ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL

USO DE PIGMENTOS NATURALES DE MORTIÑO (*Vaccinium floribundum*) COMO SENSIBILIZADORES EN CELDAS SOLARES DSSC

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE MAGÍSTER EN AMBIENTAL

MIGUEL ÁNGEL TACO UGSHA
migueat@yahoo.es

DIRECTOR: PhD. CRISTIAN P. SANTACRUZ TERÁN
cristian.santacruz@epn.edu.ec

CODIRECTOR: PhD. PATRICIO J. ESPINOZA MONTERO
patricio.espinoza@epn.edu.ec

Quito, diciembre de 2017

DECLARACIÓN

Yo Miguel Ángel Taco, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional, puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

MIGUEL ÁNGEL TACO UGSHA

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Miguel Ángel Taco, bajo mi supervisión.

PhD. CRISTIAN SANTACRUZ

DIRECTOR DEL PROYECTO

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer a mi director, Cristian Santacruz, y a mi co-director, Patricio Espinoza, por la acogida en el proyecto PIMI 14-08, “Deposición y caracterización de películas delgadas nanoestructuradas con propiedades fotovoltaicas, antimicrobianas y anti-incrustantes”, en el Laboratorio de Materia Condensada, Facultad de Ciencias de la Escuela Politécnica Nacional; por su confianza y guía en la investigación.

Los más sinceros agradecimientos a Laboratorio de Nanoestructuras de la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Central del Ecuador, dirigido por Pablo Bonilla quien colaboró con infraestructura, materiales e instrumental de laboratorio, para el desarrollo de la caracterización de los pigmentos como cromatografía HPLC, espectroscopía UV-Vis, microscopía de fuerza atómica, entre otros.

De igual manera agradezco a Cristina Calero, por su enseñanza y recomendaciones en la construcción de celdas solares y a Paco Noriega por su ayuda en separación de antocianinas en cromatografía TLC (Universidad Politécnica Salesiana).

A Dios, mi familia por su incondicional apoyo y a mis más allegados amigos.

DEDICATORIA

A Dios, mis padres y hermanos.

CONTENIDO

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN 1
1.1 OBJETIVOS DEL TRABAJO 3
CAPÍTULO II: FUNDAMENTO TEÓRICO 5
2.1 DEMANDA ENERGÉTICA 5
2.2 EMISIONES DE CO_2 7
2.3 ENERGÍAS ALTERNATIVAS 9
2.3.1 ENERGÍAS RENOVABLES 9
2.4 ENERGIA SOLAR 11
2.5 CELDAS SOLARES 13
2.6 CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PIGMENTO 14
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA 26
3.1 OBTENCIÓN DE PIGMENTOS DE MORTIÑO 26
3.1.1 SECADO Y ALMACENADO DE MORTIÑO 26
3.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL MORTIÑO 26
3.1.3 DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS SOLUBLES 29
3.1.4 EXTRACCIÓN 29
3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS 30
3.2.1 DETERMINACIÓN DE ANTOCIANINAS MONOMÉRICAS 30
3.2.2 pH DE LOS EXTRACTOS 32
3.2.3 DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS TOTALES 32
3.3 IDENTIFICACIÓN DE LOS PIGMENTOS DEL MORTIÑO 33
3.3.1 PURIFICACIÓN 33
3.3.2 ESPECTROSCOPÍA UV-VIS 35
3.3.3 CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC) 35

3.3.4 CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA (TLC) 36
3.3.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR) 37
3.3.6 ESPECTOMETRÍA DE MASAS MALDI 37
3.4 CONSTRUCCIÓN DE DSSC 38
3.4.1 LIMPIEZA DE SUSTRATOS FTO 38
3.4.2 FORMACIÓN DEL FOTOÁNODO 39
3.4.3 FORMACIÓN DEL CONTRAELECTRODO 40
3.4.4 ENSAMBLADO Y SELLADO DE CELDAS 41
3.5 CARACTERIZACIÓN DE CELDAS 42
3.5.1 FOTOÁNODO 42
3.5.2 CARACTERIZACIÓN DEL SENSIBILIZADOR SOBRE TiO_2 42
3.5.3 DESEMPEÑO FOTOVOLTAICO 43
3.6 VARIACIÓN DE SOLVENTES DE DISTINTA POLARIDAD 43
3.7 VARIACIÓN EN EL ESPESOR DEL DEPÓSITO DE TiO_2 44
3.8 VARIACIÓN EN EL BARRIDO DE POTENCIAL 44
3.9 ESTUDIO DE HISTÉRESIS 45
3.9.1 EMPLEANDO DISTINTOS SOLVENTES 45
3.9.2 EMPLEANDO ELECTROLITO GEL 45
3.10 DETERMINACIÓN DE ESTABILIDAD 45
3.11 REACTIVOS Y MATERIALES 46
CAPÍTULO IV: ANÁLISIS DE RESULTADOS 49
4.1 CARACTERIZACIÓN DE PIGMENTOS DEL MORTIÑO 49
4.1.1 CARACTERÍSTICAS DEL MORTIÑO 49
4.1.2 CARACTERIZACIÓN DE EXTRACTOS 50
4.1.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE 51
4.1.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR) 53
4.1.5 CROMATOGRAFÍA 55
4.1.6 ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MS) 59

4.1.7 CARACTERÍSTICAS DE LOS PIGMENTOS DE MORTIÑO 61
4.2 CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS DE LAS DSSC 62
4.2.1 FOTOÁNODO 62
4.2.2 SENSIBILIZADOR 64
4.2.3 PARÁMETROS DE DESEMPEÑO DE LAS DSSC 66
4.2.4 EFICIENCIA 69
4.2.5 VOLTAJE DE CIRCUITO ABIERTO (V_{OC}) 69
4.2.6 DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORTO CIRCUITO (J_{SC}) 70
4.2.7 FACTOR DE LLENADO (FF) 71
4.3 EFECTOS POR SOLVENTES DE DISTINTA POLARIDAD 72
4.4 EFECTOS EN LAS RESPUESTAS CORRIENTE-VOLTAJE 73
4.4.1 ESPESOR DEL DEPÓSITO DE TiO_2 74
4.4.2 VARIACIÓN DE VELOCIDAD Y SENTIDO DEL BARRIDO DE POTENCIAL 75
4.4.3 CASOS DE HISTÉRESIS ENCONTRADAS EN LAS DSSC 79
4.5 ESTABILIDAD DE LAS DSSC EN EL TIEMPO 82
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES 84
5.1 CONCLUSIONES 84
5.2 RECOMENDACIONES 86
PERSPECTIVAS 87
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 88
ANEXO N° 1: ACIDEZ Y PREPARACIÓN DE REACTIVOS 99
ANEXO N° 2: FOTOGRAFÍAS EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN 103
ANEXO N° 3: IMÁGENES DE LA CONSTRUCCIÓN DE DSSC 106
ANEXO N° 4: INSTRUMENTACIÓN 108
ANEXO N° 5: NORMALIDAD Y HOMOGENEIDAD DE VARIANZAS 111
ANEXO N° 6: PARÁMETROS EN CELDAS DE DISTINTO ÁCIDO 127

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Emisiones de GHG de actividades antropogénicas en el año 2014 6
Figura 2.2. Consumo primario per cápita de energía 7
Figura 2.3.- Emisiones de CO_2 a nivel nacional y mundial 8
Figura 2.4. Emisiones de CO_2 por sector en 2014 9
Figura 2.5. Consumo de energía renovable en varias regiones del mundo.....10
Figura 2.6. Consumo global de energías renovables promedio de 2010 a 2016.....11
Figura 2.7. Consumo de energía solar en varias regiones del mundo.....12
Figura 2.8. Estructuras de los complejos bipiridilo de rutenio.....18
Figura 2.9. Partes de una DSSC y su funcionamiento 20
Figura 2.10. Estructura general de una antocianina monoglicosilada.....22
Figura 2.11. Estructura de las antocianinas a distinto pH.....23
Figura 2.12. Anclaje de cianidina-3-glucósido sobre TiO_2 24
Figura 3.1. Purificación de antocianinas de mortiño mediante SPE (C_{18}).....34
Figura 3.2. Diagrama de temperatura-tiempo en secado y sinterizado de TiO_2/FTO.....40
Figura 3.3. Ensamblaje de una DSSC 41
Figura 3.4. Imagen de TiO_2/FTO en la caracterización mediante AFM.....42
Figura 4.1.- Espectros UV-VIS de extractos de mortiño (FD=100).....52
Figura 4.2. Espectros IR de extractos de antocianinas purificados. 54
Figura 4.3.Separación cromatográfica del extracto crudo de mortiño en capa fina 56
Figura 4.4. Perfil cromatográfico de antocianinas de mortiño.....58
Figura 4.5. Espectro de masas MALDI en modo reflectrón 60
Figura 4.6. Imagen AFM modo “tapping no contact” TiO_2 sobre substrato FTO 62
Figura 4.7 Imagen AFM (5 x 5 μm^2) FTO (SnO_2:F) modo “tapping no contact” 63
Figura 4.8. Espectros de absorción de pigmentos/TiO_2 vs sustrato FTO 65
Figura 4.9. Espectros de absorción de pigmentos adsorbidos en TiO_2 vs TiO_2/FTO.....66
Figura 4.10. Estructura del diseño experimental 66
Figura 4.11. Curvas J-V promedio para los tres extractos analizados.....67
Figura 4.12. Gráfica de barras intervalos de error para para eficiencia 69
Figura 4.13. Gráfica de barras con intervalos de error para V_{OC} 70
Figura 4.14 Gráfica de barras con intervalos de error para J_{SC} 71
Figura 4.15. Gráfica de barras con intervalos de error para J_{SC} 71

Figura 4.16. Curvas J-V obtenidas con pigmentos.....72
Figura 4.17. Barridos de potencial de ida y regreso 74
Figura 4.18. Gráficas de intervalos de confianza 95% para η, J_{SC}, V_{OC}, FF.....78
Figura 4.19. Barridos J-V a diferentes tiempos de retardo. 79
Figura 4.20.Curvas J-V de la fracción en cloroformo a varios tiempos de retardo.....80
Figura 4.21.Curvas J-V usando electrolito I^-/I_3^-gel, tiempo de retardo 25 ms.....81
Figura 4.22.Eficiencia vs tiempo en DSSC, a) HCl b) AC y c) TFA 83

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1. TIPOS DE CELDAS SOLARES 14
TABLA 2.2. ESTRUCTURA GENERAL DE UNA ANTOCIANIDINA 21
TABLA 3.1.- GRADIENTE DE ELUCIÓN CROMATOGRÁFICA 35
TABLA 3.2. REACTIVOS Y MATERIALES SOPORTE 46
TABLA 4.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL MORTIÑO *(V. floribundum)* 50
TABLA 4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS EXTRACTOS DE MORTIÑO.....51
TABLA 4.3. IDENTIFICACIÓN DE LAS ANTOCIANINAS EXTRAÍDAS 61
TABLA 4.4. RUGOSIDAD DE TiO_2 SOBRE FTO.....63
TABLA 4.5. RESULTADOS DEL ANOVA PARA %n, V_{OC}, J_{SC} y FF 68
TABLA 4.6. DESEMPEÑO FOTOVOLTAICO A DIFERENTES SOLVENTES 73
TABLA 4.7. RESULTADOS DEL ANOVA DE DOS FACTORES % η, V_{OC}, J_{SC} y FF 76

SIMBOLOGÍA Y SIGLAS

AC	Ácido cítrico
AFM	Atomic force microscopy/Microscopía de fuerza atómica
ALD	Atomic layer deposition/Deposición de capa atómica
AM	Air mass/Masa de aire
ANOVA	Análisis de varianza
a-Si	Silicio amorfo
°Bx	Grados Brix
BAW	Butanol-ácido fórmico-agua
BP	British Petroleum
CdTe	Telururo de cadmio
C18	Octadecilsilano
CHCA	Ácido α-ciano-4-hidroxicinámico
CO_2	Dióxido de carbono
CSP	Concentrating solar power/Concentración de energía solar
°C	Grado Celcius
DSSC	Dye Sensitized Solar Cells/Celdas solares sensibilizadas por tinte
EIA	Energy Administration Information/Administración de Información Energética
EPN	Escuela Politécnica Nacional
FD	Factor de dilución
FF	Fill factor/Factor de llenado
FT	Furier transform/Transformada de Furier
FTO	Flurine-doped tin oxide/Dióxido de titanio dopado con flúor (SnO_2:F)
GHG	Global greenhouse gas/Gases de efecto invernadero
GL	Grados de libertad
GW	Gigavatio
H_3PO_4	Ácido fosfórico
HCl	Ácido clorhídrico

HI	Índice de histéresis
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital/Orbital ocupado de alta energía
HPLC	High performance liquid chromatography/Cromatogrfía líquida de alta resolución
IEA	International Energy Agency/ Agencia Internacional de Energía
INER	Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables
IR	Infrarrojo
J_{SC},	Densidad de corriente en circuito abierto
KBr	Bromuro de potasio
l	Longitud de trayectoria de luz
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital/Orbital molecular desocupado de más baja energía
m/z	Relación masa-carga del ión
MALDI	Matrix-assisted light desorption/Desorción/ionización láser asistida por matriz
MC	Cuadrados medios
MCSE	Ministerio Coordinador de Sectores Estratégicos
MS	Mass Spectrometry/Espectrometría de masas
MW	Molecular weight/Peso molecular
mc-Si	Silicio multicristalino
PF	Peso fresco
pH	Potencial de hidrógeno
Pt	Platino
QD	Quantum dots/Puntos cuánticos
Rf	Retention factor/Coeficiente de retención
R_S	Resistencia en serie
R_{SH}	Resistencia en paralelo
S_a	Media aritmética de altura
S_{KU}	Curtosis de la distribución de altura
SM	Suma de cuadrados
S_P	Pico máximo del perfil de altura
SPE	Solid phase extraction/Separación en fase sólida

SPS	Spray pyrolysis/ Espray pirolítico
Sq	Raíz del cuadrado medio de alturas
ST	Sólidos totales (mg/mL)
S_V	Profundidad máxima del perfil de valle
TFA	Trifluoroacetic acid/ Ácido trifluoroacético
TiO_2	Dióxido de titanio
TLC	Thin layer chromatographic/ Cromatografía de capa fina
Tof	Time of flight/ Tiempo de vuelo
TWh	Teravatio hora
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
V_{OC}	Voltaje de circuito abierto
ε	Coeficiente de extinción molar
I^-/I_3^-	Yoduro/triyoduro
$\lambda_{máx}$	Longitud de onda máxima
η	Eficiencia de conversión energética

RESUMEN

La energía fotovoltaica presenta ventajas ambientales sobre aquellas formas de generación energética convencional donde se queman combustibles fósiles; sin embargo, su uso hoy en día está limitado por su costo de manufactura, en la mayoría de los casos se requiere materiales que son escasos o ambientalmente peligrosos. En este trabajo se propone el uso de pigmentos naturales de mortiño (*Vaccinium floribundum),* en la construcción de celdas solares sensibilizadas por pigmento (DSSC). El mortiño es un fruto nativo de los Andes en Sudamérica el cual posee sustancias fotoactivas de interés. El desarrollo experimental partió de la extracción y caracterización de pigmentos de mortiño proveniente del Ecuador, estos fueron obtenidos en distintos medios (HCl, AC y TFA) los cuales se analizaron mediante técnicas cromatográficas -HPLC y TLC- y espectrométricas (UV-Vis, IR y MS-MALDI). Posteriormente se efectuó la construcción de las DSSC y su evaluación fotovoltaica bajo condiciones controladas y a nivel de laboratorio. La caracterización de los pigmentos permitió identificar en los extractos (sensibilizadores) los siguientes flavonoides: delfinidina-3-galactósido, cianidina-3-galactósido, cianidina-3-arabinósido y cianidina (aglicona). Las eficiencias alcanzadas en las celdas están entre 0.18 y 0.22 %, siendo el extracto con TFA en metanol el que permitió el mejor desempeño fotovoltaico. Las celdas solares basadas en pigmentos de mortiño son una alternativa a los dispositivos convencionales, ya que incorporan materiales inocuos de mayor abundancia y estabilidad.

ABSTRACT

Photovoltaic energy shows environmental advantages over conventional energy developments in which fossil fuels are burned. However, its usage today is limited by the manufacturing cost, in most cases it requires scarce or environmental dangerous materials. This work proposes the use of natural pigment from *mortiño* (*Vaccinium floribundum*) in the construction of sensitized solar cells by pigment (DSSC), this is a native fruit from the Andes in South America which has photoactive substances of interest. The experimental development was based on the extraction and characterization of *mortiño* pigments from Ecuador, this were obtained in different media (HCl, citric acid and TFA) and were analyzed by chromatographic (HPLC and TLC) and spectrometric (UV-Vis, IR and MS-MALDI) techniques. Subsequently, the construction of the DSSC and its photovoltaic evaluation were carried out under controlled conditions at the laboratory. Characterization of the extracts allowed identify the follow pigments (sensitizers): delphinidin-3-galactoside, cyanidin-3-galactoside, cyanidin-3-arabinoside and cyanidin (aglycone). The efficiencies achieved in the cells are between 0.18 and 0.22%, the extract with TFA in methanol allowed the best photovoltaic performance. Solar cells based on motiño's pigments are an alternative to conventional devices, since they incorporate harmless, abundant and stably materials.

PRESENTACIÓN

El presente trabajo de titulación cuyo tema es “USO DE PIGMENTOS NATURALES DE MORTIÑO (*Vaccinium floribundum*) COMO SENSIBILIZADORES EN CELDAS SOLARES DSSC”, es parte de la investigación en celdas solares que se realiza en el Departamento de Física de la EPN desde el año 2012. En la cual, se ha demostrado que los pigmentos de mortiño poseen características que los hacen potencialmente exitosos como sensibilizadores naturales, los cuales son el objeto de estudio en esta investigación. Este trabajo abarca un estudio experimental y explicativo sobre el uso de pigmentos contenidos en mortiño encontrado en el Ecuador para la construcción de celdas solares; proponiéndose como alternativa a sensibilizadores costosos que emplean elementos escasos. Estas celdas además presentan ventajas sobre aquellas celdas solares de tipo convencional ya que no incorporan materiales peligrosos para el medio ambiente y presentan menores costes de fabricación. En este estudio se parte de la obtención y caracterización de los componentes del mortiño como sensibilizadores naturales complementándose con la construcción y caracterización de celdas solares. El desarrollo experimental se llevó a cabo en el Laboratorio de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias de la EPN.

A continuación, se acotan los capítulos que conforman el trabajo escrito de la investigación:

El capítulo I parte de la introducción, donde se toma en cuenta la importancia de las DSSC dando origen a los objetivos planteados en la investigación.

En el capítulo II se describe una síntesis de la evolución de la demanda energética y de emisiones de CO_2 que esta ocasiona a nivel mundial y a nivel nacional, basándose en estudios realizados por instituciones como la Agencia internacional de Energía (IEA) y otras fuentes de información oficial. Posteriormente se describen los fundamentos en los cuales se basan las DSSC, sus componentes y las características generales de las antocianinas y del mortiño objeto de estudio.

El capítulo III reúne los principales procedimientos llevados a cabo a lo largo del trabajo experimental desde la extracción de los pigmentos hasta la caracterización de las DSSC construidas.

En el capítulo IV se analizan y discuten los resultados encontrados, agrupándolos en dos de dos maneras: i) la caracterización de los pigmentos del mortiño a partir de técnicas cromatográficas y espectrométricas; y ii) la caracterización general de las DSSC construidas.

Finalmente, en el capítulo VI se concluye con los principales hallazgos de la investigación, así también se dan ciertas recomendaciones para la elaboración de nuevos prototipos de DSSC.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

El uso de energía es la principal actividad antropogénica productora de gases de efecto invernadero (GHG, Greenhouses Gases), según la Agencia Internacional de Energía (IEA, 2016) esta generó cerca del 68 % de todas las emisiones de GHG a nivel global en 2014. Donde el dióxido de carbono (CO_2) representa el 90 % del total de las emisiones y casi se ha triplicado desde 1990 en países no anexados[1] (IEA, 2017). El uso de recursos no renovables como el petróleo y el gas domina como fuente de energía frente a la creciente demanda energética y se prevé que será así al menos las dos décadas siguientes, se estima que para el 2035 crecerá en al menos 39 EJ a nivel industrial (Halabi, Al-Qattan, & Al-Otaibi, 2015). No solo el aire se ha visto afectado como consecuencia del empleo de combustibles fósiles, la quema de estos conlleva la emisión de ruido, descargas líquidas y residuos sólidos con contaminantes que pueden agredir a los recursos hídricos, al suelo y la biota. Debido a tales perjuicios se ha buscado la sustitución del gas y petróleo, por alternativas de energías más limpias, basadas en fuentes renovables como: la eólica, geotérmica, solar, entre otras.

Una de las energías renovables más promisorias es la solar, considerada sustentable e ilimitada, su aplicación se realiza por medio de sistemas o paneles fotovoltaicos en las cuales se emplean celdas fotovoltaicas que convierten la radiación solar en corriente eléctrica, estos sistemas pueden suplir de energía a aparatos domésticos, comerciales y alumbrado residencial, etc. La energía solar trae beneficios y es considerada como una energía libre de carbono (carbono cero), no produce emisiones cuando está en operación. Durante décadas se han empleado las celdas solares fabricadas con silicio, las cuales presentan eficiencias alrededor del 25% (Green et al, 2015), son las de mayor uso ya que presentan las

[1] Referente al Anexo I de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio climático de 1992.

mejores eficiencias en comparación a otras basadas en otros materiales. El silicio puro es usado en la producción de paneles solares y generalmente es obtenido a altas temperaturas que conlleva un gran consumo energético y costo elevado (Powell *et al.,* 2012). Su fabricación, además, involucra el consumo de sustancias y materiales peligrosos, que han sido restringidos por agencias de protección ambiental. Los módulos fotovoltaicos de este tipo también pueden generar CO_2 y otros GHG en varias de sus etapas de proceso. Las desventajas de las celdas solares basadas en silicio pueden ser aminoradas con el uso de alternativas como celdas solares sensibilizadas por pigmentos (DSSC, Dye Sensitized Solar Cells) o también conocidas como celdas de Grätzel, que poseen ciertas ventajas ambientales, en construcción y en costo. Una de las partes más importantes de una DSSC la constituyen los fotosensibilizadores, la correcta selección de éstos juega un rol importante en la mejora de eficiencia de una celda, estos deben generar una inyección eficiente de electrones en la banda de conducción del semiconductor, tener al menos un grupo funcional con el cual adsorberse a la superficie del semiconductor, debe poseer elevado coeficiente de extinción molar, ser estable, entre otras características (Sánchez, 2010). Ciertos pigmentos naturales se han convertido en una alternativa viable a sensibilizadores debido a su bajo costo, fácil extracción, abundancia y ninguna amenaza para el medio ambiente. Varios pigmentos provenientes de frutos, pétalos, hojas y cortezas se han probado como sensibilizadores, la naturaleza de estos, junto con otros parámetros, ha dado como resultado rendimientos variables entre 0.03 y 1.70% (Zhou *et al.*, 2011 & Narayan, 2012) los cuales son motivo de investigación. Estas sustancias tienen varias ventajas sobre otros sensibilizadores sintéticos que emplean complejos de metales raros como los de rutenio que son de mayor coste y de menor disponibilidad.

Entre los sensibilizadores naturales más destacados están las antocianinas, compuestos pertenecientes al grupo de los flavonoides; son sustancias coloreadas encontradas en muchas plantas que pueden verse rojas, púrpuras o azules dependiendo su pH. Se han aislado más de 500 tipos diferentes de antocianinas de plantas (Castañeda, Pacheco, Páez, Rodríguez, & Galán, 2009), ejemplos de fuentes de antocianina son algunas frutas y vegetales como las moras, fresas,

frambuesas, arándanos, col morada, rábanos, entre otros. Estos compuestos muestran una absorción de la luz en la región visible y tienen características antioxidantes; presentan grupos funcionales hidroxilo (-OH) que les ayudan a enlazarse con las nanopartículas de TiO_2. Los grupos hidroxilo permiten transferir la energía solar absorbida por las antocianinas mediante la conducción de un electrón excitado al TiO_2, iniciándose así un proceso fotovoltaico.

En este trabajo se propone el uso de pigmentos extraídos del mortiño de la especie *Vaccinium floribundum*, un fruto endémico de los Andes que se encuentra en la región Sierra en el Ecuador en los pastizales de páramos de altura entre 3.400 y 3.800 m sobre el nivel del mar. En el Ecuador esta especie forma parte de su patrimonio alimentario, presenta propiedades antioxidantes, antinflamatorias e inhibidoras de adipogénesis (Schereckinger, Wang, Youseef, & Lila, 2010). Se ha demostrado que en el perfil de compuestos fenólicos de esta especie existe una predominancia de antocianinas derivadas de las antocianidinas: cianidina y delfinidina (Vasco, Riihinen, Ruales, & Kamal, 2009). Además, las antocianinas del mortiño han mostrado características potenciales en la nanotecnología; recientemente extractos de *V. floribundum* se han usado en la síntesis de nanocompuestos fotocatalíticos de Ag-grafeno, para la degradación de anaranjado de metilo y azul de metileno (Vizuete, Kumar, Vaca, Debut & Cumbal). De los pigmentos flavonoides en el mortiño, las antocianinas son los más abundantes; estos absorben luz en la zona visible del espectro solar posibilitando su uso como sensibilizadores en celdas solares. De esta manera con el estudio de los pigmentos de mortiño se espera tener resultados que permitan servir de apoyo en la obtención de compuestos que brinden mejores características a las celdas solares sensibilizadas con colorantes naturales, que sean económicas, de fácil obtención y de menor impacto ambiental.

1.1 OBJETIVOS DEL TRABAJO

En el presente trabajo se busca identificar un grupo de especies fotoactivas útiles para la construcción de celdas solares que sean económicas, de fácil construcción y con menor impacto negativo para el medio ambiente. La ejecución del trabajo

contempla la extracción de pigmentos, su caracterización, su aplicación en la construcción de celdas solares y el análisis del desempeño en las mismas trabajando con dispositivos adecuados a nivel de laboratorio. El objetivo general es obtener un conjunto de estructuras de compuestos orgánicos de los pigmentos del mortiño que sirvan como sensibilizadores en celdas solares.

El objetivo general se lleva a cabo a través de los siguientes objetivos específicos:

i) Caracterizar químicamente los pigmentos de mortiño extraídos con solventes de diferente polaridad.
ii) Identificar la composición química de extractos de pigmentos de mortiño utilizando técnicas cromatográficas y espectrométricas.
iii) Evaluar el efecto de los solventes utilizados en el proceso de extracción de los pigmentos del mortiño en la eficiencia de las celdas sensibilizadas.
iv) Evaluar el efecto de la velocidad de barrido de potencial en el proceso de medición de la eficiencia y el fenómeno de histéresis de las celdas solares construidas.
v) Evaluar la eficiencia en la generación de corriente eléctrica en celdas solares sensibilizadas con los diferentes componentes químicos de los pigmentos de mortiño y valorar su estabilidad en el tiempo, para determinar qué grupo de moléculas tiene mayor potencial.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTO TEÓRICO

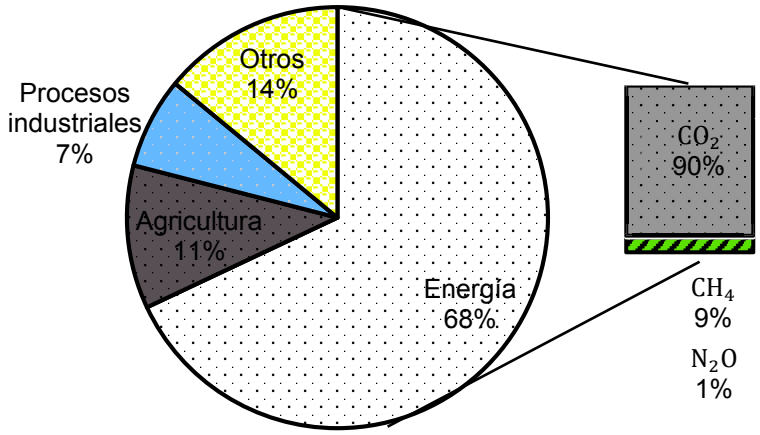
2.1 DEMANDA ENERGÉTICA

El manejo de la energía es crucial para el desarrollo sustentable de una nación y para la seguridad ambiental; la energía está ligada a actividades como: la producción industrial, el campo agrícola, la salud, el acceso al agua, calidad de vida, educación, etc. (Suganthi & Samuel, 2012). El crecimiento económico y el desarrollo industrial en la sociedad han hecho que la demanda energética se incremente de manera exponencial, entre 1971 y 2013 ha crecido en casi el 150% (IEA, 2015).

Según reportes estadísticos de BP (2016), para los años 2014 y 2015 el consumo de las fuentes primarias de energía a nivel global estuvo distribuido, en promedio, de la siguiente manera: petróleo, 32.8%, gas natural, 23.8%, carbón, 29.6% y otras como la nuclear y la hídrica en 13.8%; esto muestra que en la actualidad la mayor parte de la energía generada en el mundo depende de combustibles fósiles o no renovables. La quema de combustibles fósiles es una actividad que de manera directa o indirecta ha acarreado varios perjuicios hacia cuatro componentes ambientales: *atmósfera* (aire)*, hidrósfera* (cuerpos de agua)*, geosfera* (suelo) *y biosfera* (flora y fauna); siendo el aire aquel componente que recibe una importante afectación por GHG, como el dióxido de carbono, y por óxidos capaces de formar lluvia ácida especialmente el dióxido de azufre.

Es preciso destacar que la generación de energía es la actividad antropogénica que más aporta en emisiones de GHG, principalmente con CO_2 (90%), como se aprecia en la figura 2.1. Por tanto, es importante impulsar soluciones desde el sector energético; disminuyendo tal afectación por medio de la innovación en tecnologías de obtención de energía más limpia.

Figura 2.1. Emisiones de GHG de actividades antropogénicas en el año 2014

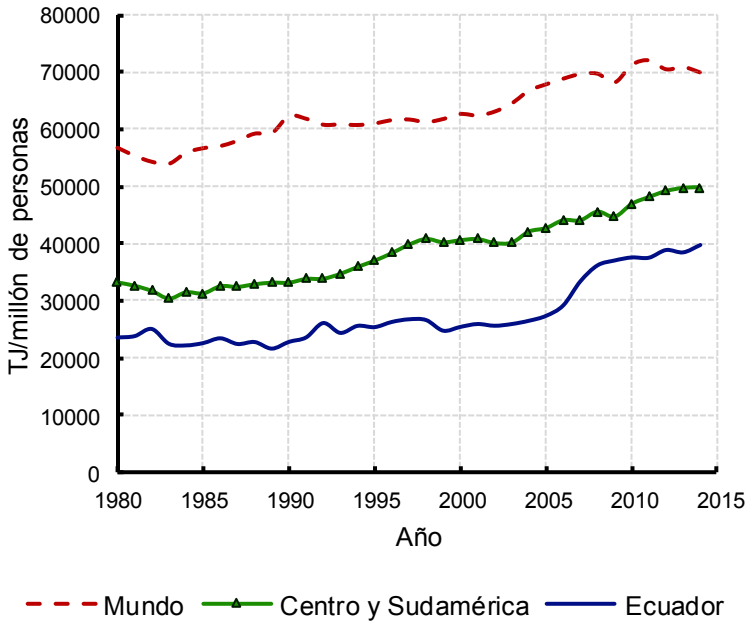


Fuente: IEA, 2017, p. 9

Elaboración: Miguel Taco

A nivel nacional el consumo de energía primaria también se ha incrementado notablemente, duplicándose del año 1996 a 2015 según los reportes de BP (2017). En el Ecuador esta demanda se satisface principalmente por energías no renovables, así el consumo interno por tipo de fuentes se concentra en diésel (31%), gasolinas (28%), electricidad (14%), gas licuado de petróleo (8%) y *fueloil* (8%) (MCSE, 2016, p. 26). La demanda de energía a nivel nacional e internacional presenta una tendencia creciente como se puede observar en la figura 2.2, de 1980 a 2014 el consumo per cápita ha crecido, siendo a nivel mundial mayor a la que representa en Latinoamérica y el Ecuador. Acorde con BP (2017), el consumo percápita mundial anualmente se ha incrementado en en 1.8 % en promedio durante los últimos 10 años.

Figura 2.2. Consumo primario per cápita de energía



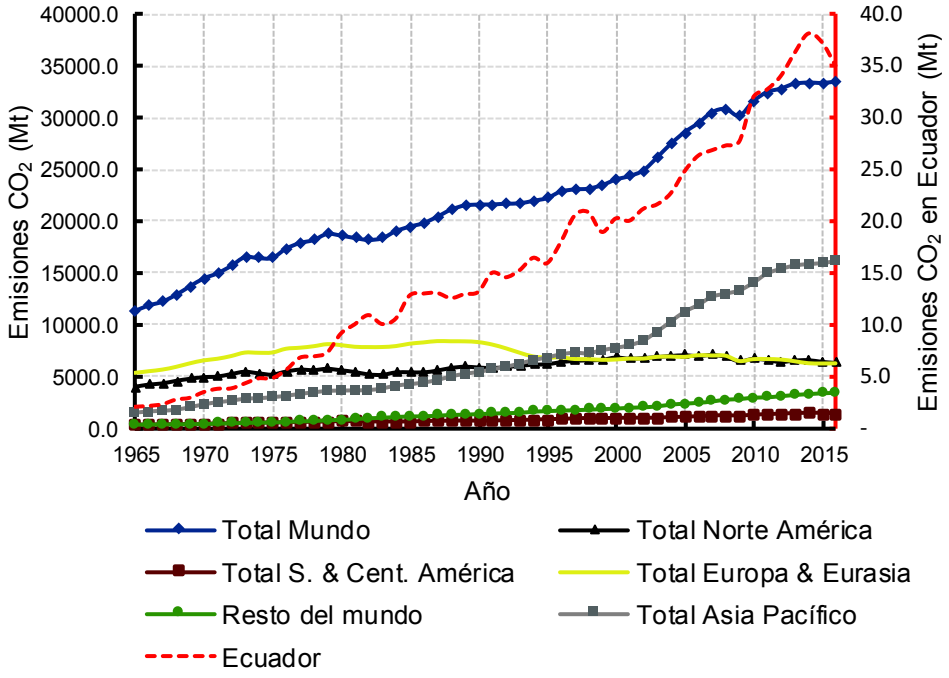
Fuente: The Shift Project Data Portal, 2016

Elaboración: Miguel Taco

2.2 EMISIONES DE CO_2

En muchos países el crecimiento económico y poblacional está relacionado con la demanda energética y esta a su vez con el aporte de GHG y sus implicaciones ambientales. Las naciones con mayor aporte en este tipo de gases corresponden a sociedades industrializadas como China (25.36%), Estados Unidos (14.4%) y la Unión Europea (10.16%), mientras que países en desarrollo y de baja densidad poblacional aportan con menos del 1%. El aumento en los niveles de CO_2 y de más GHG es considerado un problema ambiental mundial, el CO_2 juega un rol importante en la tendencia de este tipo de emisiones hacia la atmósfera ya que ha ido en aumento de manera exponencial desde la era industrial (1820-1840), cuando se comenzó a quemar masivamente los combustibles fósiles para extraer energía (Etheridge *et al*., 1996). En la figura 2.3 se puede observar la cantidad de CO_2 total emitida correspondiente al Ecuador y al mundo desde el año 1965, según BP (2017), y muestra que el crecimiento es más pronunciado en la curva de emisión de CO_2 a nivel nacional (rojo), eje derecho, que a nivel mundial (negro), eje izquierdo

Figura 2.3.- Emisiones de CO_2 a nivel nacional y mundial



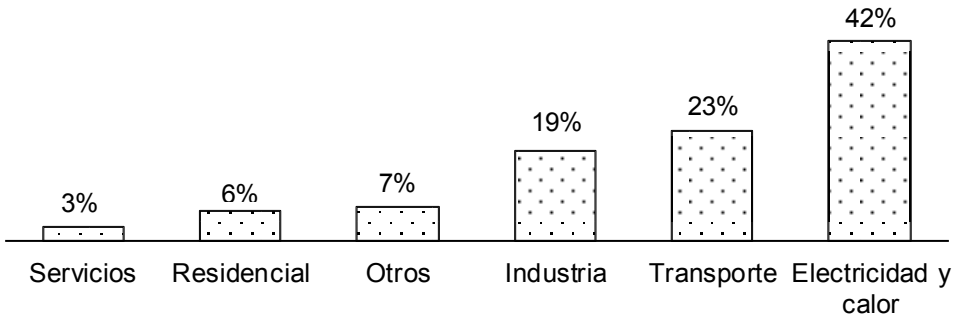
Fuente: BP, 2017

Elaboración: Miguel Taco

Por otra parte, la mayor cantidad de emisiones de CO_2 se origina por actividades como la generación de electricidad, calor y transporte, como se puede aprecia en la figura 2.4. La generación eléctrica es prevista a crecer mucho más rápido que las demás, tal incremento se verá influenciado por factores como el crecimiento poblacional, acceso a comunicación y a tecnologías computarizadas que se consideran como mejora en la calidad de vida IEA (2017).

El CO_2 es un gas contaminante que debe ser tomado en cuenta rigurosamente con políticas de reducción de sus emisiones. Así también se debe impulsar el manejo sustentable de los recursos naturales, lo cual es importante para la humanidad pues las generaciones futuras dependerán de él para su propio desarrollo y bienestar. Si bien la energía es vital en todas las formas de actividad económica y social; su uso debe realizarse de manera responsable buscando minimizar siempre sus efectos negativos, un ejemplo es estimular el desarrollo de energías más limpias, energías verdes o alternativas.

Figura 2.4. Emisiones de CO_2 por sector en 2014



Fuente: International Energy Agency, 2016

Elaboración: Miguel Taco

2.3 ENERGÍAS ALTERNATIVAS

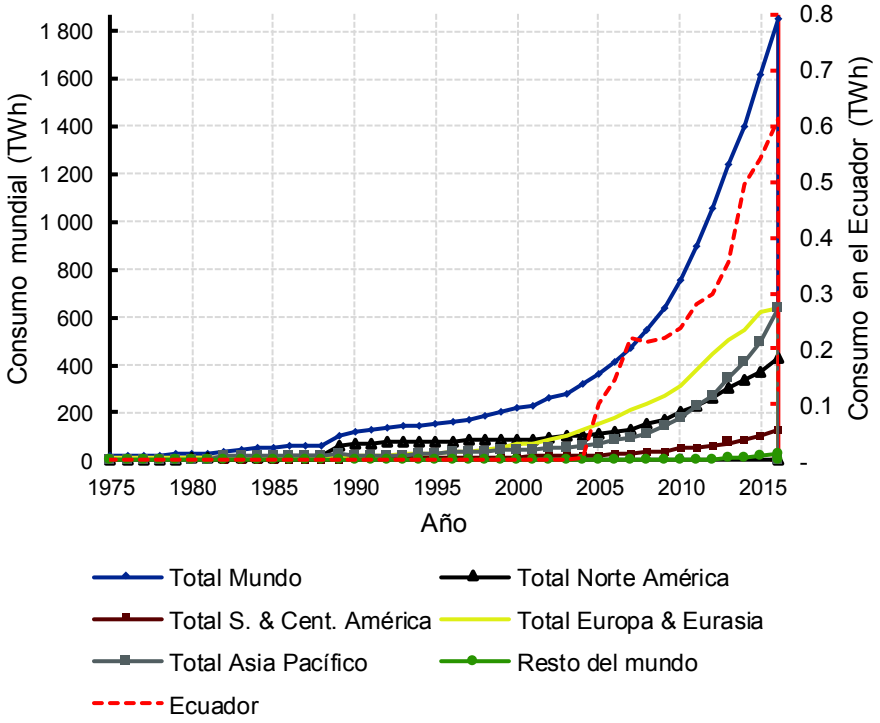
Todas aquellas formas de energía que no dependen del consumo de combustibles fósiles se consideran energías alternativas, las cuales están ampliamente disponibles y son favorables al medio ambiente causando mínima contaminación. Dentro de las energías alternativas están comprendidas las energías renovables, y la de tipo nuclear.

2.3.1 ENERGÍAS RENOVABLES

La energía de tipo renovable se fundamenta en el aprovechamiento de recursos naturales no agotables o que pueden ser restituido por un proceso natural a una velocidad igual o mayor a la que se consumen dichos recursos; ejemplos de está son: la solar, eólica, geotérmica, hidroeléctrica, bioenergía y la mareomotriz. Se considera que la energía renovable es una solución importante para los desafíos ambientales globales al sustituir la energía fósil, y suprime los riesgos y peligros de la contaminación por residuos nucleares. A nivel mundial el aprovechamiento de este tipo de energía se incrementa a lo largo del tiempo, según se aprecia en la figura 2.5. Datos recogidos en el año 2016 por parte de BP (2017), el grupo de naciones en donde existe mayor consumo de energía renovable corresponde a los países euroasiáticos que son los que lideran el consumo de energía renovable

(631.3 TWh) seguidos por los de la región del Asia Pacífico (490TWh) y estos por Norte América (365 TWh).

Figura 2.5. Consumo de energía renovable en varias regiones del mundo

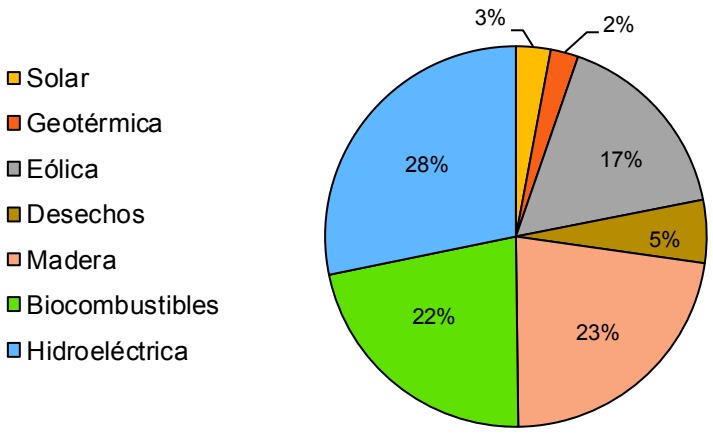


Fuente: BP, 2017

Elaboración: Miguel Taco

La bioenergía, aquella obtenida a partir de biomasa, (desechos orgánicos, madera y biocombustibles) es la fuente de energía que se consume en mayor proporción (~50%) respecto de las demás energías renovables, posterior está la energía hídrica (28%) y en menor consumo están las de tipo solar y la geotérmica con un aporte del 3 y 2%, respectivamente, como se muestra en la figura 2.6 (EIA, 2017). La bioenergía es la energía renovable que hoy en día, proporciona el 10% del suministro mundial de energía primaria y desempeña un papel crucial en muchos países en desarrollo, donde se emplea en la calefacción y cocción de alimentos, pero a menudo a costa de graves impactos ambientales y de salud (EIA, 2017) debido a su susceptibilidad a la contaminación de interiores como ocurre en la quema de madera.

Figura 2.6. Consumo global de energías renovables promedio de 2010 a 2016



Fuente: EIA, 2017

Elaboración: Miguel Taco

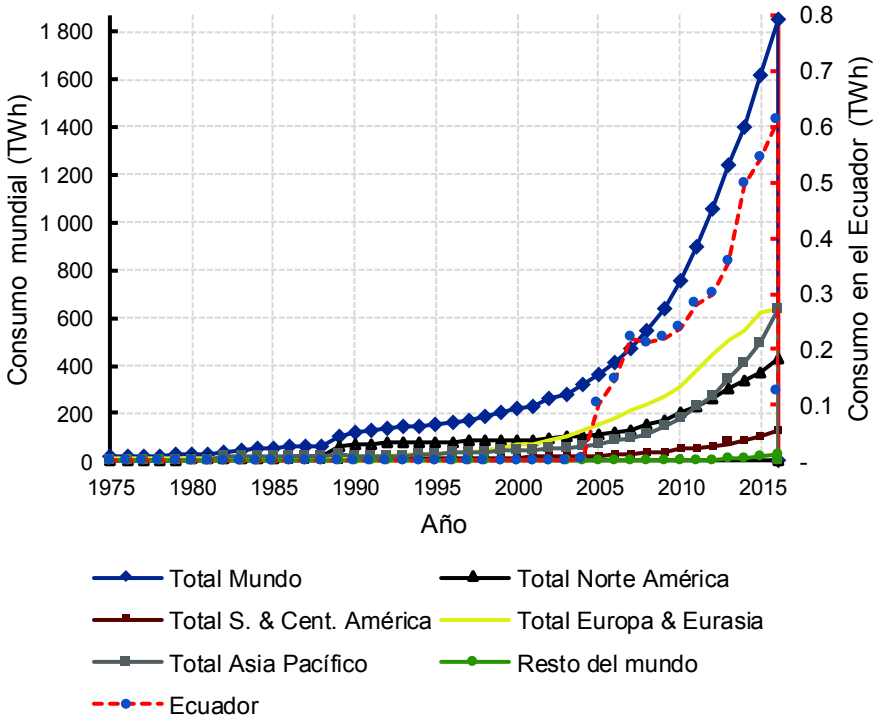
La población en el Ecuador se ha abastecido tradicionalmente de energía hidroeléctrica (renovable) así como de térmica (no renovable), que proviene de combustibles de tipo fósil. Buscando avances en materia de energías renovables, en el país se ha optado por trabajar en proyectos como generación de energía eólica, de biocombustibles y fotovoltaica. Parques eólicos como el Villonaco en Loja y Baltra, y plantas fotovoltaicas en Floreana y Pimampiro, son muestra de la evolución energética. En energía solar, Ecuador ha iniciado proyectos gracias a acuerdos internacionales. Por otra parte, en el Ecuador el sitio más adecuado para el desarrollo de una central fotovoltaica y termosolar ya que cuenta con zonas de alta radiación como la provincia de Loja en el sector de La Ceiba (INER, 2015).

2.4 ENERGIA SOLAR

La energía solar es la fuente de energía sostenible más abundante, cerca de 8.6 TJ/s llegan a la superficie de la tierra. Esta ofrece una alternativa atractiva debido a su gran disponibilidad y porque es ambientalmente limpia. Sin embargo, la explotación de la energía del sol presenta varios desafíos que requieren de investigación e innovaciones de ingeniería que la conviertan en una forma de energía eficiente y asequible. Una manera de aprovechar la energía solar es

mediante sistemas de concentración de energía solar (CSP, Concentrated Solar Power), que son dispositivos que concentran la energía de los rayos solares para calentar un receptor a altas temperaturas, (fluidos como agua o aire en un hogar) o para generar electricidad. Otra manera de obtener energía es empleando sistemas fotovoltaicos de concentración (CPV, Concentrator Photovoltaics) donde la energía solar se convierte directamente en electricidad, con la ventaja sobre CSP de no solo utilizar luz solar directa, sino también parte de la luz difusa; pues la energía solar fotovoltaica se produce incluso si el cielo no está despejado (Agency, International Energy, 2017).

Figura 2.7. Consumo de energía solar en varias regiones del mundo



Fuente: IEA, 2017

Elaboración: Miguel Taco

Entre las formas de energía solar, la fotovoltaica es la más desarrollada; en 2016 la capacidad mundial de energía fotovoltaica ascendió a 301 GW al final de año, aumentando en 33% frente a fines de 2015 (BP, 2017). Aunque su aporte global de generación global sigue siendo baja (1.3%), se ha triplicado de 2013 a 2016 (BP,

2017); la energía solar está empezando a tener un impacto notable en términos de fuentes de crecimiento de generación de energía lo cual se refleja en su consumo. La demanda de energía fotovoltaica se incrementa en las diferentes regiones del mundo, como se aprecia en la figura 2.7.

Según BP (2017), los mayores incrementos en 2016 se han dado en la región de Asia y el Pacífico, donde China extendió 34.5 GW, seguido por EE. UU. con 14.7 GW, estos en conjunto representan más de la mitad del crecimiento de la capacidad solar global. En el mismo informe se observa que la capacidad acumulativa instalada de China (78.1 GW) se incrementó por delante de Japón (42.8 GW), seguida por Alemania (41.3 GW), dando como cuarto lugar a EE. UU. (40.3 GW).
En el Ecuador se ven registros del consumo en energía solar a partir del año 1999 incrementándose drásticamente a partir de 2012 (BP, 2017).

2.5 CELDAS SOLARES

La energía fotovoltaica se da a través celdas solares mediante el efecto fotovoltaico, descubierto por Alexander-Edmond Becquerel en 1939, el cual consiste en la transformación directa de energía solar en energía eléctrica. Las celdas más comunes emplean silicio cristalino (c-Si) con juntura p/n, en donde inciden fotones que son convertidos en energía. Cuando la energía de un fotón es absorbida, esta se transfiere a un electrón del material, si esta energía es mayor a su función trabajo entonces se da la liberación del electrón para moverse a través del semiconductor.
Existe una variedad de celdas solares divididas en tres grupos o generaciones, como se presentan en la tabla 2.1. Actualmente las más utilizadas son las de primera generación, donde las de silicio multicristalino (mc-Si) son las que dominan de manera comercial y generalmente poseen buen desempeño y buena estabilidad; sin embargo, requieren de gran energía para su producción (Fthenakis, Kim, & Alsema, 2008), lo que encarece su precio. Posteriormente se presentan las de segunda generación, que se caracterizan por ser más económicas que las de primera generación pues utilizan capas muy delgadas de material lo cual reduce su costo, aunque su eficiencia sea inferior. En este grupo las celdas de mayor éxito son de silicio amorfo (a-Si), CdTe y seleniuro de cobre indio y galio. Finalmente

están aquellas que corresponden al tercer grupo o tercera generación. Las celdas de este grupo no necesariamente se basan en semiconductores p/n convencionales, ya que incorporan en tándem tecnologías emergentes (Bagher, Vahid, & Mohsen, 2015) de capa delgada, como materiales orgánicos (pigmentos, polímeros), organometálicos (perovskita), e inorgánicos (Pt, FTO, TiO_2, etc.). Actualmente se caracterizan por tener eficiencias bajas para aplicaciones comerciales, no obstante, son tecnologías prometedoras que han impulsado el interés por obtener celdas de alta eficiencia y de bajo costo (Swami, 2012; Bagher *et al.*, 2015).

TABLA 2.1. TIPOS DE CELDAS SOLARES

Grupo	Ejemplos
Primera generación	Silicio monocristalino Silicio muliticristalino (mc-Si)
Segunda generación	Silicio amorfo (a-Si) Telururo de cadmio (CdTe) Seleniuro de cobre, indio y galio (CIGS)
Tercera generación	Nanocristales, Puntos cuánticos (QD, quantum dots) Polímeros Celdas solares concentradas Celdas sensibilizadas por pigmento DSSC Perovskita

Dentro de este tercer grupo también se encuentran las DSSC como una alternativa a las celdas convencionales basadas en elementos poco comunes o aquellas de alto costo de producción, y son objeto del presente trabajo.

2.6 CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS POR PIGMENTO

Tsubomura, Matsumura, Nomura, & Amamiya (1976) desarrollaron por primera vez una fotocelda basada en ZnO sensibilizada con colorante rosa de bengala, usando solución acuosa yoduro-triyoduro (I^-/I_3^-) y electrodo de platino, la cual mostró una fotocorriente muy baja (entre $10^{-9}\ y\ 10^{-6}\ mA/cm^2$). Más tarde, O'Regan y Grätzel

(1991) crearon las celdas solares sensibilizados por pigmentos (DSSC, Dye sensitized solar cells), empleando TiO_2 nanoparticulado, colorante basado en un complejo de rutenio, solución de I^-/I_3^- y electrodo de platino; estas tuvieron una mejor eficiencia de conversión (7.12-7.9 %). Este aumento impulsó la búsqueda de mayores eficiencias con la mejora de cada uno de sus componentes.

2.6.1.1 *Componentes de una DSSC*

En una DSSC la conversión de luz en electricidad se da por medio de la sensibilización de un semiconductor de amplia energía de banda prohibida (Narayan, 2012). Estos dispositivos están principalmente conformados por un fotoánodo, electrolito *redox* en solución y un contraelectrodo. Estas partes, básicamente se han mantenido como un arreglo estándar de DSSC, aunque existen muchas investigaciones en donde se consideran ciertas variantes que, no obstante, no alteran el principio de su funcionamiento. De esta manera se citan los siguientes componentes de una DSSC.

Fotoánodo (electrodo de trabajo)

En la construcción del fotoánodo se han usado varios óxidos como ZnO (Tsubomura *et al,* 1976; Anta, Guillén, & Tena-Zaera, 2012), NiO, TiO_2 y SnO_2 (Snaith & Ducati, 2010); entre otros. De los cuales el TiO_2 es más habitual debido a una eficiente inyección electrónica (Quintana, Edvinsson, Hagfeldt, & Boschloo, 2007), gran área superficial y disponibilidad. Para una DSSC el semiconductor debe soportar la mayor cantidad de pigmento en forma de monocapa para lograr una captura efectiva de luz; ser transparente a la luz visible; constar de una banda de conducción inferior al orbital molecular desocupado de baja energía (LUMO) del pigmento; ser inerte al electrolito *redox* y poseer grupos que le permitan unirse al pigmento (Chandiran, Abdi-Jalebi, Nazeeruddin, & Grätzel, 2012). El TiO_2 nanoparticulado en fase anatasa ha dado buenos resultados en DSSC y, en comparación a la fase rutilo, esta brinda mayor área y velocidad de transporte de electrones; de esta manera el TiO_2 nanocristalino en fase anatasa es el semiconductor más utilizado como material para fotonánodo.

Contrelectrodo

La principal función de un contraelectrodo en una DSSC es facilitar (catalizar) la reducción de las especies *redox* que participan en la regeneración del sensibilizador. Por tanto, se requiere de un material con una buena actividad catalítica, además de poseer ciertas características que lo hagan idóneo en un DSSC, como ser transparente (en el caso de aplicaciones prácticas en ventanas). Existen materiales como: platino carbono, grafeno, polímeros conductores y compuestos con metales de transición, los cuales están creciendo en investigación (Murakami & Grätzel, 2008; Thomas, Deepak, Anjusree, Arun, & Nair, 2014). Actualmente el platino es el material más empleado ya que es altamente catalítico en el par *redox* I^-/I_3^- (Murakami & Grätzel, 2008).

Electrolito redox

El electrolito es uno de componentes más importantes en una DSSC, ya que la regeneración de un sensibilizador depende estrechamente de este. Un electrolito sirve como medio para el transporte de carga entre los electrodos del dispositivo. Según Wu *et al*. (2015), para un adecuado funcionamiento son necesarias las siguientes características:

- Transporte eficiente de carga entre el fotoánodo y el contraelectrodo,
- Buena difusión de carga y buen contacto con los intersticios del semiconductor.
- Gran estabilidad frente a factores como temperatura, luz y no degradar el sensibilizador.
- No exhibir una absorción significativa en el rango visible.

Existen electrolitos de varios tipos que se agrupan principalmente en tres grupos i) electrolitos líquidos, ii) electrolitos quasi-sólidos y iii) sólidos. En este trabajo se empleó un sistema electrolítico en fase líquida, basado en (O'Regan, y otros, 2009) (I^-/I_3^-) en disolución (acetonitrilo) el cual presenta el siguiente equilibrio:

$$3I^- \rightleftharpoons I_3^- + 2e^- \qquad (2.1)$$

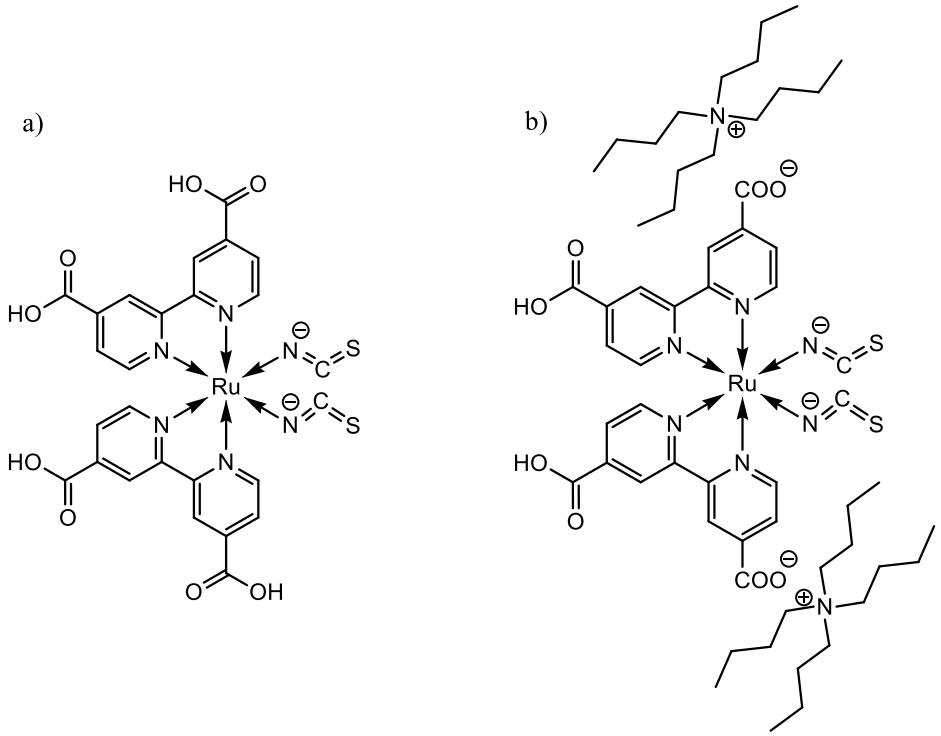
Sensibilizador

La función de un sensibilizador es la de captar la luz solar de manera eficiente. Por ello la elección de un sensibilizador es crucial en el desempeño de una DSSC. De acuerdo con Sánchez (2010) y Narayan, (2012), las características principales que debe poseer un sensibilizador son:

i) Tener una intensa absorción de luz visible (alto coeficiente de extinción molar) y a la vez cubrir una zona amplia del espectro solar.
ii) Capacidad de adsorberse fuertemente sobre un semiconductor.
iii) Generar una eficiente inyección electrónica en la banda de conducción del semiconductor.
iv) Poseer grupos para la quelación o anclaje sobre el metal del semiconductor (-COOH, $-SO_3H$, $-PO_3H_2$, OH, etc.).

En la actualidad se pueden encontrar distintas clases de sensibilizadores, basados en complejos metálicos y pigmentos orgánicos libres de metales. Siendo los complejos bipiridilo de rutenio (II) ampliamente usados en las DSSC debido a su estabilidad, alta absorción en el espectro visible, excelente inyección electrónica y eficiente transferencia de carga entre metal-ligando (Shalini *et al*., 2016); las eficiencias alcanzadas con estas especies son mayores al 10% (Chen, Wu, & Wu, 2006; Shalini *et al*., 2016; Kalyanasundaram & Grätzel, 2009). Entre estos sensibilizadores se destacan el complejo N3 y N719 (cuyas estructuras se indican en la figura 2.8), debido a que sus estructuras contienen grupos como COO^- y COOH los cuales permiten un anclaje bidentado estable (Lee, Gomez, Elouati, & Demopoulos, 2010) que favorece la transferencia de carga, además estructuras voluminosas (cadenas largas y anillos aromáticos) permiten estabilidad en el colorante y evitan la formación de agregados sobre la superficie del semiconductor (Sánchez, 2010).

Figura 2.8. Estructuras de los complejos bipiridilo de rutenio



a) **N3** (bis(ácido 2,2'-bipiridil-4,4'-dicarboxílico)-cis-di(tiocianato)rutenio (II))
b) **N719** ([cis-di(tiocianato)-bis(2,2'bipiridil-4,4'-dicarboxilato)rutenio(II)] de bis-(tetrabutilamonio)).

Comprobada la efectividad de **N3** y **N719**, se han diseñado posteriormente sensibilizadores basados en rutenio y polipiridilos como **K19** (O'Regan *et al*., 2009; Chandiran, Abdi-Jalebi, Nazeeruddin, & Grätzel, 2012), **K77** (Lu, Wu, Ren, & Geng, 2013; Kuang *et al*., 2007), **CYC-B11** (Chen *et al*., 2009; Chen, Wu, & Wu, 2006), **C101** (Clifford, Martínez-Ferrero, Viterisi, & Palomares, 2011) con el fin de aumentar el espectro de absorción de luz y la absortividad molar. Así también se han sintetizado compuestos libres de metales, totalmente orgánicos como **P3HT** y **OMeTAD** (Clifford *et al*., 2011)**.**

Existen, además, sensibilizadores de origen natural (pigmentos naturales) cuya principal ventaja es el menor costo de obtención, los cuales se describen en la sección 2.6.1.3.

2.6.1.2 *Funcionamiento de una DSSC*

La función de una celda solar es convertir luz solar en energía eléctrica. Para el caso de una DSSC, los procesos involucran absorción de luz, separación de carga y colección de carga (Fig. 2.9). Acorde a Hagfeldt, Boschloo, Sun, Kloo, & Pettersson, 2010, los pasos pueden describirse de la siguiente manera:

Paso 1

Al incidir un fotón sobre el sensibilizador (S), adsorbido químicamente sobre el semiconductor (TiO_2), se da la excitación de este (S^*). El tiempo de vida de la especie S^* está en el orden de los nanosegundos (Kalyanasundaram & Grätzel, 2009).

$$S + h\nu \rightarrow S^* \tag{2.2}$$

Paso 2

El sensibilizador inyecta un electrón dentro de la banda de conducción del semiconductor fotoánodo (TiO_2) dejando la molécula del sensibilizador en estado oxidado.

Paso 3

Se da la separación de carga a través del semiconductor, el electrón se localiza en el TiO_2 y el ion en la molécula del sensibilizador oxidado. El electrón difunde a través de las nanopartículas de TiO_2 hacia el contacto posterior del fotoánodo donde se produce la colección-extracción de carga.

Paso 4

La carga extraída realiza un trabajo en el circuito externo y regresa al contraelectrodo.

Paso 5

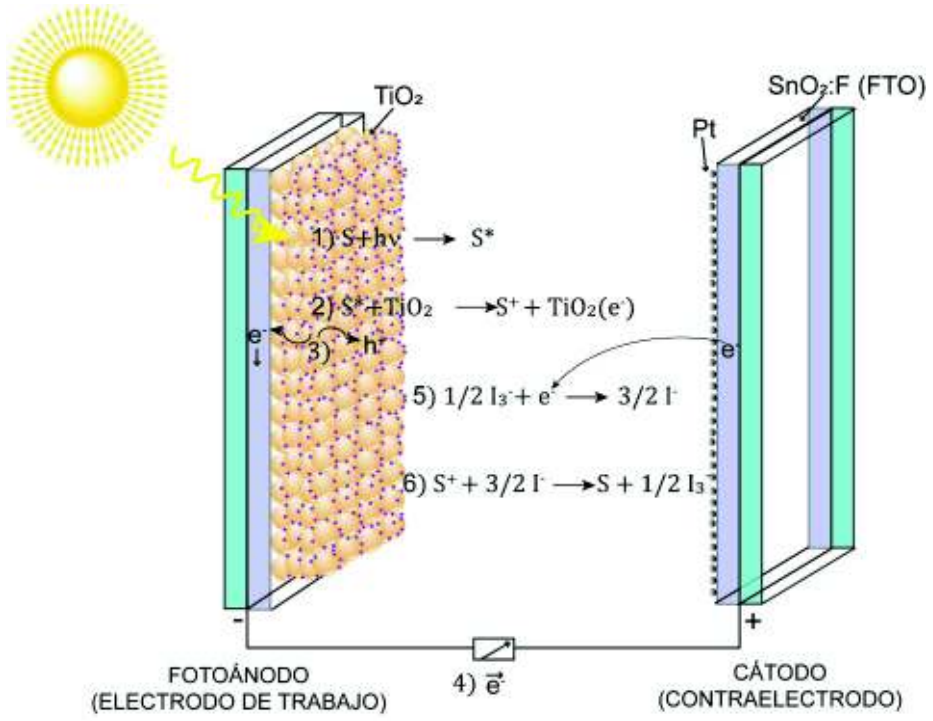
En el contraelectrodo el electrón es trasferido a un medio conductor de electrolítico, un par *redox* de I^-/I_3^-, donde ocurre una reducción catalizada por una capa muy delgada de platino.

$$I_3^- + 2e^- \xrightarrow{Pt} 3I^- \qquad (2.3)$$

Paso 6

La especie I^- reduce la molécula del sensibilizador que fue oxidada, completando así el circuito eléctrico.

Figura 2.9. Partes de una DSSC y su funcionamiento



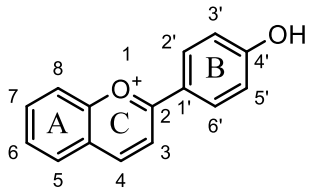
2.6.1.3 SENSIBILIZADORES NATURALES

La naturaleza de los pigmentos naturales, junto con otros parámetros ha dado como rendimientos variables que son motivo de investigación (Narayan, 2012; Zhou et al., 2011), los pigmentos de origen natural que se han estudiado para DSSC, son corresponden a antocianinas, betalaínas (Calogero G. *et al.* 2011; Ramamoorthy et al, 2016), carotenoides, clorofilas (Hug, Bader, Mair, & Glatze, 2013; Shalini *et al.* 2015; Shah *et al.* 2016), entre otros; tales compuestos muestran ventajas sobre los complejos de metales raros como los de rutenio, que son de mayor coste y menor disponibilidad.

2.6.1.4 PIGMENTOS ANTOCIÁNICOS

Los compuestos antociánicos o antocianinas (*anthos*=flor y *cyano*s=azul) son sustancias pertenecientes al grupo de los flavonoides, siendo los más variados y abundantes en este grupo. Su estructura se conforma de una aglicona o antocianidina (su estructura general se muestra en la tabla 2.2), pudiendo ser: pelargonidina (Pg), peonidina (Pn), cianidina (Cy), malvidina (Mv), petunidina (Pt) y delfinidina (Dp), que son las agliconas de más comunes (Colin & Timberlake, 1980). A estas se suman la estructura de un azúcar (que en ciertos casos puede estar acilada) para dar una gran variedad de antocianinas, las cuales se distinguen por la posición de sus sustituyentes (metilo e hidroxilo); del azúcar y número de azúcares a las que se unen; y de la manera en que dicho azúcar es acilado. Los azúcares que conforman las antocianinas con mayor frecuencia son: glucosa, galactosa, ramnosa, xilosa y arabinosa (Clifford, 2000).

TABLA 2.2. ESTRUCTURA GENERAL DE UNA ANTOCIANIDINA

Antocianidina	 ion flavilio						
	Sustituyente						$\lambda_{máx}$
	3	5	6	7	3’	5’	(nm)
Pelargonidina (Pg)	OH	OH	H	OH	H	H	520
Cianidina (Cy)	OH	OH	H	OH	OH	H	535
Peonidina (Pn)	OH	OH	H	OH	OCH_3	H	532
Delfinidina (Dp)	OH	OH	H	OH	OH	OH	546
Petunidina (Pt)	OH	OH	H	OH	OCH_3	OH	543
Malvidina (Mv)	OH	OH	H	OH	H	OCH_3	542

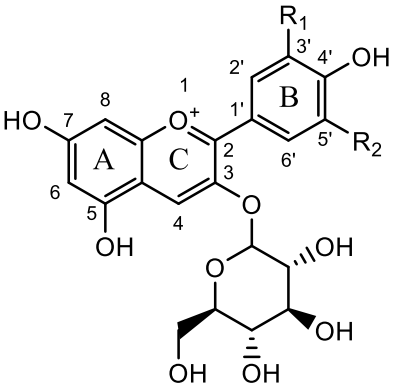
Fuente: Colin & Timberlake, 1980;Harborne, 1957

Elaboración: Miguel Taco

Las antocianinas más representativas en frutos poseen un sustituyente azúcar como pelargonidina-3-glucósido (presente en la fresa), cianidina-3-glucósido (encontrada en la manzana) y delfinidina-3-glucósido (en la uva). La glucosa es el

azúcar ligante más común de las antocianinas (Jang, Zhou, Nakanishi, & Sparrow, 2005; Davies, 2009; Noguchi *et al*., 2009).

Figura 2.10. Estructura general de una antocianina monoglicosilada



Pelargonidina-3-glucósido (R_1= H; R_2=H); $\lambda_{máx}$=506 nm, naranja salmón

Cianidina-3-glucósido (R_1= OH; R_2=H); $\lambda_{máx}$=525 nm, magenta carmesí

Delfinidina-3-glucósido (R_1= OH; R_2=OH); $\lambda_{máx}$=535 nm, púrpura

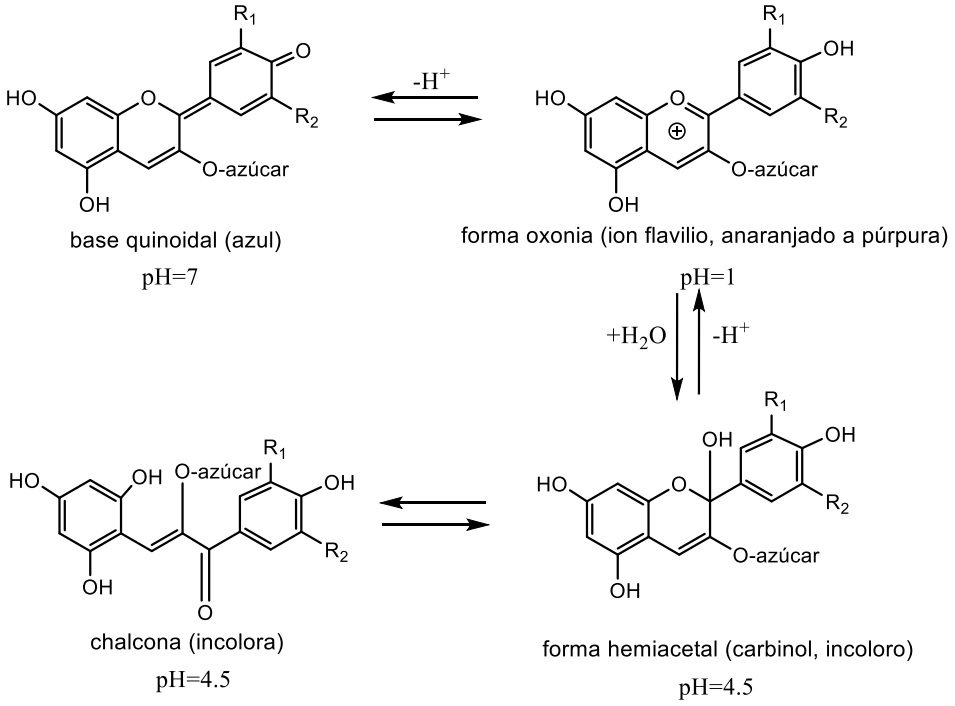
Las antocianinas son parte de los flavonoides (C15) y son glicósidos de antocianidinas (o agliconas), la posición 3 siempre está ocupada por un azúcar que puede estar o no acilada adicionalmente pueden localizarse en las posiciones 3', 4', 5 y 7 (Colin & Timberlake, 1980, pp. 71).

El color de los pigmentos está determinado por el color que absorbe la molécula y de aquellos que son reflejados. Las antocianinas absorben luz visible, dando colores que van desde anaranjado a azul oscuro, la diversidad en colores se debe las distintas maneras en que se presenten los sustituyentes en la estructura aglicónica que es el cromóforo central de la antocianina. La diferencia en longitud de onda máxima ($\lambda_{máx}$) entre especies se ve marcada principalmente por sustituyentes en el anillo B (ej. OH), un mayor número de grupos OH en este anillo hace que una antocianina tienda a presentar un color azulado (Davies, 2009), los ejemplos mostrados en la figura 2.10 muestran este efecto, se observa que de estas tres antocianinas pelargonidina-3-glucósido tiene un menor $\lambda_{máx}$ al ser el menos sustituido mientras que delfinidina-3-glucósido posee mayor $\lambda_{máx}$ al ser el más sustituido. Se debe notar además que, la unión con azúcar (glucosa) en la posición 3 del anillo C, disminuye la $\lambda_{máx}$ respecto de la aglicona de la cual se origina; comparándose entre antocianina y su respectiva aglicona se tiene que para la pelargonidina existen una disminución de 14 nm, para cianidina 10 nm y delfinidina 11 nm. Generalmente la glucosilación (adición de un azúcar) genera un cambio en

el espectro visible de una antocianina hacia longitudes de onda menores (Harborne, 1958). El número de sustituyentes azúcar es también un factor importante, así, por ejemplo, aquellas diglicosiladas en posiciones 3 y 5 poseen un color más intenso que sus respectivas antocianinas 3-monoglicosiladas (Forkmann, 1991).

Las antocianinas son sustancias fotosensibles y su estabilidad se ve afectada por varios factores como el pH, temperatura, luz, oxígeno, iones metálicos entre otros (Rodriguez-Saona & Wrolstad, 2001; Kırca, Özkanb, & Cemeroğlu). Uno de los factores más importantes es el pH el cual modifica la estructura cromófora de la antocianina como se representa en la figura 2.11, las formas de esta estructura más importantes son la oxonia (catión favilio), a pH 1 y que es la más estable; y la forma hemiacetal a pH 4.5 que no muestra coloración. Esta influencia ha sido útil en la cuantificación de estas sustancias mediante espectroscopía UV-Vis (Lee, Durst, & Wrolstad, 2005).

Figura 2.11. Estructura de las antocianinas a distinto pH



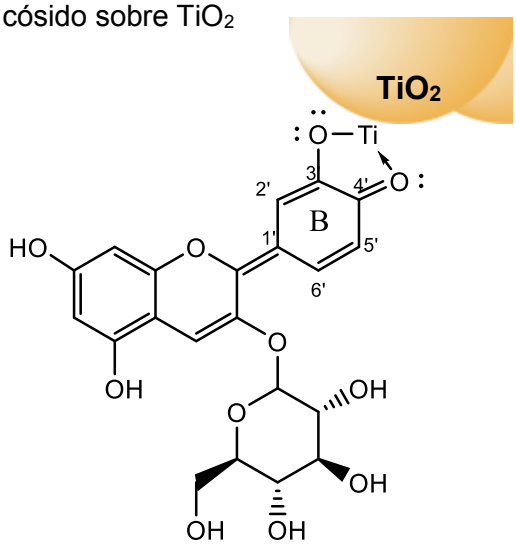
Fuente: Giusti & Wrolstad, 2001

Elaboración: Miguel Taco

2.6.1.5 ANTOCIANINAS COMO SENSIBILIZADORES

Dentro de las alternativas a los sensibilizadores sintéticos y escasos están las antocianinas, compuestos naturales coloreados, pues poseen características sugestivas como sensibilizadores naturales al presentar grupos hidroxilo que sirven de anclaje sobre TiO_2 (como se aprecia en la figura 2.12) y enlaces dobles conjugados que permiten al compuesto absorber luz visible a grandes longitudes de onda (497-546 nm). El anclaje se da mediante la quelación de los átomos superficiales de Ti por electrones no compartidos de oxígeno de los grupos OH de carbonos vecinos del anillo B en su estructura, lo que hace importante a estos grupos en estas especies. Existen reportes de Osawa (1982) en los que la cianidina, delfinidina y petunidina son capaces de quelación de metales debido a que presentan más de un grupo OH en el anillo B (como cita Cortez, Luna-Vital, Margulis, & Mejia, 2017).

Figura 2.12. Anclaje de cianidina-3-glucósido sobre TiO_2



En la construcción de celdas solares se han probado extractos de antocianinas de diferentes fuentes como col morada (Chien & Hsu, 2013; San Esteban & Enriquez,, 2013), *Hibiscus surattensis* (Fernando & Senadeera, 2008), granada y pequeños frutos como mora, y arándanos (Ghann, y otros, 2017), evidenciándose la aplicación de estas sustancias naturales en celdas solares. No obstante, es necesario aún profundizar varios aspectos como la caracterización de los componentes

sensibilizadores en los extractos utilizados y su relación en el desempeño fotovoltaico.

2.6.1.6 MORTIÑO (*Vaccinium floribundum*)

El mortiño es un arándano encontrado en los Andes en Sudamérica, es nativo de Ecuador y Perú (Schreckinger, Lotton, Lila, & de Mejia, 2010), existen otras variedades como *Vaccinium meridionale* (Colombia). En el Ecuador se lo puede encontrar en los páramos desde 3400 a 4600 m.s.n.m. Es considerado una fuente rica y diversificada de compuestos bioactivos con propiedades promotoras de la salud (Schreckinger *et al.* 2010). Estudios *in vivo* demuestran que el mortiño procedente del Ecuador (V*accinium floribundum)* presenta especies fotoquímicas que limitan la adipogénesis (crecimiento de células grasas) y procesos inflamatorios (Schereckinger, Wang, Youseef, & Lila, 2010). Esta especie posee un alto contenido de compuestos polifenólicos como las antocianinas derivadas de la agliconas cianidina y delfinidina (Vasco *et al.,* 2009). Estas sustancias fotoactivas darían características promisorias a los componentes del mortiño para el funcionamiento de una celda solar.

Cabe mencionar que exceptuando a los reportes de Calero (2015), actualmente, no se dispone más información en cuanto a celdas solares que incorporen algún componente del mortiño; mucho menos a cerca de la caracterización de los componentes del mortiño que se utilizan como sensibilizadores.

CAPÍTULO III

METODOLOGÍA

El trabajo experimental se llevó a cabo partiendo de la extracción y caracterización de varios extractos de mortiño cuyas especies químicas (pigmentos) se identificaron mediante técnicas cromatográficas y espectrométricas. Estos pigmentos se emplearon en la construcción de celdas solares, las cuales se caracterizaron mediante parámetros fotovoltaicos. En los siguientes ítems se describe la metodología empleada en cada caso y aspectos específicos se detallan dentro de los anexos (1-4).

3.1 OBTENCIÓN DE PIGMENTOS DE MORTIÑO

Las muestras de mortiño se adquirieron de distintos mercados populares de la ciudad de Quito durante el mes de noviembre de 2015. Una vez ingresadas al laboratorio, de estas se retiró material en mal estado, ramas y hojas; se lavaron con agua destilada y se permitió que secaran a temperatura ambiente por dos horas.

3.1.1 SECADO Y ALMACENADO DE MORTIÑO

Posterior a la limpieza de las muestras estás fueron pesadas en una balanza analítica Mettler Toledo ML204 y a continuación y secó en una estufa (Memmert UM 200) a 50 °C por 48 horas, luego del secado se trituró con la ayuda de un motero hasta obtener un material en polvo, el cual se conservó en frascos de polietileno sellados a -20 °C (congelador General Electric Fh2sdawh) para los ensayos posteriores.

3.1.2 CARACTERIZACIÓN DEL MORTIÑO

3.1.2.1 Humedad

Se emplearon cantidades de 100 g de fruta fresca pesados en una balanza analítica Metler Toledo ML204 y se secaron como se indica el apartado 3.1.1. El material seco se pesó para determinar el porcentaje de humedad por análisis gravimétrico.

3.1.2.2 Acidez

Los extractos acuosos de mortiño son de una coloración rojiza oscura y turbia, por tanto, se optó por realizar una titulación potenciométrica. La determinación se realizó por triplicado. El procedimiento consistió en valorar una muestra de extracto acuoso de mortiño con una base estandarizada (NaOH 0.1 N). La acidez se expresó como ácido cítrico, acorde a métodos de AOAC (Official Methods of Analysis) y la normativa nacional INEN (2000), donde se sugiere expresar la acidez titulable como una relación entre masa del ácido predominante y masa de fruta fresca (g de ácido/100 g fruta fresca); el ácido cítrico es predominante en el mortiño (Vasco *et al.*, 2009).

3.1.2.2.1 Preparación de la muestra

Las muestras de mortiño seco se trataron de la siguiente manera:

- Se colocaron alrededor de 500 mL de agua destilada en un vaso de 1000 mL en una plancha calefactora (Velp Scientifica) y se llevó a ebullición por 5 minutos para expeler el CO_2 disuelto. Finalizado el tiempo se cubrió y permitió enfriar a temperatura ambiente.
- Se tomaron 5.00 g de mortiño secado según el apartado 3.1.1, con la ayuda de una balanza (Mettler Toledo ML204).
- Al producto, pesado en un vaso de precipitados de 25 mL, se adicionaron 10 mL del agua destilada previamente hervida y se la calentó a 70 °C por 30 minutos.
- La mezcla obtenida se trasvasó cuantitativamente a un balón de 50 mL y se aforó con agua destilada.
- La muestra se agitó y centrifugó a 3000 rpm durante 10 minutos.
- El sobrenadante se recolectó para su titulación potenciométrica.

3.1.2.2.2 Titulación potenciométrica

Una valoración potenciométrica se basa en la medición del potencial de un electrodo (mV) en función del volumen (mL) de titulante añadido y los resultados son más

confiables que aquellos obtenidos con indicadores ya que permite la detección del punto final sin la necesidad de visualizar un cambio de color. Su determinación constó de los siguientes pasos:

- Armar un equipo para titulación potenciométrica provisto de: un pH-metro (WTW Inolab 720) previamente calibrado, una bureta de 25 mL (0.05 mL), un vaso de precipitados de capacidad de 200 mL y agitación magnética (placa Velp Scientifica).
- Colocar 25 mL de muestra (sobrenadante), obtenido según el inciso 3.1.2.2, en el vaso de precipitados y adicionar 25 mL agua destilada libre de CO_2 (previamente hervida y enfriada).
- Tomar el valor del potencial (mV) y el pH de la muestra.
- Adicionar lentamente, con agitación constante, NaOH 0.1 N estandarizado (titulante) en incrementos de 1 mL hasta llegar a pH 7, continuar con incrementos de 0.2 mL hasta pH 9 y finalizar la valoración con incrementos de 1 mL.
- Construir las curvas de potencial (mV) en función del volumen de NaOH adicionado y determinar los volúmenes en los puntos de inflexión, estos representan el punto de equivalencia en cada titulación.

La acidez titulable, como ácido cítrico (AC) por cada 100 g de fruto fresco, se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$Acidez\left(\frac{AC\ mg}{100g\ P.F.}\right) = \frac{peq.AC \times V_{NaOH} \times N_{NaOH} \times (100 - H) \times FD \times 1000}{m_{muestra}} \qquad (3.1)$$

Donde:

peq.AC = peso equivalente del ácido cítrico (64 eq/g)

$V_{NaOH} =$ volumen de hidróxido de sodio consumido en la titulación (L)

$N_{NaOH} =$ normalidad del hidróxido estandarizado (eq/L)

$FD =$ factor de dilución

$m =$ cantidad de muestra seca (g)

$H =$ porcentaje de humedad del fruto fresco

1000 = factor de conversión g a mg (mg/g)

3.1.3 DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS SOLUBLES

Los azúcares son los componentes disueltos más abundantes en los frutos y representan la mayor parte de sólidos solubles totales (SST). Su concentración puede expresarse en °Brix y su determinación requiere de poca cantidad de muestra (una o dos gotas). Este análisis se consistió en tomar una muestra de material seco de mortiño (5.00 g) y macerarla en 25 mL de agua desionizada a 70 °C durante 30 minutos, la mezcla obtenida se filtró en papel filtro grado 2. El líquido resultante sirvió para determinar la cantidad de sólidos expresados en °Brix mediante un refractómetro (ATC SBR0032), según en el método 932.14C de AOAC (2016).

3.1.3.1 Determinación del pH

Para el fruto seco, se preparó una pasta de mortiño seco en agua desionizada en proporción de 1:2 y se midió el pH con la ayuda de un medidor de pH (WTW inolab 720).

3.1.4 EXTRACCIÓN

La extracción de pigmentos de mortiño se basó en una metodología propuesta por Wrolstad *et al.*, 2001, la cual consiste en macerar a temperatura ambiente una muestra seca y pulverizada de fruto usando metanol con una concentración pequeña de ácido. En este trabajo se usaron los ácidos clorhídrico (HCl), cítrico (AC) y trifluoroacético (TFA), siendo el ácido la variable en el proceso de extracción; en cada caso se llevó acabo el siguiente procedimiento:

- Pesar 20 g de mortiño seco y triturado (ítem 3.1.1) en una balanza analítica (Mettler Toledo ML204).
- Colocar el material pesado en un matraz (250 mL) y agregar 100 mL de metanol acidificado (HCl 0.01%v/v, ácido cítrico 2.5% p/v o TFA 3% v/v) tapar el matraz, cubrir de la luz y permitir la maceración por una hora con agitación magnética (placa Velp Scientifica).

- Filtrar la mezcla de maceración por filtración al vacío empleando papel filtro grado 2, conservar el filtrado y el sólido.
- Realizar cuatro extracciones sucesivas del material sólido, unir los líquidos filtrados en un balón de destilación de 1000 mL y descartar el sólido remanente.
- Acoplar el balón de destilación que contiene los filtrados a un equipo rotavapor (Ika RV 10) y recuperar el metanol a 35°C a 200 mbar hasta obtener un volumen inferior a 250 mL.
- Trasvasar cuantitativamente el extracto a un balón aforado de 250 mL y enrasar con metanol absoluto.
- Centrifugar el extracto a 6000 rpm por 15 minutos (centrífuga MLW-T52) y filtrar el sobrenadante con membrana 0.5 µm.
- Transferir el sobrenadante filtrado a un envase de vidrio ámbar de capacidad de 250 mL y almacenar a -20 °C en un congelador de laboratorio (General Electric Fh2sdawh).

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS PIGMENTOS

La cantidad y variedad de compuestos en un extracto son características que dependen de la metodología de extracción. Estas pueden inicialmente ser evaluadas a través de la determinación del contenido de antocianinas, sólidos totales, pH y mediante barridos espectrales en la región del UV-VIS. Estos parámetros darían información básica de los pigmentos utilizados como sensibilizadores en una celda solar.

3.2.1 DETERMINACIÓN DE ANTOCIANINAS MONOMÉRICAS

La cantidad de antocianinas se determinó acorde al método de diferencial de pH, un método espectrofotométrico ampliamente utilizado debido a su facilidad y bajo costo respecto a métodos como HPLC. La técnica de cuantificación se basa en el cambio estructural de las antocianinas que muestran a determinados potenciales de hidrógeno. Así, a pH 1.0 predomina la forma iónica oxonia que muestra una

coloración rojiza, mientras que a pH 4.5 la forma hemiacetal (incolora), la diferencia con la que absorben la luz entre estas dos formas permite cuantificar antocianinas monoméricas, siendo la esta proporcional al contenido total de antocianinas monoméricas. Para efectos de cuantificación se recomienda emplear a la cianidina-3-glucósido, como referencia, por ser la especie más común en frutas y vegetales (Lee, Durst, & Wrolstad, 2005; Castañeda, Pacheco, Páez, Rodríguez, & Galán, 2009). El máximo de absorción que presenta la cianida-3-glucósido, en la zona del visible, está alrededor de 520 nm que variará de acuerdo con el solvente en el cual se encuentre disuelto (Wrolstad & Giusti, 2001). El procedimiento de cuantificación se basó en un método oficial de *AOAC (2016),* trabajándose con volúmenes menores de muestra y por triplicado. La técnica se resume en los apartados siguientes.

3.2.1.1 Ajuste del pH

El pH de las muestras se fijó con soluciones amortiguadoras de pH 1.0 (KCl/HCl 0.025 M) y pH 4.5 (CH_3COONa/HCl 0.4 M) verificándose tales valores mediante un potenciómetro de mesa (WTW inolab 720) calibrado con estándares certificados de 4.00 y 7.00 a 20 °C y acorde al fabricante del equipo.

3.2.1.2 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

Con la ayuda de una micropipeta se tomaron dos alícuotas de cada extracto preparado según el inciso 3.1.2, una alícuota se diluyó con solución amortiguadora de pH 1.0 y otra con solución de pH 4.5. Cada una se enrasó en matraces balón con aforo de 25 mL obteniéndose un factor de dilución (FD) de 50 lo cual permitió realizar las lecturas de absorbancia dentro del rango lineal de espectrofotómetro (0.2-1.4 UA). Después de realizar las diluciones, se permitió su reposo por 15 minutos y se eliminó turbidez mediante centrifugación a 6000 rpm por 10 minutos, y se extrajeron sus sobrenadantes para la cuantificación.

3.2.1.3 CUANTIFICACIÓN DE ANTOCIANINAS

De manera inmediata se tomó cada sobrenadante de pH 1.0 y 4.5 y se determinaron sus absorbancias empleando un espectrofotómetro UV-VIS (Varian Cary 50 Bio), las lecturas se hicieron a las longitudes de onda de 520 y 700 nm utilizando agua destilada como blanco. Antes de la medición se estabilizó del equipo encendiéndolo con al menos 30 minutos de antelación.

La cantidad de antocianinas monoméricas, expresada como cianidina-3-glucósido se calculó como se indica a continuación:

$$Antocianinas\left(cianidina-3-glucósido,\frac{mg}{L}\right)=\frac{A\times MW\times FD\times 10^{3}}{\varepsilon\times l} \qquad (3.2)$$

Donde:

$A =$ ($A_{510\ nm}$–$A_{700\ nm}$) $_{pH\ 1.0}$ – ($A_{510\ nm}$ -$A_{700\ nm}$ pH 4.5) $_{pH\ 4.5}$

$MW =$ Peso molecular de cianidina-3-glucósido ($449.2\ {}^{g}/_{mol}$),

$FD =$ Factor de dilución,

$\varepsilon =$ Coeficiente de extinción molar de la cianidina-3-glucósido ($L\cdot mol^{-1}\cdot cm^{-1}$);

$l =$ Longitud de trayectoria de luz en la muestra (cm).

3.2.2 pH DE LOS EXTRACTOS

Los extractos utilizados como sensibilizadores en este trabajo corresponden a soluciones no acuosas cuyo solvente es metanol absoluto, lo cual impide determinar su pH de manera directa. Por tanto, para efectos de comparación se optó por diluir cada extracto en agua desionizada (FD=10), y de esta manera determinar su pH (WTW inoLab 720).

3.2.3 DETERMINACIÓN DE SÓLIDOS TOTALES

La cantidad de sólidos (ST) da información de la carga de sustancias o componentes totales (orgánicos e inorgánicos) disponibles en un extracto. La cantidad de estas sustancias en disolución pueden afectar a la manera de interactuar con el TiO_2 durante el proceso de adsorción de pigmentos llevado a cabo en la construcción de los fotoánodos, además la cantidad de antocianinas puede

relacionarse con este parámetro para poder identificar el extracto que genere un mejor rendimiento como la relación cantidad de antocianinas/solidos totales.

El procedimiento llevado constó de los siguientes pasos:

- Tomar un volumen conocido de extracto (10 mL) y depositarlo en un crisol (25 mL) previamente tarado y llevar a sequedad a (60 °C) en una estufa (Memmert UM 200) por 72 h, enfriar el recipiente en un desecador a temperatura ambiente por 8 horas.
- Pesar el crisol y determinar el contenido de sólidos totales empleando la ecuación 3.3.

$$ST\left(\frac{mg}{mL}\right) = \frac{m_1 - m_2}{V} \qquad (3.3)$$

Donde:

$m_2 =$ peso de crisol + muestra seca (mg)

$m_1 =$ peso de crisol (mg)

$V =$ volumen de extracto empleado (mL)

3.3 IDENTIFICACIÓN DE LOS PIGMENTOS DEL MORTIÑO

3.3.1 PURIFICACIÓN

Los extractos obtenidos del inciso 3.1.3 se purificaron mediante la extracción en fase sólida (SPE, Solid Phase Extraction) descrita por Rodriguez-Saona & Wrolstad (2001). El procedimiento consiste en pasar un extracto a través de cartuchos de octadecilsilano (C_{18}) para retener antocianinas y separarlas de otras sustancias presentes en los extractos como azúcares, polifenoles y ácidos orgánicos usando eluyentes de distinta polaridad. La purificación constó de las etapas siguientes:

3.3.1.1 Tratamiento de la muestra

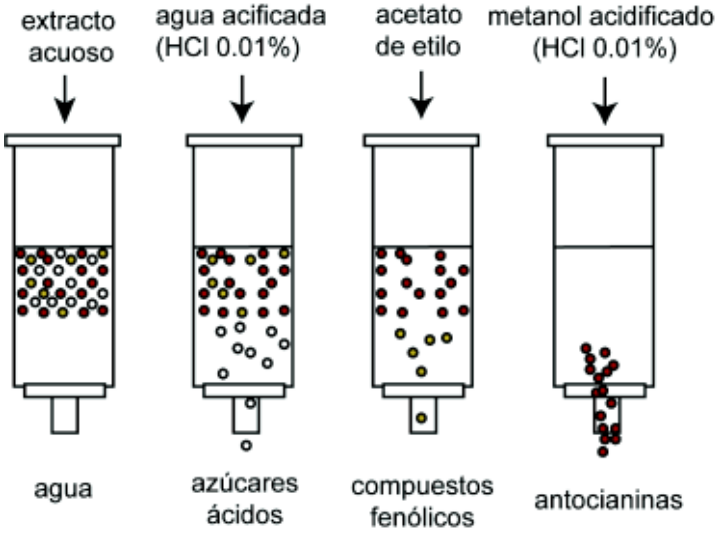
Se tomaron 5 mL de extracto al cual se evaporó el metanol mediante destilación a presión reducida (35 °C, 100 mbar) en rotavapor (IKA RV10) obteniéndose un residuo viscoso, este se colocó en un matraz aforado de 5 mL y se aforó con agua

tipo I (grado HPLC) acidificada (HCl 0.01% v/v). Este extracto acuoso se filtró con membrana (0.5 um) de jeringa con el fin de retirar material insoluble en agua (clorofilas) y se conservó el filtrado.

3.3.1.2 Separación en fase sólida

Se acondicionó un cartucho C_{18} (Cromabond® C18ec, 500 mg/6 mL) pasando dos volúmenes de metanol grado HPLC, posteriormente se adicionaron tres volúmenes de agua tipo I acidificada (HCl 0.01%) con el objeto de retirar el metanol remanente. A continuación, se colocaron (5 mL) de muestra preparada según inciso 3.3.1.1 al cartucho permitiendo fijar los componentes del extracto. Consecutivamente se adicionó el agua tipo I acidificada para eluir los ácidos orgánicos y azúcares contenidos en la solución. Rápidamente, se colocaron dos volúmenes de acetato de etilo para retirar polifenoles y flavonoles. Finalmente, las antocianinas adsorbidas en el cartucho eluyeron adicionando 5 mL de metanol grado HPLC. Los extractos metanólicos purificados se conservaron en recipientes oscuros a -20 °C para posteriores análisis (HPLC, UV-Vis e IR).

Figura 3.1. Purificación de antocianinas de mortiño mediante SPE (C_{18})



Fuente: Rodriguez-Saona & Wrolstad, 2001)

Elaboración: Miguel Taco

3.3.2 ESPECTROSCOPÍA UV-VIS

Se tomaron alícuotas de los extractos de mortiño purificado (3.1.3.) y no purificado (3.1.1.1) y se diluyeron con la solución metanólica acidificada (0.01%v/v HCl, 2.5% p/v AC y 3% v/v TFA según sea el caso) a un FD de 100; esto permitió absorbancias máximas entre 0.3 y 1.1, valores dentro del rango lineal del instrumento. Posteriormente a estas muestras diluidas se les realizó un barrido espectral con longitudes de onda de 250 a 800 nm utilizando un espectrofotómetro UV-VIS (Varian Cary 50 Bio) con celdas de cuarzo (Varian, 1 cm). En cada determinación se realizó un blanco con el metanol acidificado usado en la extracción.

3.3.3 CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA DE ALTA RESOLUCIÓN (HPLC)

La cromatografía HPLC (High Performance Liquid Chromatography) es una técnica analítica empleada ampliamente en la separación y cuantificación de compuestos de origen natural como las antocianinas (Hongx & Wrolstad, 1990; Vasco, Riihinen, Ruales, & Kamal, 2009). En este trabajo, los extractos de antocianinas del mortiño se analizaron mediante una metodología propuesta por Durst & Wrolstad, (2001), el cual consistió en tomar 2 mL de extracto puro de antocianinas (obtenido en 3.3.1.2) para separarlos mediante un cromatógrafo HPLC con detector de arreglo de diodos (DAD, Diodo Array Detector) Dionex ultimate 3000, provisto de una columna C18 (Acclaim ® 300, 3μm; 4.6x150 mm). Para la elución se empleó una fase móvil de acetonitrilo y H_3PO_4 al 4% con la gradiente de separación que se indica en la tabla 3.1.

TABLA 3.1.- GRADIENTE DE ELUCIÓN CROMATOGRÁFICA

Tiempo (min)	Porcentaje de acetonitrilo	Porcentaje de solución H_3PO_4 (4% v/v)
0	6	94
10	25	75
55	25	75
65	25	75
70	6	94

Se tomaron a consideración los primeros 65 minutos en la observación de picos de los cromatogramas obtenidos.

3.3.4 CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA (TLC)

Con el objeto de recuperar material para posteriores ensayos se optó por realizar una separación adicional a los extractos crudos de antocianinas, valiéndose de la cromatografía TLC, la cual permite recuperar mayor cantidad de fracciones separadas que en HPLC y brinda otras características como el factor o coeficiente de retención (Rf) que es propio de cada sustancia separada bajo las condiciones específicas de trabajo.

El procedimiento para la separación de los componentes fue el siguiente:

- Preparar una cámara de separación por TLC con una fase móvil ternaria de 1-butanol, ácido fórmico y agua (BAW) en relación de volumen de 60:10:15 y acondicionar la cámara por dos horas.
- Realizar una siembra de extracto de 20 μL sobre placas de silica gel (Fluka Sigma Aldrich, con indicador de fluorescencia 254 nm) de 10 $\times$ 10 cm^2 mediante un atomizador (Camag Liomat 5) controlado por software WinCats.
- Colocar las placas en la cámara y permitir la separación por alrededor de 1.5 h.
- Retirar las placas y evaporar el solvente de estás en una campana de extracción a temperatura ambiente durante 20 minutos y bajo protección de la luz.
- Registrar los valores de Rf de las fracciones separadas.
- Recuperar cuidadosamente cada fracción con la ayuda de una espátula.

Las fracciones recuperadas se guardaron en viales de 2 mL y se almacenaron bajo oscuridad a -20 °C. Estas se emplearon en la caracterización mediante espectrometría de masas (MALDI) y en espectroscopía UV-Vis.

Se corrió de igual manera, una solución metanólica estándar de cianidina-3-glucósido en metanol (100 μg/L) con el objeto de determinar su presencia o ausencia en las muestras analizadas.

3.3.5 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

La espectroscopía IR es una técnica basada en la vibración de los átomos en una molécula al pasar radiación infrarroja a través de ella, la fracción de radiación incidente es absorbida en una energía particular que se observa en un espectro de absorción. La energía a la que aparece un pico en un espectro corresponde a la frecuencia de una vibración de una parte de una molécula. Estos picos o bandas de absorción permiten identificar grupos funcionales en un componente de un extracto natural.

En este trabajo se empleó la espectroscopía IR en la caracterización de una fracción purificada de antocinaninas obtenida en el inciso 3.3.1 mediante un espectrofotómetro de infrarrojo de transformadas de Fourier (Perkin Elmer Spectrum One). Para el análisis se tomaron 50 µL de extracto que se depositaron sobre discos de KBr (previamente secados a 110 °C por 3 h), se evaporó el solvente en estufa con convección a 40 °C por 30 minutos. Las muestras preparadas se llevaron al espectrofotómetro FTIR y se realizaron 10 barridos por determinación, en cada caso se utilizó una corrección de línea base con KBr sin muestra con el fin de eliminar interferencias (CO_2 y H_2O).

3.3.6 ESPECTOMETRÍA DE MASAS MALDI

En este trabajo se empleó la espectrometría de masas MALDI (Matrix-assisted laser desorption/ionization) en combinación con la separación cromatográfica en TLC, para identificar compuestos de un extracto crudo de mortiño obtenido acorde al inciso 3.1.3.

Previo a este análisis se recuperaron los pigmentos de las fracciones separadas mediante TLC (inciso 3.3.2). Este procedimiento consistió en disolver el pigmento adsorbido en gel de sílice de las placas cromatográficas de cada fracción en metanol grado HPLC acidificado (ácido fórmico 20%v/v), centrifugar las mezclas a 5000 rpm por 15 minutos y filtrar los sobrenadantes en membrana de 0.2 µm.

Para los análisis en MALDI se empleó como matriz el ácido α-ciano-4-hidroxicinámico (CHCA) de concentración 10 mg/mL disuelto en acetonitrilo acidificado (TFA 0.01% v/v) en relación de volumen matriz-muestra de 10:40. Las muestras se depositaron en volúmenes de 5 μL sobre placas de acero inoxidable donde se evaporó el solvente a temperatura ambiente y bajo oscuridad.

Las placas se llevaron un espectrómetro de masas con detector de tiempo de vuelo (MALDI-TOF) de fabricación nacional, construido en el Departamento de Física de la EPN, con ionización por láser de nitrógeno de 337nm (Spectra-Physics 337201-001); las señales se registraron en un osciloscopio (Tektronix TDS 5052). El sistema se calibró mediante la ecuación del tiempo de vuelo, bajo las dimensiones del instrumento y bajo las condiciones de potencial utilizados para la aceleración de los iones. Además, en cada determinación se realizó una calibración interna empleando los tiempos de los picos propios de la matriz (CHCA). Las determinaciones resultaron del promedio de 20 espectros, obtenidos cada uno por 10 pulsos láser.

3.4 CONSTRUCCIÓN DE DSSC

La construcción de estos dispositivos se realizó mediante los procedimientos descritos en los siguientes incisos:

3.4.1 LIMPIEZA DE SUSTRATOS FTO

El material empleado en los electrodos consistió de vidrio conductor FTO (Fluorine doped tin oxide, SnO_2:F) con dimensiones de 2 cm x 1 cm los cuales se limpiaron previamente mediante el siguiente procedimiento:

- Lavar manualmente las placas de vidrio conductor con una solución de limpiador Micro 90 ® al 1% v/v en agua desionizada.
- Sumergir las placas en solución limpiadora Micro 90 ® al 1% v/v y llevar baño ultrasonido (Cole-Parmer 8848) durante 10 minutos.
- Enjuagar el material con agua desionizada y llevar nuevamente a sonicación en agua desionizada durante 5 minutos, repetir este paso dos veces.

- Sumergir el material en 2-propanol grado reactivo y llevar a sonicación por 10 minutos.
- Retirar las placas y secar con una plancha calefactora a 60°C evitando cualquier tipo de contaminación.

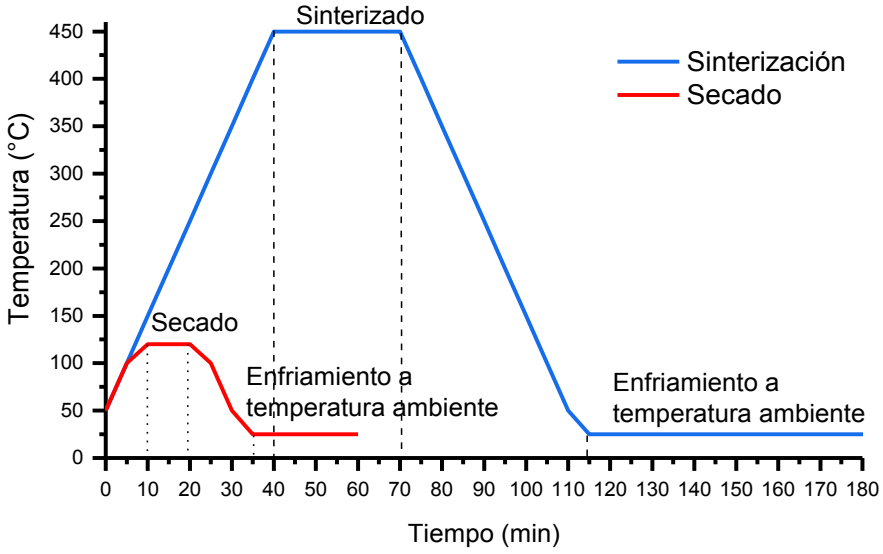
Posterior a la limpieza de sustratos se realizó la deposición de TiO_2 y Pt para formar el fotoánodo y contralectrodo respectivamente.

3.4.2 FORMACIÓN DEL FOTOÁNODO

3.4.2.1 Deposición y sinterización de TiO_2

Se empleó una pasta de TiO_2 nanoparticulado de fase anatasa, cuya deposición sobre FTO se realizó mediante serigrafía usando una malla SEFAR PET 1500, diseñada para formar capas con áreas de 5 mm × 5 mm. La deposición constó en colocar una cantidad de pasta suficiente para conseguir una capa homogénea y esparcirla con la ayuda de una racleta a una inclinación a 45 ° aproximadamente. Una vez formada la capa de pasta de TiO_2 sobre el sustrato FTO, se homogenizó mediante rotación de la placa en un equipo de recubrimiento por centrifugación o "*spin coating"* (Laurell WS-650HZB-23-223NPPB0) durante 25 s a 2000 rpm. Seguidamente se secó el depósito incrementando gradualmente la temperatura hasta 120 °C por 10 minutos en una placa calefactora (Thermo Scientific CIMAREC) y se enfrío a temperatura ambiente. Con este procedimiento se colocaron en total 3 capas de pasta sobre el sustrato para, finalmente llevar la sinterización en la misma placa calefactora por un tiempo de 30 minutos, a 450 °C. Con el fin de evitar agrietamientos en el TiO_2 se emplearon incrementos y decrementos de 50 °C cada 5 minutos, como se representa en la figura 3.2.

Figura 3.2. Diagrama de temperatura-tiempo en secado y sinterizado de TiO_2/FTO



3.4.2.2 Adsorción de pigmento sobre TiO_2

Las placas FTO/TiO_2 se sumergieron cada uno en 5 mL de extracto de mortiño, en recipientes de vidrio cerrados y en la oscuridad, permitiéndose la adsorción de los pigmentos en un período de 72 h. Culminado este tiempo se retiró el exceso de colorante lavando con agua desionizada “tipo I”, posteriormente se secaron a temperatura ambiente protegiéndose de la luz.

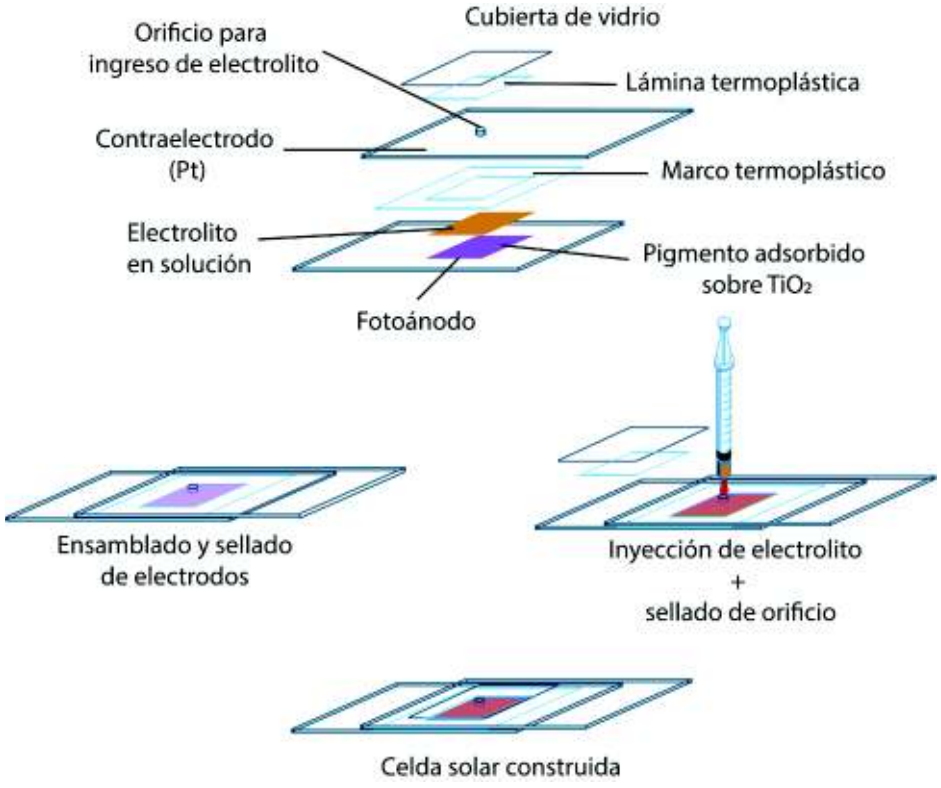
3.4.3 FORMACIÓN DEL CONTRAELECTRODO

La construcción del contraelectrodo consistió en depositar un precursor de Pt sobre el sustrato FTO mediante pincelado, posteriormente se llevó a sinterización a 475 °C sobre una placa calefactora (Thermo Scientific CIMAREC) durante 30 minutos. Tanto en aumento de temperatura como en disminución se usó una rampa de 50 °C cada 2 minutos. La placa de FTO empleada en el contraelectrodo constó previamente de un orificio (diámetro 1 mm) necesario para la inyección de la disolución electrolítica.

3.4.4 ENSAMBLADO Y SELLADO DE CELDAS

El fotoánodo y el contraelectrodo se juntaron de manera opuesta colocando entre ellas un marco de lámina polimérica termofundible con espesor de 60 µm (SX 1170-60PF, Solaronix) mediante presión y calentamiento a aproximadamente 120 °C utilizando una plancha casera. A continuación, se introdujo a través del orificio existente en el contraelectrodo de Pt, una disolución de electrolito I^-/I_3^- empleando una jeringa. Finalmente, el orificio se cubrió utilizando un pedazo del material polimérico termofundible, colocándose sobre estos una pieza de vidrio cubreobjetos. De manera inmediata se aplicó calentamiento a 120 °C mediante el uso de un cautín para completar el proceso de sellado de las DSSC.

Figura 3.3. Ensamblaje de una DSSC

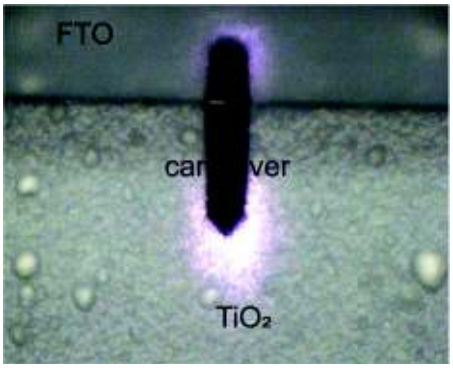


3.5 CARACTERIZACIÓN DE CELDAS

3.5.1 FOTOÁNODO

El fotoánodo está compuesto de TiO_2 depositado sobre un sustrato FTO, este debe poseer una gran área superficial que viene dada por el tamaño de partícula y rugosidad. Tales características morfológicas se estudiaron mediante un microscopio de fuerza atómica (AFM Park Systems NX 20), esta caracterización se hizo tomando una muestra de los depósitos TiO_2 sobre placas FTO, obtenidas acorde al inciso 3.4.2.1, la cual se llevó al barrido de imagen en modo *tapping* usando cantiléver con sonda de punta NCHR (Nanosensors, Suiza) sobre áreas de 1µm x 1 µm.

Figura 3.4. Imagen de TiO_2/FTO en la caracterización mediante AFM



La rugosidad y el tamaño de grano se analizaron mediante *software* XEI 4.1.0 y Gwyddion.

3.5.2 CARACTERIZACIÓN DEL SENSIBILIZADOR SOBRE TiO_2

La adsorción química del pigmento sobre el semiconductor TiO_2 es fundamental en la inyección electrónica al sistema *redox* en una DSSC, influyendo en su desempeño. Para esta caracterización se utilizó espectroscopía UV-Vis en la cual se tomaron las placas de TiO_2 pigmentadas, obtenidas según en el inciso 3.4.2.2, a las cuales se les realizó un barrido espectral 400-800nm empleando un espectrofotómetro UV-Vis (Varian Cary 50 Bio), los barridos se realizaron contra

placas FTO con TiO_2 y FTO sin TiO_2. De esta manera pudieron observar las características de absorción de luz de los pigmentos de mortiño.

3.5.3 DESEMPEÑO FOTOVOLTAICO

El comportamiento de las celdas se analizó mediante parámetros de desempeño fotovoltaico, como: eficiencia (η), densidad de corriente de corto circuito (J_{SC}), factor de llenado (FF) y voltaje de circuito abierto (V_{OC}), obtenidas bajo condiciones estándar de AM 1.5 (air mass) y potencia de 1000 W/m^2. Durante la caracterización las celdas fueron iluminadas por medio de un simulador solar construido en Departamento de Física de la EPN (Calero, 2015), las celdas se acoplaron a una unidad de medida de fuente (KEITHLEY 2400) controlada por ordenador (mediante bus de interfaz de propósito general GPIB). Con esta unidad se generaron potenciales y se midió la corriente que pasa a través de las celdas para obtener las curvas de corriente por unidad de área vs voltaje (J-V). Mediante ordenador se ajustaron condiciones de medición como tiempo de retardo, y sentido del barrido de potencial. Las respuestas de J-V y los parámetros fotovoltaicos se recogieron y analizaron mediante un *software* desarrollado en plataforma Labview (National Instruments). En todos los ensayos, cada celda se analizó después de dos minutos bajo iluminación y sus resultados se obtuvieron por triplicado.

3.6 VARIACIÓN DE SOLVENTES DE DISTINTA POLARIDAD

Con el fin de observar efectos debidos al tipo de solvente del sensibilizador; se construyeron celdas empleando pigmentos separados mediante extracción líquido-líquido de extractos de mortiño en solución acuosa. El extracto en solución acuosa se preparó agregando agua desionizada a los sólidos obtenidos en 3.2.3, las mezclas se filtraron en membrana (0.2 µm). Del filtrado se tomaron 5 mL de extracto y se lavaron tres veces con de cloroformo (1.5 mL) en embudo de separación. Las dos fases formadas se recuperaron y emplearon en la adsorción de los pigmentos sobre TiO_2 de los fotoánodos que conformaron las celdas. Estas celdas se construyeron siguiendo el procedimiento descrito en 3.4.

3.7 VARIACIÓN EN EL ESPESOR DEL DEPÓSITO DE TiO_2

Según Sarker, Seo, Jin, & Lee (2015), un mayor espesor del TiO_2 puede favorecer el aparecimieto de histéresis en los gráficas corriente vs voltaje en la caracterización de una DSSC. Para estudiar este posible comportamiento se optó por incrementar el espesor de TiO_2 al aumentar el número de capas de pasta en la deposición. Para esto, a la pasta se agregó un 20% de terpineol con el fin de disminuir su viscosidad y así lograr mayor uniformidad. Con esta nueva pasta se realizó la deposición de 6 y 10 capas sobre placas de sustrato FTO siguiendo el procedimiento descrito en el punto 3.4.1, en este estudio se utilizó el extracto metanólico con TFA.

3.8 VARIACIÓN EN EL BARRIDO DE POTENCIAL

La caracterización de una celda solar se realiza a partir de sus curvas J-V, las cuales pueden obtenerse bajo condiciones prestablecidas que están en función del sentido del barrido (incrementos o decrementos de potencial) y de la velocidad con la que esta se realiza. Según varias fuentes (Snaith et al, 2014; Christians, Manser & Kamat, 2015; Contreras *et al.*, 2016; Sarker, Seo, Jin, & Lee, 2015), estos factores pueden causar diferencias en la eficiencia de una celada solar, que se evidencian con una histéresis entre las curvas J-V. Considerándose estas fuentes de incertidumbre, se tomaron en cuenta el sentido y tiempo de retardo como variables en el estudio de la histéresis en las curvas J-V de DSSC basadas en pigmentos de mortiño. Este análisis se basó en un diseño experimental $a \times b$ (2×5) donde *a* representa el factor sentido con dos niveles, ida y regreso (incrementos y decrementos, respectivamente) y *b* el factor tiempo de retardo con cinco niveles, 1, 25, 100, 250 y 500 ms. En este diseño experimental la unidad experimental corresponde a una celda solar construida con extractos metanólicos de mortiño (obtenidos en el inciso 3.1.4); se realizaron seis réplicas.

3.9 ESTUDIO DE HISTÉRESIS

3.9.1 EMPLEANDO DISTINTOS SOLVENTES

Se realizó el estudio de histéresis al variar los solventes de los pigmentos sensibilizadores, los solventes probados fueron, cloroformo, acetato de etilo, y agua. Las soluciones de pigmentos fueron resultado del siguiente proceso de extracción.

- Se realizó una extracción de pigmentos de mortiño mediante maceración en etanol en relación en peso 1:10. Se filtró y concentró al vacío en rotavapor.
- El filtrado se evaporó a sequedad y se redisolvió en agua.
- La mezcla resultante se lavó 3 veces con cloroformo, la fase acuosa se conservó y lavó tres veces con acetato de etilo.

De esta manera se obtuvieron pigmentos distribuidos en distintos solventes, como fase en cloroformo, fase acuosa y acetato de etilo las cuales se utilizaron para la adsorción de pigmentos sobre TiO_2. El proceso de construcción de celdas se indica en el punto 3.4.

3.9.2 EMPLEANDO ELECTROLITO GEL

Otro análisis consistió utilizar un electrolito en medio de gel en lugar de la disolución de electrolito (líquido). Para esto se preparó una disolución de yodo (0.05M), NaI (0.1 M) y piridina (0.05M) en acetonitrilo grado HPLC, esta solución se combinó mediante agitación con un gel no patentado basado en un coloide natural (gelatina), en una proporción de 1:1 en peso. Esta mezcla se empleó como electrolito viscoso en la construcción de celdas solares, para estas se empleó un colorante comercial (SQ2, Solaronix) como sensibilizador y se realizó mediante el procedimiento descrito en 3.4.

3.10 DETERMINACIÓN DE ESTABILIDAD

La estabilidad en el tiempo de un dispositivo es un factor importante para su comercialización. Las celdas construidas en base a los extractos de mortiño obtenidos con los ácidos clorhídrico, trifluoroacético y cítrico, sirvieron para el

seguimiento en la estabilidad en donde se evaluaron 3 celdas de cada tipo. Las mediciones se realizaron siguiendo el procedimiento indicado en el punto 3.5.3, en un intervalo de tiempo mayor a dos meses.

3.11 REACTIVOS Y MATERIALES

A continuación, en la tabla 3.2, se presentan los reactivos y materiales utilizados en este trabajo.

TABLA 3.2. REACTIVOS Y MATERIALES SOPORTE

REACTIVO	ESPECIFICACIONES Y PROCEDENCIA	USO
Metanol absoluto (CH_3OH)	99.5% ACS, J.T. Baker	Extracción de pigmentos
Ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_7 . H_2O$)	ACS MERCK	Extracción de pigmentos
Ácido clorhídrico HCl	37% fumante ACS, MERCK MILLIPORE	Extracción de pigmentos, cuantificación de antocianinas
Ácido trifluoroacético (TFA) (CH_3CF_3)	99.8% ACS, J.T. Baker	Extracción de pigmentos
Ácido α-cyano-4-hidroxicinámico	> 99.0 %, Fluka	Espectrometría de masas MALDI
Hidróxido de sodio (NaOH)	99% ACS, MERCK MILLIPORE	Determinación de acidez del mortiño
Ftalato ácido de potasio KHP ($C_6H_4COOHCOOK$)	99.95-100.05%, Aldrich	Determinación de acidez del mortiño
2-propanol (CH_3CH_2OH)	≥99.8% ACS, MERCK MILLIPORE	Limpieza de vidrios sustratos FTO
Acetato de etilo ($CH_3COOC_2H_5$)	99.8% ACS, J.T. Baker	Purificación de antocianinas mediante SPE
Buffer pH 4.00	Trazable a SRM de NIST, Panreac	Calibración de pH-metro
Buffer pH 7.00	Trazable a NIST, Boeco	Calibración de pH-metro
Filtro de papel	MN 615. ϕ 125mm,	Extracción de pigmento
Cartuchos C_{18}	500mg, 6 Ml, Cromabond ®	Purificación de antocianinas
1-butanol ($CH_3(CH_2)_3OH$)	99.9% ACS, J.T. Baker	Separación de antocianinas mediante TLC

TABLA 3.2. CONTINUACIÓN

Placas TLC Gel de sílice	10 cm× 10 cm con indicador de fluorescencia 254nm, SIGMA-ALDRICH	Separación de antocianinas mediante TLC
Cianidina-glucósido ($C_{21}H_{21}ClO_{11}$)	> 97%, PHYTOPLAN	Identificación de antocianinas por TLC
Columna cromatográfica HPLC C_{18}	C18, 3 μm 4.6 × 150 mm, ACLAIM ®	Perfil cromatográfico de antocianinas de mortiño
Acetona (CH_3COCH_3)	99.8% ACS, J.T. Baker	Limpieza de placas para MALDI
Acetonitrilo (CH_3CN)	≥ 99.9 %, MERCK MILLIPORE grado HPLC	Cromatografía HPLC Espectrometría masas MALDI
Ácido fosfórico (H_3PO_4)	85% ACS, MERCK MILLIPORE	Cromatografía HPLC
Ácido fórmico (HCOOH)	98-100% ACS, MERCK MILLIPORE	Cromatografía TLC
Metanol (HPLC) CH_3OH	≥ 99.9 %, MERCK MILLIPORE grado HPLC	Cromatografía HPLC y Cromatografía TLC
Pasta TiO_2 nanoparticulado	Ti-Nanoxide D/SP SOLARONIX	Construcción de DSSC
Precursor de Pt	Platisol T SOLARONIX	Construcción de DSSC
Polímero fundible	Meltonix 60 μm SX 1170-60PF SOLARONIX	Construcción de DSSC (sellado de celdas)
Electrolito I^-/I_3^- en disolución	Iodolyte AN-50 (50 mM yoduro/tri-yoduro en acetonitrilo) SOLARONIX	Construcción de DSSC
Micro 90 ® solución de limpieza	COLE-PARMER	Limpieza de vidios sustrato FTO
Terpineol Mezcla de isómeros ($C_{10}H_{18}O$)	α-terpineol ~65%; β-terpineol ~10%; γ-terpineol ~20%, SIGMA-ALDRICH	Variación de espesor de TiO_2 (6 y 10 capas)
Colorante SQ2	Semiconductor Sensidizer SOLARONIX	Construcción de DSSC (estudio de histéresis)
Sensibilizador base de Ru	Ruthenizer 535-bisTBA SOLARONIX	Construcción de DSSC (estudio de histéresis)

Se empleó agua desionizada de grado reactivo “tipo I” y “tipo II” según la necesidad del ensayo. En la limpieza de vidrios sustrato FTO (en la construcción de DSSC), espectrofometría UV-Vis y TLC se utilizó agua desionizada “tipo II” (Millipore MERCK con lámpara UV), mientras que para análisis de mayor sensibilidad como HPLC y MALDI se empleó agua “tipo I” o grado HPLC (Millipore MERCK).

CAPÍTULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el presente capítulo se presentan los resultados y discusión distribuidos en dos incisos principales. El primero (sección 4.1) parte de la obtención y caracterización de pigmentos del mortiño por medio de las técnicas cromatográficas (HPLC y TLC) y espectrométricas (UV-Vis, IR y MS-MALDI), con el fin de obtener información básica para identificar las moléculas fotoactivas extraídas del mortiño y utilizadas como sensibilizadores en las celdas solares. El segundo apartado (4.2) trata acerca de la caracterización de las celdas construidas bajo protocolos establecidos evaluando los parámetros de desempeño fotovoltaico de los pigmentos naturales. El objetivo general del presente estudio se fundamenta principalmente en los dos puntos mencionados y se presentan a continuación.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE PIGMENTOS DEL MORTIÑO

4.1.1 CARACTERÍSTICAS DEL MORTIÑO

Los productos de origen natural, como el mortiño, presentan cierta complejidad en cuanto a obtener una composición química de forma detallada. En este trabajo, para una caracterización general del material de partida, se tomaron en cuenta los parámetros indicados en la tabla 4.1. El contenido de antocianinas, una de las características más importantes, mostró ser menor en comparación con resultados obtenidos por diferentes autores como Schereckinger, Wang, Youseef, & Lila (2010); y Vasco et al, (2009) (1.5 y 2.4 veces respectivamente). Este valor puede variar en función de la procedencia y grado de madurez, como ocurre en frutos de otros géneros (Siriwoharn, Wrolstad, Finn, & Pereira, 2004; Dossett, Lee, & Finn, 2010) y en otras especies del género *Vaccinium* (Rodarte, Eichholz, Sascha Rohn, & Huyskens-Keil, 2008; Prior et al, 1998). Aspectos que afectan su contenido también son las condiciones de transporte y almacenamiento del producto (temperatura, iluminación, aireación, etc.) debido a la inherente inestabilidad que

presentan estos compuestos; además deben tomarse en cuenta aspectos como el tratamiento de la muestra, la técnica de extracción y el método de cuantificación (Lee, Rennaker, & Wrolstad, 2008).

TABLA 4.1. CARACTERÍSTICAS GENERALES DEL MORTIÑO (*V. floribundum*)

Parámetro	Valor promedio
Humedad (%)	80±1
Antocianinas (mg cy-3-gl/100gPF)	144 ± 7
Grados Brix (°Bx)	5.5 ± 0.3
Acidez titulable (mg ácido cítrico/100gPF)	1024 ± 18
pH	3.3 ± 0.1
Observación visual	Pigmento presente en piel

La acidez del mortiño, medida como equivalentes de ácido cítrico, mostró valores dentro del rango de otras especies de *Vaccinium* como la *V. ashei Reade y V. corymbosum L.* (Ehlenfeldt, Meredith, & Ballington, 1994). Los parámetros, como humedad y sólidos solubles (°Brix) son próximos a los obtenidos por Vasco *et al.* (2009). Por otra parte, el pH, de carácter ácido, muestra ser un poco más elevado (20%) respecto a especies como V*accinium membranaceum* y *Vaccinium ovatum* (Lee, Finn, & Wrolstad, 2004).

Los parámetros mencionados anteriormente, dependerán de la naturaleza del producto de interés, de ahí que es conveniente investigar las características del material de partida, aún más tratándose de las propiedades de la fuente de obtención de los sensibilizadores (naturales) en las celdas solares ya que, en alguna forma podrían influir en la calidad y cantidad de los mismos.

4.1.2 CARACTERIZACIÓN DE EXTRACTOS

Los extractos obtenidos presentaron ciertas diferencias, como se puede apreciar en la tabla 4.2. Para la extracción, se emplearon ácidos de distinta naturaleza, un ácido fuerte (HCl) y dos ácidos débiles (cítrico y trifluoroacético), los mismos que pueden influir de distinta manera en el carácter polar y la acidez del medio de extracción.

Considerando como característica principal la concentración de antocianinas, se encontró que el medio de extracción que logró el mayor contenido antociánico fue aquel acidulado con TFA, seguidos por aquellos con HCl y ácido cítrico. Tales diferencias reflejan la distinta capacidad de extracción de los medios utilizados frente a los compuestos presentes en el mortiño.

Además de la diferencia en la cantidad de material extraído pueden estar inmersos cambios en la estructura de los compuestos naturales; un ácido mineral como el HCl puede provocar hidrólisis de antocianinas aciladas y 3,5 diglucosiladas, Castañeda *et al.*, (2009); por tanto, es conveniente usar un medio débilmente ácido para extraer más y diferentes antocianinas.

TABLA 4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS EXTRACTOS DE MORTIÑO

Acidulante	Antocianinas cy-3-glc (mg/mL)	pH	Sólidos totales (mg/mL)
Ácido clorhídrico (HCl)	444 ± 22	3.35 ± 0.03	48 ± 2
Ácido trifluoroacético (HCF_3COOH)	575 ± 26	2.90 ± 0.02	47 ± 2
Ácido cítrico ($C_6H_8O_7$)	329 ± 18	3.68 ± 0.03	144 ± 2

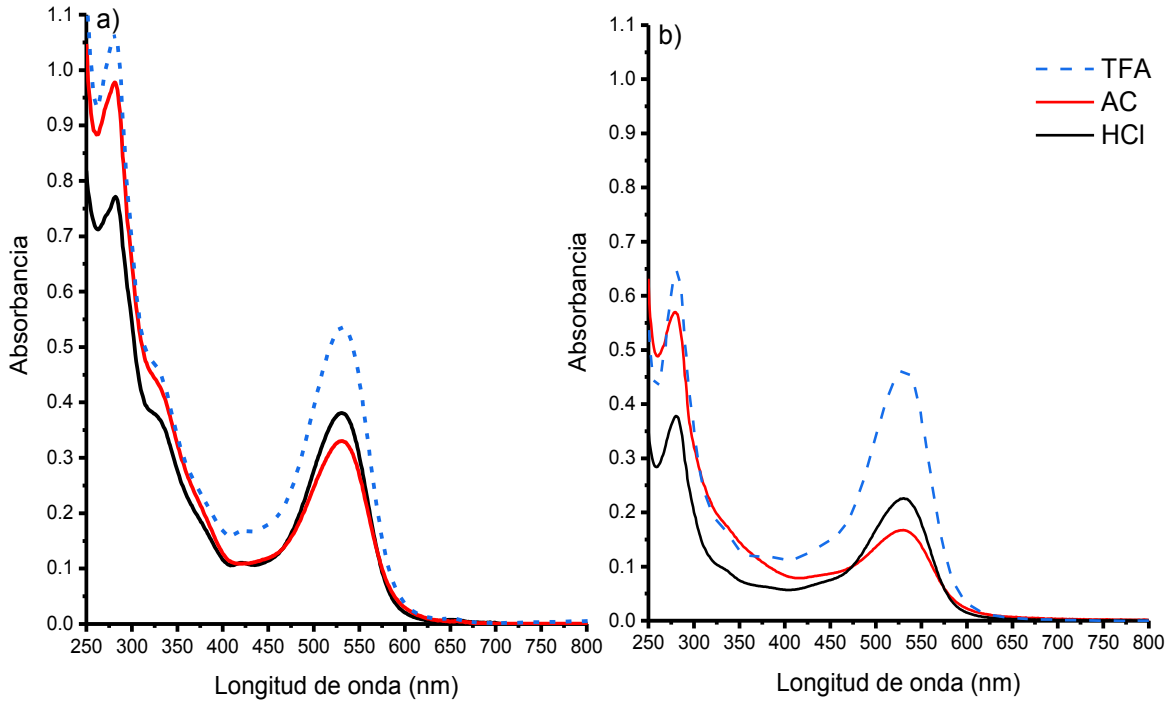
pH medido en dilución acuosa 1:9

4.1.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE

En la figura 4.1 se aprecian los espectros de los extractos en solución metanólica (FD=100), los cuales mostraron dos bandas de absorción a longitudes de onda máximas ($\lambda_{máx,CH_3OH}$) cercanas a 280 y 530 nm, bandas características en las antocianinas. Siegelman & Hendricks (como se cita en Giusti & Wrolstad, 1958) reportan que una absorción máxima a 530 nm corresponde a derivados de la cianidina como 3-glucósido y 3-galactósido al disueltas en metanol acidificado (HCl

1%). Esto daría la presunción de que este tipo de antocianinas estarían presentes en los extractos de mortiño como pigmento o pigmentos principales, sin pasar por alto la posibilidad de hallarse otras antocianinas con distintas $\lambda_{máx}$ con máximos que se traslapan y forman parte de las bandas de absorción observadas (al tratarse de extractos no purificados) o porque muestran intensidades bajas al estar en cantidades minoritarias. Varias antocianinas y antocianidinas se han encontrado dentro del rango de esta banda de absorción (Hong & Wrosltad, 1990; Harborne, 1958).

Figura 4.1. Espectros UV-VIS de extractos de mortiño (FD=100)



a) Extractos crudos TFA ($\lambda_{máx}$: 281 y 532 nm), AC ($\lambda_{máx}$: 281 y 530 nm) y HCl $\lambda_{máx}$: 282 y 530 nm). b) Extractos puros TFA ($\lambda_{máx}$: 281 y 532 nm), AC ($\lambda_{máx}$: 279 y 530 nm) y HCl $\lambda_{máx}$: 280 y 530 nm). Se empleó metanol absoluto como blanco con los respectivos ácidos de extracción.

Con los espectros de absorción mostrados en la figura 4.1 se evidencia que los pigmentos extraídos de mortiño poseen características importantes, como la banda de absorción relativamente ancha (475-550 nm) en el rango visible. Lo cual es

necesario para la captación de fotones y que es indispensable para su O−H funcionamiento como sensibilizadores en celdas solares.

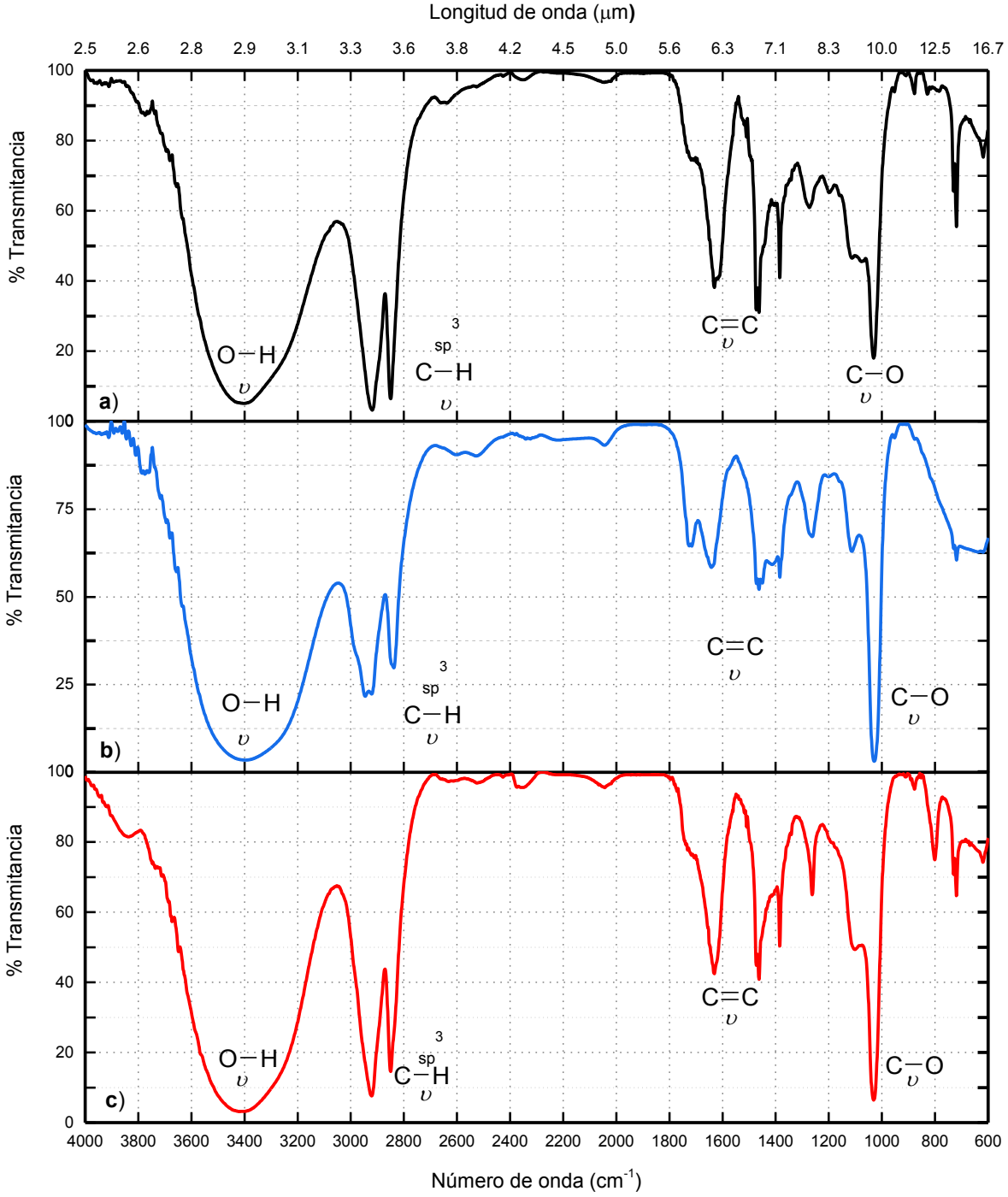
4.1.4 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

Los espectros resultantes de los extractos de antocianinas mediante el espectrofotómetro FT-IR, mostraron bandas importantes en la zona de la huella digital (600-1400 cm^{-1}) una absorción intensa alrededor de 1030 cm^{-1} que se asigna a la tensión C−O de grupo funcional alcohol y una banda en 1262 cm^{-1} de estiramiento Aril−O correspondiente a fenol. En el intervalo de 1400- 3600 cm^{-1} se presentan tensiones C=C de tipo aromático (1642 y 1463 cm^{-1}) junto con tensiones C−H de tipo saturado (2838 y 2946 cm^{-1}) y finalmente una banda ancha centrada en 3399 cm^{-1} que habitualmente se origina por la tensión O−H de alcoholes y fenoles por efecto de puentes de hidrógeno. Los espectros de los extractos de mortiño, con su respectivo acidulante de extracción, se presentan en la figura 4.2.

Los extractos obtenidos con ácido cítrico y clorhídrico muestran espectros muy similares, mientras que el espectro del extracto obtenido con ácido trifluoroacético se distingue por un pico en 1716 cm^{-1} y una banda ancha entre 550 y 800 cm^{-1}; tales señales para los otros dos casos aparecen como un hombro y como picos definidos en 719 y 619 cm^{-1} respectivamente.

Se debe enfatizar que los espectros IR adquiridos son las sumas de todas las bandas de absorción de los compuestos que se encuentran en los extractos (mezclas enriquecidas de antocianinas) por tanto no es posible asignar bandas a compuestos de manera individual. No obstante, su información permite inferir los grupos funcionales responsables de varias bandas como aquellas debidas a O−H y a C−O de tipo fenólico; estas señales en conjunto con las de C=C de tipo aromático se asignan a la estructura aglicónica (antocianidina) de los pigmentos antociánicos. Así también se pueden asignar las bandas de C−H saturado y de de alcohol a la porción sacarídica (azúcar) de las antocianinas obtenidas.

Figura 4.2. Espectros IR de extractos de antocianinas purificados.



a) HCl, b) TFA, c) ácido cítrico.

4.1.5 CROMATOGRAFÍA

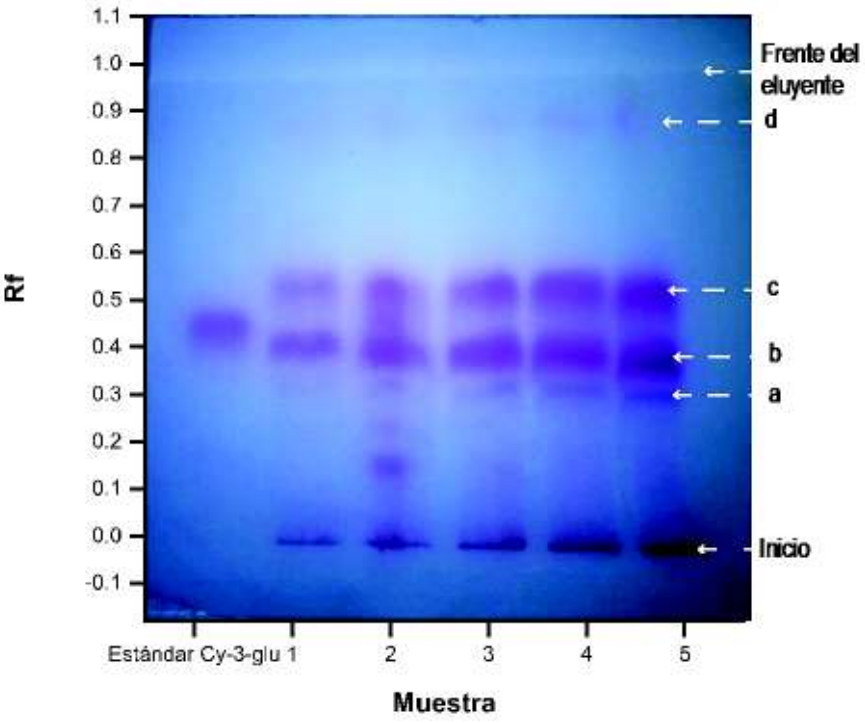
Las técnicas cromatográficas son muy útiles en la caracterización de compuestos naturales y dependiendo de la metodología empleada permite la separación, cuantificación y, en conjunto con otras técnicas, la elucidación de las sustancias de interés presentes en una matriz. En este trabajo se han empleado dos tipos, la cromatografía de capa fina (TLC, por sus siglas en inglés) que permitió la separación y recuperación de ciertos componentes de los extractos, y la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, por sus siglas en inglés) que se empleó para la obtención de un perfil de las antocianinas presentes en los extractos de mortiño. Ambas técnicas se basan en la afinidad de los compuestos con una fase sólida a la cual estas se adsorben (fase estacionaria) y a otra líquida (fase móvil) la cual permite la separación al pasar a través del sólido. Los resultados obtenidos por ambas técnicas se indican de manera individual.

4.1.5.1 Cromatografía de capa fina (TLC)

Una de las características más importantes para la identificación de antocianinas es el factor de retención (R_f) que se obtiene mediante la cromatografía en capa fina; usando esta técnica se separaron varias fracciones coloreadas dando como resultado cuatro principales componentes, como se puede apreciar en la figura 4.3. Tales fracciones, a, b, c y d dieron valores de R_f de 0.32, 0.39, 0.51 y 0.86 respectivamente, con desviaciones inferiores al 3%. Los componentes separados se contrastaron con un estándar de cianidina-3-O-glucósido cuyo factor de retención (0.44) difiere de aquellos separados en los extractos analizados, esto indicaría la ausencia de esta antocianina o que no está presente en cantidad apreciable. La separación por cromatografía hace posible determinar que componentes presentan mayor o menor polaridad entre sí acorde al sistema empleado como fase móvil y fase estacionaria. El carácter polar o movilidad cromatográfica en un componente depende de la estructura química por lo cual el valor R_f puede ser usado para identificar tentativamente una molécula de antocianina. Antocianinas con un mayor número de grupos hidroxilo presentarán un menor R_f ya que los grupos OH reducen la movilidad del componente al ser más afines a la fase estacionaria, este

comportamiento se ha observado y generalizado en estudios de antocianinas en TLC (Jackman, Yada, & Tung, 1987). Para las muestras analizadas es posible afirmar que una de las razones de la diferencia en la movilidad observada, se deba a la presencia de este grupo funcional. Considerando la presencia de derivados de cianidina y delfinidina (agliconas que difieren entre sí por un grupo OH, delfinidina>cianidina), se esperarían menores valores de Rf para derivados de delfinidina que para sus análogas cianidinas; es decir las antocianinas que disponen de mayor número de grupos hidroxilo realizarán un menor recorrido, por una movilidad reducida a través de la placa de silica, respecto a otras antocianinas con menos grupos OH de iguales sustituyentes (azúcares) y mismas posiciones, siendo estas últimas de menor polaridad y mayor velocidad de elución.

Figura 4.3.Separación cromatográfica del extracto crudo de mortiño en capa fina



Fase móvil butanol-ácido fórmico-agua 40:10:15 y fase estacionaria silica gel F_{270}.

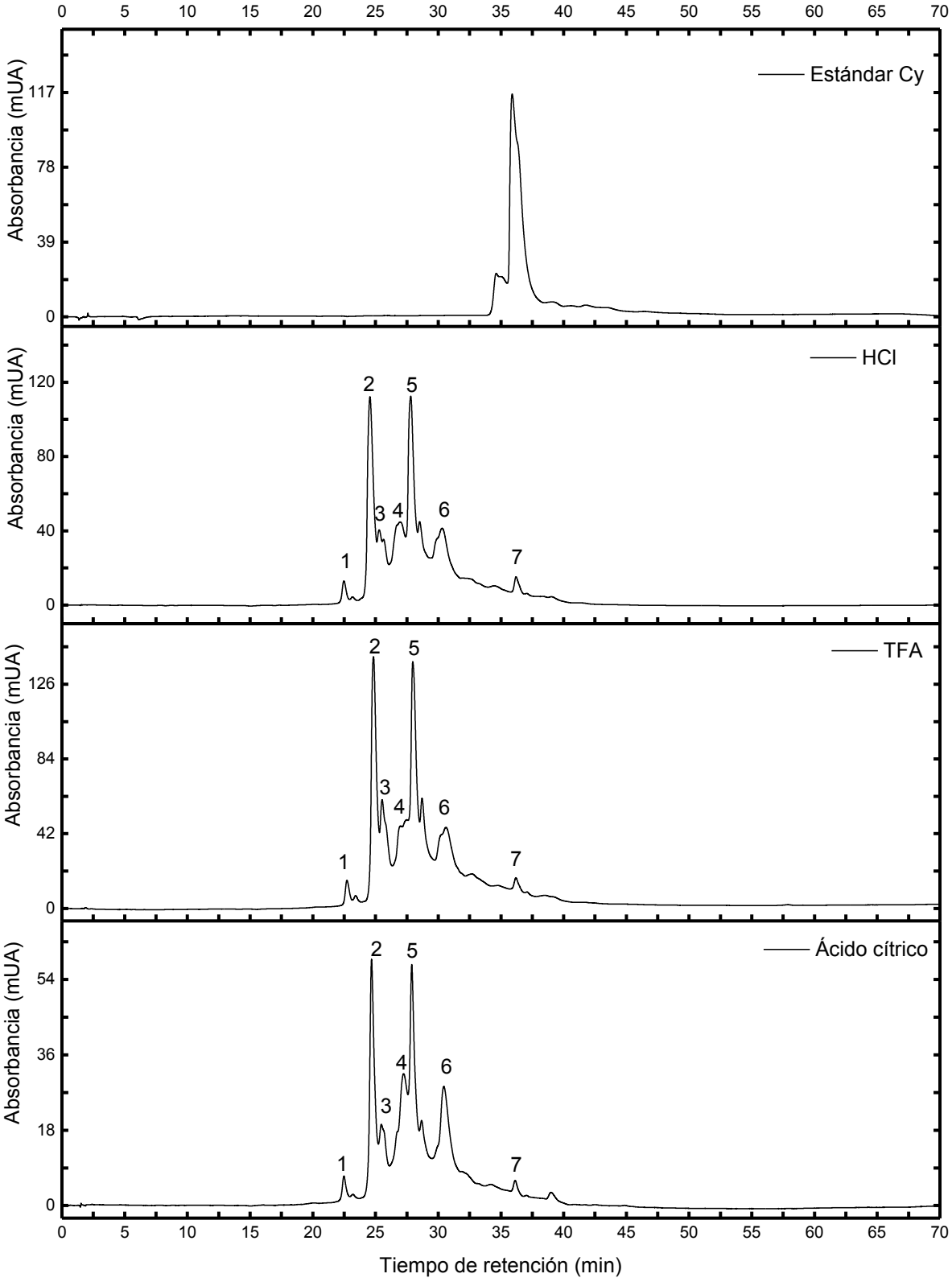
4.1.5.2 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

La cromatografía de HPLC presenta cierta sofisticación y ventajas respecto a TLC en cuanto a sensibilidad, resolución y cuantificación. En la figura 4.4, se muestran los perfiles de las antocianinas en cada extracto, con siete picos principales entre 22 y 37 minutos, muy similares en los tres casos. Los picos 2 (24.6 min) y 5 (27.7 min) fueron predominantes en todos los extractos con intensidades y áreas similares entre sí, indicando que estos componentes se encontrarían en cantidades semejantes.

De manera adicional, se puede realizar la comparación en polaridad de los pigmentos eluidos tomando en cuenta que en este análisis se ha empleado un sistema de elución en fase reversa (contrario a lo realizado por TLC), donde los compuestos a eluir (antocianinas) tienen mayor afinidad con la fase móvil (mezcla de solventes), siendo los compuestos con mayor movilidad o velocidad de elución los de mayor carácter polar registrando menores tiempos de retención (t_R). Así los derivados de delfinidina se caracterizarán por tener menores tiempos de retención que sus análogos derivados de cianidina.

En diferentes análisis cromatográficos, en fase reversa, se han encontrado cinco antocianinas procedentes del *Vaccinium floribundum* (Vasco *et al.*, 2009; Schereckinger *et al.*, 2010) con el siguiente orden de elución: (1) delfinidina-3-galactósido, (2) cianidina-3-galactósido, (3) delfinidina-3-arabinósido, (4) cianidina-3- glucósido y (5) cianidina-3-arabinósido. En este trabajo no se utilizaron estándares para su identificación, sin embargo se esperaría de manera tentativa, que tales compuestos correspondan a los picos obtenidos en los cromatogramas mostrados en la figura 4.4. Para su esclarecimiento se empleó una herramienta adicional, la espectrometría de masas MALDI junto con TLC, con lo que se pudo deducir que los picos 2 y 5 corresponden a cianidina-3-galactósido y cianidina-3-arabinósido respectivamente como se señala en el inciso 4.1.2. Adicionalmente las señales de las muestras se compararon con la de un estándar de cianidina demostrándose la presencia de esta aglicona (pico 7) en todos los extractos.

Figura 4.4. Perfil cromatográfico de antocianinas de mortiño



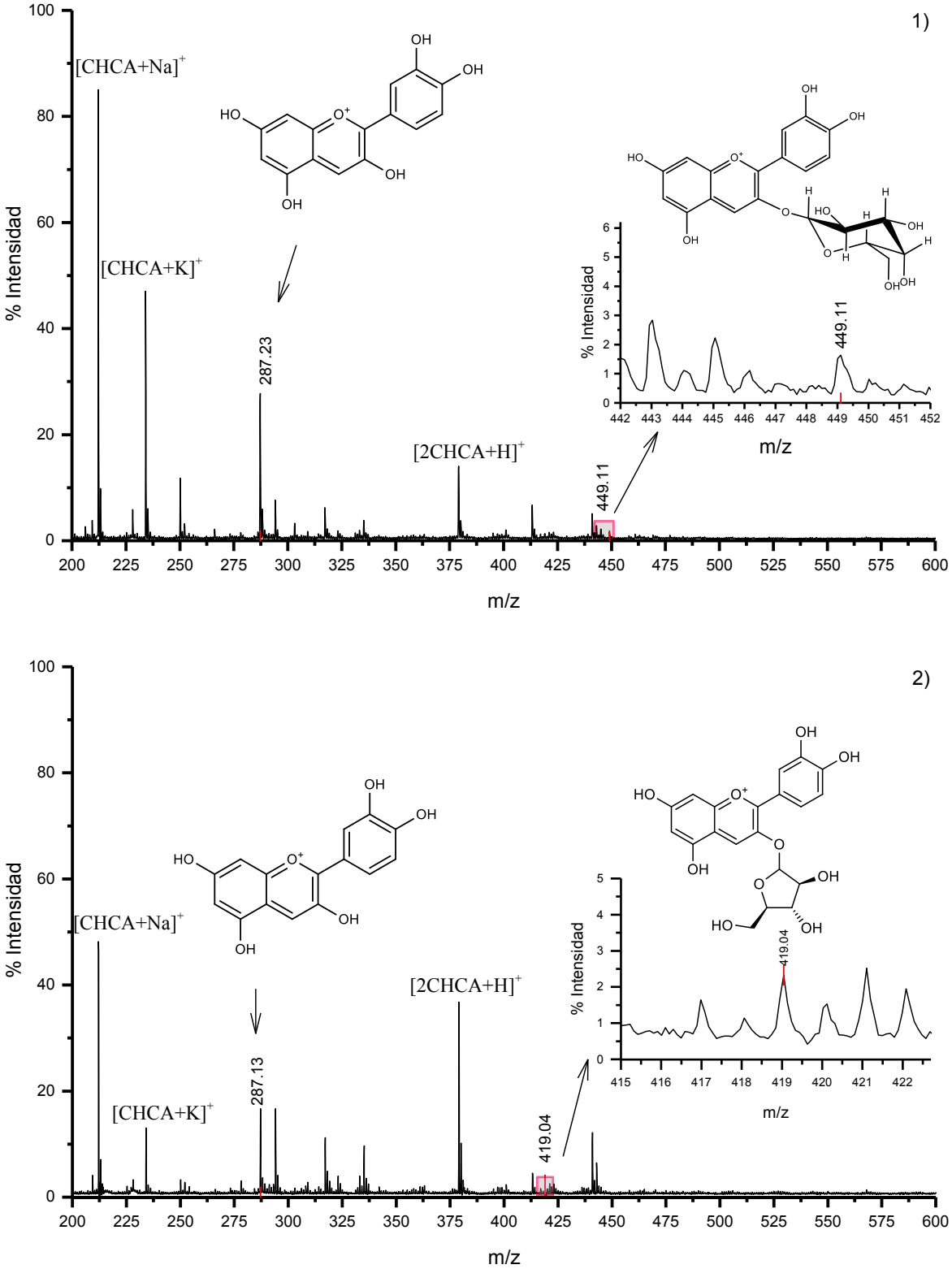
4.1.6 ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MS)

La espectrometría de masas (MS) es un método analítico útil en la identificación de compuestos en tándem con sistemas de separación, tales como cromatografía líquida (LC), cromatografía de gases (GC), electroforesis capilar (CE), entre otros. En este trabajo, la combinación de la cromatografía de capa fina (TLC) y MALDI-Tof MS, permitió caracterizar e identificar ciertos componentes en los extractos de mortiño. Las fracciones obtenidas por TLC mostradas en la figura 4.3 se recuperaron y analizaron por MALDI-Tof empleando como matriz el ácido α-ciano-4-hidroxicinámico (CHCA) en los modos lineal y reflectrón, en ambos casos se logró identificar un hexósido y un pentósido derivados de la cianidina, en las fracciones b y c respectivamente.

En la figura 4.5, se muestran los espectros de masas MALDI obtenidos en modo reflectrón, donde el espectro superior (1) corresponde a la fracción b y el inferior (2) a la fracción c, en cada uno se puede observar un pico en m/z de 287 que se asigna a la cianidina (aglicona) producida en la fragmentación de la antocianina contenida originalmente en cada fracción. Esta señal en el primer espectro, complementariamente con m/z 449 indican que el compuesto correspondiente a la fracción b sea un hexósido de cianidina (masa molecular 449 g/mol). De manera similar se puede observar en la fracción c picos en m/z de 287 y 419 que permiten asignar a esta fracción un pentósido de cianidina (masa molecular 419 g/mol).

Acorde a reportes de Schereckinger *et al.*, (2010), en el mortiño se pueden encontrar como hexósidos de cianidina a la cianidina-3-glucósido y la cianidina-3-galactósido, y como pentósido a la cianidina-3-arabinosido. Basándose en estos antecedentes, es posible identificar la antocianina correspondiente a la fracción b, como cianidina-3-galactósido, descartándose la cianidina-3-glucósido mediante la prueba en TLC realizada con un estándar, como se muestra en la figura 4.3. Para el caso de la fracción c, se asigna la cianidina-3-arabinósido como el pentósido de cianidina encontrado, al ser el único presente en el mortiño según la literatura (Vasco *et al.*, 2009; Schereckinger *et al.*, 2010).

Figura 4.5. Espectro de masas MALDI en modo reflectrón



1) Fracción *b* y 2) Fracción *d* de la separación en TLC

Los espectros de las fracciones restantes separadas en TLC (a y d), no mostraron respuestas características claras de alguna antocianina, estas mostraron picos predominantemente propios de la matriz de tal manera que no fue posible asignar sus respectivos componentes. Esta dificultad probablemente surja debido a que estos compuestos se encuentran en menor cantidad y que sumado a su naturaleza inestable, no lograron ser detectados bajo las condiciones de trabajo.

4.1.7 CARACTERÍSTICAS DE LOS PIGMENTOS DE MORTIÑO

Con las técnicas empleadas en el análisis de los componentes en los extractos de mortiño, se pueden resumir sus características como se muestra en la tabla 4.3. Estos componentes son asignados a las fracciones encontradas en la separación en TLC, relacionándose cada una con UV-Vis, HPLC y SM-MALDI-Tof. Estos componentes muestran características fotoactivas (absorción de luz en el rango visible) ya que poseen un sistema de enlaces dobles conjugados, además presentan grupos de anclaje OH que le permiten acoplarse al semiconductor TiO_2, especialmente la delfinidina-3- galactósido, pues de este grupo de sustancias, es la que dispone de más sustituyentes OH en el anillo B en la estructura cromófora (aglicona).

TABLA 4.3. IDENTIFICACIÓN DE LAS ANTOCIANINAS EXTRAÍDAS

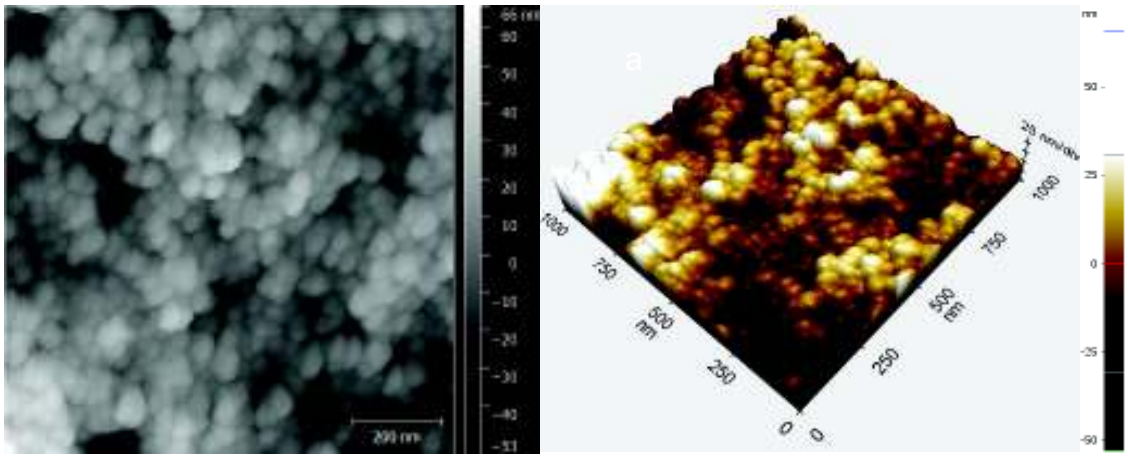
Fracción	Compuesto	$\lambda_{máx}$(nm)	Rf	t_R (min)	m/z
a	delfinidina-3-galactósido	282;532	0.32	22.6	….
b	cianidina-3-galactósido	282; 530	0.39	24.7	287/ 449
c	cianidina-3-arabinósido	286; 530	0.51	27.1	287/ 419
d	cianidina	279; 538	0.86	30.5	….

4.2 CARACTERÍSTICAS OBTENIDAS DE LAS DSSC

4.2.1 FOTOÁNODO

El semiconductor (TiO_2) representa el componente más importante en el fotoánodo; se ha visto que las propiedades de las capas de TiO_2 como espesor (Ito *et al.*, 2007; Calero, 2016), rugosidad y el tamaño de grano (Rahman, Salleh, Talib, & Yahaya, 2005) afectan generalmente las características fotovoltaicas (V_{OC}, J_{SC}, FF y η) de una DSSC ya que influyen en la capacidad de adsorción de un sensibilizador o pigmento (Wen, Xue, Ishikawa, Itoh, & Feng, 2012). Las celdas construidas en este trabajo se conformaron de electrodos con tres capas de TiO_2 con un espesor aproximado de 9 micras, a las cuales se analizó el tamaño de grano y rugosidad. En la figura 4.6 se aprecia la imagen 1 μm^2 de TiO_2 obtenida mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) sobre sustrato FTO la cual, mediante algoritmo "Threshold", arrojó un tamaño medio de grano alrededor de 27.24 nm, valor comparable con los tamaños de partículas en las fases cristalinas anatasa y rutilo, siendo este ~ 6.5 veces más pequeño que el determinado para SnO_2:F que se observa en a figura 4.7.

Figura 4.6. Imagen AFM modo "*tapping no contact"* TiO_2 sobre substrato FTO



Los parámetros principales de rugosidad de TiO_2 basados en altura se indican en la tabla 4.4, encontrándose éstos dentro del orden nanométrico, una característica

importante para lograr mayor área de contacto entre tinte y semiconductor que influye en la inyección electrónica del sensibilizador a la banda de conducción del TiO_2 y esta a su vez en las características fotovoltaicas de una celda solar.

Figura 4.7. Imagen AFM (5 x 5 μm^2) FTO (SnO_2:F) modo "tapping no contact"

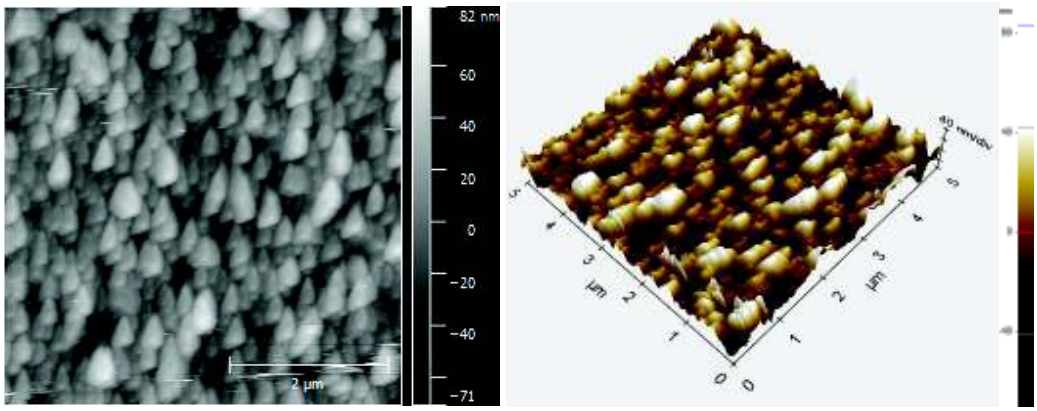


TABLA 4.4. RUGOSIDAD DE TiO_2 SOBRE FTO

Parámetros de altura	Valor
Raíz del cuadrado medio de alturas Sq (nm)	15.8
Pico máximo del perfil de altura S_P (nm)	65.8
Profundidad máxima del perfil de valle S_V (nm)	52.9
Media aritmética de cinco picos más altos y cinco valles más profundos S_Z (nm)	118.7
Media aritmética de altura S_a (nm)	12.5
Asimetría de la distribución de altura, S_{SK}	0.081
Curtosis de la distribución de altura S_{KU}	3.048

Los parámetros de rugosidad basados en altura indican características morfológicas específicas en los depósitos del semiconductor que conforma el fotoánodo, así, el valor S_{SK} >0 que indica que la distribución de la altura está sesgada por debajo del plano medio y S_{KU}>3 que la distribución de los picos tiene tendencia aguda; es decir, las topografías obtenidas en los depósitos tienden a presentar superficies punzantes.

Con respecto a la caracterización del substrato FTO sin TiO_2 se observó que los valores de rugosidad Sq y Sa de 21.3 y 17.0 nm respetivamente, valores comparables con la rugosidad en los depósitos de TiO_2. Tales características morfológicas podrían guardar relación entre sustrato y semiconductor, similar a lo presentado en fuentes literarias donde se usan técnicas alternativas a la serigrafía, como la deposición atómica en capa (ALD, atomic layer deposition) o la pirósilis (SPS, chemical spray pyrolysis) utilizando TiO_2 y ZnO respectivamente (Chiappim *et al.*, 2016; Dedova *et al.,* 2013).

4.2.2 SENSIBILIZADOR

En las antocianinas el medio ácido favorece a la formación del ión oxonio cuya estructura presenta mayor estabilidad al contar con 8 dobles enlaces conjugados, los cuales son los responsables de la absorción en el espectro visible; su coloración rojiza distingue de otras formas menos estables, siendo esta una condición que beneficia a la captación de fotones. La adsorción del sensibilizador sobre TiO_2 es un proceso sustancial para la captación de fotones al sistema que conforma una celda fotovoltaica, este proceso está influenciado por la afinidad del pigmento con las nanopartículas de TiO_2; los sensibilizadores empleados (antocianinas) poseen grupos hidroxilo (OH) que facilitarían la formación de enlaces con el titanio del TiO_2, estos grupos serían responsables de la transferencia de carga a través de la interface pigmento-TiO_2. En la figura 4.8 se muestran los espectros de absorción de los pigmentos adsorbidos en el semiconductor, estos se obtuvieron mediante el procedimiento 3.4; en el cual se observa la diferencia en la absorbancia respecto del TiO_2, mostrando una mayor absorbancia los depósitos coloreados dentro de todo el rango de absorción. La figura 4.9 muestra los picos obtenidos en los espectros de absorción responsables de los pigmentos sensibilizadores, en dicha figura se evidencia una interacción entre pigmento y semiconductor marcada en el cambio de $\lambda_{máx}$ este efecto existiría al producirse un cambio en los niveles de energía en los pigmentos, entre orbital ocupado de alta energía (HOMO) y orbital desocupado de baja energía (LUMO) el cual afecta la banda prohibida (*band gap*) del TiO_2, un proceso indispensable para iniciar un efecto fotovoltaico. La figura 4.9

muestra las absorciones máximas de los pigmentos obtenidos de los extractos con los acidulantes HCl, AC y TFA, adsorbidos sobre sobre TiO_2 que fueron 519, 524 y 523 nm, respectivamente. Estos picos de absorción máxima son menores (entre 6 y 11 nm) con aquellos correspondientes a los extractos en solución metanólica cuyas absorbancias máximas se indican en la figura 4.1, demostrándose un efecto hipsocrómico (desplazamiento hacia menores $\lambda_{máx}$). Estas variaciones son similares a aquellos reportados en bibliografía donde emplean pigmentos antociánicos naturales para celdas solares sensibilizadas (Fernando & Senadeera, 2008; Zhou, Wu, Gao, & Ma, 2011).

Figura 4.8. Espectros de absorción de pigmentos/TiO_2 vs sustrato FTO

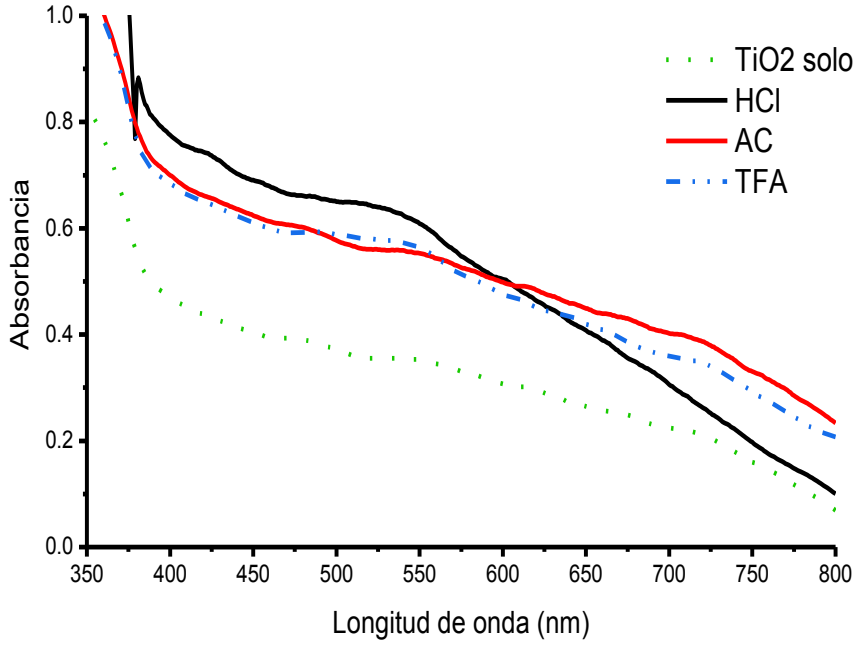
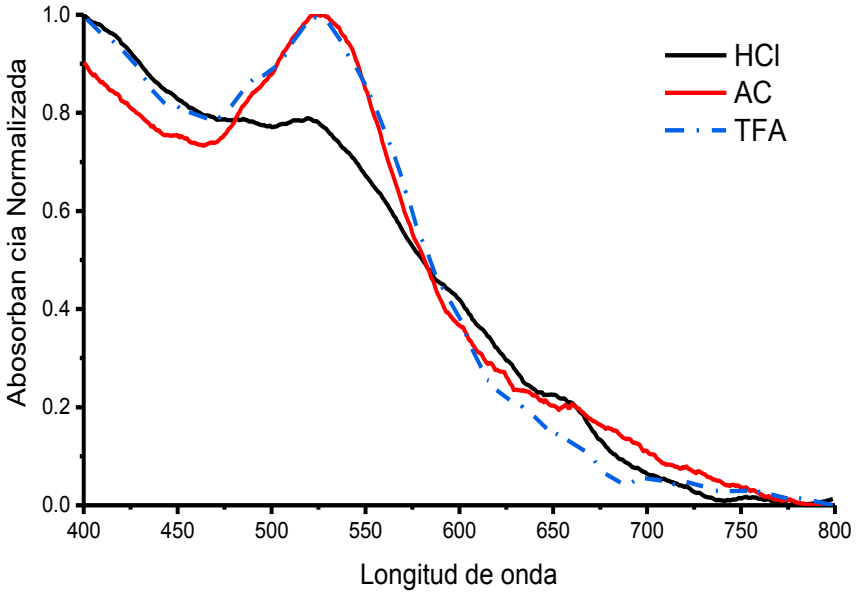


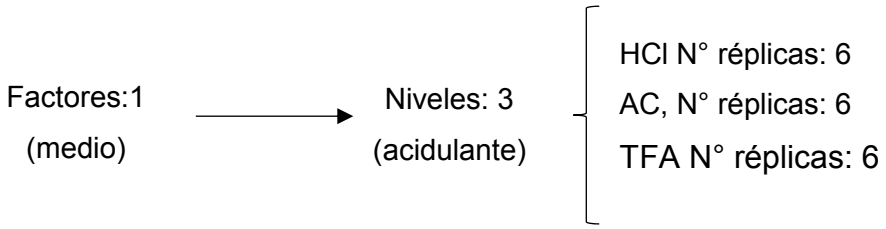
Figura 4.9. Espectros de absorción de pigmentos adsorbidos en TiO_2 vs TiO_2/FTO



4.2.3 PARÁMETROS DE DESEMPEÑO DE LAS DSSC

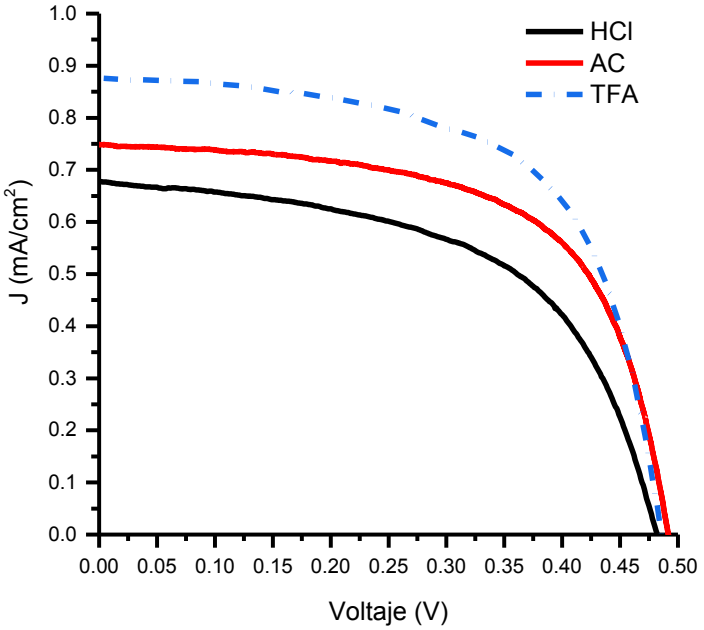
La eficacia de un medio de extracción dependerá de la afinidad que presente con los componentes a adquirir lo cual estaría influenciado por el tipo de solvente y la naturaleza del ácido empleados (Rodriguez-Saona & Wrolstad, 2001). Como se mencionó en el apartado 3.1.3, en la extracción de antocianinas se utilizaron los medios extractores: HCl-metanol (0.01% v/v), ácido cítrico (AC)-metanol 2.5% p/v y ácido trifluoroacético (TFA)-metanol 3% v/v. Los extractos naturales resultantes, se emplearon como sensibilizadores de celdas solares para evaluar su efecto en el desempeño en la conversión energética, el mismo comprende de los siguientes parámetros: eficiencia (n), corriente de circuito abierto (J_{SC}), voltaje de circuito abierto (V_{OC}) y factor de llenado (FF).

Figura 4.10. Estructura del diseño experimental



La influencia del acidulante se estudió a través de un diseño totalmente aleatorizado de un factor (medio de extracción) con 6 réplicas, como se esquematiza en la figura 4.10. Los valores se adquirieron de la media de al menos tres barridos de corriente-voltaje (J-V) en modo reversa (0.45-0.0 V), cuyos resultados generaron curvas J-V, como se indican en la figura 4.11. Las medias obtenidas, desviaciones estándar e intervalos de confianza al 95% para cada parámetro analizado se exponen en las figuras 4.12, 4.13, 4.14 y 4.15.

Figura 4.11. Curvas J-V promedio para los tres extractos analizados



Los resultados obtenidos en la caracterización de las celdas solares construidas, como n, J_{SC}, V_{OC} y FF se encontraron dentro de la distribución normal, esto se verificó mediante la prueba de normalidad de Anderson Darling (valores p fueron: 0.56, 0.9, 0.35 y 0.10 respectivamente). Se comprobó además la homogeneidad de varianzas para cada caso mediante la prueba de Bartlett (valores p: 0.057, 0.84, 0.19 y 0.39 respectivamente). Estas pruebas, junto con la aleatorización en los ensayos son necesarias para realizar un contraste estadístico como el análisis de varianza (ANOVA, analices of variance) en la cual se ha basado el estudio del efecto de los medios de extracción en el desempeño de las DSSC sensibilizadas por

pigmentos de mortiño, el mismo que permitió obtener los resultados que se resumen en la tabla 4.5

TABLA 4.5. RESULTADOS DEL ANOVA PARA %n, V_{OC}, J_{SC} y FF

% EFICIENCIA (η)					
Fuente de variación	GL	SC Sec.	MC Ajust.	Valor $F_{0.95}$	Valor p
Medio	2	0.020	0.010	4.63	0.027
Error	15	0.032	0.002		
Total	17	0.052			
Voltaje de circuito abierto V_{OC}					
Fuente de variación	GL	SC Sec.	MC Ajust.	Valor $F_{0.95}$	Valor p
Medio	2	0.000724	0.000362	4.23	0.035
Error	15	0.001284	0.000086		
Tota	17	0.002009			
Densidad de corriente de corto circuito (J_{SC})					
Fuente de variación	GL	SC Sec.	MC Ajust.	Valor $F_{0.95}$	Valor p
Medio	2	0.1194	0.05969	1.92	0.181
Error	15	0.4672	0.03115		
Total	17	0.5866			
Factor de llenado (FF)					
Fuente de variación	GL	SC Sec.	MC Ajust.	Valor $F_{0.95}$	Valor p
Medio	2	0.00864	0.00432	2.11	0.156
Error	15	0.030685	0.002046		
Total	17	0.039325			

Donde: GL representa los grados de libertad, SC: suma de cuadrados y MC cuadrados medios

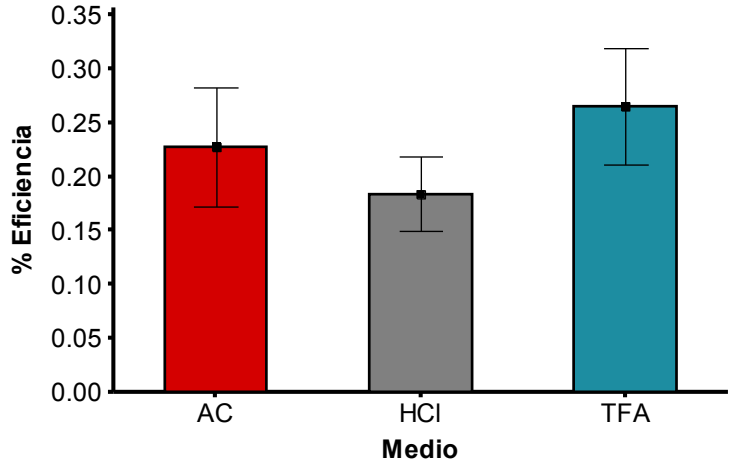
El diseño expuesto anteriormente permitió determinar los parámetros de caracterización que afectaron el desempeño de las DSSC y se describen a continuación:

4.2.4 EFICIENCIA

Acorde a los resultados obtenidos mediante el ANOVA con $\alpha = 0.05$, que se muestra en la tabla 4.5; la eficiencia de conversión energética (η) se vio afectada al emplear los distintos extractos como sensibilizadores en las celdas construidas; el valor p (0.027) indica que existe diferencia significativa con un nivel de 95% de confianza.

Posterior al análisis de varianza se realizó una prueba de Tukey donde se demostró que las diferencias son significativas entre el extracto HCl y TFA, obteniéndose valores de eficiencia más altos con el extracto en TFA (0.22-0.31 %) y menores para HCl (0.14-0.22 %) como se puede apreciar en la figura 4.12; para el caso de AC (0.18-0.27 %) las eficiencias obtenidas no representan diferencia considerable, estas se encuentran dentro de los rangos correspondientes a TFA y HCl.

Figura 4.12. Gráfica de barras intervalos de error para para eficiencia



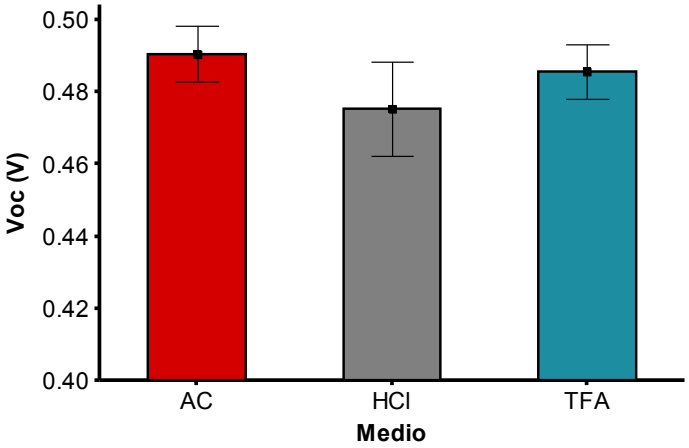
Las mejores eficiencias se lograron con el pigmento extraído con TFA, el valor promedio alcanzado fue de 0.26 $\pm$ 0.05 %, seguido por el correspondiente a AC, 0.22 $\pm$ 0.5 % y el de menor eficiencia corresponde al de HCl con 0.18 $\pm$ 0.5 %.

4.2.5 VOLTAJE DE CIRCUITO ABIERTO (V_{OC})

De manera similar a la eficiencia se pudo evidenciar diferencias significativas al nivel de significancia del 95% en la respuesta de V_{OC} (p=0.04). Según la prueba de Tukey

existieron diferencias entre AC y HCl, los valores más altos se lograron al usar el pigmento extraído mediante AC (0.490 ± 0.007 V) y menores para el correspondiente al HCl (0.475 ± 0.012 V) como se aprecia en la figura 4.13, en este caso el extracto correspondiente a TFA mostró valores intermedios (0.485 ± 0.007 V) a AC y HCl.

Figura 4.13. Gráfica de barras con intervalos de error para V_{OC}

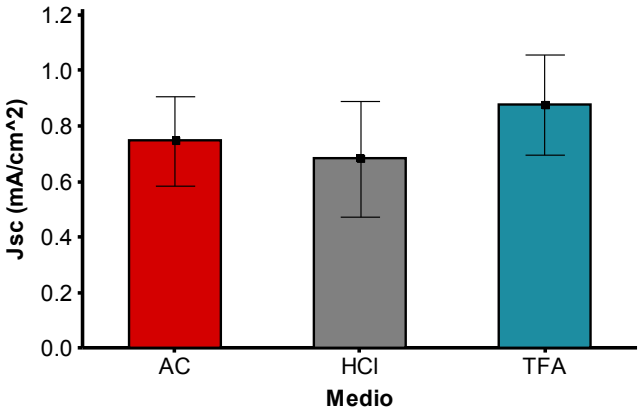


Los intervalos con nivel de confianza al 95% para AC, HCl y TFA (en voltios) fueron: 0.48-0.50; 0.46-0.49 y 0.48-0.49 respectivamente.

4.2.6 DENSIDAD DE CORRIENTE DE CORTO CIRCUITO (J_{SC})

Contrario a lo encontrado para la eficiencia y el voltaje de circuito abierto, la densidad de corriente de corto circuito no mostró diferencia significativa al usar los pigmentos extraídos en los distintos medios, que se evidencia por el valor p=0.18 del análisis de varianza. La figura 4.14 muestra las fluctuaciones encontradas en los tres casos estudiados cuyos rangos se encuentran cercanos, los resultados promedio fueron de: 0.68 ± 0.20; 0.74 ± 0.15 y 0.88 ± 0.17 para HCl, AC y TFA respectivamente.

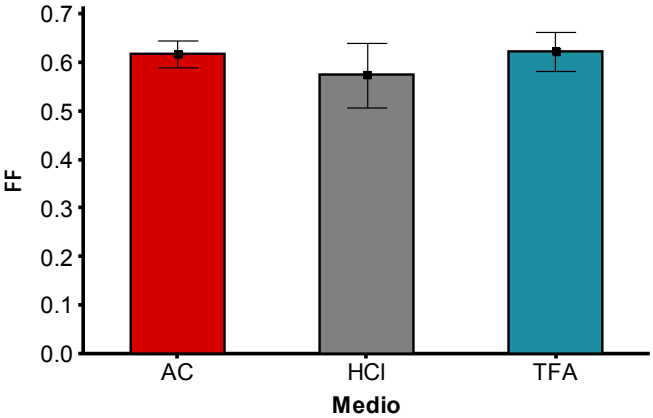
Figura 4.14. Gráfica de barras con intervalos de error para J_{SC}



4.2.7 FACTOR DE LLENADO (FF)

De igual manera que en el voltaje de circuito abierto, FF no se vio afectado ($\alpha = 0.05$) por el uso de los diferentes pigmentos ($p=0.156$), en las condiciones extraídas, los valores obtenidos fueron 0.57 ± 0.063, 0.62 ± 0.027, 0.62 ± 0.038 para HCl, AC y TFA respectivamente, con intervalos de confianza al 95% cercanos entre sí, mostrados en la figura 4.15.

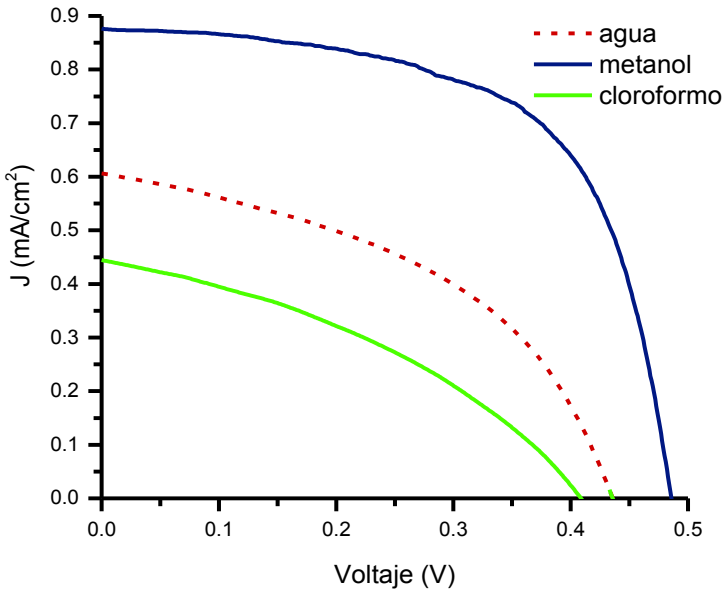
Figura 4.15. Gráfica de barras con intervalos de error para J_{SC}



4.3 EFECTOS POR SOLVENTES DE DISTINTA POLARIDAD

Siendo el extracto de antocianinas obtenido mediante TFA-metanol el que mostró mejores características fotovoltaicas en las celdas solares construidas, se utilizó este para un análisis del efecto producido al cambiar el solvente de disolución de pigmentos extraídos. Para esto se tomó a consideración utilizar, un líquido de mayor polaridad y otro de menor polaridad, dando un orden creciente a tal característica (constante dieléctrica, ε) como: cloroformo (4.81), metanol (33.0) y agua (80.1).

Figura 4.16. Curvas J-V obtenidas con pigmentos en distintos solventes



Los valores obtenidos mediante las curvas J-V de la figura 4.16, presentan diferencias en las características fotovoltaicas en las celdas correspondientes a los tres solventes ensayados (metanol>agua>cloroformo) las cuales pueden atribuirse a una diferente afinidad a los compuestos en el extracto, su solubilidad afectará a la cantidad y variedad de compuestos para adsorberse en el TiO_2 y a la formación de agregados en el proceso de adsorción. Según los resultados expuestos en la tabla 4.6 de los solventes utilizados, el cloroformo mostró menores respuestas en el desempeño de las DSSC, este líquido es capaz de disolver componentes apolares (carotenos, clorofilas) a los cuales se asignaría como los principales

sensibilizadores responsables de dicho desempeño. En el caso del agua, el solvente de mayor carácter polar entre los solventes probados, su afinidad por flavonoides como antocianinas y antocianidinas generarían mejores resultados respecto al cloroformo. El metanol es capaz de solubilizar varias sustancias de tipo polar, antocianinas y antocianidinas, además de ciertos componentes apolares como clorofilas y carotenoides, esta mayor disponibilidad de sustancias podría ser responsable de las mejores características logradas con metanol. Existe, además, la posibilidad de que los componentes clorofilas y antocianinas presenten sinergia al usarse combinados en sensibilizadores en DSSC, este comportamiento se ha visto en reportes en DSSC (Kumara *et al*., 2006).

La diferencia entre los parámetros en las celdas solares, basadas en pigmentos disueltos en los solventes usados, muestra que el solvente es un factor importante en el desempeño de las DSSC, donde la capacidad de adsorción del pigmento sobre TiO_2 estaría relacionada con la la polaridad del solvente, como se demuestra en la tabla 4.6.

TABLA 4.6. DESEMPEÑO FOTOVOLTAICO A DIFERENTES SOLVENTES

Solvente	J_{SC} (mA/cm^2)	V_{OC} (V)	R_S (Ω)	R_{SH} (Ω)	FF	η (%)
Agua	0.61	0.44	814.69	10695.31	0.44	0.12
Metanol	0.88	0.49	410.52	31156.57	0.62	0.26
Cloroformo	0.46	0.43	1399.45	12507.43	0.41	0.08

4.4 EFECTOS EN LAS RESPUESTAS CORRIENTE-VOLTAJE

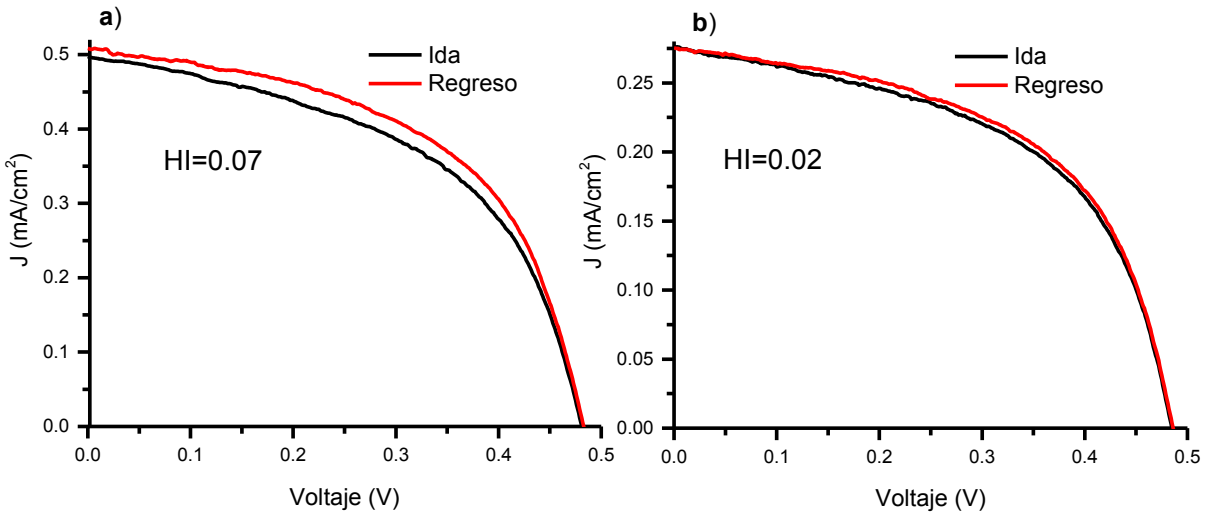
Según varios reportes en la literatura (Snaith et al, 2014; Christians, Manser & Kamat, 2015), la eficiencia de conversión energética en celdas solares de perovskita y en DSSC (Contreras *et al.*, 2016; Sarker, Seo, Jin, & Lee, 2015) se ve afectada por la velocidad de variación de potencial utilizada y por el sentido del barrido desde el voltaje cero hacia V_{OC} (ida) y desde V_{OC} a voltaje cero (regreso), manifestándose como histéresis en las curvas correspondientes. Estos antecedentes evidencian la

existencia de ciertos factores que pueden conducir a resultados erróneos en la caracterización de una celda solar. Siendo importante estudiar tales comportamientos, se analizaron varios factores que pudieren influir en la caracterización de las DSSC tales aspectos se señalan en los siguientes apartados.

4.4.1 ESPESOR DEL DEPÓSITO DE TiO_2

Se realizaron caracterizaciones de celdas elaboradas con distintos espesores de depósitos del semiconductor TiO_2 (con 6 capas y 10 capas) empleando como sensibilizador el extracto de antocianinas obtenido con TFA- metanol. Las curvas J vs V de estas celdas se observan en la figura 4.17, donde se puede apreciar que las respuestas no mostraron diferencias considerables entre ida y regreso. Las eficiencias mostradas entre ambas formas de medición difieren entre 5 y 7 % para 6 capas y entre 2 y 6 % para 10 capas de pasta depositada, así el efecto de histéresis (HI) mostró no ser ingente lo cual indicaría que no es apreciable una dependencia directa por el espesor del TiO_2 en la histéresis de las DSSC construidas, a diferencia del efecto de histéresis encontrado en DSSC por Sarker *et al.*, 2015, donde tal comportamiento se da a un mayor espesor de TiO_2 (aproximadamente 6 μm).

Figura 4.17. Barridos de potencial de ida y regreso



a) Celdas con 6 capas y b) 10 capas de TiO_2

Por otra parte, en este análisis se pudo observar que la J_{SC} se ve afectada por el espesor de TiO_2 del fotoánodo, influyendo directamente a la eficiencia de conversión energética; para una celda de 6 capas se obtiene una eficiencia que supera casi en el doble respecto de la de 10 capas. Este resultado concuerda con el obtenido por Shin, Seo, Kim, Prabakar, & Kim (2010), que indica que cuando el espesor es mayor que el camino libre medio del electrón se producen efectos de recombinación que provocan la disminución de J_{SC}. La formación de agrietamientos en el depósito de TiO_2 durante el proceso de sinterización, también generan procesos de recombinación entre el electrolito y el FTO del fotoánodo, una característica mostrada en DSSC con capas mayores a ~11 µm acorde a reportes de Calero, 2016.

4.4.2 VARIACIÓN DE VELOCIDAD Y SENTIDO DEL BARRIDO DE POTENCIAL

Las celdas construidas conforme al procedimiento descrito en 3.4 se utilizaron en el análisis del efecto de la velocidad de barrido de potencial en las respuestas de η, J_{SC}, V_{OC} y FF, la velocidad se varió en función al tiempo de lectura (retardo) en cada medida. Para llevar a cabo este estudio, se adquirieron las respuestas considerando los factores: sentido (ida y regreso) y tiempo de lectura (1, 25, 100, 250 y 500 ms), siguiendo un diseño factorial axb (2x5) con 6 réplicas cuya unidad experimental estuvo representada por una celda, las respuestas se normalizaron bajo el criterio de la *puntuación Z* para la comparación entre las distintas celdas. Los resultados arrojados de este diseño por medio de ANOVA de dos factores se indican en la tabla 4.7; por medio de los valores p inferiores a 0.05, se evidencia que existe diferencia significativa en la forma de medición de los parámetros de desempeño de las DSSC a un nivel de significancia del 95%.

TABLA 4.7. RESULTADOS DEL ANOVA DE DOS FACTORES % η, V_{OC}, J_{SC} y FF

% EFICIENCIA (η)					
Fuente de variación	GL	SC Sec.	MC Ajust.	Valor $F_{0.95}$	Valor p
Sentido	1	22.541	22.5410	51.39	0.000
Tiempo de retardo	4	8.002	2.0004	4.56	0.003
Sentido x T. retard	4	1.525	0.3812	0.87	0.489
Error	50	21.932	0.002		
Total	59	54.000			
Densidad de corriente de corto circuito (J_{SC})					
Fuente de variación	GL	SC Sec.	MC Ajust.	Valor $F_{0.95}$	Valor p
Sentido	1	6.534	6.5343	8.59	0.005
Tiempo de retardo	4	2.967	0.7417	0.97	0.430
Sentido x T. retard	4	6.457	1.6143	2.12	0.092
Error	50	38.041	0.7608		
Total	59	54.000			
Voltaje de circuito abierto V_{OC}					
Fuente de variación	GL	SC Sec.	MC Ajust.	Valor $F_{0.95}$	Valor p
Sentido	1	2.5168	2.5168	4.05	0.050
Tiempo de retardo	4	19.9813	4.9953	8.03	0.000
Sentido x T. retard	4	0.4045	0.1011	0.16	0.956
Error	50	31.0975			
Total	59	54.0000			
Factor de llenado (FF)					
Fuente de variación	GL	SC Sec.	MC Ajust.	Valor $F_{0.95}$	Valor p
Sentido	1	24.139	24.1391	66.92	0.000
Tiempo de retardo	4	5.553	1.3882	3.85	0.008
Sentido x T. retard	4	6.272	1.5680	4.35	0.004
Error	50	18.036	0.3607		
Total	59	54.000			

Donde: GL: grados de libertad; SC: suma de cuadrados; MC: cuadrados medios

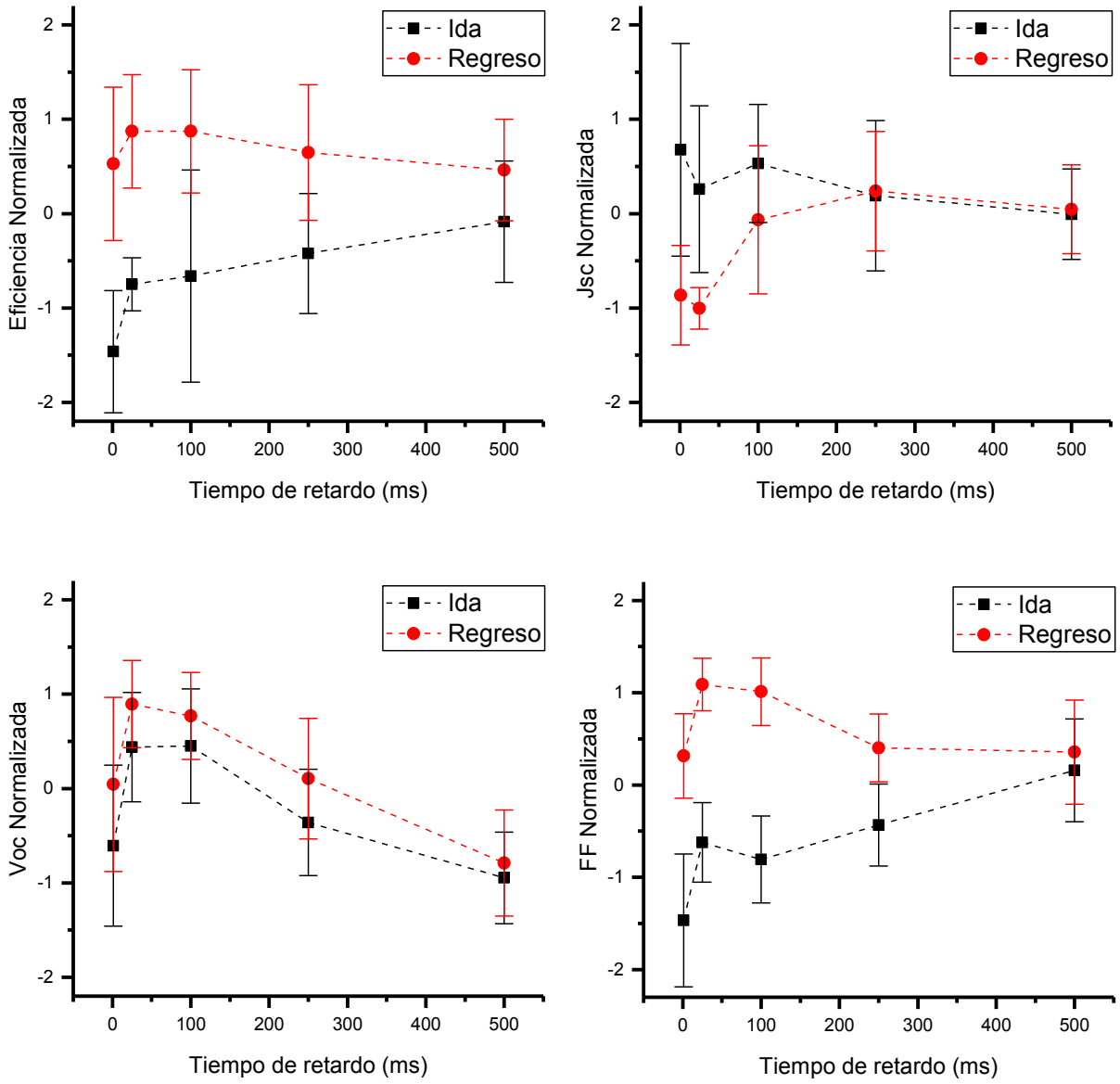
Con los resultados de la tabla 4.7 se puede afirmar que η, y FF se ven afectados significativamente por la velocidad del barrido de potencial (variación del tiempo de

lectura) y por el sentido en el cual este se realiza; mientras que J_{SC} y V_{OC} son afectados únicamente por el sentido y tiempo de lectura respectivamente.
Acorde a la pruba de Tukey con nivel de confianza del 95%, la variación del tiempo de lectura en la obtención de las curvas JV afectan a η, FF y V_{OC}, las diferencias en la adquisición de resultados son significativas entre resultados a velocidades más bajas y más altas en el barrido de potencial. En sentido de ida los resultados son mayores para η y FF cuando se usan mayores tiempos de retardo; mientras que en sentido de regreso η, FF se ven favorecidos de manera opuesta, es decir; empleando a menores tiempos de lectura. V_{OC} tanto en sentido de ida y de regreso muestran la misma tendencia, se observan mayores resultados cuando la velocidad de barrido es mayor.

Con respecto a al factor sentido, aplicando nuevante la prueba de Tukey (95% de confianza) se determinó que el sentido del barrido genera diferencias significativas en η y FF siendo más altos cuando el barrido es en sentido de regreso que en ida. También se observan diferencias significativas para J_{SC} siendo el sentido ida el que genera los mayores valores respecto al de regreso.

En la figura 4.18 se indican las gráficas de medias con sus respectivas barras de intevalos de confianza entre los factores sentido y tiempo de retardo, para η, J_{SC}, V_{OC} y FF, las cuales permiten apreciar las diferencias (en unidades de desviación estándar) entre los resultados promedio obtenidos en las distintas formas de medición en las celdas. En la misma, se puede constatar que existe menor dispersión de resultados entre las mediciones a menores velocidades de barrido de potencial (mayores tiempos de retardo) y que η, V_{OC} y FF tienden a ser más altos cuando el barrido se realiza en sentido de regreso; también se observa que en este modo los resultado de η y FF son menos dispersos entre las velocidas probadas, cabe señalar que este comportamiento concuerda con los resultados mencionados en la literatura en celdas de perovskita (Christians et.al, 2015), donde el factor de llenado en barridos en decrementos de potencial se ve afectado por la velocidad en menor cuantía en comparación a barridos en incrementos.

Figura 4.18. Gráficas de intervalos de confianza 95% para η, J_{SC}, V_{OC}, FF.

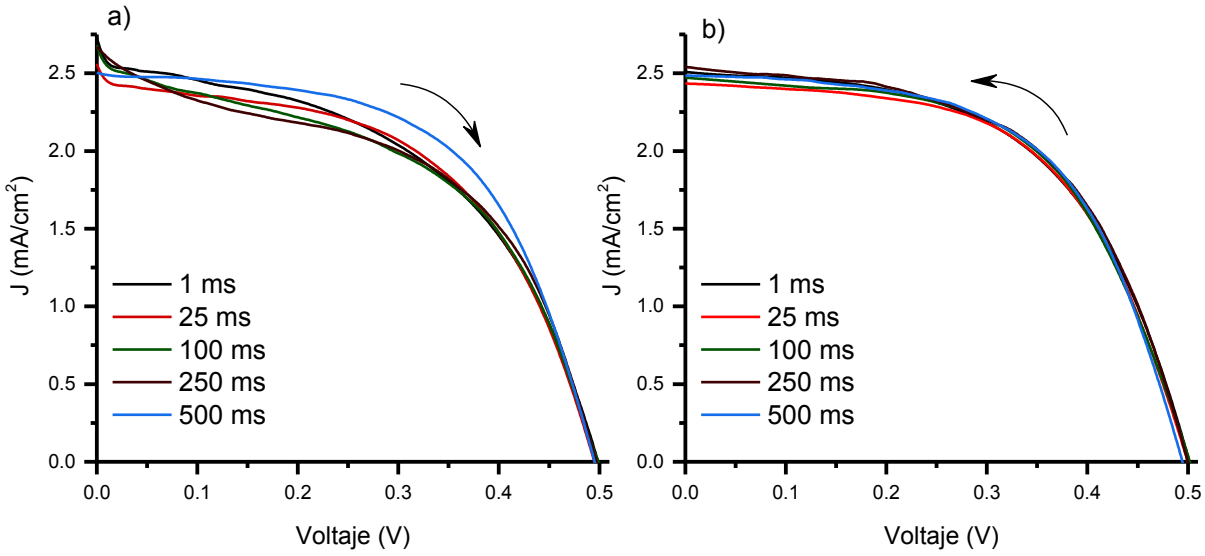


Barridos de potencial a diferentes tiempos de retardo (1, 25, 100, 250 y 500 ms) en sentidos de ida y regreso.

Las celdas solares construidas mediante el procedimiento 3.4 mostraron diferencias máximas de eficiencia entre el 3 y el 9% respecto de sus eficiencias promedio, cuyas curvas J-V muestran que la histéresis encontrada no involucra una discrepancia considerable para la caracterización en la eficiencia de conversión energética, en comparación a reportes bibliográficos sobre celdas solares de perovskita donde se reportan diferencias en torno al 50% (Christians *et al.*, 2015).

Con los resultados encontrados en el estudio los barridos de potencial, se puede señalar que para una caracterización de la eficiencia de conversión energética de una DSSC es conveniente realizar las mediciones en sentido de regreso (voltaje decreciente) y a menores velocidades de barrido de potencial (mayores tiempos de retardo) en donde la influencia de estos dos factores es menor. Así, en la figura 4.19 se observa claramente que las curvas JV, de una celda tomada al azar, son más cercanas entre sí en barridos en sentido de regreso (figura 4.19 b).

Figura 4.19. Barridos J-V a diferentes tiempos de retardo.



a) Sentido de ida, b) Sentido de regreso.

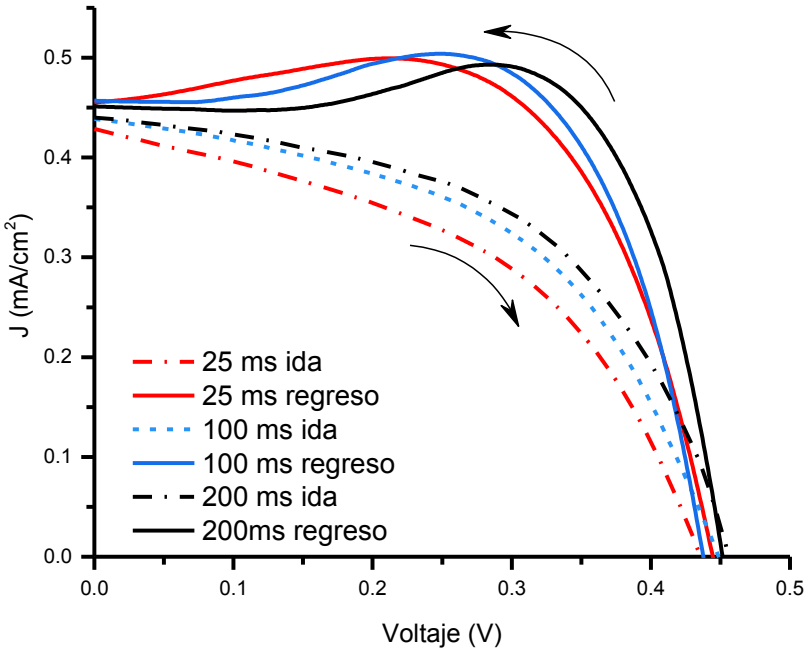
4.4.3 CASOS DE HISTÉRESIS ENCONTRADAS EN LAS DSSC

A diferencia de la histéresis encontrada en DSSC por autores como Contreras *et al.*, 2016 y Sarker *et al.*, 2015, en las DSSC construidas en este trabajo su efecto no mostró ser considerable al cambiar la velocidad de variación y sentido del barrido de potencial; no obstante, se hallaron casos particulares en donde se logró observar este comportamiento en donde factores como el solvente del pigmento y el electrolito en la DSSC juegan un rol en la presencia del fenómeno de histéresis como se muestra en los apartados a continuación.

4.4.3.1 *Efecto por solvente del pigmento*

Se probaron extractos de mortiño en solventes de prueba como agua, metanol, y cloroformo y acetato de etilo mostrando únicamente el cloroformo el efecto de histéresis entre las curvas J-V en ida y regreso, este comportamiento se conservó a diferentes velocidades de variación de potencial incluyendo a altos tiempos de retardo (200 ms), como se muestra en la figura 4.20. Las curvas en sentido de regreso se caracterizan por estar por densidades de corriente superiores a sus respectivas curvas de ida; el valor de J_{MP} es afectado de manera notable dando lugar a índices de histéresis (HI) como: 0.34, 0.30 y 0.30 para 25, 100 y 200 ms respectivamente; característica que influye directamente en el factor de llenado y la eficiencia de una DSSC.

Figura 4.20. Curvas J-V de la fracción en cloroformo a varios tiempos de retardo



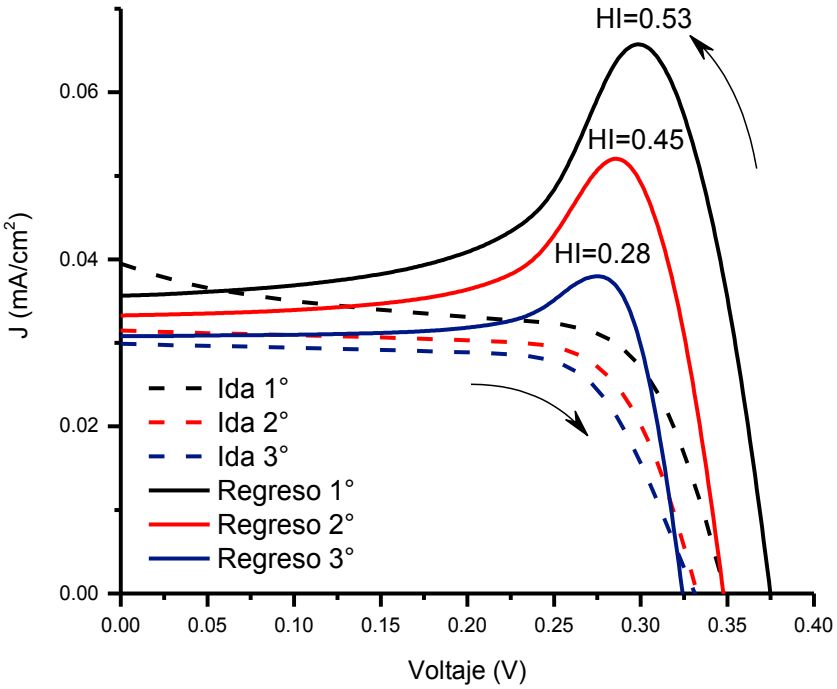
El efecto de la histéresis encontrado en la prueba con cloroformo muestra que el solvente del pigmento podría interactuar con ciertos componentes de una DSSC; en el presente caso posiblemente ocurra en el fotoánodo donde un efecto capacitivo en la interfase TiO_2/electrolito sería favorecido por solvente remanente. No

obstante, este comportamiento mostró no ser reproducible para posteriores ensayos basados en cloroformo como solvente.

4.4.3.2 *Efecto por electrolito*

El fenómeno de histéresis en DSSC se pudo observar también empleando sensibilizador sintético SQ2 y un electrolito (I^-/I_3^-) basado en gel a temperatura ambiente, sus curvas J-V se aprecian en la figura 4.21, aquellas en sentido de regreso son trazadas sobre aquellas obtenidas en sentido de ida, caracterizadas por mayores FF. Cabe mencionar, además, que en este caso la forma de las curvas y la magnitud de la histéresis fue mayor en el primer barrido de potencial disminuyendo paulatinamente al realizar posteriores lecturas a las mismas condiciones.

Figura 4.21. Curvas J-V usando electrolito I^-/I_3^--gel, tiempo de retardo 25 ms



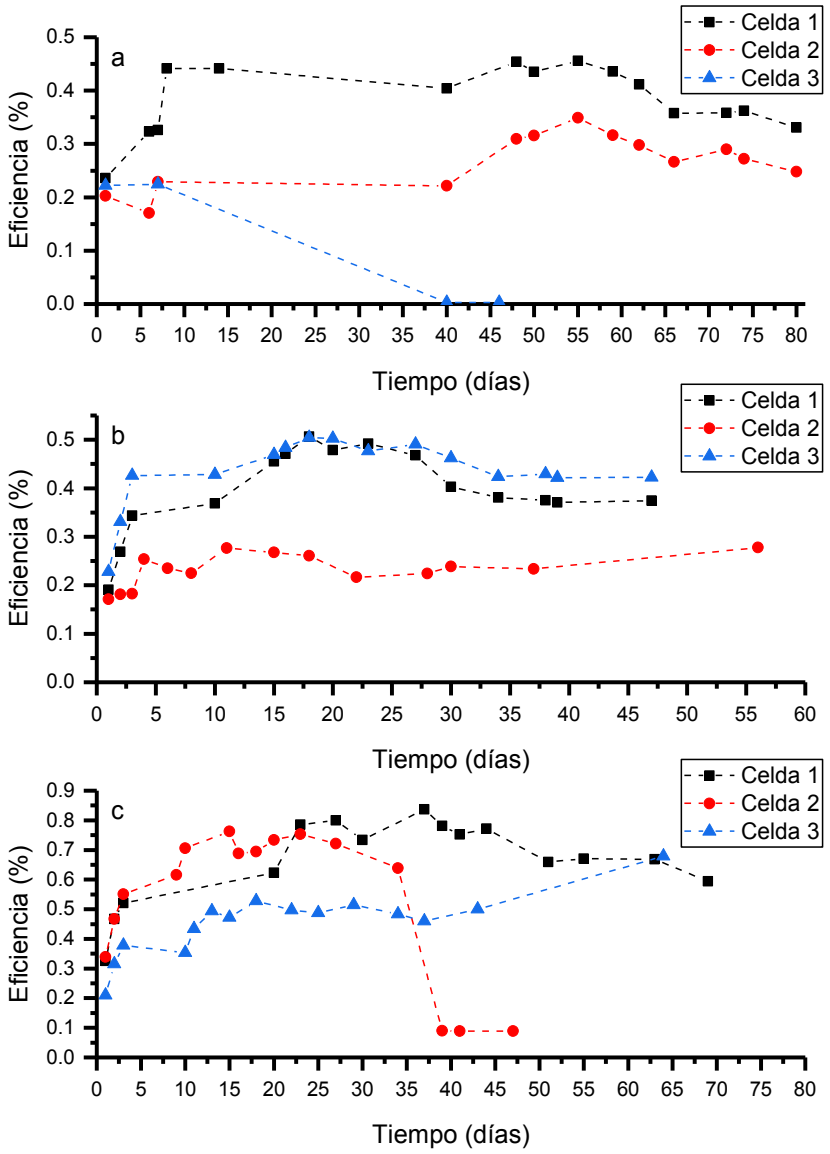
Electrolitos basados en gel se caracterizan por sus altas viscosidades y difusión lenta que según Kron et. al (2003) limita su transporte a través de las redes de TiO_2 y que en conjunto con la difusión lenta de Nernst darían el comportamiento histerético

observado. De esta manera y acorde a Contreras *et al.* (2016) se espera que a coeficienes de difusión iónicos más pequeños se requerirán variaciones de potencial más lentos (mayores tiempos de retardo), por tanto para una caracterización íntegra de una DSSC en la que se emplea este tipo electrolitos, se recomienda establecer tiempos de retardo prudencialmente grandes.

4.5 ESTABILIDAD DE LAS DSSC EN EL TIEMPO

Para este análisis se probaron varias celdas construidas mediante la metodología descrita en la sección 3.4, empleando los extractos obtenidos mediante HCl, AC y TFA, a las cuales se realizó un seguimiento en el porcentaje de eficiencia en función del tiempo en varios días, como se representa en la figura 4.22. Estas curvas de estabilidad muestran un incremento marcado en la eficiencia durante aproximadamente los 10 primeros días tras haberse construido, mostrando en varios casos aumentar en más del doble respecto a su valor inicial, a este comportamiento se puede asignar un aumento en el área de contacto entre las redes cristalinas del TiO_2 y electrolito (I^-/I_3^-) consecuencia del proceso de difusión del electrolito disuelto en el solvente comercial (acetonitrilo). Se observa además que al transcurrir el tiempo la eficiencia muestra menos fluctuaciones y en ciertos casos un decaimiento abrupto como consecuencia de la evaporación del solvente del electrolito por el uso en tiempos prolongados, un efecto que se vería favorecido por desperfectos en el sellado de las celdas que no brindan una hermeticidad a largo plazo en los dispositivos fotovoltaicos.

Figura 4.22. Eficiencia vs tiempo en DSSC, a) HCl b) AC y c) TFA



CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 CONCLUSIONES

Las celdas solares sensibilizas por pigmentos de mortiño (*Vaccinium floribudum*), proveniente del Ecuador, presentan una alternativa económica y renovable sobre aquellas que incorporan materiales escasos, tóxicos y/o sintéticos, pues estas son sustancias biodegradables, inocuas y de origen natural las cuales no representan riesgos ni pasivos ambientales, su fabricación no requiere de un consumo energético elevado en comparación a aquellas de tipo convencional. El presente trabajo demuestra que los pigmentos extraídos de mortiño corresponden a compuestos antociánicos los cuales poseen características atrayentes como sensibilizadores en dispositivos empleados en la generación de energía solar.
A continuación, se describen los principales hallazgos en esta investigación, acorde a los objetivos que se han planteado.

- El fruto de mortiño es una fuente rica en antocianinas, que pueden ser extraídas fácilmente y aplicadas como sensibilizadores en DSSC, empleando solventes polares convencionales que pueden ser recuperados.
- La caracterización de los extractos de mortiño empleados como sensibilizadores mediante técnicas cromatográficas (HPLC y TLC) y espectrométricas (UV-Vis, IR y SM-MALDI), evidencia la presencia de las siguientes antocianinas: delfinidina-3-galactósido, cianidina3-galactósido, cianidina-3-arabinósido; además de una aglicona (cianidina). Estos componentes presentan estructuras fotoactivas y poseen grupos que permiten el anclaje sobre el semiconductor TiO_2, un proceso necesario para la transferencia de carga entre pigmento y semiconductor.
- La caracterización de los pigmentos de mortiño adsorbidos sobre TiO_2 mediante espectroscopía UV-Vis permitió observar interacción entre

pigmento-semiconductor a través del desplazamiento de longitud de onda máxima lo cual es necesario para el funcionamiento de una DSSC.

- Las celdas solares construidas con los distintos extractos de mortiño (HCl, AC y TFA) muestran eficiencias estadísticamente diferentes, entre 0.14 y 0.31%, siendo el extracto en TFA el que genera la mejor eficiencia fotovoltaica (0.26$\pm$ 0.05 %) demostrando que la extracción influye significativamente en la eficiencia de una DSSC.
- La polaridad de los solventes en los que se encuentran los componentes del mortiño influye en el desempeño de conversión energética. De los solventes analizados (agua, metanol y cloroformo) el metanol brinda las mejores características fotovoltaicas y por el contrario el cloroformo genera un peor desempeño fotovoltaico. La afinidad entre las sustancias contenidas en el mortiño y el solvente es un factor determinante en la eficiencia de una DSSC.
- El estudio del efecto de la variación del barrido de potencial indica que a mayores velocidades de barrido se obtienen mayores valores de η, V_{OC} y FF y menores valores para J_{SC}. El sentido del barrido también es un factor que afecta las mediciones siendo el decremento de voltaje el que genera mayores resultados en η, V_{OC} y FF y menores para J_{SC}. Esto revela que la manera en que se caracteriza a una DSSC influye significativamente en la respuesta de los parámetros fotovoltaicos.
- Existen factores que generan histéresis o diferencias entre las curvas J-V. Entre estas están: i) el tipo de solvente, este efecto es favorecido al utilizar cloroformo como solvente del sensibilizador el cual no se presenta al utilizar solventes polares como agua o metanol y ii) la configuración del electrolito; usando el sistema I^-/I_3^-/gel este produce un notable índice de histéresis (0.28 y 0.53) el cual no es apreciado en un electrolito I^-/I_3^- de baja viscosidad.
- Las celdas construidas muestran variaciones de los parámetros fotovoltaicos mientras estas envejecen. Existe un marcado aumento en la eficiencia de conversión energética durante los primeros 10 días a partir de su construcción, después de los cuales mantienen una estabilidad en más de 60 días. Sin embargo, esta estabilidad se ve disminuida de manera drástica

por la calidad en el sellado de estos dispositivos. La hermeticidad en el sellado de los componentes de una DSSC es una condición imprescindible para obtener mejores tiempos de vida útil.

5.2 RECOMENDACIONES

A continuación, se mencionan ciertas recomendaciones cuya implementación será importante en futuras investigaciones para mejorar el desempeño en la operabilidad de las DSSC.

- Optimizar los procesos de extracción de antocianinas del mortiño enfocándose en el uso sostenible de los insumos empleados en esta etapa.
- Mantener condiciones controladas como atmósfera inerte y bajas temperaturas en los procesos de extracción de las antocianinas del mortiño, con el fin de obtener la mayor cantidad y variedad posible de estos compuestos.
- Desarrollar métodos más eficientes en la limpieza de sustratos de vidrio/FTO, ya que cualquier resto de impurezas en la superficie conductora disminuye drásticamente la eficiencia de una DSSC.
- Verificar rutinariamente la calibración del simulador solar mediante el uso de una celda patrón; de esta manera se obtendrán resultados exactos los cuales son necesarios para su comparación frente a distintas celdas solares.
- Previo a la caracterización de una DSSC, debe permitirse la estabilización del simulador solar (alrededor de ≈10 min) y además estabilizar la celda dentro de esta por al menos un minuto.
- Realizar las lecturas de los parámetros fotovoltaicos con barridos en decrementos de potencial (sentido regreso) y en tiempos de retardo prudenciales (≥25 ms, por ejemplo) que permitan resultados más confiables.
- Es adecuado realizar las mediciones de los parámetros fotovoltaicos con al menos tres réplicas para asegurar precisión en las sus lecturas y disminuir así el error aleatorio.

- Mantener procedimientos rigurosamente estandarizados en la construcción de las celdas solares como: en limpieza de materiales (FTO, malla de serigrafía y vidriería), deposición de TiO_2, inyección de electrolito, y sellado, para minimizar errores de tipo sistemático.

PERSPECTIVAS

- Determinar experimentalmente la especie más eficiente entre las antocianinas del mortiño realizando la separación de antocianinas mediante cromatografía a nivel preparativo, de esta manera se dispondrá de mayor cantidad de fracciones antociánicas que permitan su estudio de manera individual además de posibles efectos de sinergia entre ellas.
- Mejorar la eficiencia de las DSSC basadas en antocianinas de mortiño, incorporando aditivos como grafeno, puntos cuánticos o co-adsorbentes naturales ya que estos podrían aumentar el valor de J_{SC} en los dispositivos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Agency, International Energy. (11 de noviembre de 2017). *Agency, International Energy (IEA)*. Obtenido de IEA Renewables Subtopics Solar: http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/CO_2EmissionsfromFuelCombustionHighlights2017.pdf

Anta, J. A., Guillén, E., & Tena-Zaera, R. (2012). ZnO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry, 116*(21), 11413-11425.

Bagher, A. M., Vahid, M. M., & Mohsen, M. (2015). Types of solar cells and application. *American Journal of Optics and Photonics, 5*, 94-113. doi:10.11648/j.ajop.20150305.17

BP. (11 de agosto de 2017). *Statical Review Of World Energy*. Obtenido de Energy economics: http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/downloads.html

Calero, M. C. (abril de 2016). Construcción y caracterización de celdas solares sensibilizadas por pigmentos naturales extraídos de plantas existentes en el Ecuador y determinación de la eficiencia de conversión energética. *Tesis previa a la obtención del grado de máster en eficiencia energética*. Quito, Pichincha, Ecuador.

Castañeda, A., Pacheco, M. d., Páez, M. E., Rodríguez, J. A., & Galán, C. (2009). Chemical studies of anthocyanins: A review. *Elsevier, Food Chemistry*, 859-871.

Chandiran, A. K., Abdi-Jalebi, M., Nazeeruddin, M. K., & Grätzel, M. (2012). Analysis of Electron Transfer Properties of ZnO and TiO_2 Photoanodes for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS nano, 8*(3), 2261-2268.

Chandrasekharam, M., Suresh, T., Singh, S. P., Priyanka, B., Bhanuprakash, K., Islam, A., & Kantam, M. L. (s.f.). Functionalized styryl bipyridine as a superior chelate for a ruthenium sensitizer in dye sensitized solar cells. *Dalton Transactions, 41*(29), 8770-8772.

Chen, C. Y., Wang, M., Li, J. Y., Pootrakulchote, N., Alibabaei, L., Ngoc-le, C. H., & Zakeeruddin, S. M. (2009). Highly efficient light-harvesting ruthenium sensitizer for thin-film dye-sensitized solar cells. *ACS nano, 3*(10), 3103-3109.

Chen, C.-Y., Wu, S.-J., & Wu, C.-G. (2006). A Ruthenium complex with superhigh light-harvesting capacity for dye-sensitized solar cells. *Angewandte Chemie, 118*(35), 5954-5957. doi:10.1002/ange.200601463

Chiappim, W., Testoni, G. E., Morae, P. R., Sag, J. C., Origo, F. D., & Vieira, L. M. (2016). Structural, morphological, and optical properties of TiO_2thin films grown by atomic layer deposition on fluorine doped tin oxide conductive glass. *Vacuum, 123*, 91-102.

Chien, C.-Y., & Hsu, B.-D. (2013). Optimization of the dye-sensitized solar cell with anthocyanin as photosensitizer. *Solar Energy, 98*, 203-211. doi:10.1016/j.solener.2013.09.035

Christians, J. A., Manser, J. S., & Kamat, P. V. (5 de Marzo de 2015). Best Practices in Perovskite Solar Cell Efficiency Measurements. Avoiding the Error of Making Bad Cells Look Good. *The Journal of Physical Chemistry Letters, 6*(5), 852-857. doi:10.1021/acs.jpclett.5b00289

Clifford, J. N., Martínez-Ferrero, E., Viterisi, A., & Palomares, E. (2011). Sensitizer molecular structure-device efficiency relationship in dye sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews, 40*(3), 1635-1646.

Clifford, M. N. (2000). Review Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden. *Journal of the Science of Food and Agriculture, 80*(7), 1063-102. doi:10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<1063::AID-JSFA605>3.0.CO;2-Q

Colin, F., & Timberlake. (1980). Anthocyanins—occurrence, extraction and chemistry. *Food Chemistry, 5*(1), 69-80. doi:doi.org/10.1016/0308-8146(80)90065-5

Contreras, L., Indígoras, J., Todinova, A., Salado, M., Kazim, S., Ahmad, S., & Anta, J. A. (2016). Specific Cation Interactions as the Cause of Slow Dynamics and

Hysteresis in Dye and Perovskite Solar Cells: a Small-Perturbation Study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1-29.

Cortez, R., Luna-Vital, D. A., Margulis, D., & Mejia, E. (2017). Natural Pigments: Stabilization Methods of Anthocyanins for Food Applications. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 16*(1), 180-198. doi:10.1111/1541-4337.12244

Davies, K. (2009). *Annual plant reviews, plant pigments and their manipulation.* John Wiley & Sons.

Dedova, T., Volobujeva, O., Krunks, M., Mikli, V., Gromyko, I., Katerski, A., & rvo Mere, A. (2013). Growth of ZnO rods on FTO electrodes by spray pyrolysis. *Functional Materials and Nanotechnologies*, 1-4.

Dossett, M., Lee, J., & Finn, C. E. (2010). Variation in anthocyanins and total phenolics of black raspberry populations. *Journal of Functional Foods*, 292-297.

Durst, R. W., & Wrolstad, R. E. (2001). Separation and characterization of anthocyanins by HPLC. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, F1.3.1-F1.3.13.

Ehlenfeldt, M. K., Meredith, F. I., & Ballington, J. R. (1994). Unique Organic Acid Profile of Highbush Blueberries. *HortScience*, 321-323.

Etheridge, D. M., Steele, L. P., Langenfelds, R. L., Francey, R. J., Barnola, J. M., & Morgan, V. I. (1996). Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO_2 over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 101*(D2).

Fernando, J. M., & Senadeera, G. K. (10 de septiembre de 2008). Natural anthocyanins as photosensitizers for dye-sensitized solar devices. *Reseach Comunications, 95*(15), 663-666.

Forkmann, G. (1991). Flavonoids as Flower Pigments: The Formation of the Natural Spectrum and its Extension by Genetic Engineering. *Plant Breeding, 106*(1), 1-26. doi:10.1111/j.1439-0523.1991.tb00474.x

Fthenakis, V., Kim, H. C., & Alsema, E. (2008). Emissions from photovoltaic life cycles. *Environmental Science & Technology, 42*(6), 2168-2174.

Gemeiner, P., & Mikula, M. (2013). Efficiency of dye sensitized solar cells with various compositions of TiO_2 sed screen printed photoactive electrodes. *Acta Chimica Slovaca, 6*(1), 29-34. doi:10.2478/acs-2013-0006

Ghann, W., Kang, H., Sheikh, T., Yadav, S., Chavez-Gil, T., Nesbitt, F., & Uddin, J. (27 de Enero de 2017). Fabrication, Optimization and Characterization of Natural Dye Sensitized Solar Cell. *Scientific Reports, 7*, 41470.

Giusti, M. M., & Wrolstad, R. E. (2001). Characterization and Measurement of Anthocyanins by UV-Visible Spectroscopy. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, F1.2.1-F1.2.13.

Gómez, R., & Segura, J. L. (2007). Plastic Solar Cells: A Multidisciplinary Field To Construct Chemical Concepts from Current Research. *In the Classroom*, 253-258.

Hagfeldt, A., Boschloo, G., Sun, L., Kloo, L., & Pettersson, H. (2010). Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews, 110*(11), 6595-6663.

Halabi, M. A., Al-Qattan, A., & Al-Otaibi, A. (2015). Application of solar energy in the oil industry—Current status and future prospects. *enewable and Sustainable Energy Reviews*, 296–314.

Harborne, J. B. (1958). Spectral Methods of Characterizing Anthocyanins. *Biochemical Journal, 70*, 22-28.

Hong, V., & Wrosltad, R. E. (1990). Use of HPLC Separation/Photodiode Array Detection for Characterization of Anthocyanins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* , 708-715.

IEA. (11 de agosto de 2017). *Indepent Statistics & Analysis U.S. Energy Information Administration*. Obtenido de RENEWABLE & ALTERNATIVE FUELS: http://www.eia.gov/renewable/

INEN, I. E. (2000). Conservas Vegetales. *Determinación de Acidez Titulable Método Potenciométrico de Referencia*. Ecuador.

INER. (20 de octubre de 2015). *Instituto Nacional de Eficiencia Energética.* Obtenido de Congreso Internacional I+D+i en Sostenibilidad Energética INER 2015: http://www.iner.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2016/06/Congreso-Internacional-I-D-i-en-sostenibilidad-energetica-INER-2015.pdf

International Energy Agency. (2015). CO_2 Emissions From Fuel Combusion (2015 Edition). *Highlights*.

Ito, S., Che, P., Comte, P., N., K., Mohammad, Liska, P., & Péchy, P. G. (30 de May de 2007). Fabrication of Screen-Printing Pastes From TiO_2 Powders for Dye-Sensitised Solar Cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 603-612. doi:10.1002/pip.768

Jackman, R. L., Yada, R., & Tung, M. A. (1987). A Review: Separation and Chemical Properties of Anthocyanins Used for their Qualitative and Quantitative Analysis. *Journal of Food Biochemistry* , 279-308.

Jang, Y. P., Zhou, J., Nakanishi, K., & Sparrow, J. R. (2005). Anthocyanins Protect Against A2E Photooxidation and Membrane Permeabilization in Retinal Pigment Epithelial Cells. *Photochemistry and Photobiology, 81*(3), 529–536. doi:doi.org/10.1562/2004

Kähkönen, M. P., & Heinonen, M. (2003). ntioxidant Activity of Anthocyanins and Their Aglycons. *Journal of Agricultural and Food Chemistry, 51*(3), 628-6333.

Kalyanasundaram, & K. (2010). *Dye-sensitized solar cells.* Lausanne: EPLF Press.

Kalyanasundaram, K., & Grätzel, M. (2009). Efficient Dye-Sensitized Solar Cells for Direct Conversion of Sunlight to Electricity. *Material Matters, 4*(4), 88-90.

Kırca, A., Özkanb, M., & Cemeroğlu, B. (2007). Effects of temperature, solid content and pH on the stability of black carrot anthocyanins. *Food Chemistry, 101*(1), 212-218. doi:10.1016/j.foodchem.2006.01.019

Kron, G., Rau, U., Dürr, M., Miteva, T., Nelles, G., Yasuda, A., & Werner, J. (2003). Diffusion Limitations to I-3/I- Electrolyte Transport Through Nanoporous TiO_2 Networks. *Electrochemical and Solid-State Letters*, E11-E14.

Kuang, D., Klein, C., Ito, S., Moser, J. E., R., H.-B., Evans, N., & Grätzel, M. (2007). High-Efficiency and Stable Mesoscopic Dye-Sensitized Solar Cells Based on a High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizer and Nonvolatile Electrolyte. *Advanced Materials, 19*(8), 1133-1137.

Kumara, G. R., Kaneko, S., Okuya, M., Onwona-Agyeman, B., Konno, A., & Tennakone, K. (5 de Julio de 2006). Shiso leaf pigments for dye-sensitized

solid-state solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells, 90*(9), 1220-1226.

Lee, J., Durst, R. W., & Wrolstad, R. E. (2005). Determination of Total Monomeric Anthocyanin Pigment Content of Fruit Juices, Beverages, Natural Colorants, and Wines by the pH Differential Method: Collaborative Study. *Journal OF AOAC International, 88*(5), 1269-1278.

Lee, J., Finn, C. E., & Wrolstad, R. E. (2004). Comparison of Anthocyanin Pigment and Other Phenolic Compounds of Vaccinium ovatum North America. *Agricultural and Food Chemistry*, 7039-7044.

Lee, J., Rennaker, C., & Wrolstad, R. E. (2008). Correlation of two anthocyanin quantification methods: HPLC and spectrophotometric methods. *Food Chemistry*, 782-786.

Lee, K. E., Gomez, M. A., Elouati, S., & Demopoulos, G. P. (2010). Further Understanding of the Adsorption Mechanism of N719 Sensitizer on Anatase TiO_2 Films for DSSC Applications Using Vibrational Spectroscopy and Confocal Raman Imaging. *Langmuir, 26*(12), 9575-983. doi:10.1021/la100137u

Lu, S., Wu, T., Ren, B., & Geng, R. (2013). Highly efficient dye sensitized solar cells based on a novel ruthenium sensitizer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 27*(7), 2346-2350.

Ministerio Coordinador de Sectores Estratégicos. (1 de octubre de 2016). *Ministerio Coordinador de Sectores Estratégicos.* Obtenido de Balance Energético Nacional 2015: http://www.sectoresestrategicos.gob.ec/balance-energetico/

Murakami, T. N., & Grätzel, M. (2008). Counter electrodes for DSC: application of functional materials as catalysts. *Inorganica Chimica Acta, 361*(3), 572-580.

Murakami, T. N., & Grätzel, M. (2008). Counter electrodes for DSC: Application of functional materials as catalysts. *Inorganica Chimica Acta, 361*(3), 572-580. doi:10.1016/j.ica.2007.09.025

Narayan, M. R. (2012). Review: Dye sensitized solar cell based on natural photosensitizers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 208-215.

Noguchi, A., Horikawa, M., Fukui, Y., Fukuchi-Mizutani, M., Iuchi-Okada, A., & Ishiguro, M. O. (2009). Local differentiation of sugar donor specificity of flavonoid glycosyltransferase in Lamiales. *The Plant Cell, 21*(5), 1556-1572.

O'Regan, B. C., Walley, K., Juozapavicius, M., Anderson, A., Matar, F., Ghaddar, T., & Durrant, J. R. (2009). Structure/Function Relationships in Dyes for Solar Energy Conversion: A Two-Atom Change in Dye Structure and the Mechanism for Its Effect on Cell Voltage. *Journal of the American Chemical Society, 131*(10), 3541-3548.

Powell, D. M., Winkler, M. T., Choi, H. J., Simmons, C. B., Needleman, D. B., & Buonassisi, T. (2012). Crystalline silicon photovoltaics: a cost analysis framework for determining technology pathways to reach baseload electricity costs. *Energy & Environmental Science, 5*(3), 5874-5883. doi:10.1039/C2EE03489A

Prior, R. L., Cao, G., Martin, A., Sofic, E., McEwen, J., O'Brien, C., . . . Mainland, C. M. (1998). Antioxidant Capacity As Influenced by Total Phenolic and Anthocyanin Content, Maturity, and Variety of Vaccinium Species. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2686-2693.

Quintana, M., Edvinsson, T., Hagfeldt, A., & Boschloo, G. (2007). Comparison of Dye-Sensitized ZnO and TiO_2 Carrier Lifetime. *The Journal of Physical Chemistry C, 111*(2), 10305-1041. doi: 10.1021/jp065948f

Rahman, M., Salleh, M. M., Talib, I. A., & Yahaya, M. (2005). Effect of surface roughness of TiO_2 films on current density of photoelectrochemical cell of ITO/TiO_2/PVC-LiClO4/graphite. *Current Applied Physics*, 599-602.

Rodarte, A., Eichholz, I., Sascha Rohn, K. L., & Huyskens-Keil, S. (2008). Phenolic profile and antioxidant activity of highbush blueberry (Vaccnium corymbosum L.) during fruit maturation and ripening. *Food Chemistry*, 564-572.

Rodriguez-Saona, L. E., & Wrolstad, R. E. (2001). Extraction, Isolation, and Purification of Anthocyanins. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*, F1.1.1-F1.1.11.

San Esteban, C. M., & E. E. (2013). Graphene–anthocyanin mixture as photosensitizer for dye-sensitized solar cell. *Solar Energy, 98*, 392-399. doi:10.1016/j.solener.2013.09.036

Sánchez, M. d. (2010). Tesis Doctoral. *Simulación de la actividad del colorante en el proceso de captación de energía en celdas solares sensibilizadas*. Sevilla, España.

Sarker, S., Seo, H., Jin, Y.-K., & Lee, K.-S. L. (2015). On the Hysteresis of Current Density-Voltage Curves of Dye-sensitized Solar. *Electrochimica Acta*, 493-499.

Schereckinger, M. E., Wang, J., Youseef, G., & Lila, M. A. (2010). Antioxidant Capacity and in Vitro Inhibition of Adipogenesis and Inflammation by Phenolic Extracts of Vaccinium floribundum and Aristotelia chilensis. *Journal of Agricultural And Food Chemistry*, 8966–8976.

Schreckinger, M. E., Lotton, J., Lila, M. A., & de Mejia, E. G. (2010). Berries from South America: A Comprehensive Review on Chemistry, Health Potential, and Commercialization. *Journal of Medicinal Food, 13*(2), 233-246. doi:10.1089/jmf.2009.0233

Shalini, S., Balasundaraprabhu, R., Kumar, T. S., Prabavathy, N., Senthilarasu, S., & Prasanna, S. (2016). Status and outlook of sensitizers/dyes used in dye sensitized solar cells (DSSC): a review. *International Journal Energy Research, 40*(10), 1303-1320. doi:10.1002/er.3538

Shin, I., Seo, H. S.-K., Kim, J.-K., Prabakar, K., & Kim, H.-J. (2010). Analysis of TiO_2 thickness effect on characteristic of a dye-sensitized solar cell by using electrochemical impedance spectrocopy. *Current Applied Phyisics*, S422-S424.

Siegelman, H. W., & Hendricks, S. B. (1958). Photocontrol of Alcohol, Aldehyde, and Anthocyanin Production in Apple Skin. *Plant physiology, 33*(6), 409.

Siriwoharn, T., Wrolstad, R. E., Finn, C. E., & Pereira, C. B. (2004). Influence of Cultivar, Maturity, and Sampling on Blackberry (Rubus L. Hybrids) Anthocyanins, Polyphenolics, and Antioxidant Properties. *Agricultural and Food Chemistry*, 8021-8030.

Snaith, H. J., & Ducati, C. (19 de Marzo de 2010). SnO_2-Based Dye-Sensitized Hybrid Solar Cells Exhibiting Near Unity Absorbed Photon-to-Electron Conversion Efficiency. *Nano Letters, 10*(4), 1259-1265. doi:10.1021/nl903809r

Snaith, H. J., Abate, A., M. Ball, J., Eperon, G. E., Leijtens, T., Noel, N. K., . . . Zhang, W. (2014). Anomalous Hysteresis in Perovskite Solar Cells. *The Journal Of Physical Chemistry Letters, 5*(9), 1511-1515. doi:10.1021/jz500113x

Suganthi, L., & Samuel, A. (2012). Energy models for demand forecasting—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 1223-1240.

Swami, R. (Julio de 2012). Solar Cell. *International Journal of Scientific and Research Publications, 2*(7), 1-5.

The Shift Project Data Portal. (2 de octubre de 2016). *Browse Energy and Climate Data: The SHift Project Data Portal*. Obtenido de The SHift Project Data Portal: http://www.tsp-data-portal.org/Energy-Consumption-per-Capita#tspQvChart

Thomas, S., Deepak, T. G., Anjusree, G. S., Arun, T. A., & Nair, S. V. (2014). A review on counter electrode materials in dye-sensitized solar cells. *Journal of Materials Chemistry A, 2*(13), 4474-4490.

Tsubomura, H., Matsumura, M., Nomura, Y., & Amamiya, T. (3 de Junio de 1976). Dye sensitised zinc oxide: aqueous electrolyte: platinum photocell. *Nature, 273*, 402-403.

U.S. Energy Information Administration. (julio de 2017). *TABLE 10.1 RENEWABLE ENERGY PRODUCTION AND CONSUMPTION BY SOURCE.* Recuperado el 20 de noviembre de 2017, de TOTAL ENERGY: https://www.eia.gov/totalenergy/data/browser/?tbl=T10.01#/?f=A&start=1949&end=2016&charted=6-7-8-9-14

Vasco, C., Riihinen, K., Ruales, J., & Kamal, A. (2009). Chemical Composition and Phenolic Compound Profile of Mortiño (Vaccinium floribundum Kunth). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 8274–8281.

Vizuete, K. S., Kumar, B., Vaca, A. V., Debut, A., & Cumbal, L. (2016). Mortiño (Vaccinium floribundum Kunth) berry assisted green synthesis and

photocatalytic performance of Silver–Graphene nanocomposite. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 273-279.

Wen, P., Xue, M., Ishikawa, Y., Itoh, H., & Feng, Q. (16 de marzo de 2012). Relationships between Cell Parameters of Dye-Sensitized Solar Cells and Dye-Adsorption Parameters. *Applied Materials and Interfaces, 4*, 1928-1934.

Wu, J., Lan, Z., Lin, J., Huang, M., Huang, Y., Fan, L., & Luo, G. (2015). Electrolytes in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Reviews, 115*(5).

Zhou, H., Wu, L., Gao, Y., & Ma, T. (17 de febrero de 2011). Dye-sensitized solar cells using 20 natural dyes as sensitizers. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 188-194. doi:10.1016/j.jphotochem.2011.02.008

ANEXOS

ANEXO N° 1

ACIDEZ Y PREPARACIÓN DE REACTIVOS

DETERMINACIÓN DE ACIDEZ MEDIANTE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA

Los extractos acuosos obtenidos al tratar muestras de mortiño son de una coloración rojiza oscura y turbia, tales características de la matriz condujeron a determinar la acidez mediante una titulación potenciométrica. Una valoración potenciométrica se basa en la medición del potencial de un electrodo (mV) en función del volumen (mL) de titulante añadido y los datos que genera son más confiables de aquellos obtenidos por valoraciones que usan sustancias como indicadores. Este tipo de valoración permite la detección del punto final sin la necesidad de visualizar un cambio de coloración de algún indicador.

Preparación y estandarización de NaOH 0.1 N

Se pesaron 4.0020 g de hidróxido de sodio p.a., con la ayuda de una balanza analítica Metler Toledo, se disolvió en agua destilada y enrazó a 1000 mL en un balón aforado. Esta solución se estandarizó frente a de ftalato ácido de potasio (KHF) estándar primario utilizando fenolftaleína como indicador; el punto de equivalencia esta valoración se realizó por triplicado, y se empleó la siguiente ecuación:

$$N = \frac{m_{KFH} \times 1000}{peq\ NaOH \times V_{NaOH}}$$

Donde:

N: es la normalidad del hidróxido de sodio (eq/L)

m_{KHF}: es la cantidad de estándar de ftalato ácido de potasio empleado para la valoración (g).

V_{NaOH} representa el volumen de hidróxido de sodio consumido (mL).

Peq NaOH es el peso equivalente del hidróxido de sodio (200.108 g/eq)

1000 es la conversión de militros a litros (mL/L).

Preparación de la muestra

Las muestras de mortiño seco se trataron de la siguiente manera:

- Se colocaron alrededor de 500 mL de agua destilada en un vaso de 1000 mL y en una plancha calefactora Velp Scientifica y se llevó a ebullición por 5 minutos

para expeler el CO_2 disuelto. Finalizado el tiempo se cubrió y permitió enfriar a temperatura ambiente.

- Se tomaron 5.00 g de mortiño secado según el apartado 3.1.1, con la ayuda de una balanza analítica Mettler Toledo ML204.
- Al producto, pesado en un vaso de precipitados de 25 mL, se adicionaron 10 mL del agua destilada previamente hervida y se la calentó a 70 °C por 30 minutos.

  La mezcla obtenida se trasladó cuantitativamente a un balón de 50 mL y se aforó con agua destilada hirviente.
- La muestra se agitó y centrifugó a 3000 rpm durante 10 minutos.
- El sobrenadante obtenido se recolectó para continuar con la titulación potenciométrica.

La determinación de acidez se llevó a cabo mediante un método potenciométrico que consistió en los siguientes pasos:

- Armar el equipo provisto de: potenciómetro (pH-metro de mesa WTW Inolab 720) previamente calibrado, bureta de 25 mL, vaso de precipitados de capacidad de 200 mL, y agitación magnética.
- Colocar 25 mL del sobrenadante obtenido en el inciso 3.2.2.1 en el vaso de precipitados y adicionar 25 mL agua destilada previamente hervida y enfriada.
- Registrar el valor del potencial (mV) y el pH de la muestra.
- Adicionar lentamente, con agitación constante, NaOH 0.1 N estandarizado (titulante) en incrementos de 1 mL hasta llegar a pH 7, continuar con incrementos de 0.2 mL hasta pH 9 y finalizar la valoración con incrementos de 1 mL.
- Construir las curvas de potencial (mV) en función del volumen de NaOH adicionado y determinar el punto de inflexión aplicando primera y segunda derivada, el punto de inflexión señala el punto de equivalencia en la titulación

La acidez titulable, como ácido cítrico por cada 100 g de fruto fresco, se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$Acidez\left(\frac{\text{ácido cítrico } mg}{100g\ P.F.}\right) = \frac{peq.AC \times V_{NaOH} \times N_{NaOH} \times (100 - H) \times FD \times 1000}{m_{muestra}}$$

Donde:

peq.AC = peso equivalente del ácido cítrico (64 eq/g)

V_{NaoH}= volumen de hidróxido de sodio consumido en la titulación (L)

N_{NaOH}= normalidad del hidróxido estandarizado (eq/L)

FD= factor de dilución

m= cantidad de muestra seca (g)

H= porcentaje de humedad del fruto fresco

1000= factor de conversión g a mg (mg/g)

PREPARACIÓN DE SOLUCIONES AMORTIGUADORAS PARA LA MÉTODO DE DIFERENCIAL DE PH

A continuación, se describe la preparación de las soluciones amortiguadoras, cuyos valores de pH se ajustaron mediante un potenciómetro de mesa WTW inolab 720 previamente calibrado con estándares certificados de 4.00 y 7.00 a 20 °C y acorde al fabricante del equipo.

Solución amortiguadora de pH 1.0 (KCl/HCL 0.025 M)

Se pesaron 1.86 g de cloruro de potasio y disolvieron con 980mL de agua destilada, se ajustó el pH con ácido clorhídrico concentrado al 36 % con la ayuda de una pipeta, el volumen adicionado de ácido fue de aproximadamente 6.5 mL y se aforó a 1000 mL en un balón aforado con agua destilada. El pH final de la solución fue de 0.997 $\pm$ 0.015.

Solución Amortiguadora de pH 4.5 (CH_3COONa/HCl 0.4 M)

Se pesó una cantidad de 54.43 g de acetato de sodio trihidratado ($CH_3COONa.3H_2O$) y se disolvió en alrededor de 960 mL de agua destilada, se ajustó el pH a 4.5 con aproximadamente 20 mL de ácido clorhídrico concentrado al 36 %, se trasvasó a un balón de 500 mL y se aforó con agua destilada. El pH final registrado fue de 4.500 $\pm$ 0.020.

ANEXO N° 2

FOTOGRAFÍAS EXTRACCIÓN Y PURIFICACIÓN DE PIGMENTOS

EXTRACCIÓN DE PIGMENTOS DEL MORTIÑO

Fotografía 1.Secado (60 °C)

Fotografía 2. Molienda

Fotografía 3.Maceración en metanol con agitación magnética durante 1 h y por 5 veces consecutivas

Fotografía 4. Filtración al vacío

Fotografía 5. Concentración en rotavapor (p=150 mmbar; T=35 °C)

Fotografía 6. Centrifugación (5000 rpm, t=15 min)

Fotografía 7. Filtración en membrana (50 μm)

PURIFICACIÓN DE PIGMENTOS (SPE)

Fotografía 8. Carga de extracto crudo mortiño sobre cartucho C_{18}

Fotografía 9. Elución de ácidos orgánicos y azúcares

Fotografía 10. Elución de polifenoles

Fotografía 11. Elución de antocianinas

ANEXO N° 3

IMÁGENES DE LA CONSTRUCCIÓN DE DSSC

CONSTRUCCIÓN DE CELDAS SOLARES

Fotografía 12. Limpieza vidrio/FTO

Fotografía 13. Deposición de TiO_2 mediante serigrafía

Fotografía 14. Secado y sinterización de TiO_2

Fotografía 15. Adsorción de pigmento sobre TiO_2

Fotografía 16. Fotoánodos con pigmento

Fotografía 17. DSSC construidas

ANEXO N° 4

INSTRUMENTACIÓN

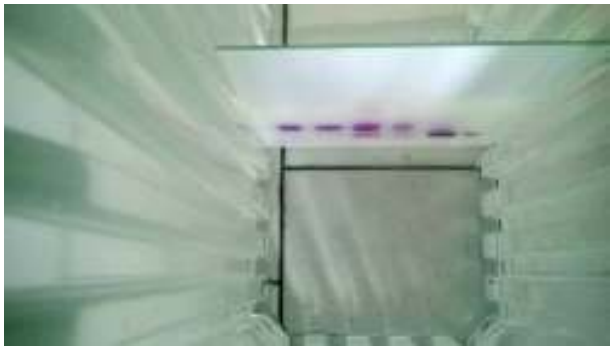
Espectrofotometría UV-Vis

Fotografía 18. Espectrofotómetro VARIAN Bio Cary 50

Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Fotografía 19. Dionex ultimate 3000

CROMATOGRAFÍA DE CAPA FINA (TLC)

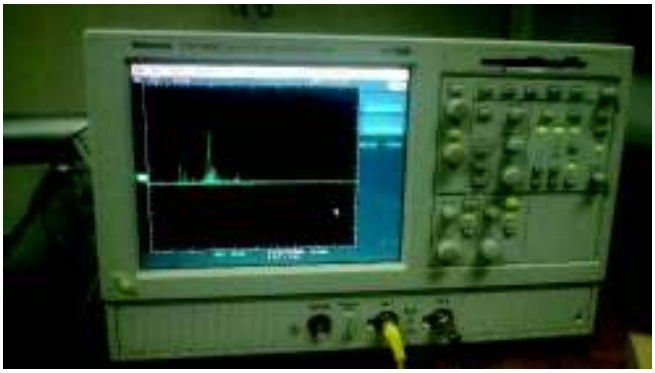


Fotografía 20. Separación de pigmentos de mortiño sobre placa TLC

ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

Fotografía 21. Espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer Spectrum One

SM-MALDI-Tof



Fotografía 22. Osciloscopio Tektronix TDS 5052

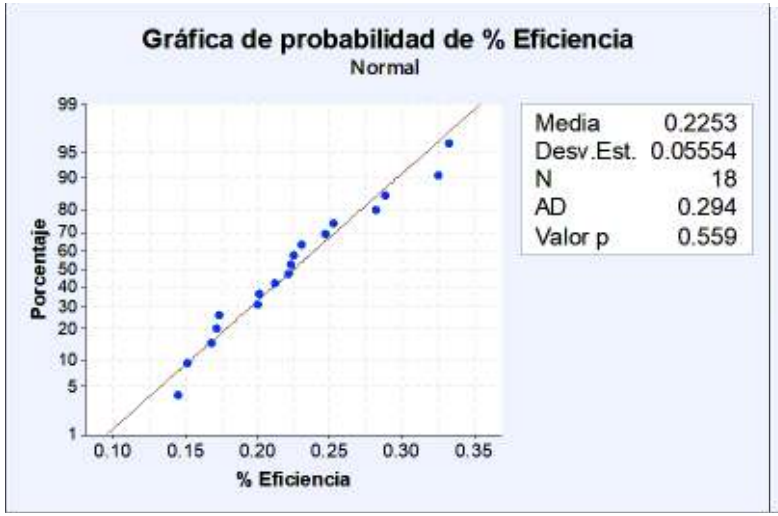
CARACTERIZACIÓN DE CELDAS SOLARES

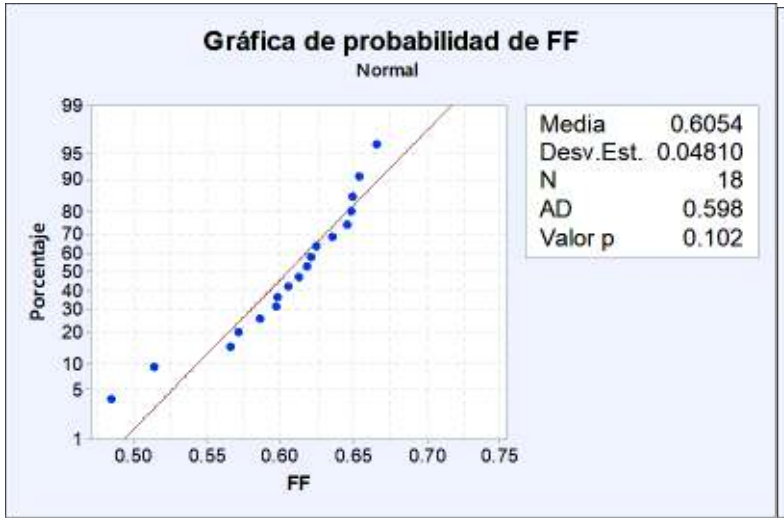
Fotografía 23. Simulador solar

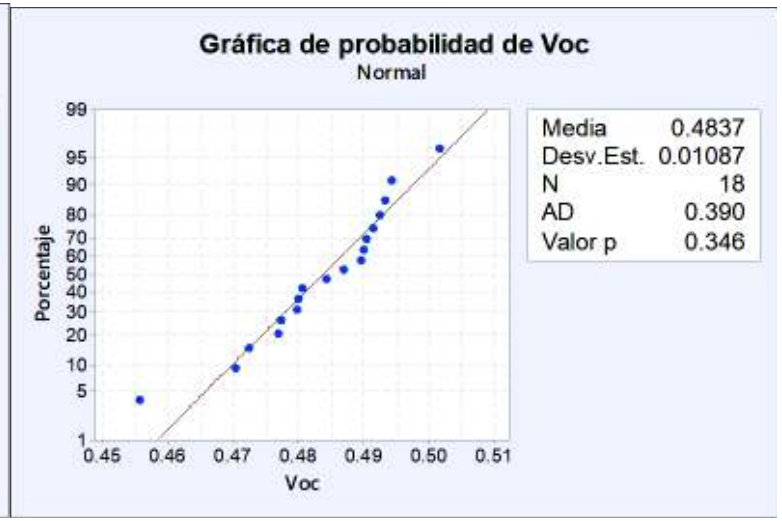
ANEXO N° 5

PRUEBAS DE NORMALIDAD Y HOMOGENEIDAD DE VARIANZAS

PRUEBAS DE NORMALIDAD ANDERSON-DARLING

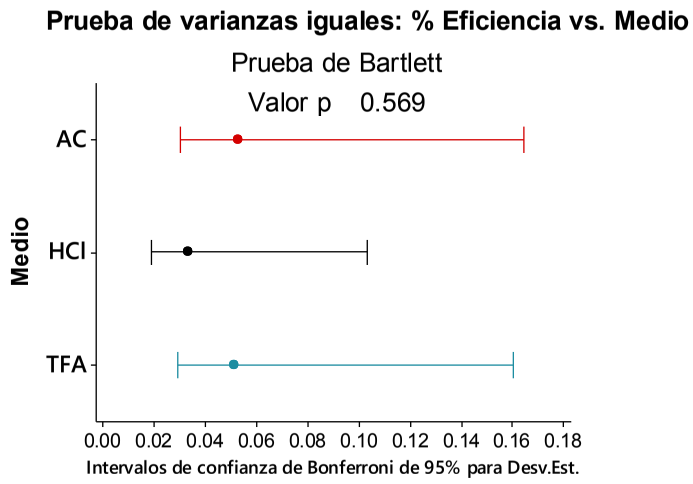


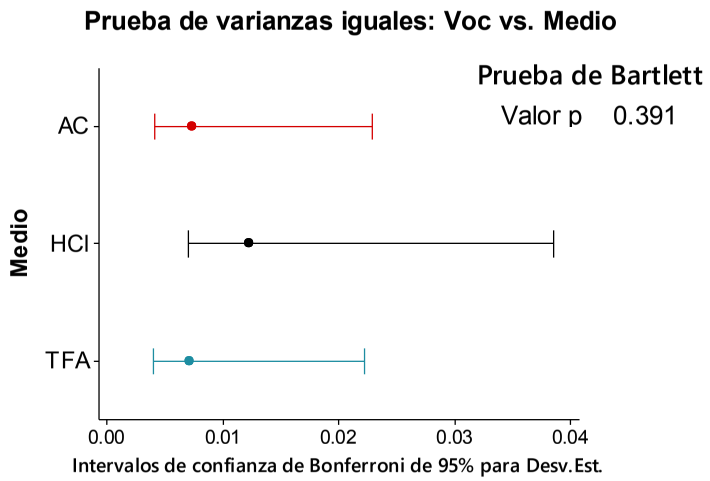


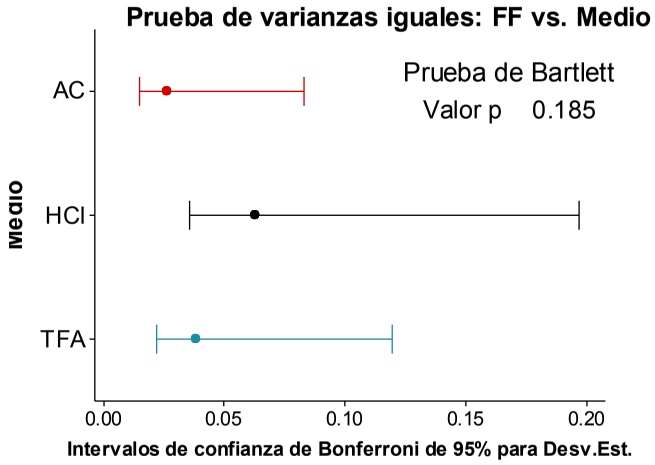


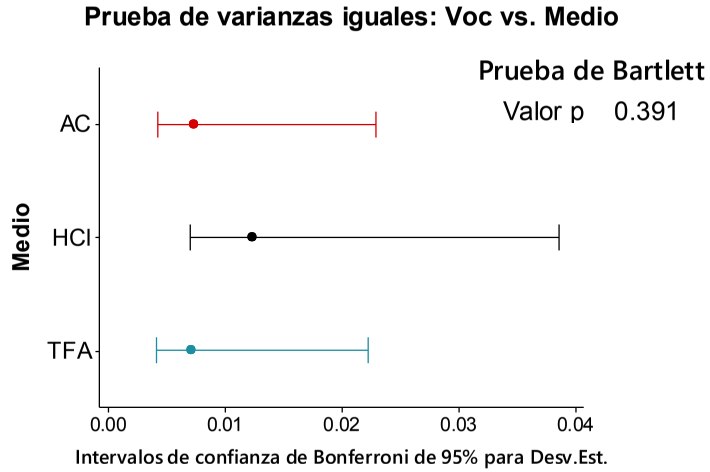
Si el valor de p es mayor a 0.05, entonces existe distribución normal a un nivel de significancia del 95%.

PRUEBA DE HOMOGENEIDAD DE VARIANZAS









Si el valor de p es mayor a 0.05, entonces igualdad de varianzas a un nivel de significancia del 95%.

ANEXO N° 6

PARÁMETROS EN CELDAS DE DISTINTO ÁCIDO

RESULTADOS PROMEDIO EN EL DISEÑO DE UN FACTOR PARA: %η, JSC, V_{OC} Y FF

Eficiencia (%n)				
Medio	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
AC	6	0.2275	0.05270	(0.1871; 0.2680)
HCl	6	0.1833	0.03	(0.1429; 0.2238)
TFA	6	0.2649	0.05120	(0.2245; 0.3054)
Densidad de corriente de corto circuito (J_{SC}, mA/cm^2)				
Medio	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
AC	6	0.7473	0.1529	(0.5937; 0.9009)
HCl	6	0.6816	0.2003	(0.5281; 0.8352)
TFA	6	0.8776	0.1731	(0.7240; 1.0312)
Voltaje de circuito abierto (V_{OC}, V)				
Medio	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
AC	6	0.49044	0.00734	(0.48239; .49850)
HCl	6	0.47523	0.01233	(0.46718;0.48328)
TFA	6	0.48556	0.00713	(0.47750;0.49361)
Factor de llenado (FF)				
Medio	N	Media	Desv.Est.	IC de 95%
AC	6	0.6179	0.0266	(0.5785; 0.6573)
HCl	6	0.5746	0.063	(0.5352; 0.6139)
TFA	6	0.6236	0.0383	(0.5843; 0.6630)