo de celdas en comparación con las generaciones anteriores son económicas y tiene componentes no contaminantes, pero su desventaja es una menor eficiencia en comparación con las antiguas generaciones (Soga, 2006), de esta problemática surge el interés de optimizar su eficiencia y/o el abaratamiento de costos investigando diferentes elementos o técnicas que ayuden a este propósito.

El objetivo de este trabajo de investigación es estudiar diversos colorantes naturales para observar sus características ópticas como sensibilizadores en una celda solar con colorantes, con la finalidad de ampliar su respuesta espectral debido a que los semiconductores utilizados en este tipo de celdas únicamente absorben la radiación

solar en el rango ultravioleta, haciendo que las moléculas de este absorban fotones en la región de espectro visible. La investigación acerca de la incidencia de los colorantes de origen natural y su función como sensibilizadores de celdas solares es fundamental para el desarrollo de nuevas formas de ahorro energético. Cabe resaltar que al identificar los colorantes naturales usados como sensibilizadores en celdas solares y establecer las posibles propiedades físico-químicas, o en relación estructura actividad inherente a los colorantes orgánicos utilizados se obtendrá una visión más amplia de las propiedades que un compuesto debe tener para mejorar costos y desempeños en las celdas de este tipo.

## **OBJETIVOS**

### **General**

Estudiar colorantes naturales para una celda solar orgánica basada en ZnO.

### **Específicos**

1. Sintetizar colorantes naturales de diversas flores y frutas.
2. Estudiar los grupos funcionales de los colorantes orgánicos con anclaje adecuado al ZnO mediante la caracterización por las técnicas UV-Vis y FTIR.
3. Caracterizar las estructuras sensibilizadas con los colorantes mediante las técnicas XRD, AFM, UV-Vis y FTIR.

## JUSTIFICACIÓN

Los esfuerzos se han centrado en aumentar la eficiencia y reducir los costos de fabricación de las celdas solares mediante el uso de colorantes orgánicos libres de rutenio. Debido a las transiciones moleculares y a que no contienen metales nobles como el rutenio, los pigmentos naturales son fotosensibilizadores con coeficientes de absorción de alta eficiencia en la captación de luz, fáciles de preparar, sin limitaciones de recursos y sin ningún daño al medio ambiente; es por ello que, el proyecto de investigación se centra en investigar pigmentos cuyas características estructurales maximicen el rendimiento de las DSSC y de esta manera contribuir al abaratamiento de estas celdas al momento de su fabricación.

## HIPÓTESIS

Se sintetizarán colorantes naturales de flores, frutas o cortezas de árboles provenientes del estado de Chiapas compuestos estructuralmente por grupos funcionales como la antocianina, los cuales han sido reportados por la capacidad de captar energía solar. Se establecerán las posibles propiedades fisicoquímicas, o la relación estructura-actividad inherente a los colorantes orgánicos para que puedan ser utilizados como sensibilizadores en celdas solares basadas en ZnO en un futuro, esperándose obtener una eficiencia de conversión energética cercana a la reportada, contribuyendo a la mejora de costos y desempeño de las celdas solares sensibilizadas por colorantes.

# CAPÍTULO I. Antecedentes

## 1.1 Las celdas solares

La energía eléctrica no está presente en la naturaleza como fuente de energía primaria y, en consecuencia, sólo podemos disponer de ella mediante la transformación de alguna otra forma de energía. Es por eso que han surgido todo tipo de plantas generadoras de energía a partir de combustibles fósiles, sin embargo, se ha notado que esta forma de generación produce mucha contaminación y devastación de los recursos naturales con los que cuenta nuestro planeta. Las llamadas "energías alternativas" son aquellas cuyo uso no genera contaminación y entre ellas podemos citar la energía eólica o la energía solar.

El desarrollo de una de las formas alternas de energía comenzó con el físico francés Edmund Becquerel, en el año de 1839, el primer científico en notar el efecto fotoeléctrico, al observar que ciertos materiales producían pequeñas cantidades de energía eléctrica al ser incididos con luz solar. En el año de 1905 Albert Einstein sentó las bases de la naturaleza de la luz y el efecto fotoeléctrico en el cual se encuentra basado el fenómeno fotovoltaico y por el ende las celdas solares (Kumar & Richhariya, 2017).

El hombre ha aprendido recientemente a transformar la energía solar en eléctrica mediante diferentes procedimientos, fototérmicos, operan sobre principios semejantes a los de las centrales térmicas y nucleares convencionales y por otro lado se encuentran los llamados fotovoltaicos, los cuales significan una importante simplificación respecto a los procesos energéticos convencionales.

Las celdas solares son dispositivos que convierten la energía solar en electricidad, ya sea directamente vía el efecto fotovoltaico, o indirectamente, mediante la previa conversión de energía solar a calor o a energía química. La forma más común de las celdas solares se basa en el efecto fotovoltaico, en el cual la luz que incide sobre



un dispositivo semiconductor de dos capas produce una diferencia del voltaje o de potencial entre las capas. Este voltaje es capaz de conducir una corriente a través de un circuito externo de modo de producir trabajo útil para una aplicación determinada.

Existen dos tipos de celdas solares orgánicas e inorgánicas. Las celdas solares inorgánicas han mostrado un gran desarrollo, sin embargo, el alto costo de producción ha imposibilitado su amplio uso. Por otro lado, el empleo de materiales orgánicos en la fabricación de celdas es una alternativa actualmente considerada por diversos grupos de investigación. Los retos principales para las celdas orgánicas son el incremento de la eficiencia de conversión de energía solar en eléctrica, la reducción en sus costos de fabricación y alcanzar un mayor tiempo de vida. Las fuentes principales de energía en los siglos anteriores fueron mayormente no renovables, mientras que las celdas solares orgánicas son fuentes de energía renovables. Una alternativa para abaratar costos de fabricación, de producción masiva y de mínima generación de residuos es el uso de semiconductores orgánicos en sustitución del tradicional silicio (Barbosa Garcia, 2012).

En la figura 1.1, se muestra un esquema en donde se pueden observar los cambios que han tenido las celdas solares a través de los años y como se han ido mejorando.

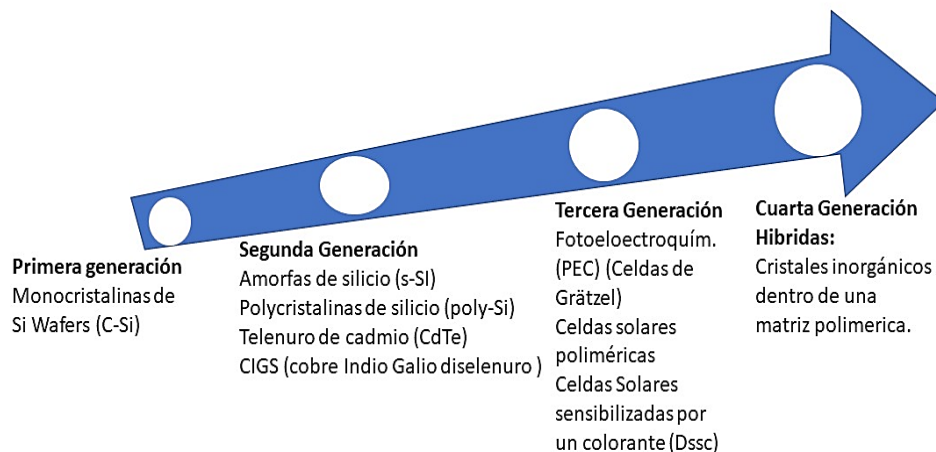


Figura 1.1 Clasificación de las celdas solares.

La aplicación de esta tecnología solar orgánica es encontrada en muchos instrumentos como una calculadora o un reloj, en la alimentación de teléfonos de emergencia en las carreteras, en lámparas decorativas de jardín, etcétera. No obstante, la tecnología PV basada en semiconductores inorgánicos como el silicio y otros requiere condiciones de fabricación muy especializadas que implican un costo alto que no es rentable para determinadas aplicaciones y que hasta ahora ha restringido su uso masivo; además, dichas condiciones de producción generan importantes residuos contaminantes como el CO<sub>2</sub> (Barbosa Garcia, 2012).

Las celdas fotoeléctricas se clasifican en tres generaciones que indican el orden de importancia y relevancia que han tenido históricamente. Las celdas de primera generación de silicio tienen una gran superficie, alta calidad y se pueden unir fácilmente, pero esta tecnología no permite ya avances significativos en la reducción de los costos de producción si acercaron al límite de eficacia teórica que es 31% y tiene un periodo de amortización de 5-7 años. Las de segunda generación han sido para desarrolladas para satisfacer las necesidades de suministro de energía y el mantenimiento de los costos de producción de las celdas solares los materiales con más éxito fueron las películas finas de telurio de cadmio, silicio amorfo y silicio microamorfo, estas tecnologías pueden tener eficiencias de conversión más altas combinadas con costos de producción más baratos. La tercera generación son las celdas solares sensibilizadas con colorantes (Dye Sensitized Solar Cells ó DSSC) (Garcia, 2010).

Las celdas solares sensibilizadas con colorantes (Photoelectrochemical solar cells ó PSC), están compuestas por: un fotoelectrodo, un electrolito redox (de reducción y oxidación), y un contraelectrodo. Como fotoelectrodo se pueden utilizar varios materiales semiconductores, como Si, GaAs, InP o CdS. Estos materiales, cuando se utilizan con un electrolito redox adecuado, pueden producir una eficiencia en conversión de luz solar a corriente de aproximadamente el 10%. Sin embargo, bajo irradiación, el electrodo se suele corroer en la solución electrolítica, repercutiendo esto en la baja estabilidad de la célula solar. En este sentido se sigue investigando para desarrollar celdas solares más estables.

La celda DSSC es un atractivo y prometedor dispositivo para aplicaciones solares que ha sido investigado mundialmente. En la actualidad se están investigando y desarrollando múltiples aplicaciones comerciales de DSSC. Se espera que el coste de estas celdas sea relativamente bajo porque están hechas de materiales de bajo costo y su ensamblaje es simple y fácil.

Las celdas solares sensibilizadas por colorantes han sido desarrolladas a partir de la idea de fenómenos de la fotosíntesis, proceso que se lleva a cabo en las plantas de igual manera se utilizan colorantes naturales para la absorción de la luz solar en estos dispositivos.

Una de las ventajas de este tipo de celdas, radica en que las síntesis de los óxidos son más baratas al ser nanopartículas de óxidos comunes y que se ha logrado aumentar su eficiencia hasta un 11% en estos dispositivos al utilizar un ciclo de oxidación/reducción y de agentes dopantes que ayudan a disminuir la banda prohibida por la cual pasan los electrones (Luque, 2011).

Actualmente, el tiempo de vida de las celdas solares orgánicas producidas en los laboratorios es de semanas a meses, aproximándose cada vez más al año (compárese esta duración con la de materiales inorgánicos que es de 15-20 años). Es muy recomendable, ante esto, tener acumuladores eléctricos para el almacenaje de esta energía eléctrica foto-generada, ya que, aun y cuando se llegará a tener una alta eficiencia, usualmente no será posible alimentar directamente a algún dispositivo con la sola conversión solar (Barbosa Garcia, 2012).

Este tipo de celdas utilizan como semiconductores películas delgadas de diversos óxidos, tales como zinc, titanio y aluminio, debido a las bandas de energía prohibida que poseen todos ellos (alrededor de 3.2 eV) por lo tanto la energía generada es mayor. Además, el costo de la síntesis de estos materiales es mucho menor debido a que no requieren sistemas de alto vacío o procesos a altas temperaturas que a gran escala suelen ser muy costosos. Como característica especial es que contienen además de las nanopartículas de los óxidos respectivos como electrodos, un colorante en el interior de esta estructura tipo sándwich. Entre sus funciones de este colorante se encuentra ser el receptor de la luz solar incidida en la celda y al

excitarse proporcionar los electrones los cuales serán transportados a los electrodos y de esta manera lograr la producción, de energía. De entre los colorantes se encuentran del tipo inorgánico y orgánico. Algunos ejemplos de colorantes inorgánicos se encuentran complejos que contienen rutenio y zirconio y del tipo orgánico aparecen la clorofila y las antocianinas debido a su bajo costo y su facilidad de obtención además de que estas mismas moléculas tienen un funcionamiento similar en las plantas al ser buenos oxidantes y atrapar la luz solar y los radicales libres para la producción de fotones. Al mismo tiempo estos dispositivos contienen una solución de yoduro-triyoduro en solvente no acuoso que se utiliza como agente reductor y cerrar un ciclo completo de oxidación/reducción.

## **1.2 Celdas solares sensibilizadas con colorantes orgánicos de origen natural (DSSC)**

Una de las alternativas más prometedoras consiste en utilizar celdas solares sensibilizadas mediante un colorante de origen natural o DSSC, estas celdas se desarrollaron para captar la energía solar mediante la excitación de la combinación de electrodos nanoestructurados y tintes inyectados de cargas eficientes. Dye Sensitized Solar Cells son un tipo de celdas que absorben un colorante sobre la superficie del semiconductor ( $ZnO_2$ ,  $TiO_2$ ) que actúa como captador de la energía solar. La excitación inducida por el fotón tiene lugar en el colorante que transfiere un electrón al semiconductor iniciando el ciclo de corriente. El colorante extiende el rango de absorción hacia longitudes de ondas mayores, hacia la zona del visible. De tal modo que las funciones de absorción y transporte de carga necesaria para el funcionamiento de una celda solar queda separado de las celdas solares sensibilizadas (Sánchez Arma, 2010).

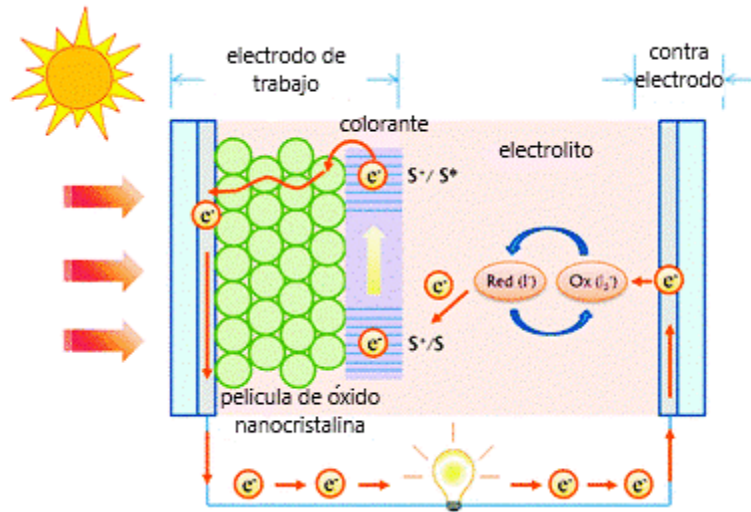


Figura 1.2 Esquema general de una celda solar sensibilizada con colorante

En las DSSC los sensibilizadores deben tener características importantes, las cuales son: el nivel de energía del estado excitado del fotosensibilizador debe ser mayor en energía que la del borde de banda de conducción del semiconductor, también el espectro de absorción del fotosensibilizador debe cubrir tanto como toda la luz visible e incluso la región del infrarrojo cercano, además el colorante podría unirse en la superficie del semiconductor de manera eficiente a través de cierto grupo de anclaje, otra característica esencial es que el nivel de estado oxidado del sensibilizador debe coincidir con el potencial Redox del electrolito, además el fotosensibilizador debe ser foto estable, electroquímica y térmicamente, los compuestos de rutenio son fotosensibilizadores adecuados porque el estado excitado de dichos complejos tiene una vida larga y los óxidos de rutenio tienen una larga estabilidad química, por lo tanto, los compuestos de rutenio se han estudiado intensamente como fotosensibilizadores para reacciones de fotocátalisis homogénea y para sistemas de sensibilización de colorante (Luque, 2011).

Este tipo de celdas nos ofrece un costo de fabricación menor que las celdas convencionales. Además, son de fácil impresión sobre superficies flexibles y pueden construir paneles portátiles, multiformes, semitransparentes, coloreados y para decoración. Por sus características de flexibilidad y variedad de colores y formas, el

futuro de estas celdas se encuentra en nuevas aplicaciones que pasan por la decoración o por su integración en elementos arquitectónicos. Debido al uso de materiales transparentes podrán construirse ventanas de colores que, mientras dejan pasar la luz, puedan aprovechar la generación de electricidad (Sánchez Arma, 2010).

### 1.3 Estructura y materiales

La estructura esquemática de las DSSC se muestra en la siguiente figura:

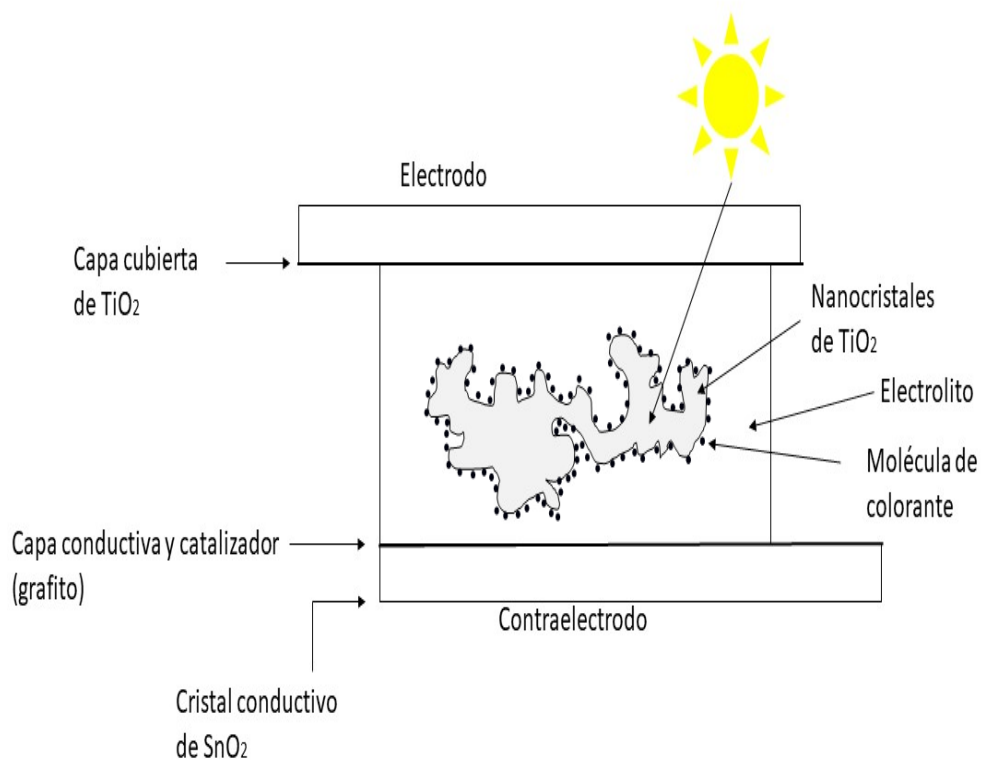


Figura 1. 3 estructura esquemática de una de DCSS

## 1.4 Principio de funcionamiento

La celda solar usa moléculas coloreadas sobre óxidos semiconductores nano cristalino como  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZnO}$  para colectar la luz del sol, la absorción de la luz (por los colorantes) y el proceso de colección de la carga (por el semiconductor que actúa como electrodo) son separados, imitando de esta manera a la naturaleza absorción de la luz en la fotosíntesis. La carga producida es transportada y aprovechada hacia un resistor externo y luego llega hasta un contraelectrodo, donde se completa el circuito mediante el uso de un electrolito siendo el más utilizado un par redox yodo/triyodo.

## 1.5 Absorción de la luz y separación de la carga

La absorción se lleva a cabo recubriendo la superficie de los electrodos semiconductores porosos con moléculas especiales ajustadas para absorber la luz o fotones incidentes. La adsorción de la molécula sobre la superficie del semiconductor se lleva a cabo específicamente en grupos funcionales especiales de la molécula colorante, en algunos colorantes se trata de los grupos carboxílicos ( $\text{COOH}$ ) al final de los anillos piridilo. El grupo  $\text{COOH}$  forma un enlace con la superficie del  $\text{TiO}_2$ .

La absorción de un fotón por una molécula de colorante ocurre por una excitación en los estados electrónicos de la molécula, por ejemplo, la excitación de los complejos de rutenio vía absorción fotónica ocurre mediante una transferencia electrónica del metal hacia la molécula del ligando (complejo piridínico). Cuando ocurre la excitación, un electrón va desde el nivel HOMO al nivel LUMO, favoreciendo el acercamiento de los grupos de coordinación  $\text{COOH}$  con la superficie del  $\text{TiO}_2$ , aumentando la probabilidad en la transferencia de la carga.

La separación de carga está basada en el proceso de transferencia del electrón desde la molécula del colorante hacia el  $\text{TiO}_2$ . El mayor mecanismo para la separación de cargas es el posicionamiento de los niveles de energía entre la molécula colorante y la nanopartícula semiconductor. El estado excitado del colorante está por encima del borde de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  y el estado basal se encuentra por debajo del potencial químico del par redox yodo/triyodo del electrolito favoreciendo la transferencia de carga unidireccionalmente (Reyes, 2014).

### **1.6 Transporte de la carga en el semiconductor y regeneración del colorante**

El ciclo de trabajo regenerativo de la DSSC se muestra en la figura 1.4. El fotón incidente es absorbido por la molécula de colorante la cual a su vez esta absorbida sobre la superficie de las partículas de  $\text{TiO}_2$  nanocrystalino, un electrón del estado basal del colorante  $S_0$  es excitado a un estado excitado  $S^*(1)$ .

El electrón excitado es inyectado a la banda de conducción de las partículas de  $\text{TiO}_2$  dejando al colorante en un estado oxidado  $S^+$  (2). El electrón inyectado se filtra a través de la estructura nanocrystalina porosa hasta el electrodo de vidrio conductor transparente (electrodo negativo) y finalmente a través de una corriente externa hacia el contra electrodo (electrodo positivo) (3). En el contra electrodo el electrón es transferido al triyoduro en el electrolito para obtener ioduro (4), y el ciclo se cierra por la reducción del colorante oxidado por el ioduro en el electrolito (5).



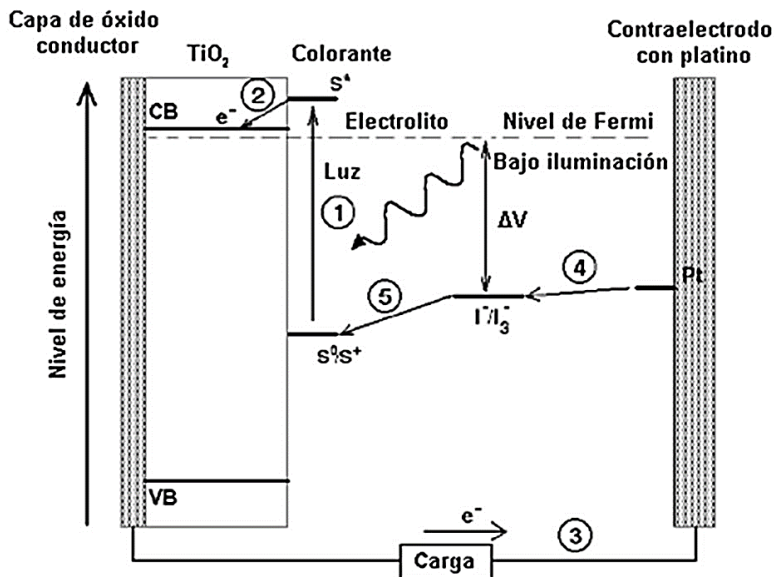
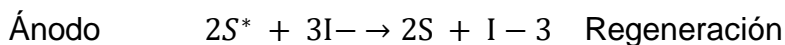
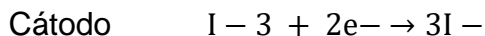
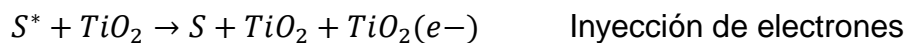
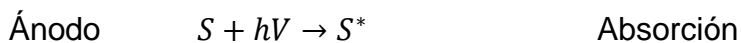


Figura 1.4 Funcionamiento de la celda solar sensibilizada por colorante

El ciclo de funcionamiento de la celda se puede mostrar de forma resumida en términos de reacciones químicas como se muestra a continuación:



Debe haber una adaptación óptima entre los niveles relativos de energía de los diferentes elementos que componen la DSSC para una eficiencia máxima. La diferencia entre las ubicaciones relativas de los niveles de energía crea una fuerza motriz para el transporte de cargas.

El estado excitado del colorante  $S^*$  debe estar por encima de la banda de conducción del semiconductor, para permitir que el excitón en el colorante se disocie produciendo un electrón fotogenerado en la red del semiconductor y un agujero fotogenerado localizado en el sitio del colorante (Borjorge, 2015).

### **1.7 Eficiencia y rendimiento de las celdas solares sensibilizadas**

La eficiencia interna de conversión del fotón en electrones libres alcanza más del 90% indicando el alto rendimiento de las celdas solares sensibilizadas por colorantes. Estas celdas han alcanzado en el laboratorio una eficiencia máxima del 10,4%, con un tamaño de  $0,186 \text{ cm}^2$ ,  $I_{sc}$  (Densidad de Corriente) =  $20,53 \text{ mAcm}^{-2}$ ,  $V_{oc}$  (Voltaje) =  $0,721 \text{ V}$  para AM1,5 (Plena irradiación de luz solar), esta celda utiliza un compuesto de rutenio-terpiridina como fotosensibilizador para fotoelectrodos de  $\text{TiO}_2$  nanocristalinos.

En términos de eficiencia cuántica, las DSSC son extremadamente eficientes, debido a su "profundidad". En la nanoestructura existe una alta probabilidad de que un fotón sea absorbido, y los tintes son muy eficaces en la conversión de estos fotones a electrones. La mayoría de las pequeñas pérdidas que existen en las DSSC se deben a pérdidas de conducción en el  $\text{TiO}_2$  y el electrodo transparente o pérdidas ópticas en el electrodo frontal. En comparación, la eficiencia cuántica de los diseños tradicionales varía, dependiendo de su grosor, pero son aproximadamente la misma que la DSSC.

Aunque el colorante es altamente eficiente en la conversión de fotones absorbidos en electrones libres en  $\text{TiO}_2$ , sólo los fotones absorbidos por el colorante en última instancia podrán producir corriente. La tasa de absorción de fotones depende del espectro de absorción de la capa de  $\text{TiO}_2$  sensibilizado y sobre el espectro de flujo solar.

El solapamiento entre estos dos espectros determina la fotocorriente máxima posible. Moléculas de colorantes utilizados típicamente tienen generalmente más

pobre absorción en la parte roja del espectro en comparación con el silicio, lo que significa que menos de los fotones de la luz solar son utilizables para la generación de corriente. Estos factores limitan la corriente generada por un DSSC. Comparando una célula solar basada en silicio tradicional ofrece alrededor de 35 mA/cm<sup>2</sup>, mientras que las DSSC actuales ofrecen alrededor de 20 mA/cm<sup>2</sup>, lo que indica que, si la investigación intensifica los esfuerzos a corto o mediano plazo, estos valores de corriente se acercarán, lográndose una verdadera revolución en términos energéticos (Reyes, 2014).

## **1.8 Degradación**

Las DSSC se degradan cuando se exponen a la radiación ultravioleta. En 2014, se identificó la infiltración de aire de la capa amorfa comúnmente utilizada de Spiro-MeOTAD como la causa principal de la degradación, en lugar de la oxidación. El daño podría evitarse mediante la adición de una barrera adecuada.

La capa de barrera puede incluir estabilizadores de UV y/o absorbentes de UV, cromóforos luminiscentes y antioxidantes para proteger y mejorar la estabilidad y eficiencia de la celda solar.

## **1.9 Ventajas y desventajas**

Las DSSC son actualmente la tecnología solar de tercera generación disponible más eficiente.

- Bajo costo de producción.
- variedad de diseño, como transparencia y otros colores
- flexible y ligero
- mejor desempeño en condiciones reales

Esto hace de las DSSC una solución atractiva como reemplazo de las tecnologías existentes en las aplicaciones de "baja densidad", como por ejemplo los colectores solares en la azotea, donde la robustez mecánica y ligereza del vidrio-less colector es una gran ventaja. Puede que no sean tan atractivas para los despliegues a gran escala, donde las celdas de mayor eficiencia y de costos altos son más viables, pero si pequeños aumentos en la eficiencia de conversión de las DSSC podrían hacerlos adecuados para algunos de estos tipos de paneles.

Hay otra área donde las DSSC son particularmente atractivas. El proceso de inyectar un electrón directamente en el  $\text{TiO}_2$  es cualitativamente diferente a la que se produce en una celda tradicional, donde el electrón es "promovido" dentro del cristal original. En teoría, dadas las bajas tasas de producción, los electrones de alta energía en el silicio podrían volver a combinarse con su propio agujero, emitiendo un fotón sin generar corriente. Aunque este caso particular puede no ser común, es bastante fácil para un electrón generado en otra molécula, golpear un agujero dejado atrás en una fotoexcitación anterior.

En comparación, el proceso de inyección usado en la DSSC no introduce un agujero en el  $\text{TiO}_2$ , sólo un electrón extra. A pesar de que es energéticamente posible para el electrón recombinarse de nuevo en el medio de contraste, la velocidad a la que esto ocurre es bastante lenta en comparación con la tasa que el tinte recupera un electrón del electrolito circundante. La recombinación directamente desde el  $\text{TiO}_2$  a las especies en el electrolito también es posible, aunque de nuevo, para dispositivos optimizados, esta reacción es bastante lenta. Por el contrario, la transferencia de electrones desde el electrodo recubierto de platino a las especies en el electrolito es muy rápido.

Como resultado de estas "cinéticas diferenciales", las DSSC trabajan incluso en condiciones de poca luz, por lo tanto, son capaces de trabajar bajo un cielo nublado y luz solar no directa, mientras que los diseños tradicionales sufrirían un "recorte" en algún nivel más bajo de la iluminación, cuando la movilidad de portadores de carga es baja y la recombinación se convierte en un problema importante (Reyes, 2014).

Una ventaja práctica de las DSSC que comparten con la mayoría de las tecnologías de película delgada es que la robustez mecánica de la celda conduce indirectamente a la mayor eficiencia de las temperaturas más altas. En cualquier semiconductor, un aumento de la temperatura promoverá algunos electrones en la banda de conducción "mecánica". La fragilidad de las celdas de silicio tradicionales hace que estas deban ser protegidas de la intemperie, por lo general encerrar en una caja de vidrio similar a un invernadero, con un soporte de metal. Estos sistemas sufren disminuciones notables en la eficiencia, dado que las celdas se calientan internamente. Las DSSC se construyen normalmente con sólo una capa delgada de plástico conductor sobre la capa frontal, lo que les permite irradiar calor mucho más fácil, y por lo tanto operar a temperaturas internas más bajas (Kumavat, 2017).

La principal desventaja para el diseño de las DSSC es el uso del electrolito líquido, que tiene problemas de estabilidad frente a cambios de temperatura. A bajas temperaturas, el electrolito puede congelarse, poniendo fin a la producción de energía y que puede conducir a daño físico. Las temperaturas más altas hacen que el líquido se expanda, por lo que el sellado de los paneles produzca un problema grave. Otra desventaja es el uso en la fabricación de algunas celdas solares de rutenio y platino, y la realización con materiales como el vidrio o el plástico para producir un buen rendimiento y eficiencia de la DSSC, lo que genera mayor inversión económica, convirtiéndose esta desventaja en estímulo para la consecución de materiales más económicos. Un tercer inconveniente es que la solución electrolito contiene compuestos orgánicos volátiles, estos disolventes deberán estar cerrados con cuidado, ya que son peligrosos para la salud humana y el medio ambiente. Esto, junto con el hecho de que los disolventes penetran plásticos, ha impedido uso al aire libre a gran escala y la integración en la estructura flexible.

El cambio del electrolito líquido por un sólido ha sido una importante línea de investigación en desarrollo. Recientes experimentos con sales fundidas solidificadas han mostrado alguna promesa, pero sufren actualmente de una mayor degradación durante la operación continua y no son flexibles.

Normalmente, toda molécula que absorbe un fotón de luz de longitud de onda adecuada puede alcanzar alguno de sus estados excitados. Sin embargo, en ciertos casos, la probabilidad de absorción de un fotón para producir la excitación es muy baja, incluso nula. En estos casos, para poblar el estado excitado es necesario acudir al proceso de fotosensibilización, en el cual se transfiere la energía de excitación electrónica de una molécula a otra.

La fotosensibilización supone la generación, mediante absorción de luz del estado excitado de un colorante, llamado fotosensibilizador, de manera que éste, durante el tiempo de vida de su estado excitado, es capaz de ceder o transferir su exceso de energía a otra molécula presente en el medio circundante, obteniéndose un estado excitado de la misma. La nueva molécula excitada, durante su tiempo de vida, puede reaccionar con otras especies químicas existentes en el medio, dando lugar a productos de reacción o, en caso de que no lo haga, terminará regresando a su correspondiente estado fundamental tras la liberación de su exceso de energía ( $\Delta E$ ) al medio circundante.

Ahora bien, para que una molécula pueda considerarse un buen sensibilizador, deben tener diversas características que son de gran importancia. Primeramente, su potencial redox debe ser similar a la energía de banda prohibida del semiconductor que se está utilizando; por otro lado, deben tener un buen acoplamiento electrónico entre los orbitales electrónicos del sensibilizador con la banda de conducción del óxido, de manera que puedan lograr una transferencia de electrones efectiva.

Generalmente, las DSSC utilizan complejos del rutenio como sensibilizadores pues han demostrado ser los que mejor actúan; sin embargo, al ser el rutenio un metal caro estimula a que los precios de estos sensibilizadores sean demasiados costosos, es por ello que se investiga otra vía mucho más económica y con mejores resultados. Y es aquí donde los colorantes orgánicos comienzan a actuar, ya que estos cumplen los requisitos mínimos de un buen sensibilizador (Bojorge, 2015).

## **1.10 Futuros desarrollos**

Las celdas DSSC que producen una corriente con un 10% de eficiencia, que usan un fotosensibilizador a base de rutenio y un fotoelectrodo nanocristalino de  $\text{TiO}_2$ , muestran un nuevo tipo de celdas solares con eficiencias altas en relación con las celdas solares convencionales.

Han sido realizados estudios básicos y teóricos de las celdas DSSC e intentos para comercializarlas. Esta sección, discute los enfoques recientes para mejorar el rendimiento de las celdas DSSC y su comercialización. Así como el nuevo desarrollo de materiales fotosensibilizadores que se proponen en este proyecto de investigación.

### **1.10.1 Fotosensibilizadores de compuestos metálicos**

La función del compuesto fotosensibilizador es aportar los primeros pasos de absorción fotónica y la consiguiente inyección de electrones, este fotosensibilizador se encuentra adsorbido en la superficie del fotoelectrodo. En la figura 1.5 se muestra la estructura química de los compuestos fotosensibilizadores de rutenio más utilizados. El colorante N3 (N3 dye), puede absorber fotones en una amplia gama del espectro visible, de 400 a 800 nm y el colorante negro (black dye) absorbe desde la región cercana al infrarrojo hasta 950 nm. Estos compuestos de rutenio tienen grupos carboxílicos que les permiten ser adsorbidos en la superficie de un fotoelectrodo de  $\text{TiO}_2$  (Garcia, 2010).

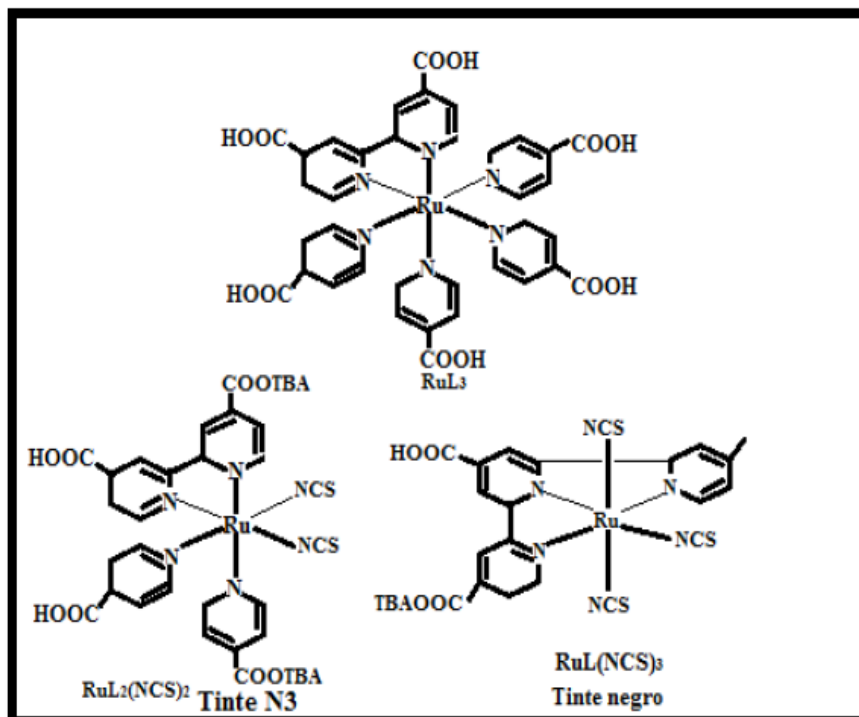


Figura 1.5 Estructuras moleculares de los ligandos para fotosensibilizadores de complejos a base de rutenio

### 1.10.2 Colorantes fotosensibilizadores orgánicos y naturales

Los colorantes naturales y orgánicos cuentan con muchas ventajas como fotosensibilizadores, los cuales son:

- Variedad de estructuras para su diseño molecular.
- Son de bajo costo comparados con los fotosensibilizadores metálicos.
- Gran coeficiente de absorción atribuido a la transición  $\pi$ - $\pi$  intermolecular

La construcción de celdas DSSC nanocristalinos usando colorantes naturales u orgánicos ha sido ampliamente. Algunas estructuras se muestran la siguiente figura 1.6.



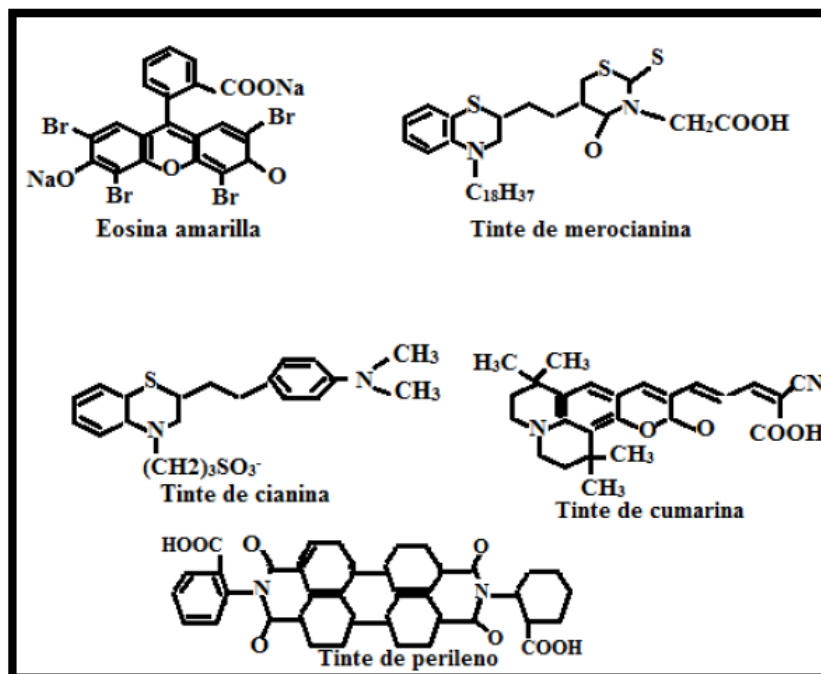


Figura. 1.6 Estructuras moleculares de fotosensibilizadores de colorantes orgánicos.

## CAPÍTULO II. Marco Teórico

### 2.1 Los colorantes

Un colorante o aditivo colorido, es cualquier pigmento u otra sustancia obtenida por síntesis o extraída, aislada o derivada, de una fuente natural, y que cuando es añadida o aplicada a los alimentos, medicamentos o cosméticos, al cuerpo humano e incluso a las celdas solares, es capaz (solo o a través de una reacción con otra sustancia) de impartir color, de igual manera presenta la propiedad de absorción, que resulta benéfica según la manera en que se aplique.

Existen varias formas de clasificar a los colorantes, éstas se basan en su procedencia o fuente de origen, en su certificación, o por su grupo cromóforo, que es el radical que les confiere un determinado color.

Los colorantes se clasifican según su procedencia en: naturales y sintéticos.

- Naturales: Pueden ser orgánicos e inorgánicos. Los orgánicos se dividen en animales (ácido carmínico, ácido kermésico, entre otros) y vegetales (antocianinas, betalainas, carotenoides, flavonoides, clorofila, entre otros) y los inorgánicos como óxidos de cromo y óxidos de hierro.
- Sintéticos: Pueden ser orgánicos (azo, antraquinonas, entre otros).

Otra forma de clasificar a los colorantes es de acuerdo con su grupo cromóforo; Grave y Lieberman en 1868 reconocieron que todos los colorantes contienen un sistema de dobles enlaces conjugados. Así, la primera teoría fue desarrollada sobre bases empíricas por Witt en 1876. Esta teoría postula que un compuesto es coloreado debido a la presencia de grupos particulares, los cromóforos, que deben ser enlazados al sistema de dobles enlaces conjugados.

Las partículas cromóforas pueden ser coloreadas si un grupo llamado auxocrómico es introducido. Actualmente, se han identificado estas entidades como sigue:

- Auxóchromos: donadores de electrones.
- Antiauxóchromos: aceptores de electrones.
- Cromóforos: sistemas lineales o cíclicos de dobles enlaces conjugados.

En años recientes se ha renovado el interés en colorantes naturales para las celdas solares, llamadas celdas solares sensibilizadas por colorantes (DSSC). Las DSSC han sido desarrolladas a partir de la idea del fenómeno de la fotosíntesis, proceso que se lleva a cabo en las plantas, el cual consiste en la utilización de colorantes naturales como antocianinas, carotenoides, flavonoides y porfirinas para simular el ciclo de la fotosíntesis y lograr la producción de energía (Reyes, 2014).

### **2.1.1 Distribución y estado natural**

La mayoría de las moléculas orgánicas principales se encuentran en las plantas superiores, en todos los tejidos, incluyendo las hojas, tallos, raíces, flores y frutos. Las antocianinas pueden confundirse con los carotenoides, que también le dan color a las flores y hojas, aunque a diferencia de las antocianinas, éstos no son solubles en agua, sino que están adosados a las proteínas de los cloroplastos. Los carotenoides dan colores rojo-anaranjados o amarillos, mientras que las antocianinas dan un abanico inmenso de colores: la malvidina da color purpúreo, las flavonas dan marfil o amarillo, muy frecuente en las hojas de Agave, *Erythrina indica*, *Pandanus* y *Sansevieria*; la delfinidina, azul; la cianidina, violeta, la pelargonidina, rojo y salmón como en *Pelargonium*, *Dhalia*, o *Papaver* (L. Jaakola, 2002). Un factor que contribuye a la variedad de colores en flores, hojas y frutas es la coexistencia de varias antocianinas en un mismo tejido, por ejemplo, en las flores de la malva real (*althaea rosea*) se puede encontrar malvidina y delfinidina (Lawrence, Price, Robinson, & Robinson, 1993).

Las antocianinas se encuentran en muchas frutas oscuras (como la frambuesa azul y negra, zarzamora, cereza, ciruela, mora azul, uva azul y negra) y muchas verduras. Según el pH su color está dado por los grupos hidroxilos de los anillos fenólicos y el benzopirilo, de modo tal que en medio ácido (con un pH menor a 5) toma coloraciones rojizas, mientras que en un medio alcalino (con pH menor a 7) adquiere coloración púrpura (Mazza & Miniati, 1993).

La antraquinona se encuentra en forma natural en algunas plantas (ruibarbo, espinocerval y el género Aloe), hongos, líquenes e insectos, donde sirve como esqueleto básico para sus pigmentos. También aparece en las minas de forma natural como mineral llamado hoelita.

Por su parte, los carotenoides son una sustancia amarilla, roja o naranja con función antioxidante. En la naturaleza podemos encontrarlos ampliamente distribuidos en las plantas, principalmente en sus partes aéreas, hojas, tallos y flores, en frutos como el tomate, el pimentón y en menor proporción en raíces como la zanahoria.

Los más de 600 carotenoides que se conocen se encuentran de forma libre, como ésteres de ácidos grasos o como glicósidos. Sin embargo, los glicósidos carotenoides son muy raros, por ejemplo, la crocina (Carrasco Jauregui, Calvo, & Pérez-Gil Romo, 2011).

Los flavonoides son compuestos fenólicos, se encuentran en vegetales, semillas y frutas. Los flavonoides se encuentran también en extractos de plantas como arándanos, ginkgo biloba, cardo, mariano o crataegus; tienen una capacidad muy importante de fijar metales como el hierro y el cobre (Regelson & Formica, 1995).

Finalmente, los compuestos clorofílicos constan de una porfirina que lleva incorporado un átomo de magnesio en el centro del núcleo tetrapirrólico. Son los pigmentos más abundantes de la naturaleza. Se encuentran en los cloroplastos de las células vegetales, orgánulos exclusivos de las plantas donde se lleva a cabo la fotosíntesis y se conocen dos tipos importantes: clorofila A y clorofila B, que son las responsables del color verde de las plantas. La clorofila A representa de manera aproximada, 75% de toda la clorofila de las plantas verdes, pero también se

encuentra en las algas verde-azuladas. La clorofila B es un pigmento que acompaña a la clorofila A. Absorbe luz de una longitud de onda diferente (más baja) y transfiere la energía a la clorofila A, que se encarga de convertirla en energía química.

## 2.1.2 Características químicas

A. Colorantes flavonoides. Son cuatro grupos principales:

Tabla 2.1. Colorantes flavonoides.

<b>Grupo</b>	<b>Color</b>	<b>Procedencia</b>
Flavonol	Amarillo	Bidens
Flavonona	Crema Amarillo	Perejil
Calcona	Rojo y Amarillo	Cártamo
Antocianina	Rojo y Violeta	Tinantía

B. Colorantes carotenoides. Son dos grupos principales:

Tabla 2.2. Colorantes Carotenoides.

<b>Grupo</b>	<b>Color</b>	<b>Procedencia</b>
Caroteno	Anaranjado	Zanahoria
Xentofila	Amarillo	Achiote

C. Colorantes tipo quinona: Son dos grupos:

Tabla 2.3. Colorantes del tipo quinona.

Grupo	Color	Procedencia
Antraquinona	Rojo	Rubia Cochinilla
Naftquinona	Violeta	Henna

D. Derivados Indol: color azul proveniente del añil

E. Derivados de Delfinidina: color azul proveniente de la hierba de pollo

F. Derivados de Dihidropilano: color rojo y violeta proveniente del palo de Brasil

G. Grupo Betaleína: color rojo proveniente del betabel

H. Grupo Xantonas: color amarillo proveniente de algunos líquenes

I. Grupo Tanino-Pirogallo y Catecol: color café proveniente del castaño

J. Grupo Clorofila: color verde proveniente de las plantas verdes (Yoshika, 1996).

### 2.1.3 Características espectrales

Una molécula absorbe luz infrarroja sólo cuando la energía de los fotones es muy cercana a la diferencia de energía entre un estado vibracional y el que le sigue en sentido ascendente. La inmensa mayoría de las moléculas existen en el estado de más baja energía y la absorción de luz, que origina un espectro en el infrarrojo, es consecuencia de la elevación de las moléculas al estado más alto siguiente. La absorción de la luz infrarroja por parte de una molécula requiere que el enlace que va a vibrar tenga un momento dipolar para que vibre a una frecuencia más alta. La intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar de manera que cuanto mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción. Por ejemplo, la absorción infrarroja de los enlaces

O-H es más intensa que la de los enlaces C-H porque los enlaces O-H son más polares.

Las propiedades espectrales son a menudo usadas para la caracterización de las moléculas orgánicas, es decir, identificar el tipo de molécula.

La absorción máxima a 520-540 nm en la región visible es la longitud de onda más usada en la medición espectrofotométrica. En la Tabla 2.4. se resumen las características físicas de los pigmentos vegetales más representativos.

Tabla 2.4. Pigmentos naturales comúnmente encontrados.

Grupo	#	Color	Fuente	Solubilidad	Estabilidad
Antocianinas	120	Azul, morado	Uvas	Polar	Ph/termolabil
Flavonoides	600	Amarillo	Plantas	Polar	Poco en calor
Taninos	20	Amarillo	Vinos	Polar	Estable calor
Betalainas	70	Rojo	Cactus	Polar	Sensible calor
Quinonas	200	Amarillo-negro	Microorganismos	Polar	Estable calor
Santonas	20	Amarillo	Plantas	Polar	Estable calor
Carotenoides	300	Amarillo	Plan, anima	No Polar	Estable calor
Clorofilas	25	Verde-café	Plan verdes	Ambos	Sensible calor
Heme	6	Rojo-café	Animal	Polar	Sensible calor

## 2.2 Antocianinas

El nombre antocianina proviene de las palabras griegas anthos que significa flor y kyanos que significa azul (Borjorge, 2015). Debido a que estas moléculas son las responsables del color rojo, azul y morado en las plantas.

Las antocianinas representan el grupo más importante de pigmentos hidrosolubles detectables en la región visible por el ojo humano. Las antocianinas son glucósidos

de las antocianidinas. Están constituidas por una aglicona (antocianidina) unida a una azúcar por medio de un enlace glucosídico; se encuentran ampliamente en el reino vegetal y son responsables de la gama de colores que abarcan desde el rojo hasta el azul. Las antocianinas están presentes en diferentes órganos de las plantas; tales como frutas, flores, tallos, hojas y raíces estos pigmentos son normalmente disueltos uniformemente en la solución vacuolar de células epidérmicas.

Sin embargo, en ciertas especies, las antocianinas son localizadas en regiones discretas llamadas antocianoplastos. Las antocianinas poseen diferentes funciones en la planta como son la atracción de polinizadores para la posterior dispersión de semillas y la protección de la planta contra los efectos de la radiación ultravioleta, contaminación viral y microbiana. Por lo tanto, además de su papel funcional como colorantes, las antocianinas son agentes potenciales en la obtención de productos con valor agregado para el consumo humano.

La estructura química básica de estas aglicones es el ion flavilio, también llamado 2-fenil-benzopirilio, que consta de dos grupos aromáticos: un benzopirilio (A) y un anillo fenólico (B); el flavilio normalmente funciona como un catión (Aguilera Ortiz & Reza Vargas, 2011).

### Estructura de la antocianina

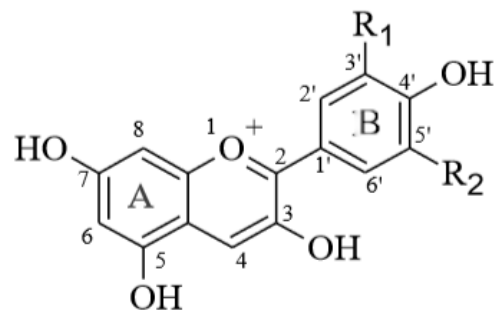


Figura 2.7. Estructura molecular de la antocianina.

Tabla 2.5 Sustituyentes de las antocianinas.



El color de las antocianinas depende del número y orientación de los grupos

Aglicona	Substitución		$\lambda$ max   (nm)
	R1	R2	Espectro visible
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)

hidroxilo y metoxilo de la molécula. Incrementos en la hidroxilación producen desplazamientos hacia tonalidades azules mientras que incrementos en las metoxilaciones producen coloraciones rojas.

En la naturaleza, las antocianinas siempre presentan sustituciones glicosídicas en las posiciones 3 y/o 5 con mono, di o trisacáridos que incrementan su solubilidad. Dentro de los sacáridos glicosilantes se encuentran la glucosa, galactosa, xilosa, rammnosa, arabinosa, rutinosa, soforosa, sambubiosa y gentobiosa. Otra posible variación en la estructura es la acilación de los residuos de azúcares de la molécula con ácidos orgánicos. Los ácidos orgánicos pueden ser alifáticos, tales como: malónico, acético, málico, succínico u oxálico; aromáticos: p-coumárico, caféico, ferúlico, sinápico, gálico, o p-hidroxibenzóico (Stintzing, Stintzing, Carle, & Frei, 2002), demostraron que el tipo de sustitución glicosídica y de acilación producen efectos en el tono de las antocianinas; es así como sustituciones glicosídicas en la posición 5 al igual que acilaciones aromáticas, producen un desplazamiento hacia las tonalidades púrpura.

El palo de Brasil fue seleccionado para ser usado como materia prima en los colorantes extraídos del presente trabajo de investigación debido a sus características estructurales. Es un árbol que puede alcanzar hasta 7 metros de altura. Su corteza es de color café oscuro, sus hojas miden 0.5 a 2 cm de largo. Las flores son amarillas y pequeñas con pétalos de 7 a 9 mm, se producen en racimos, todas sus partes contienen taninos, pero el fruto aún más. El ácido tánico se forma

por procesos fisiológicos de la planta, de ahí se obtiene ácido tánico (30%) y ácido gálico (17%). Su madera es de albura de color naranja y tiene el corazón oscuro. El fruto y la corteza contienen materiales colorantes. El colorante de palo de Brasil (*Caesalpinia echinata* ó *haematoxylum brasiletto*), presenta una molécula orgánica perteneciente a los taninos que se puede clasificar de acuerdo a su vía de biosíntesis y sus propiedades químicas: los taninos condensados y los hidrolizables. En este caso, el colorante pertenece a los taninos condensados o proantocianidinas, los cuales son polímeros de un flavonoide llamado antocianidina, es común encontrarlos en la madera de las plantas (Wrolstad, 2005).

### **2.3 Antraquinona**

Las antraquinonas son los componentes más frecuentes entre el grupo de las quinonas vegetales, además de ser la base y fuente de una importante cantidad de colorantes son también compuestos aromáticos con dos grupos cetona, frecuentemente en para (1,4) y en muy pocos casos en orto (1,2), de acuerdo a su estructura. Están formadas por dicetonas insaturadas que por reducción se convierten en fenoles. De todos los compuestos que presentan estructura quinónica, destacan las benzoquinónas (estructura derivada del naftaleno, con poder antiséptico, de ahí su interés en farmacia tanto antibacteriano y antifúngico), antraquinonas (su estructura deriva del antraceno y las 1,8-dihidroxi-antraquinonas tienen propiedades laxantes) y fenantraquinonas (su estructura deriva del fenantreno) (López, 2007).

#### **Estructura de la antraquinona**

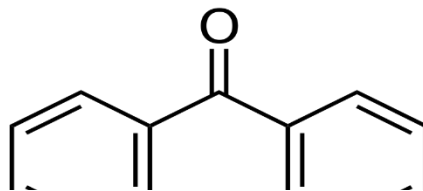


Figura 2.8. Estructura molecular de la antraquinona.



En función de la oxidación del anillo central se clasifican en antraquinona (con dos funciones cetona en el anillo central) y oxantronas (con una función cetona en el anillo central), cuya forma tautomérica son antranoles. Si están libres (genina libre), las antronas y antranoles se oxidan fácilmente a antraquinonas. Las antronas forman a menudo diantronas, compuestos dímeros que pueden ser homodiantronas (formadas por dos antronas iguales) o heterodiantronas (formadas por dos antronas diferentes). La unión es 10-10'. Los dihidroantranoles tienen sólo una función alcohol en el anillo central, son muy inestables y se degradan con facilidad.

Las geninas antraquinónicas son sólidos coloreados (amarillo, anaranjados, rojizos) poco solubles en agua fría y más solubles en disolventes orgánicos y en alcoholes y les dan color amarillo, así como en soluciones alcalinas, tomando entonces color rojo. Las que tienen un grupo carboxilo se solubilizan en soluciones acuosas de bicarbonato sódico. Los heterósidos son solubles en agua y mezclas hidroalcohólicas, éstos se pueden hidrolizar pero depende de si se trata de O-heterósidos, que son más fáciles de romper (se rompe la unión heterosídica con un ácido fuerte) o de C-heterósidos, más difíciles de romper (se usa un medio ácido fuerte y  $\text{FeCl}_3$ ) (López, 2007).

## 2.4 Carotenoides

Los carotenoides son compuestos básicos ubicuos en la naturaleza, cuya presencia en diversas estructuras de plantas y en gran variedad de animales, algas, hongos y bacterias se ha descrito desde hace décadas. Estos pigmentos no sólo son responsables del color de flores (colza, caléndula, diente de león, crisantemo, etc.) y frutos (tomates, naranjas, pimientos, albaricoque, melocotón, etc.), sino también para favorecer la polinización y dispersión de semillas, o de estructuras animales como las plumas, los picos de algunos pájaros, el exoesqueleto de crustáceos y el músculo o la piel de algunos peces. Así, son considerados compuestos indispensables para la vida, fundamentalmente debido a las funciones que llevan a cabo en relación con la fotosíntesis (captación de luz, foto protección, disipación de excesos de energía, desactivación de oxígeno singlete, etc.), hasta el punto de que, sin ellos, la fotosíntesis, tal y como se conoce hoy en día, sería inviable. Así se ha demostrado ampliamente que como consecuencia de la inhibición de la enzima fitoeno-sintasa con herbicidas se producen fenómenos de fotooxidación que conducen a la destrucción de las moléculas de clorofila.

Como ocurre con cualquier compuesto químico, las funciones de los carotenoides son debidas en última instancia a su estructura química. En el caso particular de estos isoprenoides, la característica estructural más llamativa es el sistema de doble enlaces conjugados característico de sus moléculas, que es el principal responsable de su espectro de absorción, reactividad, forma, localización en estructuras subcelulares y de su papel en procesos de transferencia de energía. Así, el número de enlaces conjugados no sólo afecta a sus propiedades de absorción de luz y por tanto a su color, sino también a su reactividad frente a radicales, a la forma de la molécula y a su efectividad en los procesos de transferencia de energía dentro del aparato fotosintético. Químicamente la mayoría de los carotenoides son tetraterpenoides, compuestos de 40 átomos de carbono formados por ocho unidades isoprenoides unidas de forma que la secuencia se invierte en el centro de la molécula; es decir, la unión de dichas unidades es “cabeza-cola”, excepto en el centro de la molécula, donde es “cabeza-cabeza”. Debido a ello, los dos grupos

metilos centrales de la cadena poliénica están separados por seis átomos de carbono, mientras que el resto están separados por cinco. Algunos carotenoides son acíclicos, si bien la mayoría contienen anillos a uno o ambos extremos de la molécula (A. Meléndez, 2009).

### Estructura de los carotenoides

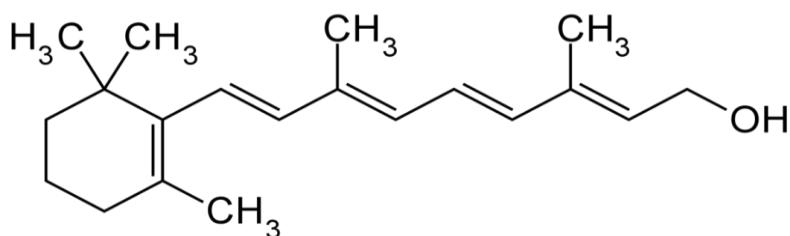


Figura 2.9. Estructura molecular de los carotenoides.

Considerando las variaciones estructurales presentes en sus moléculas, los carotenoides pueden dividirse en dos grandes grupos: que son hidrocarburos, y xantofilas, que contienen átomos de oxígeno, el cual puede estar presente en forma de grupo hidroxilo (zeinoxantina, lactucaxantina, etc.), metoxilo (esferoidenona, espiriloxantina, etc.), epóxido (anteraxantina, licopeno-1,2-epóxido, etc.), carbonilo (capsantina, esferoidenona, etc.) o carboxilo (norbixina, neurosporaxantina, etc.), principalmente. Otros grupos oxigenados presentes en carotenoides son acetatos (fucoxantina, dinoxantina, etc.), lactonas (peridina, uriólido, etc.) y sulfatos (caloxantina-3-sulfato, nostoxantina-3-sulfato, etc.). Las xantofilas hidroxílicas pueden existir en la naturaleza en estado libre o esterificadas con ácidos grasos (palmítico, linoléico, esteárico, mirístico, láurico, oleico, etc.) en pimientos y derivados, patatas, mango, cítricos, etc. Precisamente, la esterificación de carotenoides está suscitando gran interés recientemente, concretamente en relación a la biodisponibilidad de los pigmentos, a su efecto en las reacciones de los carotenoides con radicales libres y a su papel durante la maduración de frutos (A. Meléndez, 2009).

Existen asimismo glucósidos (crocina, zeaxantina monoramnósido, etc.) y glucosil ésteres de xantofilas (crocetina monoglucosil éster, glucosil éster del ácido diapolicenopendioico, etc.), los cuales se han descrito en estigmas de azafrán, frutos de gardenia, baterías, etc. Los carotenoides pueden encontrarse además formando complejos hidrosolubles estables con proteínas o glucoproteínas sobretodo en animales invertebrados acuáticos como gambas, langostas y cangrejos, entre muchos otros. No todos los carotenoides constan de ocho unidades isoprenoides, ya que algunos, denominados apocarotenoides, poseen un esqueleto de menos de 40 átomos de carbono, debido probablemente a escisiones en uno (por ejemplo el  $\beta$ -apo-8'-carotenal, pigmento presente en el níspero y en cítricos, entre otras fuente. Ver figura 2.10 o ambos extremos de la molécula (como por ejemplo la crocetina, pigmento característico del azafrán).

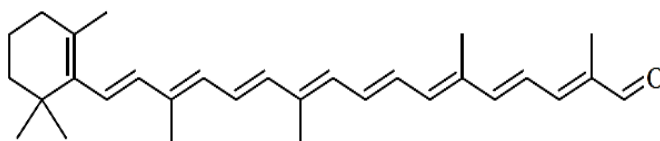


Figura 2.10. Estructura de  $\beta$ -apo-8'-carotenal

Otros apocarotenoides han sido identificados en diversas fuentes, como las semillas de Bixa Orellana, el pimiento, flores de *Boronía megastigma*, etc. Otros carotenoides con un número de átomos de carbono diferente de 40 son los norcarotenoides, como la peridinina, en los que uno, dos o tres átomos de carbono han sido eliminados del esqueleto hidrocarbonado, o los secocarotenoides (como la  $\beta$ -carotenona) en los que se ha roto un enlace entre carbonos adyacentes (excepto los carbonos 1 y 6 de anillos). Otros carotenoides poseen 45 o 50 átomos de carbono, y se forman por la adición de unidades isoprenoides a los grupos terminales, como, por ejemplo, la decaprenoxantina (Meléndez-Martínez, Gómez Gómez, & Olmedilla, 2010).



cm de largo, con pelos gruesos espinosos, puede ser verdoso oscuro a morado, que al madurar pasa a pardo rojizo oscuro. En cada valva hay semillas en número variable (10-50, en relación con el tamaño capsular). La semilla es comprimida, de 5 mm de largo, con tegumento recubierto de una sustancia viscosa de color rojizo intenso. La b. Orellana es rica en carotenoides, especialmente apocarotenos como la bixina, isobixina y norbixina; en este caso particular, tiene una molécula orgánica atribuida al bixin, el cual se denomina de esta manera cuando es inicialmente extraído (Lourido Pérez & Martínez Sánchez, 2000).

## 2.5 Flavonoides

Flavo proviene del latín flavus y significa de color entre amarillo y rojo, como el de la miel o el oro; y flavonoide, se refiere a un grupo aromático, pigmentos heterocíclicos que contienen oxígeno ampliamente distribuidos entre las plantas, constituyen la mayoría de los colorantes naturales de color amarillo, rojo y azul de las plantas y frutas. Por ende, se encuentran en abundancia en las uvas, manzanas, cebollas, cerezas, repollos; además de ser parte del árbol ginkgo biloba y la camellia sinensis (té verde). De tal manera que al consumirlos obtengamos de ellos propiedades antiinflamatorias, antimicrobianas, antitrombóticas, antialérgicas, antitumorales, anticancerígenas y antioxidantes.

Los flavonoides son un gran grupo de sustancias vegetales los cuales denotan un grupo muy amplio de compuestos polifenólicos caracterizados por una estructura venzo- $\gamma$  –pirano, los cuales están ampliamente distribuidos en el reino vegetal y se encuentra de forma universal en las plantas vasculares, en forma de glucósidos.

Ellos son muy importantes para el desarrollo y buen funcionamiento de las plantas, ya que actúan como atrayentes de animales en la ovoposición, como agentes protectores contra la luz UV o contra la infección por organismos fitopatógenos;



además, estos compuestos presentan propiedades relacionadas con la salud humana, lo cual está basado en su actividad antioxidante.

Químicamente, estas sustancias son de naturaleza fenólica y se caracterizan por poseer dos anillos aromáticos bencénicos unidos por un puente de tres átomos de carbono, con la estructural general  $C_6 - C_3 - C_6$ , los cuales pueden formar o no un tercer anillo (Martínez-Flores, González-Gallego, Culebro, & Tuñón, 2002).

### Estructura de los flavonoides

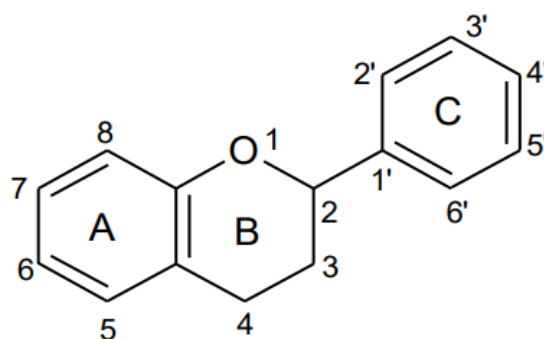


Figura 2.12. Estructura molecular de los flavonoides

Los anillos son denominados A, B, C; los átomos de carbono individuales son referidos por un sistema numérico, el cual utiliza números ordinarios para los anillos A y C y números primos para el anillo B.

Los flavonoides naturales suelen presentar al menos tres hidroxilos fenólicos y se encuentran generalmente combinados con azúcares en forma de glicósidos, aunque también se presentan con relativa frecuencia como agliconas libres.

El tercer colorante sintetizado fue el palo de Taray (*Eysenhardtia polystachya* Ortega sarg). El Taray se conoce como un arbusto con gran cantidad de ramas, mucha floración y color. Además, sus ramas son alargadas y flexibles, las cuales llegan a medir 8 m de alto; la corteza tiene tonalidades como el plateado y grisáceo. Así como también sus hojas están conformadas por hileras de pequeño tamaño y

consta de 21 o hasta 51 hojas juntas. En este colorante se identifican los flavonoides dimetoximetilendioxi-pterocarpan y dehidrorotenona, el esteroide beta-sistoteroide, el aglutegorretoside (componente de estructura no determinada) (Argueta, Cano, & Rodarte, 1994).

## 2.6 Clorofílicos

La clorofila es el pigmento verde que se encuentra en hojas, verduras, hierbas y todos los organismos capaces de realizar fotosíntesis. Entre las plantas de las que se obtiene habitualmente el pigmento para usarlo como colorante, están la hierba, la espinaca y la ortiga.

Existen varios tipos de clorofila: los menos frecuentes son la clorofila C1 y C2, los cuales solo aparecen en algunas algas rojas y algas primitivas, junto con la clorofila D, que es la más exclusiva ya que solo se encuentra un tipo de cianobacteria y un alga marina; otro tipo es la clorofila B, algo más frecuente existente en algunas algas verdes y pocas cianobacterias, pero la más habitual es la de tipo A.

La fórmula molecular de esta última es  $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ . Esta molécula está formada por una cabeza la cual es un tetrapirrol (formado por cuatro pirroles enlazados por un átomo u otro grupo para formar un anillo) en cuyo centro se encuentra el átomo de magnesio y se forma un anillo de porfirina, y una cola la cual es un fiol (que es un lípido del grupo de los terpenos, formado por cuatro isoprenos).

## Estructura de la clorofila



Figura 2.13. Estructura molecular de las clorofilas

La clorofila es un pigmento foto-receptor, que se encuentra abundantemente en las plantas verdes y es esencial para la vida, además de desempeñar un papel muy importante en el proceso de la fotosíntesis. Las plantas absorben la energía solar a través de este tetrapirrol unido a magnesio y, a través de reacciones enzimáticas convierten el CO<sub>2</sub> en presencia de agua a oxígeno y azúcar que con la energía solar se transforman en energía química y se almacena como carbohidratos. Este proceso fundamental llamado fotosíntesis representa una reacción de fotosensibilidad enzimática controlada que beneficia a los organismos vivos (Qu, y otros, 2002).

### 2.7 Métodos de extracción y purificación

Cuando se ha seleccionado una fuente de colorante natural, el siguiente paso es aislar el mismo de la estructura de la planta o animal que lo contiene. A este proceso se le denomina extracción. El método a emplear para extraer un determinado pigmento o colorante, va a estar condicionado por una serie de factores

que hace que cada extracción sea un proceso particular y específico para cada organismo portador y para cada tipo de material a extraer.

Lo que sí se puede establecer de entrada, es que algunos métodos de extracción resultan simples con un producto casi puro como es el caso de la extracción del pigmento antocianina del repollo morado, mientras que otros resultan más complejos, donde el producto a extraer aparece mezclado con clorofila de plantas como la espinaca (*Spinacia oleracea*).

Existen diversas formas de extraer los colorantes:

- **Maceración:** El material vegetal entra en contacto con el solvente y reposa por uno o más días con agitación frecuente a temperatura ambiente, posteriormente, se realiza una decantación o filtración.
- **Infusión:** Solución diluida de constituyentes fácilmente solubles de la materia prima cruda, adecuada para las drogas aromáticas, se realiza sumergiendo las partes a utilizar de la planta en agua hirviendo, reposar por 15 minutos y filtrar mediante un tamiz o papel filtro.
- **Decocción:** Hervir la materia prima en agua por 15 a 60 minutos (según el p.a. a extraer) enfriar, filtrar y añadir suficiente agua fría hasta obtener el volumen deseado. Útil para principios activos que no sufran alteraciones con la temperatura.
- **Digestión:** Forma de maceración con ligero calentamiento durante el proceso de extracción, y así lograr una mayor eficiencia en la utilización del menstruo. La temperatura entre 35° y 45° C, no debe elevarse más de 50° C y usar en p.a. no termolábiles (Qu, y otros, 2002).

# CAPÍTULO III. Desarrollo experimental y técnicas de caracterización

## 3.1 Síntesis de extracción de colorantes naturales

Este capítulo tiene como objetivo describir los procesos realizados para la síntesis de colorantes naturales, así como también se explicará el proceso de obtención y depósito del semiconductor ZnO. Se mencionarán los equipos, materiales y técnicas utilizadas para la obtención final de las estructuras para las DSSC.

### 3.1.1 Materiales y reactivos

Para realizar la síntesis de los colorantes se utilizaron los siguientes materiales y reactivos:

- ❖ Materia prima:
  - 0.1174g achiote (semillas)
  - 6.7263g corteza del árbol de Brasil
  - 6.7729g corteza del árbol de taray
  
- ❖ Reactivo:
  - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH Alcohol etílico
  - H<sub>2</sub>O desionizada
  
- ❖ Material de laboratorio:

- Vasos de precipitado de 50ml.
- 1 espátula.
- 1 probeta 50ml.
- Agitadores magnéticos.

### 3.1.2 Extracción de los colorantes: achiote, palo de Brasil y palo de Taray

El proceso de extracción se realizó con cortezas de los árboles: Palo de Brasil y Taray, y del fruto del árbol de achiote; nativos del estado de Chiapas. En el caso de los árboles se retiró una pequeña parte de las cortezas de ambos y de la fruta del árbol del achiote solamente se ocuparon las semillas.

En las figuras (3.14-3.16) que se muestran a continuación se observan las materias primas utilizadas para las síntesis de los colorantes.



*Figura 3.14 Semillas de achiote*



*Figura 3.15 Corteza del palo de Brasil*



*Figura 3.16 Corteza del taray*

- *Colorante Achiote*

Se vertieron 50 ml de  $C_2H_5OH$  (etanol) en un vaso precipitado, posteriormente se pesaron 0.1174 g de semillas de achiote y se dejaron macerar en la solución durante un día.

El siguiente colorante fue con volúmenes de 50/50, por lo tanto se vertieron 25 ml de  $H_2O$  desionizada y 25 ml de etanol en un vaso de precipitado, se pesaron 0.1174 g de semillas de achiote y se maceró durante un día.

- *Colorante de palo de Brasil*

Se vertieron 50 ml de  $C_2H_5OH$  (etanol) en un vaso de precipitado, se colocaron 6.7729 g de palo de Brasil dejándolo durante un día en maceración.

De igual forma con volumen de 50/50, se vertieron 25 ml de  $H_2O$  desionizada y 25 ml de etanol en un vaso de precipitado colocando 6.7729 g de palo de Brasil por el mismo tiempo.

- *Colorante de árbol de taray*

Finalmente, se vertieron 50 ml de  $C_2H_5OH$  (etanol) un vaso precipitado, pesando 6.7263 g de palo de taray en maceración durante un día.

Una vez concluyendo el día de maceración se retira colocándolo en un embudo de manta dejando pasar solamente el líquido (colorante) sin ningún resto alguno.

## **3.2 Fabricación de la estructura**

### **3.2.1 Obtención de la pasta mesoporosa de ZnO**

El proceso de preparación de la pasta de ZnO para el depósito de la película es el siguiente:

Se pesó 0.2 g de polvo de ZnO obtenido de la síntesis y 0.04 g de polietilenglicol y se colocaron en un frasco de 4 ml de capacidad, y se añadió 20 µl de H<sub>2</sub>O desionizada y 630 µl de etanol, posteriormente se dejó agitando por un día.

### **3.2.2 Aplicación de la pasta mesoporosa por Doctor Blade**

La limpieza de los vidrios conductores o vidrios corning utilizados en este trabajo, es uno de los pasos de mayor cuidado. Se toma el electrodo y se lava de la siguiente manera:

1. En un vaso de precipitado de 500 ml, agregar H<sub>2</sub>O destilada y 5 ml de jabón líquido (alcalino concentrado), se calienta entre una temperatura de 80°C-90°C.
2. Rotular los sustratos.
3. Colocar un sustrato en un vaso de precipitado y agregar H<sub>2</sub>O con jabón, se lleva al baño ultrasónico por 5 minutos.
4. Tomar el sustrato con las pinzas y colocarlo en otro vaso con H<sub>2</sub>O destilada caliente, se lleva al baño ultrasónico por 5 minutos.
5. Repetir el paso anterior por lo menos 4 veces.
6. En un vaso de precipitado colocar H<sub>2</sub>O desionizada (donde se encuentra el sustrato), se lleva a baño ultrasónico por 5 minutos.
7. Tomar el sustrato con las pinzas y secar con N<sub>2</sub>.
8. Guardar en el desecador.

Concluido este periodo se ocupó el sustrato previamente lavado y una vez seco con ayuda de la cinta mágica 3M (grosor: 0.045 mm) las cuales no dejan residuos de pegamento sobre el sustrato que podría contaminar se delimitó un área de 0.5 cm<sup>2</sup>, se colocaron dos cintas, una sobre otra (grosor: 0.108 mm). Es importante que la



cinta esté bien adherida al vidrio, no dejando espacio para burbujas o huecos, ya que esto permitiría una contaminación con el pegamento de la cinta. A su vez, la cinta está pegada sobre una superficie plana y nivelada.

Los sustratos fueron depositados por el método de doctor blade. Esta técnica es utilizada por lo sencillo de su aplicación, la pasta nanoporosa de ZnO se agitó durante 30 min antes de usarse y se colocó con una micropipeta, ( $\approx 0.03$  ml) en la parte superior del rectángulo de  $0.5 \text{ cm}^2$  delimitado. La técnica consistió en esparcir la pasta mediante un movimiento horizontal rápido de la barra sobre todo el rectángulo, este movimiento cubrió la superficie con una capa de nanopartículas de ZnO, debe ser el mismo para todas las películas a aplicar para que logren tener aproximadamente el mismo grosor. Después se dejaron secar las capas por 5 minutos y se retiró la cinta, dejando únicamente la capa. El siguiente paso fue el sinterizado con el fin de remover el PEG mediante calcinación. La temperatura de tratamiento fue de  $450^\circ\text{C}$ , por 30 minutos. Una sola capa puede tener un grosor estimado entre  $1\text{-}3 \mu\text{m}$ .

El procedimiento de depósito se puede repetir varias veces, con la finalidad de incrementar el grosor de la capa del semiconductor; cuando se hace por segunda vez, la cinta mágica es colocada exactamente en el lugar dónde había estado la anterior, previniendo no dañar la primera capa, se aplica nuevamente el Doctor Blade, se deja secar la capa, se retira la cinta al sustrato y se le da tratamiento una vez más en la estufa de calentamiento a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$  por 30 minutos, para lograr una mejor estabilidad mecánica entre capas.

Este procedimiento es aplicado varias veces hasta lograr un grosor deseado, generalmente se busca obtener  $15 \mu\text{m}$ , en analogía con las capas de  $\text{TiO}_2$  descritas por Grätzel. La figura 3.17 muestra las películas de ZnO con dos capas depositadas por esta técnica.

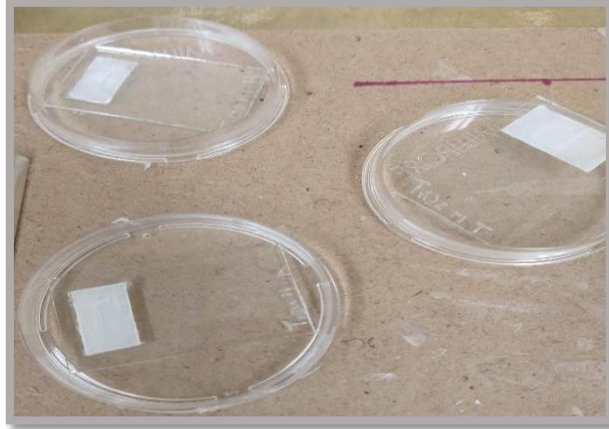
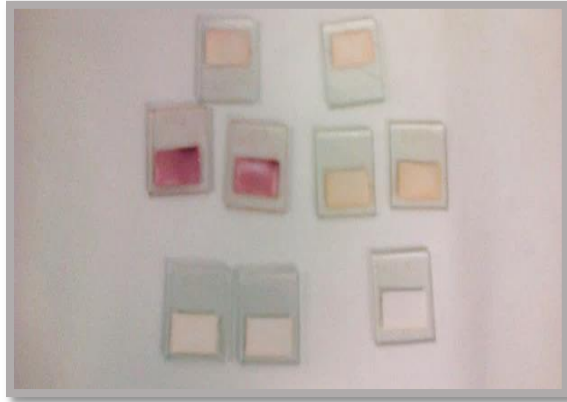


Figura 3.17 Películas de ZnO y TiO<sub>2</sub> depositadas por Doctor Blade

### 3.2.3 Sensibilización de las capas del semiconductor ZnO

En este proceso a nivel microscópico las moléculas del tinte se enlazan al semiconductor. Para eliminar la humedad en las películas previamente a la impregnación fueron llevadas a la estufa de calentamiento durante 10 min a una temperatura de 80°C, de esta manera los electrodos se sellaron correctamente de forma que se fijaran y no hubieran desprendimientos, al finalizar se esperó a que la temperatura bajara por lo menos a 40°C y se calentaron los colorantes a la misma temperatura, una vez listos se sumergieron en el tinte dentro de cajas de petri durante un día sin permitir el paso de la luz para asegurar que el ZnO absorbiera el colorante, posteriormente se dejó secar a temperatura ambiente por 5 min, y se enjuagaron los electrodos pigmentados con el disolvente con el que fue elaborado el colorante, esto con la finalidad de remover los remanentes del tinte que no se enlazaron a la superficie del semiconductor, se dejó secar a temperatura ambiente aproximadamente 10 min. La figura 3.18 muestra las películas de ZnO al finalizar la sensibilización.



*Figura 3.18 Películas sensibilizadas por colorantes: Palo de Brasil, Achiote y Taray*

### **3.3 Técnicas de caracterización**

Cuando deseamos obtener información acerca de un material bajo estudio (composición, estructura, topología, topografía, morfología, propiedades en general) a partir de la interacción de una señal (eléctrica, luminosa, térmica, etc.) con una porción de dicho material recurrimos a las técnicas de caracterización.

Por lo tanto, toda caracterización de un material supone una agresión al mismo, es decir, una perturbación del material. El estudio de la respuesta del material a dicha perturbación nos permite obtener la información.

Las técnicas de caracterización que se usaron para el estudio de los colorantes fueron las de clasificación estructural, morfológica y óptica, ésta última es la caracterización principal para la determinación de las características buscadas en cada uno de los colorantes.

### 3.3.1 Difracción de Rayos X

La Difracción de Rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación. Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. El método analítico del Polvo al Azar o de Debye-Scherrer consiste en irradiar con Rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Para ello es aplicable la Ley de Bragg:  $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$ , en la que “d” es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción.

La difracción de rayos-x es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, incluso fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores. La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina.

Otras aplicaciones son el análisis cuantitativo de compuestos cristalinos, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como cálculos sobre la simetría del cristal y en especial la asignación de distancias a determinadas familias de planos y la obtención de los parámetros de la red.

Las características estructurales de las películas con depósito de ZnO y TiO<sub>2</sub> fueron medidas con el equipo de Difracción de rayos X, ULTIMA IV de la marca Rigaku perteneciente al Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (UNICACH).



*Figura 3.19 Equipo de DRX*

### **3.3.2 Microscopía de Fuerza Atómica**

El microscopio de fuerza atómica es un instrumento mecano-óptico que forma imágenes de las superficies utilizando una sonda o micropalanca, esta recorre la muestra haciendo una exploración línea por línea, es decir escanea la muestra en función de la posición generando una imagen. Esta técnica nos permite obtener imágenes topográficas en 3D, hacer mediciones del orden de los nm, detectar fuerzas de nN, hacer mediciones de visco-elasticidad y dureza de la muestra, entre otras.

La punta de AFM se encuentra montada en una micropalanca, a la cual se le hace incidir un láser cada vez que la punta sube o baja debido a la interacción con la superficie que se encuentra analizando, la micropalanca refleja la desviación del láser a un fotodetector y es interpretada por el software generando una imagen.

Esta técnica es ampliamente utilizada en el análisis de nano-materiales, ya que, a diferencia de un microscopio electrónico no requiere trabajar en condiciones de vacío, la muestra no requiere una preparación sofisticada y tampoco es necesario que la muestra a analizar sea conductora o se encuentre recubierta, estas características amplían el rango de muestras que es posible analizar.

Se pueden llevar a cabo análisis sobre muestras sólidas, polvos, películas delgadas, muestras biológicas, etc, sin embargo, la muestra debe ser lo más plana y homogénea posible, sin importar si es conductora. No es posible hacer análisis de gases y/o líquidos.

La morfología de las muestras fue analizada a través de un microscopio de fuerza atómica XE7 de la marca Park Systems, equipo perteneciente al Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (UNICACH).



*Figura 3.20 Equipo de MFA.*

### 3.3.3 Espectroscopia UV-Visible

La espectroscopía UV-Vis está basada en el proceso de absorción de la radiación ultravioleta-visible (radiación con longitud de onda comprendida entre los 160 y 780 nm) por una molécula. La absorción de esta radiación causa la promoción de un electrón a un estado excitado. Los electrones que se excitan al absorber radiación de esta frecuencia son los electrones de enlace de las moléculas, por lo que los picos de absorción se pueden correlacionar con los distintos tipos de enlace presentes en el compuesto. Debido a ello, la espectroscopía UV-Vis se utiliza para la identificación de los grupos funcionales presentes en una molécula. Las bandas que aparecen en un espectro UV-Vis son anchas debido a la superposición de transiciones vibracionales y electrónicas. Permite la caracterización completa de las propiedades ópticas de los materiales conductores utilizados como LED, nanosensores de muestras biológicas, recubrimientos orgánicos, materiales cerámicos, entre otros.

Además, es posible hacer una medición cuantitativa de la absorbancia de los compuestos químicos en estado sólido, la caracterización de las pérdidas en las células solares, el análisis del color y el cálculo de la banda prohibida de los polímeros conductores.

Comparada con técnicas como infrarrojo, que produce muchas bandas estrechas, la espectroscopía UV visible proporciona información cualitativa limitada. La mayor parte de la absorción de los compuestos orgánicos resulta de la presencia de enlaces  $\pi$  (es decir, insaturados). Un cromóforo es un grupo molecular que, normalmente, contiene un enlace  $\pi$ . Cuando se inserta en un hidrocarburo saturado (que no exhibe un espectro de absorbancia UV-visible), se forma un compuesto con una absorción entre 185 y 1000 nm (Knowles, 1984).

Tabla 3.6 Cromóforos y las longitudes de onda de sus máximos de absorbanca.

Cromóforo	Fórmula	Ejemplo	$\lambda_{\max}$ (nm)
Carbonilo (cetona)	$RR'C=O$	Acetona	271
Carbonilo (aldehído)	$RHC=O$	Acetaldehído	293
Carboxilo	$RCOOH$	Ácido acético	204
Amida	$RCONH_2$	Acetamida	208
Etileno	$RCH=CHR$	Etileno	193
Acetileno	$RC=CR$	Acetileno	173
Nitrilo	$RC=N$	Acetonitrilo	<160
Nítro	$RNO_2$	Nitrometano	271

Las caracterizaciones ópticas se realizaron en un espectrofotómetro UV-visible-NIR de la marca Shimadzu 3600 con software de sonda UV para análisis fotométrico de materiales sólidos y líquidos en el rango de 185 a 3300 nm. Este equipo se encuentra también, en el Instituto de Investigación e Innovación en Energías Renovables (UNICACH).



Figura 3.21 Equipo de UV-Vis-NIR



### 3.3.4 Espectroscopia infrarroja

La espectrometría de infrarrojo (espectroscopia IR) es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra. La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

- *Espectrómetro de transformada de Fourier*

Cuando la radiación de infrarrojos alcanza una muestra, parte de la radiación es absorbida por la muestra y otra parte la atraviesa (se transmite). La señal resultante en el detector es un espectro que representa la «huella» molecular de la muestra. La utilidad de la espectroscopía de infrarrojos se debe a que distintas estructuras químicas (moléculas) producen distintas huellas espectrales. En el caso de la técnica FTIR, se usa la interferometría para registrar información sobre el material al que se aplica el haz de infrarrojos (Skoog, Holler, & Nieman, 2001).

La transformada de Fourier tiene como resultado una serie de espectros que los analistas pueden usar para identificar o cuantificar el material.

- Se obtiene un espectro FTIR de los interferogramas «descodificados» como espectros reconocibles.
- Los patrones de los espectros facilitan la identificación de la muestra, ya que las moléculas tienen huellas de infrarrojos específicas.

Hay cuatro técnicas de muestreo principales para FTIR:

- Transmisión
- Reflectancia total atenuada (ATR)
- Reflexión especular
- Reflectancia difusa

El IRAffinity-1 es un compresor Fourier que transmite el espectro de infrarrojos que se asocia dentro de un elegante estilo. El interferómetro se mantiene optimizado por un cambio dinámico de coordenadas, y la auto-incorporada permite asegurar el mantenimiento del mantenimiento. El IRAffinity-1S ofrece el nivel S / N de alto nivel (30,000: 1, 1-minute de la acumulación, a 2,100  $\text{cm}^{-1}$ , máximo a pico), a resolución máxima de 0,5  $\text{cm}^{-1}$ , y dimensiones compactas. El rendimiento de software de alto rendimiento de software, consideraciones operativas y los programas de programación de análisis hacen que sea más fácil de realizar el procesamiento de datos y análisis (Skoog, Holler, & Nieman, 2001).

La caracterización óptica por espectroscopia de infrarrojo se realizó mediante un equipo FTIR marca SHIMADZU, modelo IRAffinity-1. Este equipo se encuentra en la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco (UJAT).

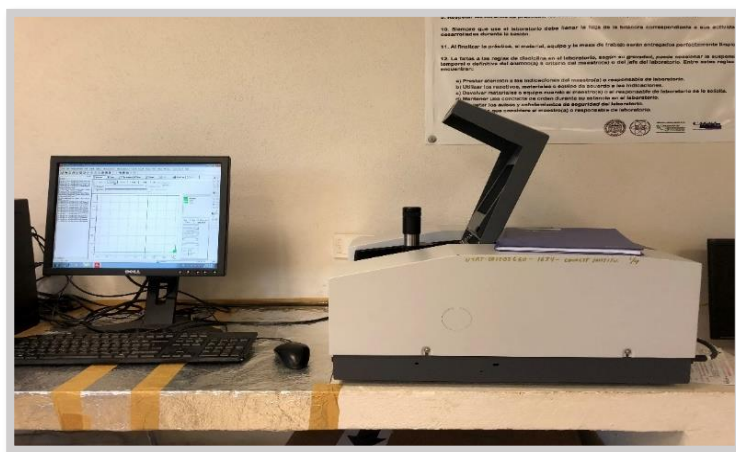


Figura 3.22 Equipo de FT-IR

# Capítulo IV. Resultados

## 4.1 Estructuras con depósito de ZnO

### 4.1.1 Difracción de Rayos X

Las estructuras con los depósitos de la pasta de ZnO fueron caracterizadas mediante la técnica de rayos X. La figura 4.23 muestra el patrón de difracción de rayos X de la película de ZnO. Se observa una película policristalina, con picos de difracción ubicados en los planos (1 0 2), (1 1 0), (1 0 3), (2 0 0), (1 1 2), (2 0 1), (2 0 2), (1 0 4), (2 0 3), (2 1 0), (2 1 1) y (1 1 4) respectivamente. También se observaron tres picos de difracción más intensos ubicados en los planos (1 0 0), (0 0 2) y (1 0 1), que son característicos de la fase ZnO con estructura hexagonal según a la tarjeta JCPDS No. 73-8765. Los parámetros de red calculados fueron  $a = b = 2.8178 \text{ \AA}$  y  $c = 5.2104 \text{ \AA}$ , en comparación con los parámetros de red de la tarjeta ( $a = b = 3.2533 \text{ \AA}$  y  $c = 5.2072 \text{ \AA}$ ).

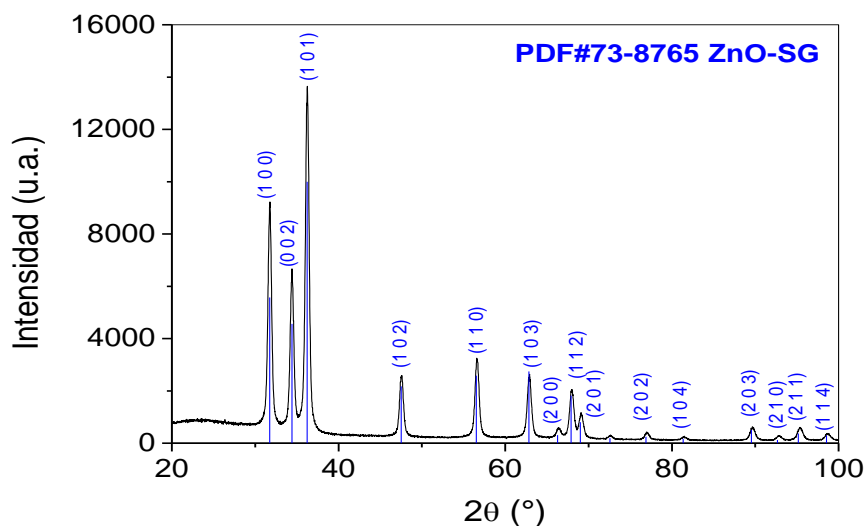


Figura 4.23 Difracción de rayos X del ZnO por sol-gel

El tamaño del cristal y las microtensiones se calcularon por el método de Williamson-Hall de acuerdo con la ecuación:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\epsilon \sin \theta$$

Los valores de las microtensiones ( $\epsilon$ ) y el tamaño del cristal ( $D$ ) se pueden calcular a partir de la pendiente y la intersección donde  $\beta$  es el FWHM en radianes,  $\theta$  el ángulo de Bragg,  $k$  un factor de forma (0.9),  $\lambda$  la longitud de onda del haz incidente Cu- $\alpha$  (1.5418 Å).

El tamaño del cristalito y las microtensiones se calcularon a partir de los datos de difracción de rayos X, obteniendo valores para el tamaño del cristal de 16.25 nm y  $\epsilon$  de 3.6723, lo que confirma que la red está bajo tensiones con cristales más delgados a los reportados.

Tabla 4.7 Parámetros del ZnO puro por sol-gel

Muestra	a (Å)	b (Å)	c (Å)	D (nm)	$\epsilon$
ZnO	2.8178	2.8178	5.2104	16.25	3.6723

#### 4.1.2 Microscopia de Fuerza Atómica

Las micrografías AFM 2D y 3D se muestran en la figura 4.24. La imagen 2D mostró una forma de grano irregular. La micrografía mostró una forma de grano irregular. Una superficie con aglomeraciones y fisuras compactas. La imagen 3D muestra el perfil de rugosidad de la película delgada de ZnO, la rugosidad de la película de ZnO es de 66.10 nm. El tamaño del cristal calculado por los rayos X para esta película fue de 16.25 nm, por lo que se estima que en promedio ~11 cristalitos forman un grano

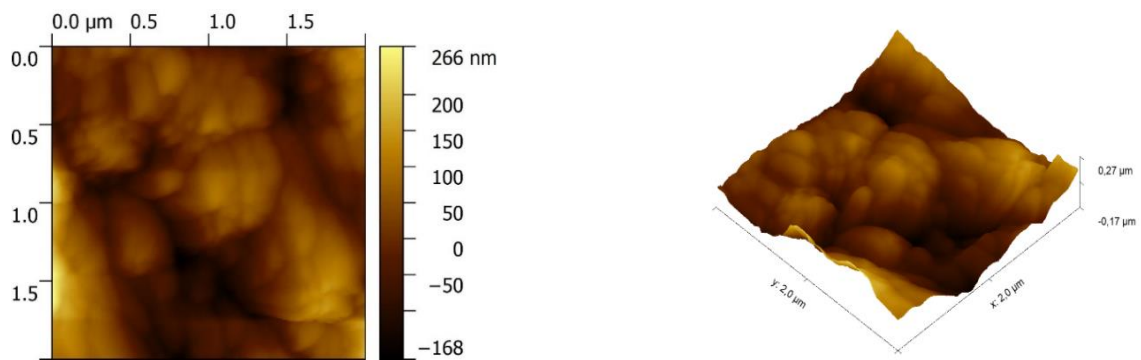


Figura 4.24 Micrografías AFM 2D Y 3D

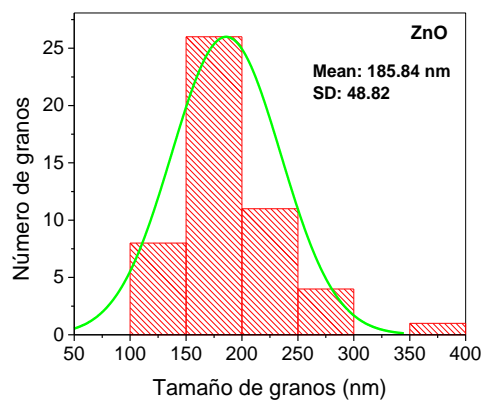


Figura 4.25 Imágenes 2D y 3D del ZnO.

## 4.2 Colorantes

### 4.2.1 Espectroscopia UV-Visible

En la figura 4.26 se observan las curvas de absorbancia de los colorantes naturales, estas curvas fueron obtenidas utilizando un espectrofotómetro en el rango ultravioleta-visible, el análisis de las curvas para encontrar los picos se realizó con el programa Origin.

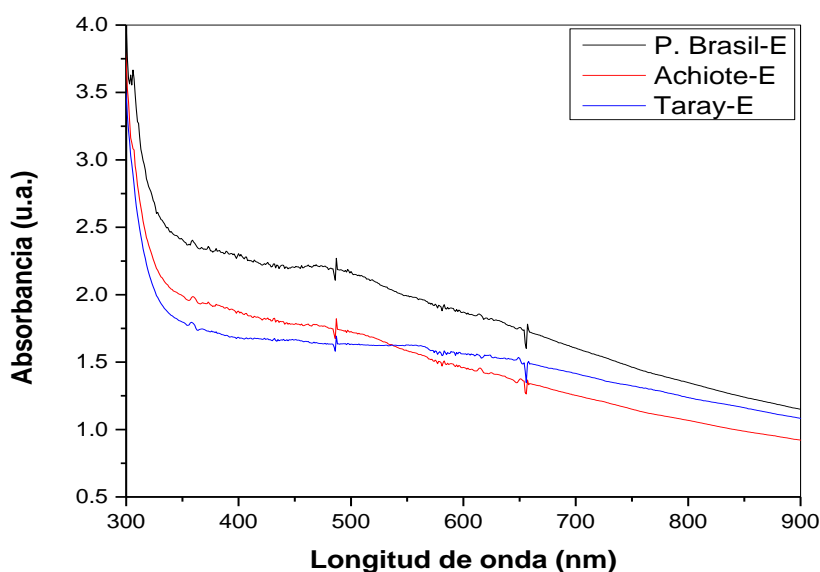


Figura 4.26 Espectro de absorbancia UV-VIS de los colorantes con etanol

En los espectros de los colorantes de la figura 4.26 se muestran todos los colorantes sintetizados con base etanol. Dos de los colorantes absorbieron más, el palo de Brasil y el achiote, con un máximo de absorción en la longitud de onda de 400 nm y 525 nm respectivamente. Esta longitud de onda se encuentra dentro de la banda de

absorción máxima de 500 – 535 nm, propia de las antocianinas que corresponde al azul – rojo del espectro visible.

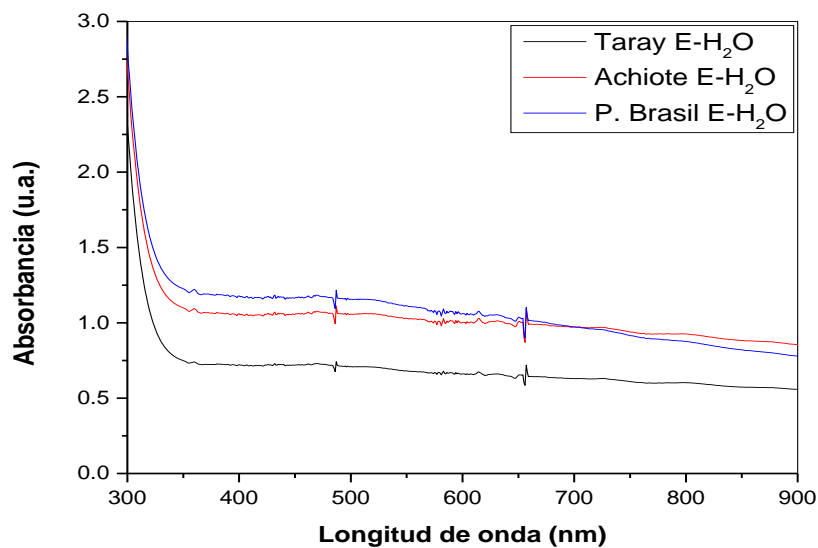


Figura 4.27 Espectro de absorción UV-VIS de los colorantes base etano y H<sub>2</sub>O

La figura 4.27 muestra el espectro de los colorantes a base etanol y agua. Se puede observar una curva de absorbancia mayor en el colorante palo de Brasil estando así en la región del espectro visible, y el colorante taray teniendo un mínimo de absorción.

#### 4.2.2 Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier

Los colorantes sintetizados fueron caracterizados por espectroscopia FTIR para determinar los grupos funcionales y las bandas asociadas a estos.

En la figura 4.28 se muestran los espectros FTIR del achiote con solvente etanol y H<sub>2</sub>O en el intervalo de 450 a 4500 cm<sup>-1</sup>. Se observan bandas de absorción comunes, las cuales están asociadas principalmente a los solventes.

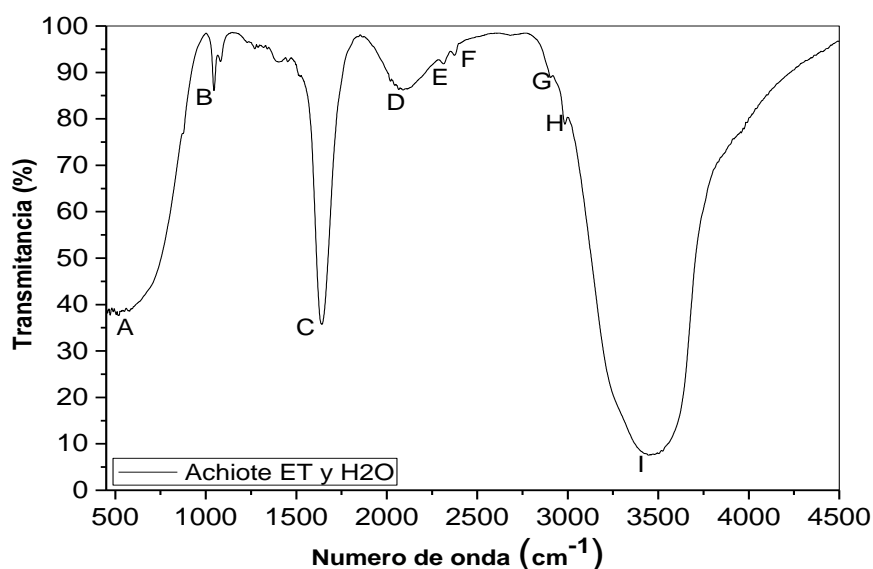


Figura 4.28 Espectro FTIR del achiote con base etanol y H<sub>2</sub>O

En la tabla 4.8 se muestran las frecuencias y sus asignaciones correspondientes al espectro del colorante de achiote. El primer pico A aparece en la región de enlaces sencillos de carbono-h en donde la mayoría de las frecuencias de tensión de los enlaces sencillos carbono-heteroátomo aparecen en la región de la huella dactilar, exhibiendo fuertes bandas de absorción en el grupo de los halogenoalcanos. Dentro del rango de la región 600-1500 cm<sup>-1</sup> se encuentran enlaces de C-O y C=C correspondientes a las bandas B y C, esta región de alargamiento simétrico del doble enlace contiene bandas debidas a los grupos anteriormente mencionados con



intensidades de banda variables. A partir de la banda D-F se presenta la región de alargamiento simétrico para el triple enlace, mostrando intensidades fuertes. En las bandas G y H los diferentes tipos de enlaces C-H muestran absorción dentro de áreas bien definidas en la región de alargamiento del C-H, sin embargo, las intensidades de las bandas son débiles. Finalmente, la banda I corresponde a las aminas no asociadas en la región 3500-3300  $\text{cm}^{-1}$ , estas son más débiles, pero más agudas (Creswell, Runquist, & Campbell, 1972).

Tabla 4.8 Posición de bandas de absorción correspondientes al colorante de achiote etanol-H<sub>2</sub>O

<b>Banda o pico</b>	<b><math>\lambda</math> Teórica (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\lambda</math> Práctico (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Inferencia</b>
<b>A</b>	750-500	527	C-X deformación
<b>B</b>	1200-1000	1045	C-O alargamiento
<b>C</b>	1680-1500	1644	C=C alargamiento
<b>D</b>	2100-2200	2089	C≡N alargamiento
<b>E</b>	2400-2100	2309	C≡N alargamiento
<b>F</b>	2400-2100	2388	C≡C <sub>2</sub> alargamiento
<b>G</b>	3000-2700	2899	C-H de alargamiento
<b>H</b>	3000-2700	2972	-COH
<b>I</b>	3750-3300	3476	O-H alargamiento

La figura 4.29 muestra el espectro FTIR del colorante de achiote con solvente base etanol, se observan diferentes bandas a partir del rango de 480- 4500  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a diversos grupos funcionales.

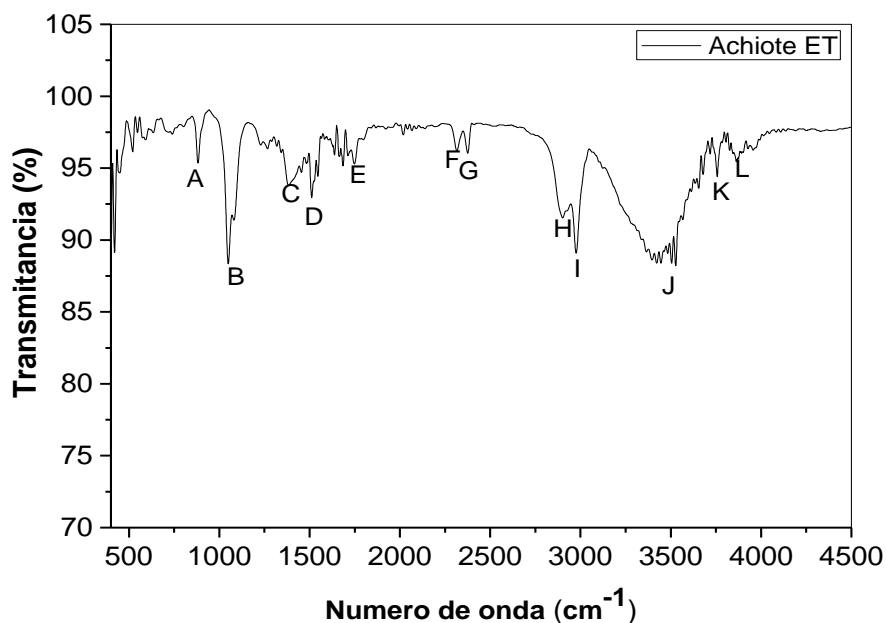


Figura 4.29 Espectro FTIR del achiote con base etanol

Los valores de las bandas son descritos en la tabla 4.9, se observan 12 picos o bandas más representativas. La región de 1000-650  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de deformación del enlace C-H donde se ubica el pico A, presenta una intensidad de banda de moderada a fuerte con una sustitución en los anillos aromáticos (disustituido, 2H adyacentes). La banda B corresponde al grupo de los carbonilos (alcoholes y éteres) mostrando absorciones fuertes en el rango de 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$ ; la banda C presenta una deformación del  $\text{CH}_3$  (grupo de los alcanos) con intensidad moderada. La región de alargamiento simétrico del doble enlace de 1680-1500  $\text{cm}^{-1}$  tiene la banda D debida al grupo de los alquenos con una intensidad variable de la banda. Muchas bandas importantes aparecen en la región espectral del carbonilo, como es el caso de la E, perteneciente al grupo de las lactonas de 6

y 7 miembros cuya intensidad de banda es fuerte. Las bandas F y G se encuentran en la región de alargamiento simétrico para el triple enlace con una banda fuerte pertenecientes a los nitrilos. Las bandas H e I presentan absorción dentro de áreas bien definidas en la región de alargamiento del C-H (grupo alifáticos y aldehídicos) con bandas débiles. La banda J tiene una absorción en 3300-3750  $\text{cm}^{-1}$ , las vibraciones del fenol se encuentran en el valor más bajo de este rango, por lo tanto, en dicha banda se encuentran fenoles, sin embargo, la absorción del hidrógeno de O-H asociado aparece en el rango de 3450-3200  $\text{cm}^{-1}$  como una banda ancha e intensa. Las bandas K y L son del grupo de los alcoholes, con tensión y bandas fuertes, pero sin la presencia de enlaces de hidrógeno.

Tabla 4.9 Posición de bandas de absorción correspondientes al colorante de achiote con etanol

<b>Banda o pico</b>	<b><math>\lambda</math> Teórica (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\lambda</math> Práctico (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Inferencia</b>
<b>A</b>	1000-650	855	C-H deformación fuera del plano
<b>B</b>	1200-1000	1054	C-O alargamiento
<b>C</b>	1475-1300	1371	$\text{CH}_3$ deformación
<b>D</b>	1680-1500	1513	C=N- alargamiento
<b>E</b>	1900-1650	1749	C=O alargamiento
<b>F</b>	2400-2100	2311	$\text{C}\equiv\text{N}$ alargamiento
<b>G</b>	2400-2100	2377	$\text{C}\equiv\text{N}$ alargamiento
<b>H</b>	3000-2700	2903	C-H flexión
<b>I</b>	3000-2700	2975	C-H flexión
<b>J</b>	3750-3300	3443	O-H tensión
<b>K</b>	4000-2900	3759	O-H tensión
<b>L</b>	4000-2900	3870	O-H tensión

El colorante de Palo de Brasil con etanol y H<sub>2</sub>O tiene diversos grupos funcionales característicos de este. En la figura 4.30 se muestra el espectro de FTIR correspondiente al colorante anteriormente mencionado.

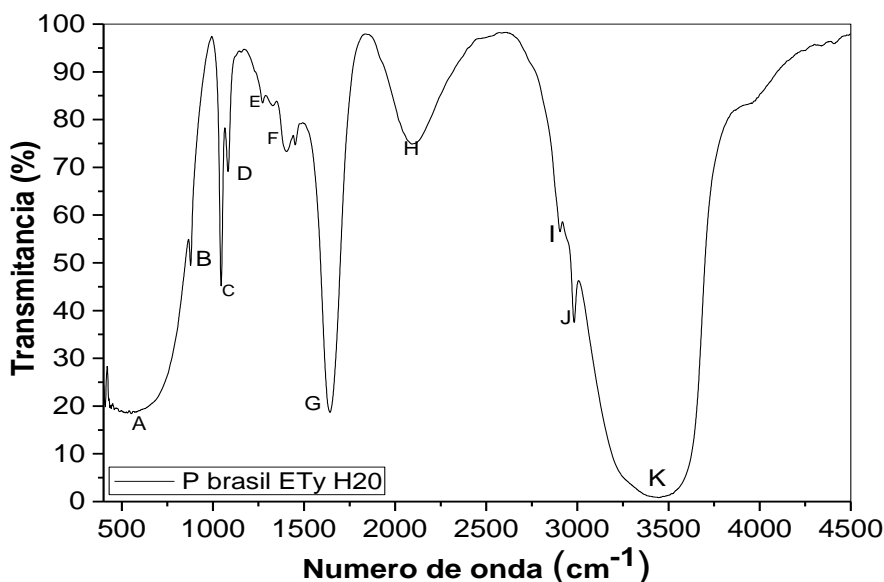


Figura 4.30 Espectro FTIR del Palo de Brasil con base etanol y H<sub>2</sub>O

En la tabla 4.10 están referidos los picos más representativos del colorante. La banda A presenta un modo de vibración de flexión (tijera), con una banda de absorción fuerte y perteneciente al grupo de los anhídridos C-I los cuales son derivados de los ácidos carboxílicos. La región de 1000-650 cm<sup>-1</sup> donde se encuentra la banda B que corresponde a la vibración de deformación del enlace C-H proporciona información útil para la caracterización útil de olefinas y la posición en las sustituciones en los anillos aromáticos (tipo olefinico R<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>) con una banda moderada a fuerte. Las bandas C y D se encuentran dentro de la zona de huella dactilar que comprende de 1500-600 cm<sup>-1</sup>, se observa una flexión de enlaces C-O y C-N (aminas aromáticas), por lo general, exhiben fuertes bandas de absorción. La banda E corresponde al grupo de los ésteres, tiene una flexión del C-O-C con una banda de absorción fuerte. La banda F se sitúa en el rango del grupo

de los alcanos, con una deformación en C-H. En la región de alargamiento simétrico del doble enlace de 1680-1500  $\text{cm}^{-1}$  se encontró la banda C=N- con una intensidad en las bandas de absorción variable. La banda H se localiza en la región de alargamiento simétrico para el triple enlace H-C $\equiv$ C-R y tiene una intensidad de la banda fuerte. Los diferentes tipos de enlaces C-H muestran absorción dentro de áreas bien definidas en la región de alargamiento del C-H de 3300-2700  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas I-J se observan en este rango, la primera se encuentra el grupo de los alcanos con alargamiento e intensidad fuerte; la segunda se posiciona en el grupo de los carboxilos con banda de absorción moderada. Finalmente, la banda K, se encuentra en la región de alargamiento (3375-3300  $\text{cm}^{-1}$ ) del enlace O-H, grupo de los fenoles libres e intensidad moderada.

Tabla 4.10 Posición de bandas de absorción correspondientes al colorante de Palo de Brasil con etanol y H<sub>2</sub>O

Banda o pico	$\lambda$ Teórica ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\lambda$ Práctico ( $\text{cm}^{-1}$ )	Inferencia
<b>A</b>	750-500	566	C-I Flexión
<b>B</b>	1000-650	885	C-H deformación fuera del plano
<b>C</b>	1200-1000	1054	C-O flexión
<b>D</b>	1200-1000	1084	C-N flexión
<b>E</b>	1290-1180	1275	C-O-C flexión
<b>F</b>	1475-1300	1409	C-H deformación
<b>G</b>	1680-1500	1645	C=N- alargamiento
<b>H</b>	2400-2100	2104	H-C $\equiv$ C-R alargamiento
<b>I</b>	3000-2700	2910	C-H <sub>2</sub> - flexión
<b>J</b>	3000-2700	2984	-COH alargamiento
<b>K</b>	3750-3300	3449	O-H

En la figura 4.31 muestra el espectro de infrarrojo del colorante Palo de Brasil extraído con etanol, que comprende la región 450-4500  $\text{cm}^{-1}$  en las que se observan diversas bandas pero las de mayor interés se presentan a continuación en el espectro.

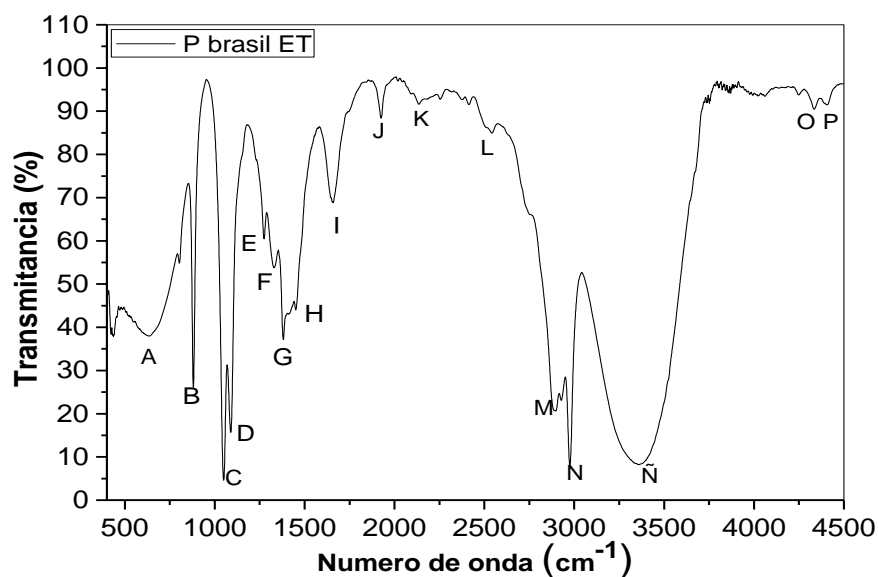


Figura 4.31 Espectro FTIR del Palo de Brasil con base etanol

La primera banda A, se ubica en la región de 1000-650  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de deformación del enlace C-H con una banda de absorción de moderada a fuerte; la banda B se encuentra también en el mismo rango, pero corresponde al grupo hidroxilo con intensidad moderada. Las bandas C y D se localizan en la región 1000-1200  $\text{cm}^{-1}$  de enlaces sencillos carbono-heteroátomo, del grupo de las aminoras las cuales exhiben en general fuertes bandas de absorción. La banda E se encuentra también en la misma zona que las últimas dos bandas mencionadas, pero pertenece al grupo de los alcoholes y fenoles con fuerte banda de absorción. La banda F se encuentra en la región de los dobles enlaces presentando una tensión asimétrica del  $\text{SO}_2$ .

A pesar de encontrarse en la misma región que comprende la región de la banda anterior, la banda G tiene una banda de absorción fuerte y pertenece al grupo de los alcoholes y fenoles. La banda H se encuentra en la región comprendida de ~1400  $\text{cm}^{-1}$  característico del grupo funcional de los carboxilatos con una intensidad de banda de absorción moderada. En la región de alargamiento simétrico del doble enlace de 1680-1500  $\text{cm}^{-1}$  se sitúa la banda I con una intensidad variable

pertenece al grupo funcional nitrilo. La banda J se localiza en el grupo funcional de los alquenos, con referencia a los alenos; intensidad de banda variable.

La región de alargamiento simétrico para el triple enlace comprende de 2100-2400  $\text{cm}^{-1}$  en donde se encuentra la banda K con una intensidad fuerte del grupo funcional nitrilo. La banda L es característica de los grupos carboxílicos con una típica absorción muy ancha, a menudo intensa. Los diferentes tipos de enlaces C-H (cromóforo) muestran absorción dentro de áreas bien definidas en la región de alargamiento del C-H de 3300-2700  $\text{cm}^{-1}$ , las bandas M y N se encuentran en esta región con una intensidad de absorción débil. Se deben de hacer ciertas distinciones importantes en la región del alargamiento (3750-3300  $\text{cm}^{-1}$ ) de los enlaces O-H; la banda Ñ debido a su valor se encuentra en las vibraciones del fenol libre. Las bandas O y P se localizan dentro de la región  $\sim 4000$ , por lo tanto, pertenecen al grupo de los alcoholes libres.

Tabla 4.11 Posición de bandas de absorción correspondientes al colorante de Palo de Brasil con etanol y  $\text{H}_2\text{O}$

<b>Banda o pico</b>	<b><math>\lambda</math> Teórica (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b><math>\lambda</math> Práctico (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Inferencia</b>
<b>A</b>	1000-650	637	C-H deformación fuera del plano
<b>B</b>	1000-650	879	C-H
<b>C</b>	1200-1000	1046	C-N tensión
<b>D</b>	1200-1000	1091	C-N tensión
<b>E</b>	1400-250	1288	C-OH flexión
<b>F</b>	1475-1300	1334	S=O <sub>2</sub> tensión
<b>G</b>	1400-1250	1394	C-OH deformación
<b>H</b>	1475-1300	1455	-COO- tensión
<b>I</b>	1680-1500	1659	C=N alargamiento
<b>J</b>	2000-1500	1925	C=C=C tensión
<b>K</b>	2400-2100	2144	C≡N alargamiento
<b>L</b>	3600-2500	2553	-COOH

<b>M</b>	3000-2700	2901	C-H alargamiento
<b>N</b>	3000-2700	2977	C-H alargamiento
<b>Ñ</b>	3300-3750	3371	O-H alargamiento
<b>O</b>	~4000	4347	O-H tensión
<b>P</b>	~4000	4404	O-H tensión

Finalmente, la figura 4.32 muestra el espectro de infrarrojo del colorante de taray extraído en la región de 450-4500  $\text{cm}^{-1}$  en las que se observan diversas bandas asociadas al colorante.

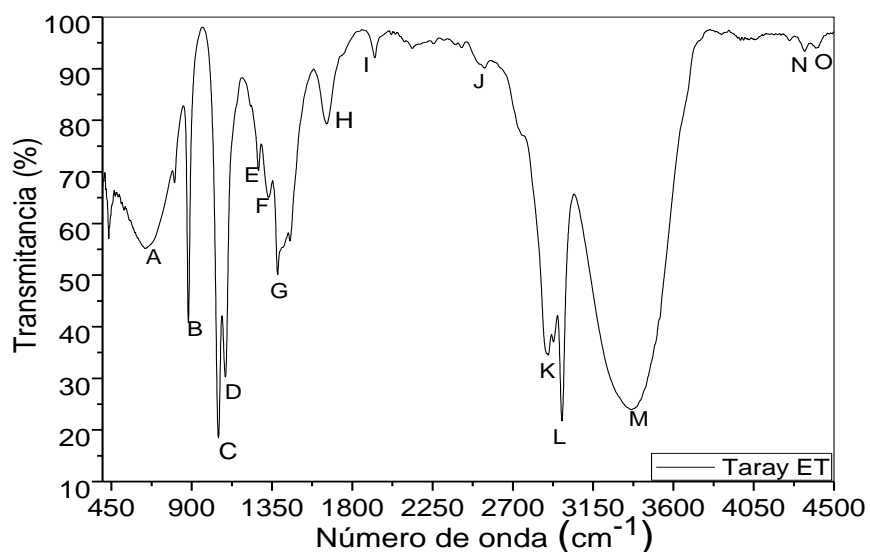


Figura 4.32 Espectro FTIR del Taray con base etanol

La banda A se presenta en la región de la huella dactilar con deformación fuera del plano, por lo general, en esta región se encuentran la mayoría de frecuencias de tensión de los enlaces sencillos carbono-heteroátomos, se asocia al grupo funcional de los halogenoalcanos y tiene una banda de absorción fuerte. La región de 1000-650  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de deformación del enlace C-H en donde es localizada la banda B perteneciente a los olefínicos con intensidad de banda de moderada a fuerte.



Las bandas C y D se encuentran en la región de los enlaces sencillos de carbono-h, con una tensión del C-OH (grupo de los alcoholes y fenoles) teniendo fuertes bandas de absorción. La banda E se encuentra dentro de la región de la huella dactilar presentando una flexión asimétrica del C-O-C perteneciente al grupo de los ésteres y teniendo una banda fuerte. En la región de la huella dactilar se encuentra también la banda F asociada al grupo de las aminas aromáticas con fuerte banda de absorción. La banda G presenta una flexión en el plano del C-OH perteneciente al grupo funcional de los alcoholes; cabe mencionar que las bandas encontradas dentro de la huella dactilar por lo general siempre presentan intensidades de absorción fuertes.

En la región de alargamiento simétrico del doble enlace de  $1680-1500\text{ cm}^{-1}$  se localiza la banda H correspondiente a la unión doble de C=N- del grupo de las iminas y exonas, con intensidad variable, aunque por lo general pequeña y no muy afectada por la conjugación. La banda I se asocia al grupo funcional de los alquenos, con referencia a los alenos; con una intensidad de banda variable en la región comprendida de  $2000-1500\text{ cm}^{-1}$ . Las bandas J, K y L se encuentran en la región de  $2500-3600\text{ cm}^{-1}$  asociadas al grupo funcional de los ácidos carboxílicos, con típica absorción muy ancha, a menudo intensa. Las vibraciones de alargamiento del O-H se localizan en el rango de  $3700-3500\text{ cm}^{-1}$ ; las vibraciones del fenol se encuentran en el valor más bajo de este rango ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ), la absorción del hidrógeno de O-H asociado aparece en el rango de  $3450-3200\text{ cm}^{-1}$  como una banda ancha e intensa, por lo tanto, la banda M pertenece a este grupo funcional. Las bandas N y Ñ se sitúan muy cercanas a la región  $\sim 4000$ , es bien sabido que los enlaces O-H de un alcohol absorben una frecuencia alrededor de la mencionada anteriormente, las frecuencias de tensión O-H reflejan esta diversidad de arreglos de puentes de hidrógeno ocasionando absorciones muy anchas (Amezquita López & Mendoza Olivares).

*Tabla 4.12 Posición de bandas de absorción correspondientes al colorante de Taray con etanol*

<b>Banda o pico</b>	<b><math>\lambda</math> Teórica (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\lambda</math> Práctico (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Inferencia</b>
<b>A</b>	1500-600	647	C-X deformación fuera del plano
<b>B</b>	1000-650	885	C-H deformación fuera del plano
<b>C</b>	1100-1050	1054	C-OH tensión
<b>D</b>	1100-1050	1099	C-OH tensión
<b>E</b>	1300-1180	1275	C-O-C flexión
<b>F</b>	1360-1250	1328	C-N tensión
<b>G</b>	1400-1250	1387	C-OH flexión
<b>H</b>	1680-1500	1660	C=N-alargamiento
<b>I</b>	2000-1500	1900	C=C=C alargamiento
<b>J</b>	3600-2500	2547	-COOH
<b>K</b>	3600-2500	2895	-COOH
<b>L</b>	3600-2500	2975	-COOH
<b>M</b>	3750-3300	3375	O-H alargamiento
<b>N</b>	~4000	4344	O-H tensión
<b>Ñ</b>	~4000	4411	O-H tensión

### 4.3 Estructuras de ZnO sensibilizadas con colorantes

Las estructuras con el semiconductor de ZnO depositado fueron sensibilizadas con cada uno de los colorantes sintetizados para ser caracterizadas y conocer sus propiedades ópticas en el anclaje del semiconductor con el colorante para su posterior implementación en celdas sensibilizadas con colorantes.

### 4.3.1 Espectroscopia UV-Visible

En la figura 4.33 se observan los espectros de absorción de los colorantes impregnados en el semiconductor ZnO. Cabe mencionar que los colorantes elegidos para la sensibilización fueron los sintetizados con etanol.

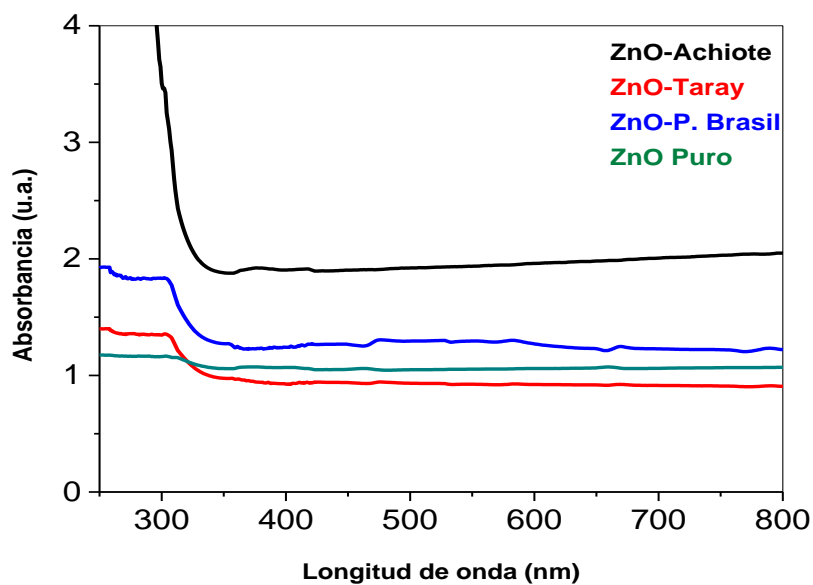


Figura 4.33 Espectro de absorción UV-VIS de los colorantes base etanol y H<sub>2</sub>O

La máxima banda de absorción de los colorantes con ZnO está en el rango de 400-750 nm. Se estudió el efecto del disolvente sobre los espectros visibles de los colorantes y todos mostraron similitud en el rango. Los colorantes con etanol mostraron un buen pico de absorción en comparación con otros solventes, es por ello que se seleccionaron los colorantes con base etanol para impregnar en las estructuras de ZnO. Los picos de absorción UV-Vis obtenidos para ZnO con los colorantes son comparables con otros estudios (Shashanka, y otros, 2019).

### 4.3.2 Espectroscopia de infrarrojo por Transformada de Fourier

El espectro FTIR del ZnO sensibilizado con colorantes se muestra en la figura 4.34. Se observan los espectros de absorción IR del ZnO y ZnO con los colorantes, los grupos funcionales son descritos en la tabla 4.13; se observó un desplazamiento de bandas debido a la sensibilización de los colorantes.

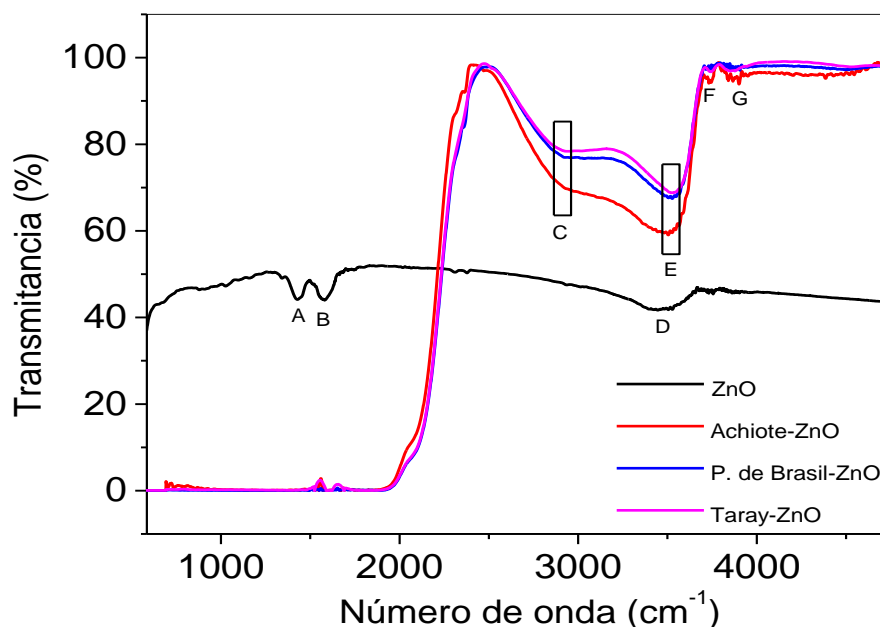


Figura 4.34 Espectro FTIR de las estructuras de ZnO sensibilizadas con los colorantes

Se utilizó espectroscopia FTIR para identificar los grupos funcionales de los colorantes sintetizados en el ZnO y si se produce un anclaje.

Las especies de O-H observadas en las nanopartículas de ZnO se identifican de la siguiente manera: 1583-3470  $\text{cm}^{-1}$ . Asignado al modo de tensión O-H del grupo hidroxilo (A. Kaschner, 2002). Los espectros de los colorantes sensibilizados en ZnO mostraron las mismas bandas IR colocadas a 2943  $\text{cm}^{-1}$ , 3741  $\text{cm}^{-1}$  y 3903  $\text{cm}^{-1}$  que comprenden la región de grupos funcionales de 2000-4000  $\text{cm}^{-1}$  del espectro, correspondientes a los grupos metilo y ácidos carboxílicos. La absorción de hidrógeno O-H asociada aparece en el rango de 3600-3200  $\text{cm}^{-1}$  como una banda ancha e intensa.

Tabla 4.13 Posición de bandas de absorción correspondientes a las estructuras de ZnO sensibilizadas con colorantes

<b>Muestra</b>	<b>Banda de absorción (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Inferencia</b>
<b>ZnO puro</b>	1431	C-H deformación
	1583	O-H tensión
	3470	O-H tensión
<b>Achiote-ZnO</b>	2943	CH <sub>3</sub> tensión
	3537	-COOH tensión
	3741	O-H tensión
	3903	O-H tensión
<b>Palo de Brasil-ZnO</b>	2943	CH <sub>3</sub> tensión
	3537	-COOH tensión
<b>Taray-ZnO</b>	2943	CH <sub>3</sub> tensión
	3537	-COOH tensión

## CONCLUSIÓN

La técnica de deposición por doctor blade permitió preparar películas de ZnO nanoparticulado, mismas que presentaron un arreglo cristalográfico en el que predomina la estructura cristalina hexagonal, una orientación preferencial en la dirección (101), alta textura cristalográfica y parámetros de red promedio de  $a = b = 2.8178 \text{ \AA}$  y  $c = 5.2104 \text{ \AA}$ , de acuerdo a lo observado por XRD. Además, presentaron espesores con valores del orden de nanómetros, tamaño de grano promedio del orden de 16.25 nm y rugosidad promedio de 66.10  $\text{\AA}$ , también se detectó la presencia de irregularidades como una superficie con aglomeraciones y fisuras compactas en el estudio por AFM.

Se sintetizaron 5 colorantes con las semillas de achiote y las cortezas de palo de Brasil y taray usando como reactivos base etanol y H<sub>2</sub>O; en la espectroscopia UV-Vis se observó que dentro de los colorantes con base etanol los de mayor absorción en el rango de 400-525 nm fueron el palo de Brasil y achiote, respectivamente. Esto quiere decir que esta longitud de onda se encuentra dentro de la banda de absorción máxima, propia de las antocianinas; en los colorantes con base etanol/H<sub>2</sub>O el predominante fue el palo de Brasil siendo el taray quien presentó un mínimo de absorción. De acuerdo a la espectroscopia FTIR se encontraron bandas pertenecientes a grupos funcionales como el hidroxilo, carboxilo y sus derivados, los cuales son determinantes para el anclaje de los colorantes con el semiconductor. Finalmente, se eligieron los colorantes con base etanol por sus características de absorción y la presencia de los grupos funcionales.

En la sensibilización de las estructuras de ZnO con los colorantes sintetizados con base etanol se pudo comprobar mediante los espectros de UV-Vis que la estructura sensibilizada con achiote es la de mayor absorción seguida del palo de Brasil; los espectros de FTIR nos permitieron demostrar la unión de los colorantes con el semiconductor con la presencia de los grupos funcionales encargados del anclaje, también se observó que las antocianinas presentes en los colorantes tienen una alta afinidad sobre las nanopartículas de ZnO.

Con base en los datos obtenidos, el uso de fotoelectrodos de ZnO nanoparticulados sensibilizados con estos colorantes se pueden emplear para la preparación de celdas solares sensibilizadas con colorantes o tipo Gratzel

## BIBLIOGRAFÍA

- A. Kaschner, U. H. (2002). *Appl. Phys. Lett.*, 80(210).
- A. Meléndez, I. V. (2009). Estabilidad de los pigmentos carotenoides en los alimentos. *ALAN*.
- Aguilera Ortiz, M., & Reza Vargas, M. (2011).
- Amezquita López, F. D., & Mendoza Olivares, D. (s.f.). Manual de prácticas para el curso de Química Analítica.
- Argueta, V., Cano, L., & Rodarte, M. (1994). Atlas de las Plantas de la Medicina Tradicional Mexicana.
- Barbosa Garcia, O. M. (2012). Celdas solares organicas como fuente de energia sustentable . 22, 36-48 .
- Borjorge, M. (2015). *Caracterizacion teorica de tintes pertenecientes a la familia de antocianinas de la vitis vinifera para su aplicacion en DSSC* .
- Brian O'Regan, M. G. (1991). A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*(353), 737-740.
- Carrasco Jauregui, M., Calvo, M., & Pérez-Gil Romo, F. (2011). *Carotenoides y sus funciones antioxidante*.
- Creswell, Runquist, & Campbell. (1972). *Spectral analysis of organic compounds* (2da. ed.). U.S.A: Burgess Publishing Company.
- Garcia, F. J. (2010). Dispositivos fotoelectrocromicos: vialidad de la utilizacion de electrodos sensibilizados con colorantes .
- Jorge Ruelas M. (2010). Innovaciones tecnológicas utilizando energías renovables.
- Knowles, a. &. (1984). *Techniques in Visible and Ultraviolet Spectrometry Volume 3: Practical Absorption spectrometry (uv Spectrometry group)*.
- Kumar, A., & Richhariya, G. (2017). Natural dyes for dye sensitized solar cell: A review.
- Kumavat, P. P. (2017). An overview on basics of organic and dye sensitized solar cells, their mechanism and recent improvements.
- L. Jaakola, K. M. (2002). xpression of Gener Involved in Anthocyanin Biosynthesis in Relation to Anthocyanin, Oroanthocyanidin, and Flavonol Levels during Bilberry Fruit Development. *Plant Physiology*.
- Lawrence, W., Price, J., Robinson, G., & Robinson, R. (1993). The Distribution of Anthocyanins in Flowers, Fruits and Leaves. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*.



- López, E. (2007). *Estudio Fotoquímico y aproximación genética en especies de la sección Plinthine del género Arenaria (Caryophyllacea)*. Cranada.
- Lourido Pérez, H. d., & Martínez Sánchez, G. (2000). La Bixa orellana L. en el tratamiento de afecciones estomatológicas. *cuba la farmacia* .
- Luque, A. S. (2011). *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering 2nd edition* .
- M. A. Green, J. Z. (2001). Progress and outlook for high-efficiency crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials & Solar Cells*(65), 9-16.
- María Elena Carranco Jáuregui, M. d.-G. (2011).
- Martínez-Flores, S., González-Gallego, J., Culebro, J., & Tuñón, M. (2002). Los flavonoides: propiedades y acciones antioxidantes. *Nutricion Hospitalaria*.
- Mazza, G., & Miniati, E. (1993). Anthocyanins in fruits, vegetables, and grains.
- Meléndez-Martínez, A., Gómez Gómez, L., & Olmedilla, B. (2010). *Carotenoides en agroalimentación y salud*.
- Qu, S., Wang, B., Guo, F., Li, J., Wenjum, W., Kong, W., . . . Hua, J. (2002). New sensitizer diketopyrrolo-pyrrole (DPP), which contains a furan moiety for efficient and stable Dye-sensitized solar cells. *Dyes and pigments*.
- Regelson, W., & Formica, J. (1995). *Review of the biology of quercetin and related bioflavonoids*. Food Chem Toxicol.
- Reyes, L. (2014). *Colorantes organicos de origen natural utilizados como sensibilizadores de celdas*. Colombia: Universidad Nacional de colombia .
- Sánchez Arma, R. (2010). *Simulacion de la actividad del colorante en el proceso de captacion de energias en celdas solares sensibilizadas*.
- Shashanka, R., Kamac, Y., Taş, R., Ceylan, Y., Bülbül, A., Uzun, O., & Karaoglanli, A. (2019). Antimicrobial investigation of CuO and ZnO nanoparticles prepared by a rapid combustion method. *Phys. Chem. Res.*, 7(4).
- Skoog, D., Holler, F., & Nieman, T. A. (2001). *PRINCIPIOS DE ANALISIS INSTRUMENTAL*.
- Soga, T. (2006). *Nanostructured material for solar energy conversion*. Institute of Technology Nagoya, Japan.
- Stintzing, F., Stintzing , A., Carle, R., & Frei, B. (2002). Color and Antioxidante Properties of Cyanidin-based Anthocyanin Pigments. *J Agric Food Chem*.
- Wrolstad, R. (2005). Tracking color and pigment changes in anthocyanin products. *ELSERVIER*.
- Yoshika, S. (1996). *Colorantes Naturales*. Biblioteca Nacional de Antropología e Historia (INAH).