

# UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



CAMPUS GUANAJUATO  
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

## POSGRADO EN QUÍMICA

### **“EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD DE EXTRACTOS NATURALES Y MOLÉCULAS SÍNTETICAS COMO SENSIBILIZADORES EN CELDA SOLARES DE TIPO GRÄTZEL”**

TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

## **MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

PRESENTA:  
KAREN HATZIRI GIRÓN JUÁREZ

DIRECTOR DE TESIS:  
DR. MIGUEL ÁNGEL VÁZQUEZ GUEVARA

CO-DIRECTOR DE TESIS:  
DR. JORGE ALBERTO MENDOZA PÉREZ

GUANAJUATO, GTO., MAYO DEL 2019

## Agradecimientos

Durante este tiempo he tenido infinidad de apoyo. Quizás no alcance a plasmar en palabras todo lo que quiero decir, pero en general agradezco todo lo que he vivido y toda la ayuda que he recibido a lo largo de este tiempo. He conocido grandiosas personas y he valorado mucho a las que ya conocía. ¡Gracias a todos!

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la Universidad de Guanajuato, por los apoyos durante este periodo.

Dr. Miguel Vázquez, a usted le agradezco toda la paciencia, el apoyo, los consejos, las asesorías, las llamadas de atención, y la disciplina que intentó inculcarme; así como la entera disposición de material, equipos y reactivos. Por todo eso y algunas cosas más, gracias.

Dr. Jorge Mendoza, le agradezco la confianza que me dio. También le agradezco su paciencia, el tiempo que invirtió en mí, la ayuda, las charlas, la libertad que me ha dado siempre para trabajar, el buscar siempre opciones para que los proyectos salgan mejor; así como el hacerme ver las cosas más sencillas e incluso con sentido del humor.

Dra. Sarah Messina, gracias por el apoyo y la entera disposición para asistir a los comités tutoriales, además le agradezco sus enriquecedores comentarios, la información, sus siempre prontas respuestas, y en general la ayuda para poder entender y mejorar el trabajo.

Dr. Jorge Fonseca le agradezco la ayuda en la parte de la evaluación de las celdas, tanto en la parte experimental como en la teórica. Agradezco su amabilidad y todo el tiempo que dedicó a esto, fue todo un placer haber trabajado con usted. Y bueno, también un agradecimiento a Juan Carlos por la ayuda que nos brindó en el laboratorio.

Agradezco a los sinodales, a la Dra. Sarah Messina, a la Dra. Ma. Inés Flores, al Dr. Marco Revilla, y al Dr. Merced Martínez, por el tiempo que se tomaron para revisar este trabajo, y por los comentarios, observaciones y ayuda que me brindaron.

Un agradecimiento al Dr. Ramón por el apoyo, sobre todo al inicio de todo esto. Por supuesto a Caro, Kari y Monse, por ser siempre amables conmigo y resolver mis dudas y lo que se necesitara. También un agradecimiento a todos los profesores que me impartieron clases y que tuvieron que ver de alguna manera en mi formación.

Santy, a ti te agradezco todo el apoyo dentro y fuera de la escuela. En pocas palabras... no sé qué hubiera sido de mí sin ti. Gracias por las risas, la ayuda, las experiencias, consejos, todo. Muchas gracias en verdad.

Inesita, muchas gracias por siempre resolver mis dudas con paciencia, por los consejos, por apoyarme, las pláticas, recomendaciones, y por estar ahí, tanto en cuestiones académicas como no académicas.

Julio, gracias por toda tu disposición para lo que se necesitara siempre, por las buenas charlas que tuvimos, la confianza y en general los momentos que compartimos. No podría alcanzar a nombrar todo, pero puedo decir que todos fueron muy buenos. Fuiste muy importante en todo esto para mí.

Noemí e Irene, un agradecimiento por la buena vibra que me han brindado, por las experiencias que pude vivir junto a ustedes (generalmente por separado) e incluso puedo agradecer por anticipado las que seguramente viviremos (esperemos ya no por separado). Saber de ustedes es sinónimo de diversión, conocimiento y pura buena onda. Ah, y Alfa, también gracias por ser mi compañera de humor negro.

Gracias también a Fercho, Luis Fernando, Paco, Solano, Lety, e Ivan. A todos, gracias por todos los buenos ratos que pasamos y uno que otro malo también (no podría mencionar todos), gracias por hacer agradable el ambiente del laboratorio, por todo lo que me enseñaron, todo lo que compartieron conmigo, por el ánimo, y pues bueno, qué les digo, definitivamente ha sido todo un placer haberlos conocido.

También agradezco a mis compañeros del posgrado por apoyarme en las clases. Y bueno también por compartir momentos bastante agradables y divertidos fuera de clases. Gracias a Alonso, Isa, Yaz, Conejo, Rojas, Pilar, Noé, Bianey, Moy, Migue, Vico y demás.

Gracias a mis tíos y primos, por hacer mis ratos más agradables, más divertidos, y por estar al pendiente de mis avances y darme algunos consejos. Es siempre agradable saber que se puede contar con la familia.

Pola, Aveces, Chepi y Alicia, a ustedes gracias por estar muchas veces al pendiente de mí, por su inmensa paciencia y por tomar la iniciativa de no perder el contacto conmigo sin importar la distancia. A pesar de que no siempre tenía tiempo para ustedes, siempre estaban ahí, apoyándome, aconsejándome, aliviándome, motivándome y un montón de cosas más. Las quiero bastantito.

Natalia, gracias por escucharme, alentarme a continuar, y estar ahí amenizándome y levantándome el ánimo continuamente, de una u otra forma. Has sido y sigues siendo un gran apoyo para mí.

Un especial agradecimiento a Esther, por haber sido la primera persona en echarme una mano en Guanajuato. Gracias por toda tu hospitalidad, no tienes idea de la ayuda que fue. Y bueno, gracias también por todos los buenos momentos que hemos pasado, estancias, cascaritas, los viajes en metro y todo. Muchas gracias BFF.

Y otro agradecimiento especial para Damián, que lejos de ser un compañero, o un "rommie", te convertiste en el hermano que nunca quise. Gracias por haber estado siempre al pendiente de mí, de mis relajos, por ayudarme a arreglarlos, por las pláticas, enseñanzas, la comida y las experiencias que compartimos y las que compartiremos. Y bueno, por un buen de cosas más que nunca acabaría de escribir. Te quiero morro y te voy a extrañar.

Por último, pero más importante, quiero agradecer a mis padres, hermana y abuelos por su incondicionalidad. Son los únicos a quienes no dudo en pedir ayuda cuando la necesito, teniendo la certeza de que harán todo lo que esté en sus manos para apoyarme. Gracias por ayudarme incluso cuando ni yo sé que lo necesito. Gracias por entenderme. No hay palabras para agradecer todo, no sólo en esta etapa sino durante toda mi vida. Para bien o para mal, lo que soy y lo que he logrado es gracias a ustedes, los quiero mucho.

## Contenido

Lista de acrónimos y abreviaturas .....	1
Lista de tablas .....	2
Lista de figuras.....	3
Resumen.....	4
1. Introducción .....	5
2. Antecedentes .....	6
2.1. Energía fotovoltaica.....	6
2.2. Celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC) .....	9
2.3. Sensibilizadores.....	12
2.4. Cálculos computacionales de sensibilizadores .....	17
2.5. Evaluación eléctrica de celdas solares .....	19
3. Justificación .....	20
4. Hipótesis .....	22
5. Objetivos .....	22
5.1. Objetivo general.....	22
5.2. Objetivos específicos .....	22
6. Metodología.....	23
6.1. Obtención de extractos naturales .....	23
6.1.1. Proceso para la flor de cempasúchil .....	23
6.1.2. Proceso para la flor de jamaica y nochebuena.....	24
6.1.3. Proceso para limilla.....	25
6.2. Caracterización de los extractos naturales.....	26
6.3. Síntesis de compuestos orgánicos .....	27
6.3.1. Síntesis del azobenceno .....	27
6.3.2. Síntesis de híbridos cumaril-imidazopiridinas $Ku1[8+2]Pm$ .....	27
6.4. Cálculos computacionales de los sensibilizadores .....	29
6.5. Construcción de las celdas solares .....	29
6.6. Evaluación eléctrica de las celdas solares .....	31
7. Resultados y discusión.....	34
7.1. Obtención de extractos naturales .....	34
7.1.1. Extractos de flor de cempasúchil .....	34
7.1.2. Extractos de flor de nochebuena .....	35

7.1.3.	Extractos de flor de jamaica.....	36
7.1.4.	Extractos de limilla.....	36
7.2.	Caracterización de los extractos naturales.....	38
7.2.1.	Cempasúchil.....	38
7.2.2.	Nochebuena .....	39
7.2.3.	Jamaica.....	41
7.2.4.	Limilla .....	43
7.3.	Caracterización de los compuestos orgánicos .....	46
7.3.1.	Ku1[8+2]PM.....	46
7.3.2.	Azobenceno.....	47
7.4.	Cálculos computacionales de los sensibilizadores .....	50
7.5.	Evaluación eléctrica de las celdas solares.....	56
8.	Conclusiones.....	59
9.	Perspectivas.....	60
	Referencias .....	61
	Anexos .....	69

## Lista de acrónimos y abreviaturas

c.c.f.	Cromatografía en capa fina
CdTe	Teluro de cadmio
CIGS	Seleniuro de cobre-indio-galio
CIS	Seleniuro de cobre-indio
DFT	Density Functional Theory (Teoría del funcional de la densidad)
DSSC	Dye Sensitive Solar Cell (Celda solar sensibilizada por colorante)
FF	Factor de llenado
HOMO	High Occupated Molecular Orbital (Orbital molecular más alto ocupado)
ICT	Intramolecular Charge Transfer (Transferencia de carga intramolecular)
Isc	Corriente a corto circuito
ITO	Óxido de estaño-indio
LUMO	Low Unocupated Molecular Orbital (Orbital molecular más bajo desocupado)
MM	Mecánica cuántica
MO	Microondas
$\eta$	Eficiencia
Pin	Potencia de entrada
QC	Química computacional
SE	Semi-empírico
Voc	Voltaje de circuito abierto

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.-</b> Principales moléculas utilizadas en la síntesis de sensibilizadores orgánicos ...	13
<b>Tabla 2.-</b> Extractos naturales utilizados como sensibilizadores .....	14
<b>Tabla 3.-</b> Resumen de las características de los principales métodos teóricos .....	17
<b>Tabla 4.-</b> Pruebas de la obtención de extractos a partir de la flor de cempasúchil.....	34
<b>Tabla 5.-</b> Pruebas de la obtención de extractos a partir de la flor de nochebuena.....	35
<b>Tabla 6.-</b> Pruebas de la obtención de extractos a partir de la flor de jamaica.....	36
<b>Tabla 7.-</b> Pruebas de la obtención de extractos a partir de la limilla.....	36
<b>Tabla 8.-</b> Valor teórico de orbitales frontera de las moléculas evaluadas en las DSSC. ...	51
<b>Tabla 9.-</b> Valor teórico de los orbitales frontera de distintas moléculas.....	52
<b>Tabla 10.-</b> Parámetros eléctricos de los sensibilizadores.....	58

## Lista de figuras

<b>Figura 1.-</b> Esquema representativo de la banda prohibida .....	7
<b>Figura 2.-</b> Esquema de los componentes de una DSSC.....	9
<b>Figura 3.-</b> Esquema de los principales procesos involucrados en una DSSC.....	10
<b>Figura 4.-</b> Ejemplo de estructura de la antocianina.....	15
<b>Figura 5.-</b> Estructura de la luteína.....	16
<b>Figura 6.-</b> Flores utilizadas para la obtención de extractos. ....	23
<b>Figura 7.-</b> Inmersión de sustratos con ITO en los distintos colorantes. ....	30
<b>Figura 8.-</b> Sustratos después del deposito de $\text{TiO}_2$ , colorante y la tinta conductora. ....	30
<b>Figura 9.-</b> Ejemplo de curva IV.....	31
<b>Figura 10.-</b> Interfaz del aplicativo en LabVIEW. ....	32
<b>Figura 11.-</b> Sistema de prueba empleado en la caracterización eléctrica de las DSSC....	32
<b>Figura 12.-</b> Celda solar de tipo Grätzel bajo la fuente de iluminación.....	33
<b>Figura 13.-</b> Espectro IR de extractos de la flor de cempasúchil.....	38
<b>Figura 14.-</b> Espectro de absorción UV de extractos de la flor de cempasúchil. ....	39
<b>Figura 15.-</b> Espectro de absorción en el visible de extractos de la flor de cempasúchil... 39	
<b>Figura 16.-</b> Espectro IR de extractos de la flor de nochebuena.....	40
<b>Figura 17.-</b> Espectro de absorción UV de extractos de la flor de nochebuena. ....	40
<b>Figura 18.-</b> Espectro de absorción en el visible de extractos de la flor de nochebuena. ... 41	
<b>Figura 19.-</b> Espectro IR de extracto de flor de jamaica .....	41
<b>Figura 20.-</b> Espectro de absorción UV de extractos de la flor de jamaica. ....	42
<b>Figura 21.-</b> Espectro de absorción en el visible de extractos de la flor de jamaica. ....	42
<b>Figura 22.-</b> Espectro IR de extractos de limilla. ....	43
<b>Figura 23.-</b> Espectro IR comparativo entre la limilla y la lecitina. ....	44
<b>Figura 24.-</b> Espectro de absorción UV de extracto de limilla.....	44
<b>Figura 25.-</b> Espectro de absorción en el visible de extracto de limilla. ....	45
<b>Figura 26.-</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ 500 MHz en $\text{CDCl}_3$ del $\text{Ku}_1[8+2]\text{Pm}$ .....	46
<b>Figura 27.-</b> Espectro de absorción UV-Vis de $\text{Ku}_1[8+2]\text{Pm}$ . ....	47
<b>Figura 28.-</b> Espectro de RMN de $^1\text{H}$ 500 MHz en $\text{CDCl}_3$ del Azobenceno.....	47
<b>Figura 29.-</b> Espectro IR del Azobenceno.....	48
<b>Figura 30.-</b> Espectro de absorción UV del Azobenceno. ....	49
<b>Figura 31.-</b> Espectro de absorción en el visible del Azobenceno. ....	49
<b>Figura 32.-</b> Diagrama de niveles de energía de las moléculas utilizadas. ....	50
<b>Figura 33.-</b> Curvas IV de los extractos naturales. ....	56
<b>Figura 34.-</b> Modelo de simulación del efecto de cadena en zig-zag .....	57
<b>Figura 35.-</b> Curvas IV de las moléculas sintéticas. ....	57

## Resumen

Las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, por sus siglas en inglés), han atraído mucha atención debido fundamentalmente a que son menos dañinas para el ambiente y a sus bajos costos de producción. Una DSSC está compuesta esencialmente por un semiconductor, un colorante (sensibilizador) y un electrolito. El sensibilizador juega un papel clave, debido a que es el que absorbe la luz y a partir de ahí se inicia el proceso para transformarla en energía eléctrica. Se han utilizado numerosos tipos de sensibilizadores, principalmente utilizando metales, sin embargo, se busca que éstos puedan ser sustituidos por colorantes libres de metales, con el fin de mejorarlos en materia ambiental, bajar los costos de producción, aumentar la eficiencia, entre otras razones.

En el presente trabajo, se estudiaron sensibilizadores sintéticos y sensibilizadores obtenidos a partir de fuentes naturales (en ambos casos libres de metales). Entre los que se obtuvieron de fuentes naturales, se encuentran los extractos de flor de cempasúchil, nochebuena, jamaica y limilla. Entre los sintéticos, cumarinas y azoderivados.

En el caso de los extractos a partir de fuentes naturales, se utilizaron distintos métodos de obtención. Debido a las distintas características de cada extracto, los mejores porcentajes de obtención fueron obtenidos mediante diferentes métodos en cada caso; la flor de cempasúchil obtuvo su mejor rendimiento utilizando tolueno y macerando, la flor de nochebuena lo obtuvo con metanol llevando a punto de ebullición, mientras que para la flor de jamaica fue utilizando el sistema de extracción soxhlet y acetona, finalmente, para la limilla fue llevando a punto de ebullición con acetona.

Una vez que se obtuvieron dichos extractos, se llevó a cabo su análisis mediante diferentes métodos espectroscópicos. Se pudo deducir que se extrajo lo que se esperaba obtener, ya que la mayoría de los extractos coincidió con lo ya reportado. Particularmente en el caso de la limilla se desconocía el activo que se buscaba, sin embargo, gracias al espectro infrarrojo, se pudo llegar a una idea preliminar de que podría tratarse de un análogo de la lecitina.

Se diseñaron y analizaron teóricamente moléculas con el fin de poder predecir cuáles tendrían las características necesarias para ser buenos sensibilizadores. Para ello se utilizó Gaussian 09, con una base 6-31G y el funcional híbrido B3LYP. Algunas de las moléculas evaluadas teóricamente fueron utilizadas en las celdas para poder evaluar su eficiencia eléctrica. Las predicciones que se hicieron resultaron similares a los resultados prácticos.

Para la evaluación de los sensibilizadores en las celdas solares se logró acoplar un sistema capaz de llevar a cabo las mediciones y la elaboración de las gráficas de manera automática, lo cual significó un ahorro de tiempo y trabajo.

Se pudo determinar que entre los sensibilizadores utilizados, la mejor eficiencia se obtuvo con Ku1CPym ( $2.06 \times 10^{-8}\%$ ). En el caso de los extractos, el mejor rendimiento se obtuvo mezclándolos, particularmente la mezcla de cempasúchil con limilla obtuvo el mejor resultado ( $1.98 \times 10^{-8}\%$ ). Se pudo notar también que al cambiar el método de extracción se puede aumentar la eficiencia, tal es el caso del extracto de la flor de cempasúchil, ya que utilizando el extracto saponificado se obtiene una mejor eficiencia. Otro punto importante es que se pudo apreciar que los colorantes naturales pueden llegar a ser competitivos frente a los sintéticos.

## 1. Introducción

Uno de los desafíos más grandes del siglo XXI es tener un suministro seguro de energía, dado que ésta es fundamental para el desarrollo humano. La disponibilidad de recursos energéticos ha ido disminuyendo lentamente, además, se prevé una elevación de costos en los combustibles de origen fósil. Otro factor importante en esta problemática es la cuestión ambiental, destacando las preocupaciones climáticas.<sup>1</sup>

Estamos frente a un riesgo para el desarrollo social, por lo tanto, es indispensable cambiar el actual sistema energético por un sistema sustentable. Las soluciones no son sencillas, estamos a muchas décadas de un sistema energético verdaderamente sustentable. Mientras tanto, un uso efectivo, limpio y equitativo de las existentes fuentes no sustentables puede constituir un paso importante, pero esto no es suficiente.<sup>2</sup>

El sol es la fuente energética más económica, por lo tanto, su aprovechamiento con tecnologías fotovoltaicas representa una posible solución al reto que se tiene, pero hasta ahora las tecnologías fotovoltaicas disponibles en el mercado tienen costos elevados, están basadas en materiales inorgánicos y en algunos casos tienen materiales tóxicos y/o con poca abundancia en la naturaleza. Es por ello que se ha puesto especial interés en las celdas fotovoltaicas basadas principalmente en materiales orgánicos, ya que éstas podrían evitar algunas de las desventajas antes mencionadas.<sup>3</sup>

En los últimos años, las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, por sus siglas en inglés), o también conocidas como celdas solares de Grätzel, han sido objeto de investigación. Este tipo de celda resultó particularmente atractiva debido a su alta eficiencia de conversión de energía, a su relativo bajo costo de fabricación, entre otras ventajas.<sup>4</sup>

Una DSSC es un dispositivo en el que tiene lugar un fenómeno semejante al de la fotosíntesis y uno de los constituyentes más importantes de este tipo de celdas es el sensibilizador, el cual tiene un papel similar al de la clorofila en la fotosíntesis. Los primeros sensibilizadores que se utilizaron fueron los compuestos a base de rutenio (Ru), pero ahora se sabe que es posible sustituirlos por otras alternativas, un ejemplo serían los pigmentos naturales. Se han hecho estudios de la utilización de distintos pigmentos naturales, y se ha podido concluir que utilizarlos es una alternativa prometedora.<sup>5</sup>

Cabe mencionar que también existe el interés por utilizar sensibilizadores orgánicos, libres de metales, los cuales ofrezcan ventajas como una simple síntesis, bajos costos de fabricación, buena eficiencia y beneficios en materia ambiental.<sup>6</sup>

Ambas opciones tienen la posibilidad de aumentar la eficiencia de las DSSC, así como mejorarlas en cuanto a su impacto ambiental, pero es importante encaminar la investigación hacia la búsqueda de nuevos sensibilizadores o la modificación de los ya existentes.

Por ello, el interés de este trabajo radica en la obtención de extractos a partir de fuentes naturales para su utilización como sensibilizadores en las celdas solares de tipo Grätzel, así como la utilización de moléculas sintetizadas en el grupo de investigación.<sup>7</sup> Para la evaluación de dichos sensibilizadores se utilizará un sistema que permite obtener las curvas IV de forma automática. Además, se realizará el cálculo del gap HOMO-LUMO teórico de distintas moléculas sintéticas, a fin de obtener información que permita dirigir la síntesis de las moléculas con mayor probabilidad de obtener eficiencias altas de conversión energética.

## 2. Antecedentes

### 2.1. Energía fotovoltaica

Las energías renovables son definidas como aquellas cuya fuente reside en fenómenos de la naturaleza, procesos o materiales susceptibles de ser transformados en energía aprovechable por el ser humano, que se regeneran naturalmente, por lo que se encuentran disponibles de forma continua o periódica, y que al ser generadas no liberan emisiones contaminantes. Entre las fuentes de energía renovables se encuentran: el viento, la radiación solar, el movimiento del agua en cauces naturales o artificiales, la energía oceánica en sus distintas formas, el calor de los yacimientos geotérmicos, entre otras.<sup>8</sup>

Estos procesos de generación de energía todavía están muy limitados, debido a sus elevados costos, bajas eficiencias e incluso a algunas implicaciones medioambientales, lo cual hace que aún no sean adecuados para dar una total solución a la problemática energética.<sup>9</sup>

Particularmente, la energía solar es una fuente de energía abundante e inagotable. Desde que el científico Heinrich Hertz descubrió el efecto fotoeléctrico en 1887, y posteriormente fuera explicado teóricamente por Albert Einstein en 1905, se han desarrollado numerosas investigaciones para poder transformar la energía solar en eléctrica de manera eficiente.<sup>10</sup> Cabe mencionar que la primera celda fotovoltaica fue construida en 1883 por Charles Fritts, utilizando selenio (Se) y oro (Au). Dicho dispositivo tuvo una eficiencia de alrededor del 1%.<sup>11</sup>

Una celda solar funciona esencialmente con materiales semiconductores, típicamente se utiliza silicio. Posteriormente se agregan deliberadamente otros materiales específicos que permiten establecer un campo eléctrico. Cuando el material semiconductor se expone a la luz, se crea un llamado “par electrón-hueco”. El principio radica en forzar a los electrones y a los huecos a producir una diferencia de potencial, esto se logra debido a que en la capa *n* hay un número de electrones mayor que en la capa de silicio y la capa *p* tiene una cantidad de electrones libres menor a la de la capa de silicio, de esta forma se guía el flujo de electrones y la conducción eléctrica está asegurada.<sup>12</sup>

La luz absorbida excita un electrón desde la banda de valencia hasta la banda de conducción del semiconductor. La diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción es la llamada “banda prohibida”, el material semiconductor no será capaz de absorber fotones cuya energía sea menor que la de la banda prohibida. En la Figura 1 se muestra un esquema en donde se puede observar cómo se sitúan la banda de conducción y la de valencia, dejando una brecha entre ellas, a la que se le denomina banda prohibida.<sup>13</sup>

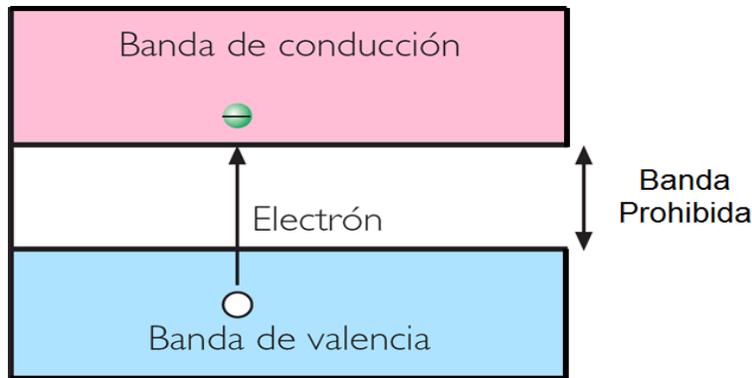


Figura 1.- Esquema representativo de la banda prohibida.<sup>14</sup>

Actualmente el 80-90% de la tecnología de celdas solares está dominada por materiales basados en silicio, debido a que es posible utilizarlo en todas las generaciones de celdas solares.<sup>15</sup> La mayoría de las celdas solares presentes en el mercado basadas en obleas de silicio son la llamada tecnología de primera generación, la cual fue un buen punto de partida, pero ahora enfrenta ciertos inconvenientes. Por ejemplo, debido a que es una tecnología madura, su coste total está dominado por el costo del material, por lo tanto, es difícil conseguir avances significativos en la reducción de los costos de producción. Además, sus procesos de producción involucran un elevado gasto energético, e incluso sus aplicaciones se ven limitadas debido a su falta de flexibilidad.<sup>16</sup>

Durante la década de los 80 apareció la llamada tecnología fotovoltaica de segunda generación, cuya principal característica consiste en la sustitución de las obleas de silicio de amplia superficie, por capas delgadas de semiconductor. Para la construcción de estas celdas se aplica una capa fina de material sobre un sustrato como vidrio o cerámica, lo que hace que se produzca una reducción significativa de material y, por lo tanto, del costo del dispositivo. Algunos de los materiales empleados con más éxito en celdas de segunda generación han sido: telurio de cadmio (CdTe), silicio amorfo (a-Si), seleniuro de cobre-indio (CIS) y seleniuro de cobre-indio-galio (CIGS).<sup>17</sup> Debido a la cantidad de semiconductor que se necesita para estas celdas (alrededor de 100 veces menos que para las celdas de primera generación), casi cualquier semiconductor es lo suficientemente económico para ser candidato.<sup>18</sup>

Estas celdas tienen las mismas limitaciones de eficiencia teórica que las de la primera generación, pero a menor costo. Las eficiencias que se han logrado con este tipo de celdas son muy cercanas a las que se han conseguido con celdas convencionales de silicio, pero prometen obtener eficiencias de conversión más altas combinadas con costes de producción más bajos.<sup>18</sup>

El límite de la conversión de la luz solar en electricidad es del 93% según las leyes termodinámicas.<sup>19</sup> La eficiencia de conversión de una celda solar de primera generación es de aproximadamente 25%, mientras que la de una de segunda generación es de alrededor de 21.7%.<sup>20</sup> Esto nos hace pensar que el rendimiento de las celdas solares podría aumentarse significativamente si diferentes conceptos fundamentales concernientes a su diseño fueran entendidos y mejorados para obtener un producto de tercera generación de bajo coste y alto rendimiento. Esto podría suponer un gran impacto económico, haciendo que la conversión fotovoltaica sea una de las opciones más baratas para la producción de energía eléctrica.

Se denominan celdas solares de tercera generación a aquellas que permiten eficiencias de conversión eléctrica mucho mayores a las actuales y a un coste de producción menor. Estas celdas están diseñadas para combinar las ventajas tanto de la primera como de la segunda generación y su principal objetivo es evitar las pérdidas asociadas con la falta de absorción de fotones que no superan o sobrepasan la banda prohibida.<sup>21</sup> En cuanto a costos, estas celdas han reducido aproximadamente 5 veces el costo de la producción de energía.

Las celdas de tercera generación son una tecnología aún en fase de experimentación, por lo que se están aplicando diferentes materiales y estrategias con el fin de conseguir aumentos sustanciales en la eficiencia. Esta generación involucra el uso de colorantes (DSSC), polímeros orgánicos, perovskita, celdas nanoestructuradas, entre otros.<sup>22</sup>

En cuanto a las diferentes estrategias utilizadas para mejorar la eficiencia, podemos encontrar la fabricación de celdas tándem, esto es, celdas construidas apilando varias celdas de unión simple con semiconductores con distintos valores de banda prohibida, con el fin de conseguir la conversión óptima de fotones de un rango amplio de longitudes de onda. Estas celdas han alcanzado eficiencias de hasta el 36% y se han utilizado en la industria espacial.<sup>23</sup> De acuerdo a la teoría, teniendo un número infinito de celdas apiladas, se podría conseguir hasta un 86% de eficiencia.<sup>24</sup>

Otra línea de investigación abierta se centra en las llamadas celdas de banda intermedia, que permiten la absorción de fotones de energía inferior al band gap gracias a una “banda intermedia” situada en el seno de éstas. También están las celdas de portadores calientes, éstas implican la conversión de la energía de exceso, de los fotones con energías superiores a la del band gap de la celda, en energía eléctrica, estas celdas también tienen un límite teórico del 86%.<sup>25</sup> Otra manera de reducir la pérdida de energía es a través de la conversión termofotovoltaica, en este tipo de conversión la luz solar es absorbida por un receptor, luego éste irradia energía a una celda fotovoltaica, aunque muchos de los fotones que se irradian no pueden ser absorbidos por la celda, éstos pueden ser reflejados ayudando a mantener la temperatura, y así, los fotones no son necesariamente desperdiciados.<sup>26</sup>

Aunque aún estamos en una época temprana en el desarrollo de las celdas solares de tercera generación, es posible apreciar que tienen gran potencial para lograr aumentar la eficiencia y lograr ser una alternativa competitiva.

## 2.2. Celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC)

Entre las celdas solares de tercera generación, una de las alternativas más prometedoras desde un punto de vista tecnológico, consiste en utilizar celdas solares sensibilizadas mediante un colorante. La alternativa del uso de este tipo de celdas fue propuesta en 1991 por Michael Grätzel y Brian O'Regan.<sup>27</sup>

Las DSSC han atraído la atención de la comunidad científica debido principalmente a su diseño simple, a su fácil fabricación, a que no es necesario equipo demasiado sofisticado para elaborarlas, y por supuesto, a sus bajos costos de fabricación.<sup>28</sup> Cabe mencionar que sus costos son mucho menores que los de las celdas convencionales basadas en silicio, pueden llegar a ser 5 veces menores.<sup>29</sup> Además, pueden imprimirse fácilmente sobre superficies flexibles y pueden construirse paneles portátiles, semitransparentes, coloreados y decorativos, por lo tanto, sus aplicaciones son diversas: ropa, autos, ventanas, etc.<sup>1</sup>

Con este tipo de celdas se han alcanzado eficiencias de más del 13% a escala laboratorio, en celdas de no más de 1 cm<sup>2</sup>.<sup>30</sup> Las máximas eficiencias alcanzadas varían de acuerdo con el tamaño de la celda, en el caso de las celdas de 1 cm<sup>2</sup> la eficiencia ha alcanzado un 11.9% de conversión, mientras que una de 26 cm<sup>2</sup> alcanza 10.7% y en una de 400 cm<sup>2</sup> llega a ser de 8.8%.<sup>31</sup> Incluso muchas corporaciones, principalmente en Japón y en China, se han enfocado en el desarrollo de estas celdas, obteniendo paneles completamente flexibles con una eficiencia de conversión de energía de alrededor del 6%.<sup>32</sup>

El montaje y el principio de una DSSC es relativamente sencillo. Un sensibilizador se une, a través de un grupo de anclaje a la superficie de un semiconductor, tras la fotoexcitación del sensibilizador, el electrón se inyecta en el semiconductor, para así poder ser transferido al cátodo, y la vacante del sensibilizador es neutralizada por un electrolito.<sup>33</sup>

En la Figura 2 se puede observar los elementos que constituyen la celda solar de tipo Grätzel: vidrios conductores (a), grafito (b), el electrolito (c) y el sensibilizador depositado en el óxido semiconductor (d).

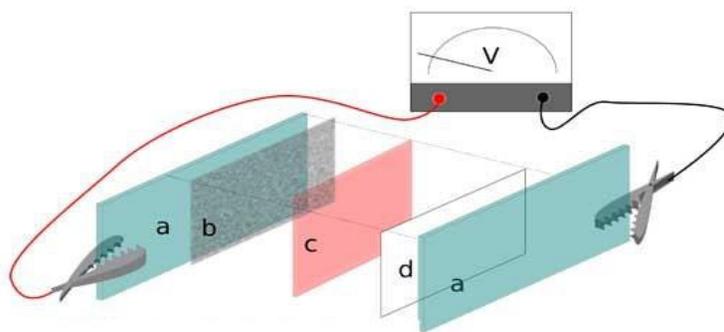
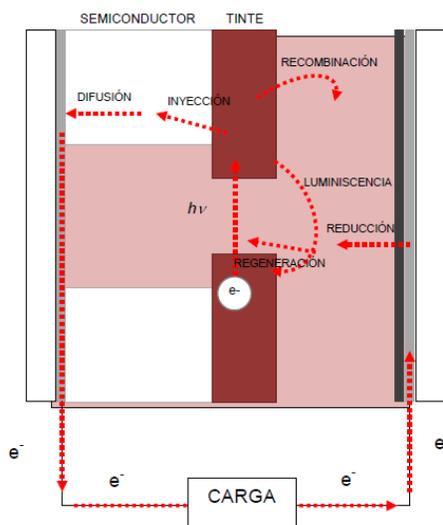


Figura 2.- Esquema de los componentes de una DSSC.<sup>34</sup>

La conversión del fotón absorbido en corriente eléctrica se logra excitando a los electrones en las moléculas del colorante (en el nivel HOMO) para que puedan saltar a un nivel superior desocupado (nivel LUMO). Estos electrones son inyectados en la banda de conducción del fotoánodo y pasan a través de la capa del fotoánodo hacia el vidrio

conductor. La vacante en el HOMO se llena con electrones suministrados por los iones de yoduro mientras que el yoduro se oxida a tri-yoduro. Así es como el sensibilizador juega un papel importante en la absorción de fotones y en la generación de pares electrón-hueco. Mientras tanto, el contra electrodo de platino actúa como catalizador para la reacción redox de los iones en la solución del electrolito y reduce el triyoduro de nuevo a yoduro.<sup>35</sup> En la Figura 3 se pueden observar los principales procesos que tienen lugar en una DSSC.



**Figura 3.** - Esquema de los principales procesos involucrados en una DSSC.<sup>36</sup>

En una DSSC el óxido semiconductor realiza dos papeles, el primero es como la matriz para la adsorción del colorante, y el segundo es como el medio para el transporte de electrones. Por lo tanto, es importante la elección del material que se utilizará.<sup>37</sup> Se han estudiado muchos semiconductores, tales como el  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{BaSnO}_3$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , etc.<sup>38</sup> Particularmente el  $\text{TiO}_2$  es uno de los materiales semiconductores preferidos y ha sido investigado para una amplia gama de aplicaciones<sup>39</sup> debido a su estabilidad química, bajo costo, bajo impacto ambiental y a su excelente capacidad de transporte de carga.<sup>40</sup>

Cabe mencionar que se han hecho numerosos estudios con el  $\text{TiO}_2$ , por ejemplo, se ha buscado la geometría que más favorezca el desempeño de las DSSC, ya sea utilizando nanocables, nanotubos, nanofibras, etc.<sup>41</sup>, también se ha incursionado en la opción de dopar el  $\text{TiO}_2$  con vanadio (V) o estroncio (Sr) buscando evitar la recombinación y aumentar su tiempo de vida.<sup>42</sup> Debido a la demanda en cuestión energética, es indispensable seguir estudiando todo lo relacionado a los semiconductores para poder obtener un material que pueda ser controlado y por lo tanto que sus propiedades sean las más adecuadas.<sup>43</sup>

Particularmente el dióxido de titanio tiene una banda prohibida elevada, que sólo se puede excitar con radiación ultravioleta. El colorante extiende el rango de absorción hacia longitudes de onda mayores, hacia la zona del visible, de este modo, las funciones de absorción y transporte de carga necesarias para el funcionamiento de una celda solar quedan separadas. El  $\text{TiO}_2$  debe ir soportado sobre un vidrio conductor y recubierto con una capa de colorante. Además, es necesario un cátodo que comúnmente es de platino, y un electrolito regenerador que contiene un par redox en un disolvente orgánico.<sup>44</sup>

El electrolito es un componente clave en todas las DSSC, ya que funciona como el portador de carga, recogiendo electrones y transportando electrones de regreso al sensibilizador. En términos de eficiencia, el electrolito más usado popularmente es el yoduro/triyoduro ( $I^-/I_3^-$ ) en una matriz orgánica, generalmente acetonitrilo. Sin embargo, existen propiedades intrínsecas indeseables inherentes a un electrolito líquido, lo cual afecta la durabilidad a largo plazo y la estabilidad de las celdas. Por ejemplo, el uso de los disolventes orgánicos que podrían resultar tóxicos, además de su fácil volatilización.<sup>45</sup> Para resolver estas desventajas se ha encaminado investigación para desarrollar electrolitos no tradicionales, como líquidos iónicos a temperatura ambiente, o electrolitos en gel y sólidos.<sup>46</sup>

En general, otro punto importante a considerar respecto a las DSSC es la inhibición de procesos de recombinación no deseados que puedan perjudicar la eficiencia de las celdas.<sup>47</sup> Para obtener buenas eficiencias es necesario que los procesos de inyección y regeneración estén cinéticamente favorecidos con respecto a los procesos de recombinación.<sup>48</sup>

Es también importante considerar la temperatura, ya que la degradación de los materiales que suelen componer a estas celdas, al exponerse a altas temperaturas en un uso real, es crítica. Se debe contemplar que estas celdas deben ser capaces de ser expuestas a altas temperaturas, tanto durante el proceso de fabricación como bajo condiciones reales de trabajo.<sup>49</sup>

Actualmente se trabaja en varias opciones para mejorar las problemáticas que las DSSC podrían presentar, por ejemplo, se está tratando de hacerlas compatibles con el agua, usándola como disolvente, lo cual reduciría costos, sería no inflamable, sería menos dañina ambientalmente y la volatilidad se vería reducida.<sup>50</sup> Por otro lado, también se busca sustituir el cristal por plástico, a fin de reducir los costos, hacerlas flexibles, ligeras y menos frágiles y por ende extender sus aplicaciones.<sup>51</sup> Hasta ahora las DSSC que utilizan un sustrato de plástico flexible han logrado eficiencias de 6-8%.<sup>52</sup>

La eficiencia de la celda vendrá marcada principalmente por las propiedades del semiconductor, del colorante y del electrolito regenerador.<sup>53</sup> Cada uno de los componentes participantes en la fabricación de las celdas ejerce una influencia significativa en los parámetros fotovoltaicos generales de cada dispositivo. La mejora de cada elemento constituye una mejora en el rendimiento de conversión de energía.<sup>54</sup>

## 2.3. Sensibilizadores

El poder de conversión de una DSSC está fuertemente influenciado por la habilidad de recolectar luz que puedan tener los sensibilizadores.<sup>55</sup> Para que un sensibilizador tenga más posibilidades de ser eficiente, debe tener un rango de absorción amplio e intenso en el visible, un alto grado de conjugación, debe ser estable en su estado fundamental, debe tener grupos de anclaje, entre otras características. Para que la inyección electrónica sea lo más eficiente posible, la energía del orbital LUMO del colorante debe estar por encima del límite inferior de la banda de conducción del TiO<sub>2</sub>. Por otro lado, para que la regeneración del colorante oxidado sea eficiente, la energía del orbital HUMO del colorante debe estar por debajo del potencial redox del par I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup>. En general, son muchos los aspectos que pueden intervenir en la eficiencia de cada colorante, desde la longitud del sistema conjugado hasta los ángulos de torsión que pueden tener las moléculas.<sup>6</sup>

Los primeros sensibilizadores en utilizarse fueron a base de rutenio, con los cuales se obtuvieron eficiencias de más del 11%.<sup>56</sup> El problema con estos sensibilizadores es que su síntesis es compleja, ya que requiere de una manipulación cuidadosa y una purificación minuciosa, además de ser contaminantes y con costos de fabricación elevados.<sup>57</sup> Se han utilizado otros metales como hierro (Fe)<sup>58</sup>, níquel (Ni)<sup>59</sup>, zinc (Zn), rutherfordio (Rf), osmio (Os), entre otros<sup>60</sup>, pero a pesar de ello, actualmente el interés radica en buscar otras opciones, tales como sensibilizadores sintéticos o sensibilizadores obtenidos a partir de fuentes naturales. Es importante resaltar que actualmente se han conseguido eficiencias de alrededor del 13% con sensibilizadores libres de metales.<sup>61</sup>

Hay una amplia gama de sensibilizadores orgánicos que han sido desarrollados y han resultado ser una alternativa exitosa, tales como porfirinas, cumarinas, perilenos, ftalocianinas, carbazoles, entre otros.<sup>62</sup>

Entre los sensibilizadores libres de metales más eficientes se encuentran los caracterizados por una estructura de empuje-jale (push-pull), compuesta por un grupo donador comunicado con un grupo aceptor por medio de un sistema  $\pi$ -conjugado.<sup>63</sup> Esta configuración es la más común para el diseño de los sensibilizadores orgánicos, ya que su arquitectura asegura una apropiada transferencia de carga intramolecular (ICT, por sus siglas en inglés) facilitando la inyección de electrones en el semiconductor.<sup>64</sup> La conjugación es la que permite la deslocalización, provocando un aumento en la conductividad y la reducción de la banda prohibida.<sup>65</sup> La eficiencia más alta alcanzada con un arreglo D- $\pi$ -A fue con una porfirina obteniendo un 12.7%.<sup>66</sup>

La mayoría de los sistemas tipo D- $\pi$ -A tienden a formar agregados en la superficie del semiconductor, lo cual afecta la absorción de luz y por ende disminuye la eficiencia.<sup>67</sup> La planaridad de las moléculas puede determinar qué tan susceptibles serán de formar agregados, además de determinar también una buena o mala transferencia de electrones.<sup>68</sup> Dado que los electrones usan el puente  $\pi$  para moverse del donador hacia el aceptor, es importante escoger este puente de manera cuidadosa, su geometría será determinante.<sup>69</sup> Hay diversos estudios enfocados en los puentes  $\pi$  conjugados, se utilizan principalmente grupos vinilos y fenilos, y en menor proporción sistemas con triples enlaces.<sup>70</sup>

Sin embargo, los sistemas tipo D- $\pi$ -A no son los únicos que se han estudiado, también se han hecho variaciones agregando otro donador o aceptor, quedando sistemas de tipo D-A- $\pi$ -A o D-D- $\pi$ -A, los cuales han mejorado la fotoestabilidad de las moléculas.<sup>71</sup> La eficiencia

máxima alcanzada por estas variantes es de alrededor del 13%, aún no hay una diferencia drástica respecto a las obtenidas con los sistemas tipo D- $\pi$ -A.<sup>72</sup> Es importante considerar que a pesar de que el aceptor auxiliar es benéfico para modular los niveles de energía, e incrementar la absorción, se debe elegir cuidadosamente, ya que éste puede convertirse en una trampa para electrones, lo cual provocaría que el proceso de transporte de electrones entre el donante y el aceptor se vea interrumpido. Es importante encontrar un equilibrio y el arreglo adecuado.<sup>73</sup>

Generalmente el grupo que actúa como aceptor también cumple la función del grupo de anclaje.<sup>74</sup> El grupo de anclaje juega un importante papel en las DSSC. Para tener una rápida inyección en el semiconductor, la existencia del grupo de anclaje es crucial.<sup>75</sup> Una estrategia para mejorar las eficiencias de los distintos sensibilizadores, en cualquier tipo de sistema, es variar sus componentes (donadores, aceptores y puentes) a fin de obtener una combinación ideal.<sup>76</sup> En la Tabla 1 se muestra las moléculas comúnmente utilizadas en dichas combinaciones:

**Tabla 1.-** Principales moléculas utilizadas en la síntesis de sensibilizadores orgánicos.<sup>77,78,79,80,81</sup>

Donadores	Aceptores y grupos de anclaje
Trifenilamina	Ácido carboxílico
Anilina	Ácido sulfónico
Indolina	Ácido malónico
Carbazol	Ácido benzoico
Cianina	Ácido dipicónico
Fenotiazina	Piridina

Se sabe que los sensibilizadores sintéticos no son los materiales ideales cuando no están libres de metales o su obtención no es de bajo costo.<sup>82</sup> Es por ello que es importante considerar más opciones.

Los pigmentos derivados de fuentes naturales han emergido como una importante alternativa ante los colorantes sintéticos.<sup>83</sup> Pero en estos casos, los retos radican en su conservación; mejorar su estabilidad y que no se degraden rápidamente. La disponibilidad también es un punto a considerar.<sup>84</sup>

Algunas de las ventajas de utilizar pigmentos naturales es que son menos dañinos para el medio ambiente, menos tóxicos, son biodegradables, y más económicos. Pero estos colorantes aún no han mostrado eficiencias muy competitivas.<sup>85</sup>

Los pigmentos naturales son extractos que se pueden obtener de plantas, invertebrados o minerales. De origen animal se puede ejemplificar a la cochinilla (rojo), cañadilla (púrpura), pulpo (marrón sepia), entre otros. Del mundo vegetal, algunos ejemplos son la cáscara de granada (amarillo), el árbol de Kamala (dorado), la planta indigofera (azul), entre otras.<sup>86</sup> Cabe destacar que los pigmentos se pueden encontrar en diferentes partes de la planta, incluyendo la flor, los frutos, hojas, tallos y raíces.<sup>87</sup>

Para la aplicación en DSSC se ha evaluado una amplia gama de sensibilizadores obtenidos de fuentes naturales, en la Tabla 2 se muestran algunos de ellos:

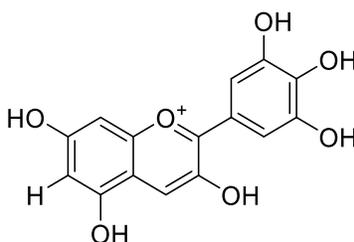
**Tabla 2.-** Extractos naturales utilizados como sensibilizadores

<b>Extracto Natural</b>	<b>Eficiencia (%)</b>	<b>Referencia</b>
Planta de té	1.68	82
Jamaica	1.6	88
Frambuesas	1.5	89
Rubia roja	1.45	82
Gallito	1.35	82
Mangostán	1.17	90
Cayena	0.75	89
Naranja roja	0.66	91
Mora azul	0.63	92
Buganvilia	0.61	92
Hojas de amaranto	0.61	93
Rododendro	0.57	90
Urucú	0.53	94
Perilla	0.50	90
Berenjena	0.48	91
Acebo	0.47	90
Barcea	0.46	88
Moras	0.42	95
Rosa	0.38	90
Uvas	0.38	89
Orquídeas	0.36	90
Artemisa	0.34	90
Café	0.33	90
Violeta	0.33	90
Petunia	0.32	90
Mandarina	0.28	90
Loro pétalo	0.27	90
Rosa China	0.27	90
Rosa amarilla	0.26	90
Begonia	0.24	90
Cempasúchil	0.23	90
Centinodia	0.21	90
Bayas de Goji	0.17	90
Lirio	0.17	90
Laurel	0.13	93
Paste	0.13	96
Clorofila	0.04	89
Malinche	0.03	93
Mijo del sol	0.03	90
Tulipanero africano	0.003	93

Se puede observar que entre los rendimientos más altos se encuentra la flor de jamaica y la frambuesa, gracias a su contenido de antocianinas. Las antocianinas pertenecen a un gran grupo secundario de metabolitos en las plantas, conocidos como flavonoides. Éstas se pueden encontrar en aproximadamente 30 familias de plantas. Generalmente han sido

reconocidas debido a su actividad antioxidante, antiinflamatorias, anticancerígenas, y efectos hipoglucémicos.<sup>97</sup>

Tienen una paleta de colores amplia, que se deriva en parte debido a su habilidad para cambiar en una variedad de especies por medio de estímulos externos tales como el pH, temperatura y luz.<sup>98</sup> Dependiendo de su pH, pueden encontrarse en diferentes formas químicas, y por lo tanto variar su color, a valores de pH de 1 se puede observar un color rojo, a valores entre 2 y 4 predominan especies azules, entre 5 y 6 no se puede ver color aparente, y a valores más altos de 7 comienzan a degradarse. Son moléculas polares, muy fácilmente solubles en agua o en alcohol.<sup>99</sup> Habitualmente las metodologías de extracción implican la co-extracción de otras sustancias, como azúcares o proteínas, por lo que se requiere de un proceso de purificación.



**Figura 4.**- Ejemplo de estructura de la antocianina.

Las antocianinas son un pigmento natural de interés para las DSSC, debido a que contiene grupos hidroxilo (-OH) que facilitan el anclaje de la molécula en el TiO<sub>2</sub>.<sup>100</sup> Además contiene anillos aromáticos que facilitan la transferencia de electrones.<sup>101</sup>

Se sabe que las antocianinas no son estables, y su degradación puede ser afectada por varios factores como la temperatura, el oxígeno, la luz, el tiempo durante su procesamiento y almacenaje.<sup>102</sup> Se han hecho esfuerzos por mejorar la estabilidad de las antocianinas, una estrategia para ello es la co-pigmentación, es decir, hacer que interactúe con otras moléculas orgánicas o metales. Esta co-pigmentación tiende a incrementar la estabilidad y prevenir la oxidación.<sup>103</sup> Además, esta estrategia también permite aumentar la eficiencia de la recolección de luz, ya que los sensibilizadores suelen complementarse al absorber en diferentes longitudes de onda, asimismo, esto provoca la reducción de recombinación y por lo tanto un incremento en la eficiencia.<sup>104</sup>

Los métodos de extracción más eficientes son los que utilizan metanol o agua como disolvente, de hecho se encontró que, en la extracción de antocianinas a partir de uvas, la extracción con metanol fue 20% más efectiva que con etanol y 73% más efectiva que sólo con agua.<sup>105</sup> Sin embargo, en otros casos, utilizando agua se obtienen mejores rendimientos. En sí, la elección del disolvente es importante para la aplicación en las DSSC, ya que una buena solubilidad asegura una buena dispersión y por lo tanto un posible aumento en la eficiencia.<sup>106</sup>

La flor de jamaica es una fuente de alto contenido de antocianinas, por lo que se utilizará en este trabajo. Cabe mencionar que esta flor es relativamente fácil de cultivar, y tiene una amplia gama de usos.<sup>107</sup> Otra fuente de antocianinas es la flor de nochebuena, la cual es una planta ornamental de importancia económica en México, ya que se ocupa el 4<sup>to</sup> lugar de producción en el mundo.<sup>108</sup> Actualmente no se cuenta con información acerca de

metodologías para la extracción de antocianinas en esta flor, así como tampoco la hay acerca de la utilización de sus extractos como sensibilizadores en celdas solares.

Por otra parte, la flor de cempasúchil contiene luteína, la cual es estable en un rango de pH entre 3 y 9. A pH extremo y en la presencia de luz, la luteína tiende a degradarse y a perder su color. La estructura de la luteína consiste principalmente en enlaces conjugados, como se puede observar en la Figura 5.

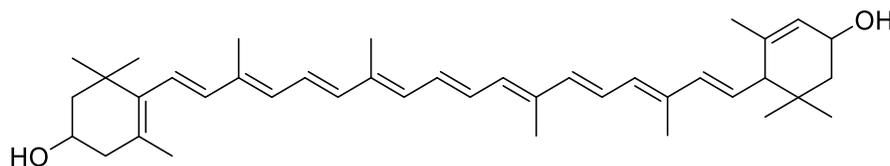


Figura 5.- Estructura de la luteína.

La luteína ( $C_{40}H_{56}O_2$ ) es el pigmento que está presente en mayor cantidad en la flor de cempasúchil, cerca del 95% es luteína. En sí, la concentración de luteína puede variar, desde los 4 mg/g en flores verdes y amarillas, hasta 800 mg/g en flores naranjas o cafés.<sup>109</sup>

Hay métodos reportados para la extracción y purificación de luteína, pero muchos de ellos conllevan altas temperaturas, largos tiempos de procesamiento, lo cual puede provocar la degradación de la luteína y la formación de productos no deseados.<sup>110</sup>

El proceso tradicional para la producción de luteína consiste en la extracción por medio de disolventes, para posteriormente hacer una saponificación mediante lo cual se obtendría la luteína libre.<sup>111</sup> Sin embargo, se tiene el interés de extraerla de una manera más sencilla y con una reducción en la generación de residuos.<sup>112</sup> Hay varias aplicaciones para la luteína, entre ellas están las pigmentaciones de tejidos animales, cosméticos, coloración de comida, etc.<sup>113</sup>

Tanto las antocianinas como la luteína han sido utilizadas como sensibilizadores en las DSSC, en el caso de las antocianinas se han logrado obtener eficiencias de hasta 1.86%, mientras que con la luteína la eficiencia ronda alrededor de un 0.23%.<sup>114</sup>

Finalmente, la limilla es una fruta silvestre de la región de Puruándiro, Michoacán, del tamaño de una lenteja, color rojo, también conocida como “jaripo”. A diferencia del resto de las plantas antes mencionadas, actualmente no se cuenta con mucha información sobre sus activos, ni de los métodos de extracción. Sin embargo, a partir de la limilla se puede obtener un pigmento naranja, el cual podría ser una opción para ser utilizado como sensibilizador.

En general, las metodologías para la obtención de los colorantes naturales son una parte crucial, se debe poder elegir las condiciones óptimas, tanto de extracción como de purificación, ya que esto podrá aumentar la eficiencia y disminuir los residuos y costos.<sup>115</sup> Es importante seguir estudiando distintos colorantes, y enfocarse en mejorar algunas de sus propiedades, tales como aumentar su capacidad para capturar la luz, prevenir que se formen agregados y la reducción de la tendencia a la recombinación y a procesos no deseados, ya que esto es la clave para poder mejorar la eficiencia.<sup>116</sup>

## 2.4. Cálculos computacionales de sensibilizadores

En los últimos años, los métodos computacionales han tenido un gran desarrollo, y se han convertido en importantes herramientas teniendo un fuerte impacto en el estudio de moléculas en diferentes ciencias, entre ellas la química.<sup>117</sup>

El objetivo principal de la química computacional (QC) es predecir propiedades moleculares de sistemas químicos. Ofrece información útil para racionalizar o interpretar tendencias y enunciar relaciones de estructura-actividad. Para ello emplea una amplia gama de metodologías teóricas en constante desarrollo.<sup>118</sup>

Comúnmente, las investigaciones computacionales son después de la parte experimental, con el objetivo de poder explicar lo que ha sucedido y los resultados que se han obtenido, pero también se pueden hacer estas investigaciones computacionales a la par que se hace la fase experimental e incluso antes de la fase experimental. Las predicciones computacionales de las propiedades y reactividad de distintas moléculas son deseables, ya que se pueden utilizar para el diseño de la fase experimental.

Un punto importante al hacer uso de los cálculos antes de experimentar es el ahorro de tiempo y reactivos.<sup>119</sup> La información obtenida sirve de guía hacia las mejores rutas para llevar a cabo ciertas reacciones. En general, se puede obtener información acerca de las especies más reactivas, velocidades de reacción, cómo afectan los ángulos de las especies, cómo participan los sustituyentes, energías de activación, gap HOMO-LUMO, entre otros datos. Tomando en cuenta esto, y agregando la experiencia e intuición química que se tenga, se pueden desarrollar metodologías realmente eficientes.<sup>120</sup>

La clasificación sistemática de los métodos de la QC no es tarea fácil, debido a la gran variedad existente. Sin embargo, es conveniente partir de una primera clasificación de los métodos teóricos como los que se resumen en la Tabla 3:

**Tabla 3.-** Resumen de las características de los principales métodos teóricos.<sup>121</sup>

Método	Fundamento	Rango de aplicación	Ventajas	Desventajas	Ejemplos
Mecánica molecular (MM)	Potenciales de interacción	1-10 <sup>5</sup> átomos	Gran rapidez. Muy eficientes en fases condensadas	Aplicabilidad delimitada por el potencial MM seleccionado	AMBER, REBO, ReaxFF
Ab initio	Ecuación de Schrödinger y función de onda	1-10 <sup>2</sup> átomos (todo tipo de propiedades)	Exactitud y precisión controlable	Lentos. Los métodos más avanzados son muy complicados de usar.	HF, MP2, CCSD, CCSD(T)
Teoría del funcional de la densidad (DFT)	Teorema de Kohn-Sham y densidad electrónica	1-10 <sup>3</sup> átomos (todo tipo de propiedades)	En general, más rápidos que ab initio.	Exceso de métodos DFT disponibles. No hay pautas para mejorar sistemáticamente los resultados	B3LYP, BLYP, PW91, PBE

Semi-empíricos (SE)	Ecuación de Schrödinger y función de onda o teorema de Kohn-Sham y densidad electrónica	1-10 <sup>4</sup> átomos (no todas las propiedades moleculares)	Gran rapidez, fáciles de usar, bastante fiables en moléculas orgánicas	Errores no sistemáticos. Escasa fiabilidad en moléculas con metales y especies inestables	PM3, PM6, SCC-DFTB
---------------------	---	---	--	---	--------------------

La teoría del funcional de la densidad (DFT), desarrollada por Kohn y Sham <sup>122</sup>, es una herramienta mecánico-cuántica que ha sido utilizada con excelentes resultados para el cálculo de propiedades de diferentes moléculas orgánicas. La DFT predice propiedades a nivel atómico y molecular a través del cálculo de la densidad electrónica, a diferencia de métodos como el Hartree-Fock que están basados en el cálculo de la función de onda de los electrones. Esto hace a la DFT más adecuada en la solución de sistemas moleculares grandes, en comparación a otros métodos. <sup>123</sup>

La DFT surge con el propósito de encontrar funciones que impliquen menos variables que la propia función de onda, y por tanto menos información, pero que puedan utilizarse para calcular la energía y otras propiedades de un sistema. Se busca que la energía y propiedades del sistema pasen de ser funcionales de la función de onda a ser funcionales de otro observable. Se utiliza principalmente para encontrar la estructura de mínima energía (optimización geométrica), cálculos de frecuencias, actividad química y los niveles de energía del HOMO y LUMO. <sup>124</sup>

Este método se ha convertido en uno de los más utilizados para realizar cálculos a gran escala. Esto se debe a que es conceptualmente más sencillo y requiere un menor coste computacional que algunos otros métodos. De esta manera resulta posible tratar sistemas de mayor tamaño que si se utilizaran aproximaciones tradicionales de la mecánica cuántica, lo que constituye una gran ventaja porque permite obtener resultados comparables a los experimentales. Otras características que lo favorecen son su versatilidad y la precisión en las predicciones de las propiedades tanto en estados basales como en estados excitados. Entre los funcionales más utilizados se encuentran el PBE, B3LYP, M06 y M062X. <sup>125</sup>

Particularmente en el estudio computacional de las propiedades de moléculas con interés para ser utilizadas como sensibilizadores en DSSC, se ha utilizado popularmente DFT con el funcional B3LYP y la base 6-31G. <sup>126</sup>

## 2.5. Evaluación eléctrica de celdas solares

La medición de la eficiencia de las celdas solares es de gran importancia, dado que es la referencia que se utiliza para saber si determinada celda, o alguno de sus componentes, están funcionando correctamente, y así poder realizar comparaciones.

Obtener la curva de corriente-voltaje (I-V) es fundamental, esta curva es característica en la evaluación de paneles fotovoltaicos y representa los valores de tensión y corriente, medidos experimentalmente. A partir de ella se extraen importantes parámetros que caracterizan el funcionamiento de la celda ( $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF).

La irradiación solar que incide en un sitio depende de la latitud, altitud, temporada del año y clima, pero una referencia conveniente para la iluminación en condiciones estándar es el espectro solar AM 1.5, el cual corresponde a la radiación solar que pasa a través de 1.5 veces el espesor de la atmósfera, con una potencia total de un sol ( $1000 \text{ W/m}^2$ ).<sup>127</sup>

Uno de los datos que se obtienen a partir de la curva corriente-voltaje es la corriente a corto circuito ( $I_{sc}$ ), que es la corriente a través de la celda solar cuando el voltaje entre sus terminales es 0. La corriente de corto circuito depende de una serie de factores, tales como: el área de la celda solar, el número de fotones incidentes, el espectro de luz incidente y propiedades ópticas de la celda solar, como la absorción y reflexión. Otro parámetro es el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) que es el voltaje máximo disponible y ocurre a una corriente 0. El  $V_{oc}$  depende de la temperatura, a mayor temperatura el valor del  $V_{oc}$  será menor.

En funcionamiento, la celda solar será capaz de entregar un valor de potencia eléctrica máxima dado por el producto entre la tensión continua máxima y la corriente continua máxima. Tanto  $V_{pmax}$  como  $I_{pmax}$  son menores que  $V_{oc}$  e  $I_{sc}$  respectivamente. Estos cuatro valores de tensión y corriente definen el factor de llenado.

El factor de llenado (FF) de una celda o panel solar es el cociente entre la potencia real ( $V_{pmax} \times I_{pmax}$ ) de las celdas solares frente a la salida de potencia en corto circuito ( $V_{oc} \times I_{sc}$ ), y es un parámetro clave para evaluar el rendimiento de las celdas solares. Las celdas solares típicas tienen un factor de llenado mayor a 0.70. Se deben rechazar las celdas con bajo FF, ya que son ineficientes. El factor de llenado aumenta con el  $V_{oc}$ .

Para calcular el factor de llenado se utiliza la ecuación 1:

$$FF = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (1)$$

Por último, la eficiencia es el cociente entre la producción de energía en la celda y la energía recibida del sol. Depende del espectro y la intensidad de la luz solar incidente, también de la temperatura. Por lo tanto, es importante cuidar las condiciones externas para poder comparar. Mediante la ecuación 2 se calcula la eficiencia de las celdas solares, donde  $P_{in}$  es la potencia de entrada.

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (2)$$

### 3. Justificación

El acceso a fuentes de energías renovables que sean económicamente viables es esencial para el desarrollo global de una sociedad sustentable. El uso de fuentes de energía renovable es una tarea impostergable.<sup>128</sup>

Las celdas solares de tipo Grätzel son una alternativa prometedora y en ellas el sensibilizador es uno de los componentes clave para potencializar la eficiencia de la celda. Los sensibilizadores utilizados a base de rutenio u otros metales se buscan reemplazar por los sintéticos libres de metales y/o los provenientes de fuentes naturales. El interés en conseguir ese tipo de sensibilizadores se ha incrementado cada vez más, debido al bajo impacto ambiental que se espera que tengan, además de la diversidad en estructuras moleculares que se pueden conseguir, su síntesis relativamente sencilla y económica, entre otras ventajas.

Entre los sensibilizadores naturales, las antocianinas han presentado buenos rendimientos, por lo que es importante seguir estudiando cómo el cambio de diferentes variables puede mejorar su desempeño, así como también poner atención en las metodologías que se desarrollan para su extracción. Asimismo, el utilizar diferentes fuentes de obtención representa un aumento en la disponibilidad. No existen reportes de antocianinas extraídas de la flor de nochebuena utilizadas para DSSC, por lo que es importante evaluarlas.

Por otro lado, la luteína es un carotenoide que comúnmente se encuentra en muchas frutas, vegetales y yemas de huevo, la disponibilidad no es un problema.<sup>129</sup> Pero una de las fuentes con mayor cantidad de luteína es la flor de cempasúchil.<sup>130</sup> La mejora en sus métodos de extracción es de vital importancia, además de su estudio para ser utilizada como sensibilizador. Lo mismo sucede con la limilla, ya que también es importante contar con información respecto a sus posibles activos, y a su actividad como sensibilizador.

La mayoría de las plantas que se utilizan para los experimentos, tienen la ventaja de ser económicas, fáciles de encontrar en México, no tener un gran valor nutricional, y tener características químicas favorables.

En el caso de las moléculas sintéticas, se sabe que sus características, como lo son la solubilidad, propiedades fisicoquímicas, conducción, ancho de banda prohibida, entre otras, son químicamente ajustables. Se puede tener un sinnúmero de opciones al modificar la estructura de un sensibilizador hasta encontrar la más adecuada. Entre los sensibilizadores utilizados están las cumarinas y azoderivados, los cuales han demostrado tener cualidades para ser buenos sensibilizadores.

Los métodos teóricos constituyen una potente herramienta que puede emplearse para la predicción de las propiedades de cada molécula, permitiendo realizar un primer barrido en los sensibilizadores y eliminar los que teóricamente no cumplen con los requisitos necesarios. La utilización de estos métodos puede suponer un ahorro importante de tiempo y de dinero en el estudio de los sensibilizadores.

También, el realizar la implementación del sistema de medición para las celdas es un punto interesante, ya que la medición de las celdas de manera automática representa un ahorro de tiempo y un avance significativo para trabajos a futuro.

En general, se pretende construir celdas solares basadas en colorantes, para poder evaluar primordialmente a los sensibilizadores. La idea principal es obtener eficiencias eléctricas lo más altas posibles, sin embargo, el sólo hecho de incrementar los conocimientos en esta área ya es de notable importancia.

## 4. Hipótesis

Si los extractos naturales y moléculas sintéticas que se probarán en las celdas solares de tipo Grätzel obtienen eficiencias de conversión de energía favorables, entonces se podrían proponer como una posible alternativa a los sensibilizadores ya existentes.

## 5. Objetivos

### 5.1. Objetivo general

- ∞ Evaluar extractos naturales y moléculas sintéticas como sensibilizadores en celdas solares de tipo Grätzel.

### 5.2. Objetivos específicos

- ∞ Obtener extractos de flores de cempasúchil (*Tagetes erecta*), nochebuena (*Euphorbia pulcherrima*), jamaica (*Hibiscus sabdariffa*) y limilla (*Rhus sp.*).
- ∞ Caracterizar los extractos obtenidos mediante diferentes métodos espectroscópicos.
- ∞ Diseñar y analizar teóricamente moléculas sintéticas.
- ∞ Utilizar los extractos y moléculas sintéticas seleccionadas (cumarinas y azoderivados) en celdas solares de tipo Grätzel y evaluar su desempeño.

## 6. Metodología

### 6.1. Obtención de extractos naturales

Se obtuvieron extractos a partir de flor de jamaica, nochebuena, cempasúchil y limilla. La limilla fue recolectada en el estado de Michoacán, México, mientras que el resto de las flores fueron recolectadas en el estado de Guanajuato, México. En la Figura 6 se muestran las imágenes de las materias primas utilizadas: flor de cempasúchil (a), jamaica (b), nochebuena (c) y la limilla (d).



Figura 6.- Flores utilizadas para la obtención de extractos.

La única que se utilizó tal y como se recolectó fue la limilla. El resto de las flores fueron expuestas al sol por dos días, para posteriormente ser secadas en el horno a 40°C, de tal manera que éstas pudieran ser trituradas con facilidad.

Una vez teniendo las flores en polvo y la limilla, se utilizaron diferentes métodos para la obtención de extractos, éstos fueron: maceración (M-), sistema de extracción soxhlet (S-), reflujo (R-), llevar a punto de ebullición (E-), y la combinación de algunos. A continuación, se detalla el procedimiento de cada muestra y entre paréntesis el nombre con el cual se podrá hacer alusión a dicha muestra en el documento. Cabe mencionar que en todos los casos la cantidad de materia prima que se utilizó fue de 5g.

#### 6.1.1. Proceso para la flor de cempasúchil

En el caso de la flor de cempasúchil, se obtuvieron 8 muestras:

- ∞ **LUX1 (S. Acetona):** Se dejó la flor de cempasúchil macerando en hexano por cinco días. Posteriormente se filtró, para así someter la flor a 5h en el sistema de extracción soxhlet utilizando acetona. La muestra obtenida se secó y se almacenó.
- ∞ **LUX2 (S. Acetona MT):** Se hizo lo mismo que en el caso de **LUX1**, pero utilizando menos tiempo en la maceración con hexano, en este caso fueron dos días.

- ∞ **LUX3 (Saponificado):** Se realizó lo mismo que para **LUX2**, pero antes de secar la muestra, se llevó a cabo una saponificación con KOH 0.5M en MeOH por 30 minutos a 50°C, condiciones que Ranjan y colaboradores reportan como las mejores para obtener un máximo rendimiento.<sup>131</sup> Una vez hecho eso, se procedió a secar la muestra para almacenarla.
- ∞ **LUX4 (S. Hexano):** Esta muestra se obtuvo mediante el sistema de extracción soxhlet durante 5h utilizando hexano. Posteriormente se secó y se almacenó.
- ∞ **LUX5 (R. Acetona):** En este caso, la flor se sometió a una maceración con hexano por dos días, esta fracción de hexano se separó. Posteriormente se llevó a cabo el reflujo con acetona durante 5h. La fracción que se extrajo con acetona fue la que se secó y se almacenó.
- ∞ **LUX6 (M. Acetona):** Se realizó una maceración con acetona, dejando la flor con el disolvente durante 2 días. Posteriormente se filtró, se secó y se almacenó.
- ∞ **LUX7 (M. Cloroformo):** Se hizo lo mismo que para **LUX6**. pero utilizando cloroformo en lugar de acetona.
- ∞ **LUX8 (M. Tolueno):** Se realizó el mismo procedimiento que se hizo con **LUX6** y **LUX7**, pero utilizando tolueno como disolvente.

En la mayoría de los casos, una vez que quedaba poco disolvente (5-10 ml), la muestra se filtraba una vez más, ya que se alcanzaban a apreciar pequeños sólidos suspendidos. Todas las muestras presentaron un color naranja intenso.

#### 6.1.2. Proceso para la flor de jamaica y nochebuena

En el caso de la flor de jamaica y nochebuena, se realizaron en total 11 muestras, 7 utilizando la flor de nochebuena (**NOCX**), y en 4 utilizando la flor de jamaica (**ANTX**). Está reportado que el mejor solvente para maximizar la extracción de antocianinas es el agua, utilizando un tiempo óptimo de 10 minutos y la temperatura a punto de ebullición, sin ser necesario el uso de ácido. Solventes como el hexano y el acetato de etilo no extraen antocianinas, lo cual se puede deber a la polaridad de los solventes, comparados con la polaridad del agua y metanol. Si la polaridad aumenta, aumenta la extracción.<sup>132</sup>

Sin embargo, se realizaron pruebas de solubilidad con diferentes disolventes: acetona, metanol, etanol, agua, hexano, tolueno, cloruro de metileno, acetato de etilo, cloroformo y éter de petróleo. Efectivamente, los disolventes que más extrajeron antocianinas fueron el agua, metanol, etanol y en menor medida la acetona, por lo que con dichos disolventes se realizaron las pruebas. A continuación, se detalla el procedimiento que se utilizó para cada una:

- ∞ **ANTX1 (S. Acetona):** La flor de jamaica seca y triturada se dejó macerando en hexano durante 5 días. Una vez pasado ese tiempo, se procedió a filtrar. La fracción del hexano se separó y la flor se sometió al sistema de extracción soxhlet utilizando acetona acidificada (95:5 Acetona:HCl) durante 5h. Por último, la fracción de acetona se llevó a sequedad y dicho extracto se almacenó.
- ∞ **ANTX2 (S. Acetona MT):** Se realizó lo mismo que en el caso de **ANTX1**, la única diferencia fue que, en lugar de macerar la flor en hexano por 5 días, únicamente se dejó por 2 días.
- ∞ **ANTX3 (M. EtOH):** En este caso, la flor se dejó macerar en EtOH durante 2 días, después se pasó a filtrar y a secar el extracto para ser almacenado.

- ∞ **ANTX4 (M. Acetona):** Se realizó lo mismo que para **ANTX3**, pero utilizando acetona.
- ∞ **NOCX1 (E. Agua):** A la flor de nochebuena se le agregó agua y ésta se llevó a ebullición, así se mantuvo durante 5 minutos. Posteriormente se dejó enfriar y se filtró, la flor se desechó, y el disolvente se separó del extracto, hecho esto, el extracto fue almacenado.
- ∞ **NOCX2 (E. EtOH):** En este caso se realizó lo mismo que para **NOCX1**, pero utilizando etanol como disolvente.
- ∞ **NOCX3 (E. MeOH):** Se realizó el mismo procedimiento que para **NOCX1**, utilizando metanol en este caso.
- ∞ **NOCX4 (E. Acetona):** Se hizo lo mismo que para los casos anteriores, siendo acetona el disolvente que se utilizó.
- ∞ **NOCX5 (M. Acetona):** La flor de nochebuena se dejó macerar en acetona durante 2 días. Después se filtró, el extracto obtenido se secó y se almacenó para su posterior uso.
- ∞ **NOCX6 (M. MeOH):** Se realizó el mismo procedimiento que para **NOCX5**, pero en lugar de utilizar acetona, se hizo uso de metanol.
- ∞ **NOCX7 (M. EtOH):** Se utilizó el procedimiento anterior, pero en esta ocasión el disolvente utilizado fue etanol.

En estos casos, las muestras obtenidas tuvieron un color rojo intenso, siendo ligeramente más opaco el color de las muestras de la flor de nochebuena que el de las muestras de la flor de jamaica.

### 6.1.3. Proceso para limilla

Por último, para la obtención de los extractos a partir de limilla, se realizaron 10 muestras:

- ∞ **LIMX1 (R. Acetona):** La limilla se dejó en reflujo por 2h para posteriormente dejarla enfriar por un par de horas más. Después se procedió a filtrarla y el disolvente se separó para poder obtener el extracto seco y ser almacenado.
- ∞ **LIMX2 (M. EtOH):** La limilla se dejó macerando en etanol por dos días. Después se filtró con un embudo büchner, se llevó a sequedad y la muestra se almacenó.
- ∞ **LIMX3 (E. EtOH):** En este caso se utilizó la limilla que se filtró en **LIMX2**, se trituró en un mortero y utilizando etanol, se llevó a ebullición durante 5 minutos. Se filtró, se secó y se almacenó.
- ∞ **LIMX4 (E. Acetona):** La limilla se llevó a ebullición utilizando acetona durante 5 minutos. Después se recuperó el extracto libre de disolvente y se almacenó.
- ∞ **LIMX5 (M.E. Agua):** La limilla se dejó macerando en agua por 2 días, durante este tiempo no se vio que el extracto tuviera un color intenso, por lo que después se llevó a ebullición durante 10 minutos, y aun así no se podía apreciar una solución con mucho color, por lo que esta muestra se desechó.
- ∞ **LIMX6 (E. Agua):** La limilla se trituró en el mortero, se le agregó agua y se llevó a ebullición durante 5 minutos. Se filtró y se llevó a sequedad.
- ∞ **LIMX7 (M. Tolueno):** Durante dos días se maceró la limilla en tolueno, después se filtró. El extracto se llevó a sequedad y se almacenó.
- ∞ **LIMX8 (E. Tolueno):** En este caso se utilizó la limilla que se filtró en **LIMX7**, se trituró y se llevó a ebullición en tolueno, para después dejar enfriar, filtrar, secar y almacenar.

- ∞ **LIMX9 (M. Acetona):** La limilla se dejó macerando en acetona por dos días, posteriormente, al igual que el resto de las muestras, se filtró, secó y almacenó.
- ∞ **LIMX10 (E. Acetona T.):** La limilla que se utilizó en **LIMX9** se trituró en el mortero y agregando más acetona se llevó a ebullición durante 5 minutos, después de esto se filtró, los restos de limilla se desecharon. Se separó el disolvente del extracto y dicho extracto se almacenó para su posterior uso.

Todas las muestras, a excepción de **LIMX6**, exhibieron un color entre naranja y café. En el caso de **LIMX6** el color fue naranja opaco.

## 6.2. Caracterización de los extractos naturales

La caracterización de los extractos naturales se realizó utilizando espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y espectrometría ultravioleta-visible (UV-Vis). Dichos análisis se realizaron en el laboratorio de instrumentación de la Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, sede Noria Alta.

Se hizo uso de un espectrofotómetro infrarrojo marca Perkin Elmer, y del espectrofotómetro UV-VIS de la misma marca. En el caso del FTIR, para todas las muestras se utilizó un blanco de KBr, y cada muestra fue medida en una pastilla de KBr. En cada caso, la muestra se mezcló con el KBr pulverizado, para después con la ayuda de la prensa hacer la pastilla y colocarla en el espectrofotómetro.

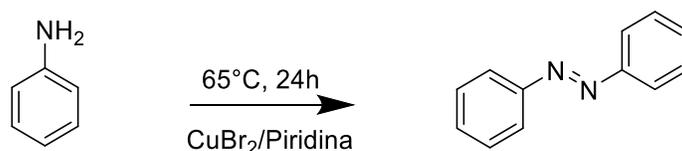
Algunas muestras de FTIR se analizaron en el Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías (CNMN) del Instituto Politécnico Nacional (IPN).

En el caso de las muestras para UV-Vis se utilizaron diferentes cantidades de cada muestra, y diferentes disolventes, dependiendo de la solubilidad de cada muestra. Se utilizó como blanco el disolvente que se utilizaría en cada muestra.

## 6.3. Síntesis de compuestos orgánicos

### 6.3.1. Síntesis del azobenceno

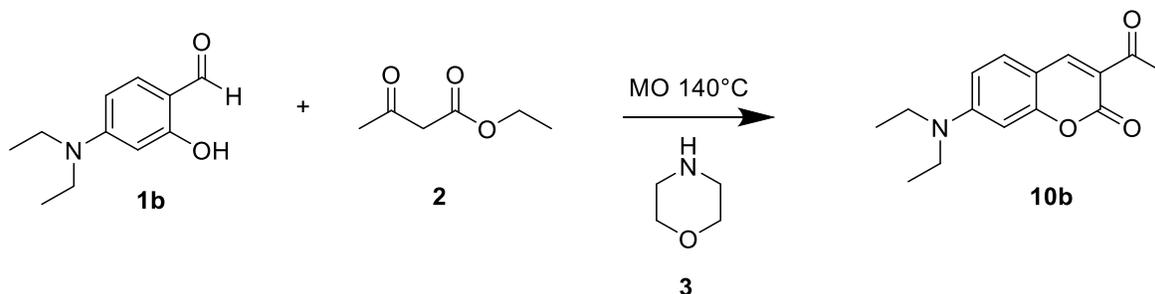
Para la síntesis del azobenceno (Esquema 1), en un vial seco y con agitador se pesaron 0.0200g de  $\text{CuBr}_2$ , inmediatamente se tapó y se le hizo pasar una corriente de nitrógeno. Posteriormente se inyectó la piridina (0.09 mmol), para después inyectar la anilina (1 mmol) y por último 4 ml de tolueno. Se dejó circular el nitrógeno para después colocar una corriente de oxígeno. Finalmente se dejó en agitación durante 24h a  $65^\circ\text{C}$ . El producto fue purificado mediante columna cromatográfica.



Esquema 1.- Síntesis del azobenceno.

### 6.3.2. Síntesis de híbridos cumaril-imidazopiridinas Ku1[8+2]Pm

Para la obtención de Ku1[8+2]Pm (**13b**), primero se obtuvo una 3-acetilcumarina (**10b**), como se observa en el Esquema 2. Para ello, en un tubo para microondas (MO) fueron adicionados 1 equivalente-mol del salicilaldehído (**1b**) y 1.2 equivalentes-mol de acetoacetato de etilo (**2**), al tubo se le adicionó etanol absoluto y 10% en peso de morfolina (**3**). El tubo se cerró y se colocó en el MO, se programó el método a una temperatura de  $140^\circ\text{C}$  con una potencia de 150 W por 5 minutos. El producto se purificó realizando una extracción  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$  y utilizando columna cromatográfica.

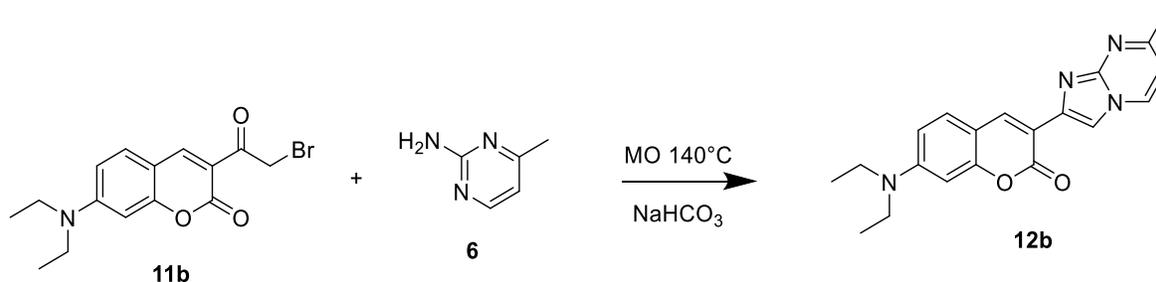


Esquema 2.- Síntesis de la 3-acetilcumarina.

Posteriormente se realizó una  $\alpha$ -bromación de la 3-acetilcumarina (**10b**), se utilizó un matraz de 50 ml, en éste se disolvió 1 equivalente del compuesto **10b** en 10 ml de EtOH absoluto. Por separado, se preparó una solución con 2 equivalentes de  $\text{CuBr}_2$  en la menor cantidad posible de EtOH absoluto, el matraz fue colocado en agitación y se adicionó la disolución de  $\text{CuBr}_2$  lentamente, terminada la adición, el matraz se llevó a un calentamiento de reflujo. La reacción se monitoreó por c.c.f., la purificación del compuesto consistió en la

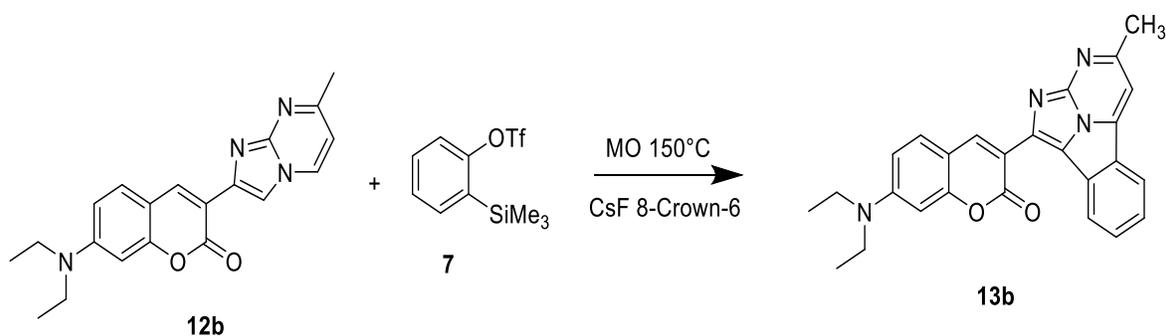
separación de los subproductos con ayuda de una columna de separación cromatográfica en un sistema de elución 7:3 (Hex/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

Para la síntesis del núcleo del derivado de indolizina sustituida se implementó una síntesis tipo Chichibabin para generar el derivado **12b**. En la reacción se utilizó EtOH absoluto como disolvente, NaHCO<sub>3</sub> como catalizador y como fuente de energía se utilizó el MO. Para ello, en un tubo para MO se adicionó 1 equivalente-mol de la 3-bromoacetilcumarina (**11b**) y 1.2 equivalentes-mol de un sistema 2-amino (**6**). Posteriormente se adicionaron 2.5 ml de etanol absoluto y 1.8 equivalentes de NaHCO<sub>3</sub>, el tubo fue cerrado y colocado en el MO. Finalmente, se purificó mediante columna de separación cromatográfica.



**Esquema 3.**- Síntesis del derivado de indolizina.

Por último, para la reacción de cicloadición [8π+2π], se utilizó el compuesto **12b**, éste se adicionó a un tubo para MO, junto con el precursor bencino 2-(trimetilsilil)feniltrifluorometanosulfonato (**7**), con una relación 1:2 equivalentes de **12b** con respecto al precursor bencino. Además, se agregó CsF y éter, utilizando acetonitrilo como disolvente. Una vez preparado, el tubo se colocó en el MO a 150°C por 1h. El producto fue purificado mediante columna cromatográfica.<sup>133</sup>



**Esquema 4.**- Cicloadición [8π+2π].

## 6.4. Cálculos computacionales de los sensibilizadores

Los cálculos teóricos de los sensibilizadores se realizaron utilizando la computadora “Pípila”, la cual se encuentra en el Laboratorio de Cómputo de Alto Rendimiento ubicado en la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato.

Todas las geometrías se optimizaron utilizando DFT en el programa Gaussian 09, con una base 6-31G y el funcional híbrido B3LYP.

Los cálculos del gap HOMO-LUMO se realizaron de forma molecular, con el objetivo de establecer una relación con la banda prohibida.

## 6.5. Construcción de las celdas solares

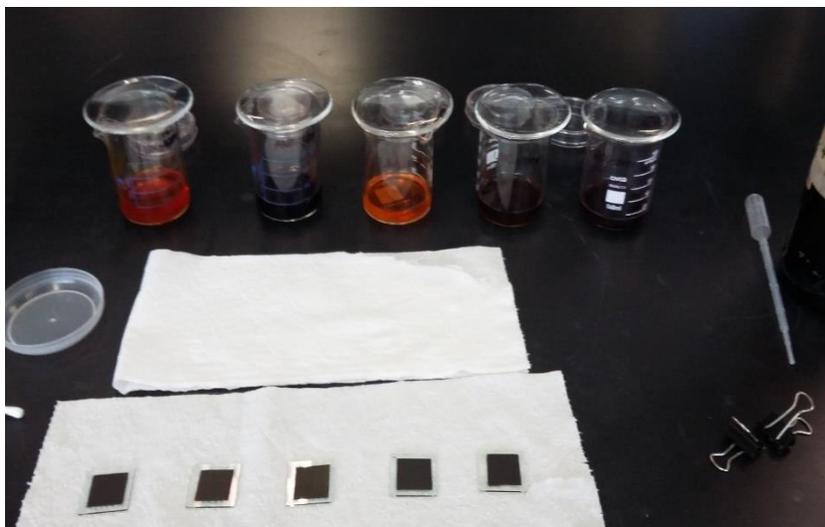
La construcción de las celdas solares se llevó a cabo en la Escuela Nacional de Ciencias Biológicas (ENCB) del Instituto Politécnico Nacional.

Se utilizaron como soporte para la fabricación de las celdas sustratos de vidrios de 1cm x 1cm con recubrimiento conductor transparente de  $\text{SnO}_2:\text{In}$  (ITO) depositado y una resistencia de 8-12 Ohms, éstos fueron abastecidos por la marca Sigma-Aldrich.

En uno de dichos sustratos se depositaron 10 mg de  $\text{TiO}_2$  disueltos en aproximadamente 5 gotas de metanol, mientras que en el otro sustrato se depositó una capa de tinta conductora (Bare Conductive Paint). El sustrato con  $\text{TiO}_2$  se dejó en la mufla a  $425^\circ\text{C}$  durante 40 minutos.

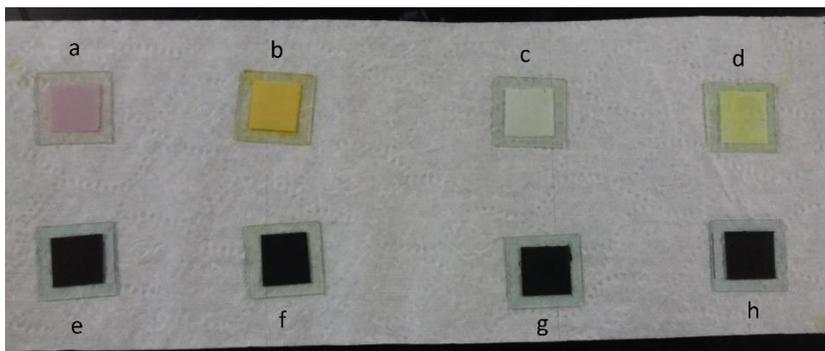
Posteriormente, el extracto a utilizar se disolvió en un vaso de precipitados y ahí se depositó el sustrato con  $\text{TiO}_2$  (Figura 7), el cual se mantuvo en inmersión durante 30 minutos, ya que de acuerdo con un reporte de Uddin y colaboradores, es el mejor tiempo de inmersión.<sup>134</sup>

Los extractos de nochebuena, limilla y jamaica se disolvieron en etanol, mientras que para el de cempasúchil se utilizó hexano. En todos los casos se utilizaron 300 mg de extracto disuelto en 20 ml de disolvente. En el caso de las moléculas sintéticas se utilizaron diferentes concentraciones.



**Figura 7.-** Inmersión de sustratos con ITO en los distintos colorantes.

Una vez que pasó la media hora en el extracto, el sustrato se sacó, se enjuagó y se le limpió cualquier exceso. Se obtuvieron ambas caras como se puede observar en la Figura 8, por un lado, con colorante [jamaica (a), cempasúchil (b), nochebuena (c) y limilla (d)] y por otro con la tinta conductora (e, f, g y h). Después se juntaron ambas caras de los sustratos, para así hacer un “sándwich”, ambos sustratos se pudieron mantener juntos con un par de broches.



**Figura 8.-** Sustratos después del depósito de  $\text{TiO}_2$ , colorante y la tinta conductora.

Por último, se agrega con un gotero la solución de electrolito en el medio, y entonces la celda estará lista para su evaluación.

## 6.6. Evaluación eléctrica de las celdas solares

La evaluación de las celdas solares se llevó a cabo en la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería y Tecnologías Avanzadas (UPIITA) del Instituto Politécnico Nacional.

El sistema para evaluar la eficiencia eléctrica de las celdas consiste en el acoplamiento de una fuente de poder Agilent E364xA, una resistencia variable, un medidor de potencia óptica Newport 1830-C y dos multímetros digitales Fluke 8846A (uno para poder medir el voltaje de la celda, y el otro para la medición del voltaje en la resistencia y así poder calcular el amperaje del sistema).

Cabe mencionar que se llevaron a cabo varias pruebas, primero, utilizando una celda convencional a base de silicio como referencia para notar si el sistema llevaba a cabo las mediciones correctamente. Además, se utilizaron varias fuentes de iluminación, pero la que se utilizó con los resultados que se presentan fue una lámpara de halógeno marca Tecno Lite, modelo MR16-130-50W, con un color de luz blanco cálido, de 50W y un ángulo de apertura de 38°.

Con los datos recolectados se podrá construir las curvas IV, las cuales permitirán el cálculo de la eficiencia de cada celda, ya que a partir de dicha curva se extraen importantes parámetros, como lo son:

- ∞ La corriente de corto circuito ( $I_{sc}$ )
- ∞ La tensión de circuito abierto ( $V_{oc}$ )
- ∞ El factor de llenado (FF)

En la Figura 9 se puede observar de dónde se obtiene el valor de cada parámetro:

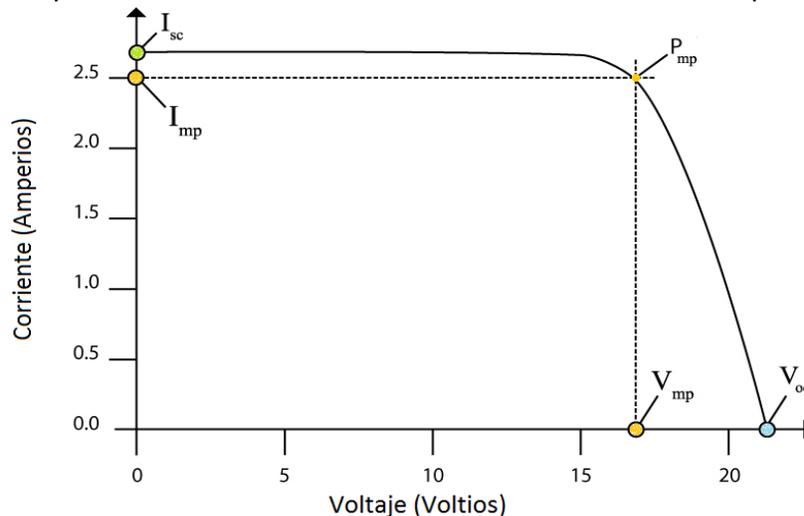


Figura 9.- Ejemplo de curva IV.

Para calcular el factor de llenado se utiliza la ecuación 1

$$FF = \frac{I_{mp} \times V_{mp}}{I_{sc} \times V_{oc}} \quad (1)$$

Por último, mediante la ecuación 2 se calcula la eficiencia de las celdas solares, donde  $P_{in}$  es la potencia de entrada.

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \quad (2)$$

Por medio de LabVIEW se lleva a cabo la adquisición de datos y el control automatizado de los instrumentos utilizados. Así, integrando LabVIEW, el hardware y las funciones de adquisición de datos, es posible obtener las curvas de corriente-voltaje (IV) y potencia-voltaje (PV) de manera automática (Figura 10).

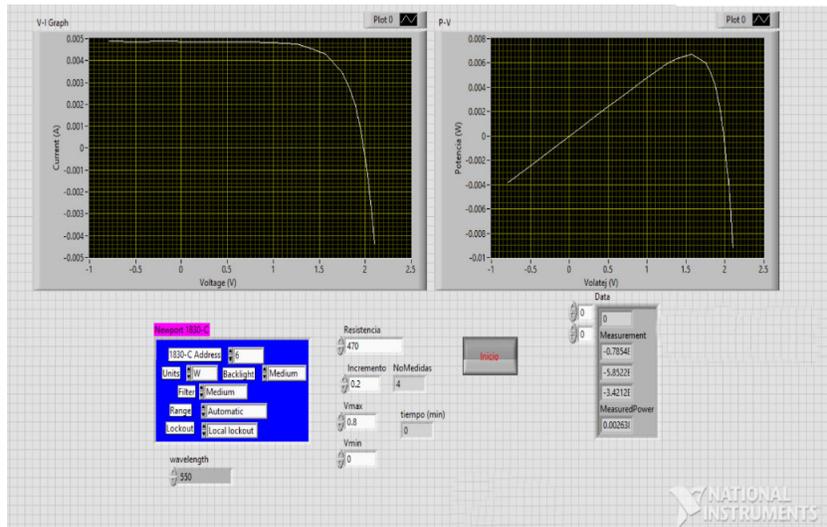


Figura 10.- Interfaz del aplicativo en LabVIEW.

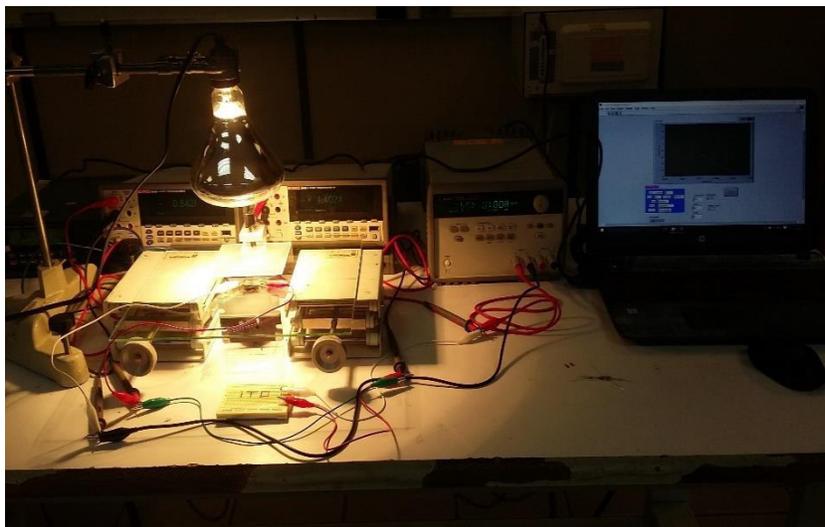
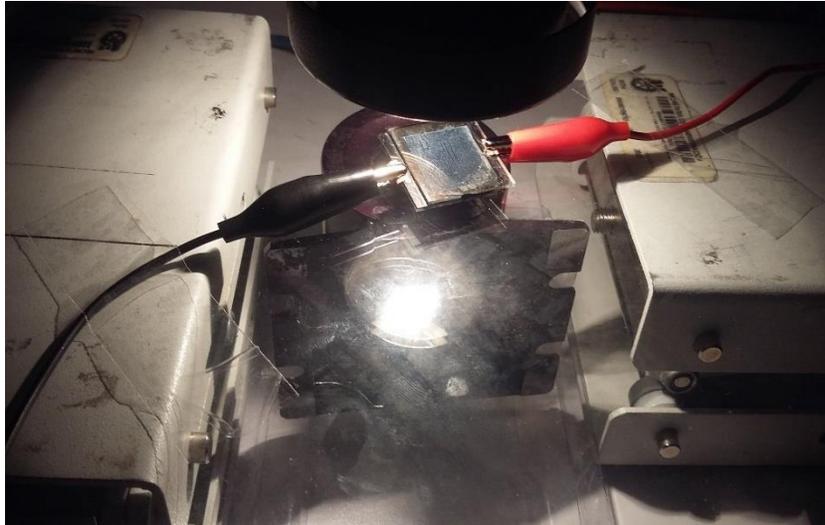


Figura 11.- Sistema de prueba empleado en la caracterización eléctrica de las DSSC.



**Figura 12.-** Celda solar de tipo Grätzel bajo la fuente de iluminación.

## 7. Resultados y discusión

### 7.1. Obtención de extractos naturales

#### 7.1.1. Extractos de flor de cempasúchil

En la Tabla 4 se pueden observar las pruebas realizadas para obtener los extractos a partir de la flor de cempasúchil:

**Tabla 4.-** Pruebas de la obtención de extractos a partir de la flor de cempasúchil.

Clave	Disolventes utilizados	Técnicas utilizadas	Cantidad utilizada (g)	Cantidad obtenida (g)	Rendimiento (%)
LUX1	Hexano, acetona	Soxhlet	5	0.145	2.90
LUX2	Hexano, acetona	Soxhlet	5	0.182	3.64
LUX3	Hexano, acetona	Saponificación	5	-	-
LUX4	Hexano	Maceración	5	0.204	4.08
LUX5	Hexano, acetona	Reflujo	5	0.154	3.08
LUX6	Acetona	Maceración	5	0.286	5.72
LUX7	Cloroformo	Maceración	5	0.256	5.12
LUX8	Tolueno	Maceración	5	0.307	6.14

En cuanto a los rendimientos de la extracción a partir de la flor de cempasúchil, se puede observar comparando **LUX1** y **LUX2** que se obtiene 25% más de producto en la segunda. La diferencia entre estas dos pruebas está en que la primera se dejó macerando en hexano por 5 días, mientras la otra sólo por dos. El objetivo de macerar en el hexano es que se retiren impurezas, sin embargo, observando los resultados de infrarrojo (Figura 13), se puede apreciar que no hay diferencias significativas entre una muestra y otra.

La muestra **LUX4** se obtuvo únicamente para ver qué se lograba extraer sólo utilizando hexano, pero de igual manera, al comparar los espectros infrarrojos, no se nota diferencia aparente. En donde sí se nota diferencia es en el rendimiento frente a las metodologías que involucran el soxhlet, obteniendo hasta 40% más de producto. Sin embargo, al hacer una comparación entre el soxhlet y el reflujo, **LUX2** y **LUX5** respectivamente, se puede ver que resulta ser un mejor método el soxhlet, al obtenerse 18% más extracto.

Entonces, preliminarmente, la mejor técnica de extracción es la maceración, seguida del soxhlet y por último el reflujo. Con la maceración se obtuvo un 85% más de producto que con el reflujo, en este caso, la diferencia es notable.

Utilizando la maceración, se hicieron pruebas con acetona, cloroformo y tolueno, pruebas 6, 7 y 8 respectivamente. Es posible observar que el mejor resultado es el obtenido utilizando tolueno (6.14%) y el cloroformo fue el más bajo (5.12%).

De acuerdo con estos datos se puede concluir que el mejor método es la maceración utilizando tolueno como disolvente. Entre el mejor y el peor rendimiento hay una diferencia del 111%, es decir, más del doble, y sin aparente diferencia en su estructura. Esto es

positivo, ya que la maceración no involucra altas temperaturas, aunque sí mayores tiempos. De cualquier manera, debido a estas diferencias significativas la importancia de los métodos de extracción es notable.

Cabe mencionar que en el caso de **LUX3** (la muestra saponificada) no se pudo cuantificar, debido a que no fue posible llevarla a sequedad. Por lo tanto, se utilizó de forma directa en las celdas. Sin embargo, se sabe que con la saponificación del extracto de cempasúchil, la luteína queda libre.<sup>135</sup> y de acuerdo con el espectro infrarrojo, en esta muestra sí es evidente una diferencia en su estructura, por lo que quizás el rendimiento sería menor pero podría tratarse de luteína libre, como no es el caso de las anteriores.

### 7.1.2. Extractos de flor de nochebuena

A continuación, en la Tabla 5 es posible observar todas las pruebas realizadas para obtener los extractos a partir de la flor de nochebuena:

**Tabla 5.-** Pruebas de la obtención de extractos a partir de la flor de nochebuena.

Clave	Disolventes utilizados	Técnicas utilizadas	Cantidad utilizada (g)	Cantidad obtenida (g)	Rendimiento (%)
NOCX1	Agua	Ebullición	5	0.966	19.32
NOCX2	Etanol	Ebullición	5	0.876	17.52
NOCX3	Metanol	Ebullición	5	0.732	14.64
NOCX4	Acetona	Ebullición	5	0.532	10.64
NOCX5	Acetona	Maceración	5	-	-
NOCX6	Metanol	Maceración	5	0.456	9.12
NOCX7	Etanol	Maceración	5	-	-

En este caso los métodos utilizados fueron únicamente la maceración y la ebullición. Se puede observar que la maceración no es una opción para la extracción de antocianinas a partir de la flor de nochebuena, en el caso de las muestras en acetona y etanol no se obtuvieron los rendimientos debido a que al extraer tan poca cantidad (color imperceptible) no se aisló. Pero en el caso de la muestra con metanol es evidente cómo disminuye alrededor del 40% la cantidad de extracto obtenido, únicamente al haber cambiado el método de extracción. Cabe resaltar que la ebullición se llevó a cabo por 5 minutos, debido a que las muestras eran inestables a esa temperatura, y la maceración fue por dos días.

Comparando las muestras en las que se llevó a cabo la ebullición, se puede determinar que el mejor rendimiento se obtuvo utilizando agua, como era esperado, seguido del etanol, metanol y por último acetona.

Las diferencias entre los cambios de disolventes o técnicas de obtención son evidentes, ya que comparando el mejor disolvente (agua) con el peor (acetona), la diferencia es de un 81% más de obtención, mientras que, si se compara la ebullición con la maceración, la diferencia es del 107%. En general, se puede concluir que, para la nochebuena, el mejor método para la extracción de antocianinas es utilizando agua como disolvente y llevando a punto de ebullición.

Es notable cómo las condiciones cambian entre la extracción de antocianinas y cuando se trata de extraer luteína. En este caso, la mejor metodología representa un mayor gasto energético, pero un ahorro en cuestión de tiempo.

### 7.1.3. Extractos de flor de jamaica

En la Tabla 6 se pueden apreciar los resultados de las pruebas que se realizaron para obtener los extractos utilizando la flor de jamaica:

**Tabla 6.-** Pruebas de la obtención de extractos a partir de la flor de jamaica.

Clave	Disolventes utilizados	Técnicas utilizadas	Cantidad utilizada (g)	Cantidad obtenida (g)	Rendimiento (%)
ANTX1	Acetona	Soxhlet	5	0.698	13.96
ANTX2	Acetona	Soxhlet	5	0.713	14.26
ANTX3	Etanol	Maceración	5	0.536	10.72
ANTX4	Acetona	Maceración	5	0.674	13.48

En este caso, se llevó a cabo la maceración y la extracción utilizando el sistema soxhlet. Al igual que con las pruebas de luteína, la diferencia entre **ANTX1** y **ANTX2** es el tiempo de maceración en hexano que se hizo previo a la utilización del soxhlet. La diferencia no es grande, únicamente un 2%, lo cual puede representar una mayor extracción de productos no deseados cuanto más tiempo se deje macerando en hexano, ya que las antocianinas no son solubles en hexano, por lo tanto, no serán antocianinas lo que se logre extraer.

En el caso de la comparación entre el etanol y la acetona, ambos utilizados en la maceración, se puede ver que la acetona tiene un mejor rendimiento. En este caso los rendimientos no tienen grandes diferencias, ni al cambio de disolvente, ni de técnicas. Sin embargo, el mayor rendimiento es el obtenido con acetona utilizando sistema de extracción soxhlet.

Otro punto interesante, es que a pesar de ser las antocianinas las que se buscan, al igual que en la flor de nochebuena, los resultados cambian. En el caso de la flor de jamaica se llevaron a cabo los métodos que tuvieron peores rendimientos en la flor de nochebuena, y en este caso los rendimientos aumentaron notablemente. Es decir, mientras que, en la flor de nochebuena al llevar a cabo la maceración con etanol y acetona no se obtuvo ni siquiera una muestra con color perceptible, en el caso de la jamaica se obtuvieron rendimientos considerablemente mayores. Así que, independientemente de que se busque extraer el mismo activo, habrá que poner atención a partir de qué fuente se extrae, ya que los métodos a utilizar no pueden ser generales.

### 7.1.4. Extractos de limilla

En la Tabla 7 se detallan las pruebas que se realizaron para obtener los extractos a partir de la limilla:

**Tabla 7.-** Pruebas de la obtención de extractos a partir de la limilla.

Clave	Disolventes utilizados	Técnicas utilizadas	Cantidad utilizada (g)	Cantidad obtenida (g)	Rendimiento (%)
LIMX1	Acetona	Reflujo	5	0.177	3.54
LIMX2	Etanol	Maceración	5	0.463	9.26
LIMX3	Etanol	Ebullición	5	0.897	17.94
LIMX4	Acetona	Ebullición	5	0.511	10.22
LIMX5	Agua	Maceración, ebullición	5	-	-
LIMX6	Agua	Ebullición	5	1.245	24.90
LIMX7	Tolueno	Maceración	5	0.452	9.04
LIMX8	Tolueno	Ebullición	5	0.155	3.10
LIMX9	Acetona	Maceración	5	0.434	8.68
LIMX10	Acetona	Ebullición	5	0.265	5.30

En este caso, a partir de la limilla se podían obtener muestras tanto utilizándola entera como triturada. Por lo tanto, se utilizó de ambas formas. Los métodos utilizados fueron el reflujo, maceración y ebullición.

Utilizando **LIMX1**, **LIMX4** y **LIMX9**, se puede hacer una comparativa de los métodos en cuanto a las muestras no trituradas, ya que en todos los casos se utilizó acetona. El mejor método es llevando a punto de ebullición (10.22%), seguido de la maceración (8.68%) y por último el reflujo (3.54%).

Y basándose en las muestras 2, 7 y 9, todas sin triturar y con maceración, se puede ver qué disolvente es el más apto. Siendo el etanol con 9.26% el de mejor rendimiento, seguido del tolueno con 9.04% y la acetona con 8.68%.

Las muestras trituradas son la 3, 6, 8 y 10. Todas se llevaron a punto de ebullición, por lo tanto, se puede determinar cuál fue el mejor disolvente para estas muestras. La que tuvo el mejor rendimiento fue con agua (24.90%), seguido del etanol (17.94%), después acetona (5.30%) y por último el tolueno (3.10%).

En el caso de **LIMX5**, a pesar de que se intentó macerar y llevar a punto de ebullición con agua, en ningún caso se obtuvo una muestra con color aparente. Sin embargo, al utilizar agua con la muestra triturada sí se obtuvo una muestra naranja opaco, diferente al resto de las muestras. Además, en el espectro infrarrojo se puede observar que no se extrae lo mismo al utilizar la limilla entera o triturada. En casi todos los casos se obtuvo más extracto utilizando la limilla sin triturar.

De cualquier forma, a pesar de que para la limilla triturada el mejor rendimiento fue con agua, esto es poco útil al hablar de su aplicación en las celdas, ya que sigue siendo necesario que el sensibilizador sea soluble en un disolvente que se pueda volatilizar fácilmente para poder ser depositado.

Entonces, en cuanto a los extractos útiles para las celdas, se puede determinar que el mejor método para obtenerlos es llevando a punto de ebullición, tanto para la limilla triturada como para la que no lo está. En el caso de los disolventes, los mejores fueron el etanol (triturada) y acetona (no triturada).

## 7.2. Caracterización de los extractos naturales

A continuación se mostrarán los espectros infrarrojos de algunas de las muestras antes mencionadas, así como la asignación de las bandas observadas.<sup>136</sup> También se mostrará el espectro de absorción ultravioleta de la región que va de los 200 a los 400 nm y posteriormente el espectro de absorción en el visible, que va de los 400 a los 700 nm de cada muestra. En algunos casos, se incluirá el espectro de RMN de <sup>1</sup>H.

### 7.2.1. Cempasúchil

En la Figura 13 se muestra el espectro FTIR de los extractos de la flor de cempasúchil. Se puede observar que la única diferente es la muestra saponificada (línea azul), en el resto, las diferencias son casi nulas, independientemente de la técnica o disolvente utilizado. Cabe destacar que en ningún momento la luteína se degradó, ya que una señal de su degradación, o de un cambio drástico en su estructura, es la pérdida de color.

Asignando las señales del espectro FTIR se puede encontrar una banda en 3388 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a -OH, posteriormente bandas a 2935 y 2847 cm<sup>-1</sup> que corresponden a enlaces C-H. Se sabe que cuando un grupo funcional se repite en una molécula, se verá reflejado en la intensidad de las bandas de absorción, en este caso, observando la muestra saponificada, se puede ver que se nota un aumento en las bandas en 1677 correspondiente a enlaces C=C, en 1556 y 1466 cm<sup>-1</sup> que corresponden a enlaces CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>, lo que puede denotar una luteína más libre. Por último, las bandas que se encuentran en 990 y 920 cm<sup>-1</sup> se atribuye a enlaces CH<sub>3</sub> y las ubicadas en 1169 cm<sup>-1</sup> a los enlaces C-OH.

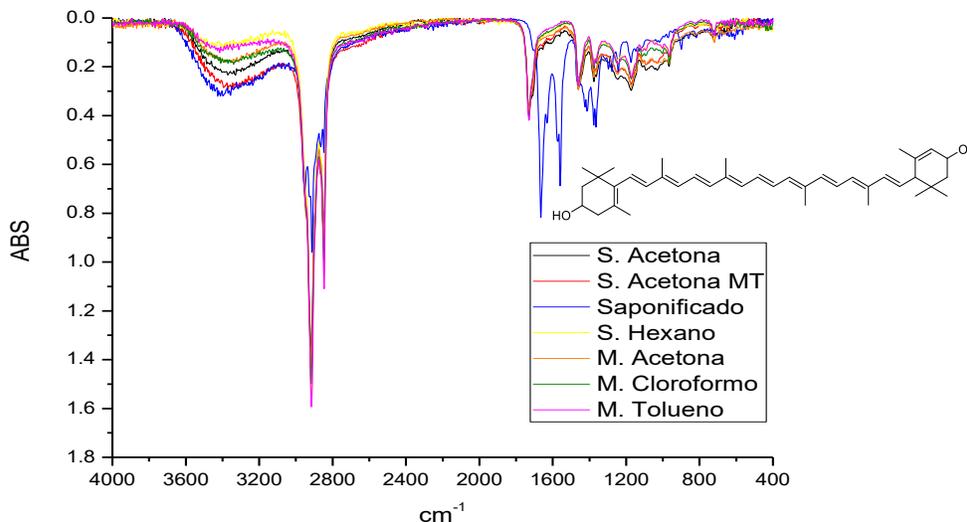


Figura 13.- Espectro IR de extractos de la flor de cempasúchil.

En el caso del espectro de absorción UV-Vis (Figuras 14 y 15) que tienen los extractos de cempasúchil, se puede observar cómo las muestras con etanol y tolueno tienen absorciones en común, mientras que la muestra saponificada difiere. Según reportes, los picos característicos de la luteína están entre 300 y 350 nm y entre 450 y 500 nm, siendo el pico en 450 el más característico.<sup>137</sup> Las muestras no saponificadas presentan esas absorciones características. Sin embargo, en la muestra saponificada se pueden observar dichos picos, pero con una intensidad baja, además es notorio uno en 230 nm, pero éste puede ser

atribuido a la base que se utilizó (KOH) para saponificar. De acuerdo con Tsao y colaboradores<sup>130</sup>, la diferencia entre la luteína *cis* y *trans*, es una banda en 330 nm, mientras que el resto de las bandas permanecen igual en ambos casos, la muestra con tolueno es la única en la que se puede notar la banda en 331 nm, pudiéndose tratar de luteína *cis*. Las bandas de 444 nm y 472 nm hacen evidente la presencia de la luteína, corroborado también por Khachik y colaboradores por medio de HPLC.<sup>138</sup>

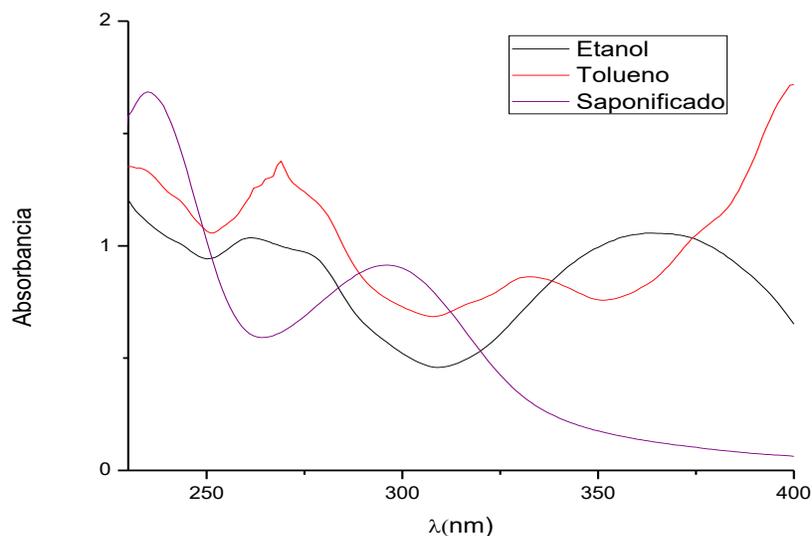


Figura 14.- Espectro de absorción UV de extractos de la flor de cempasúchil.

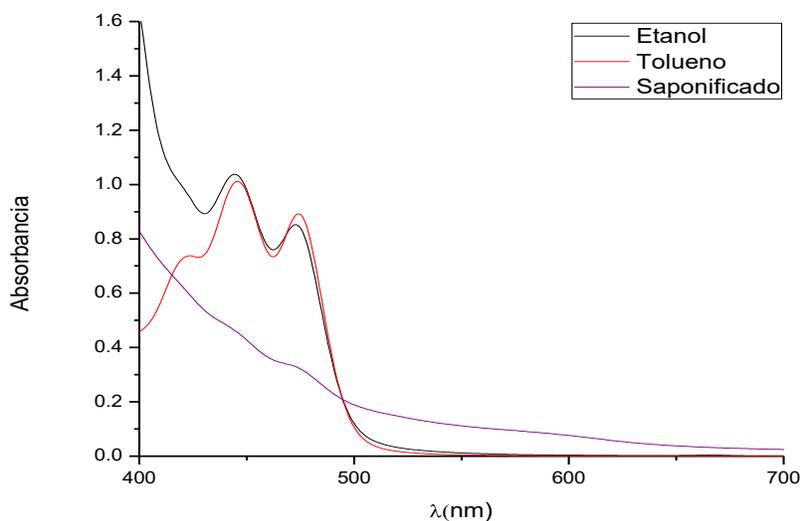
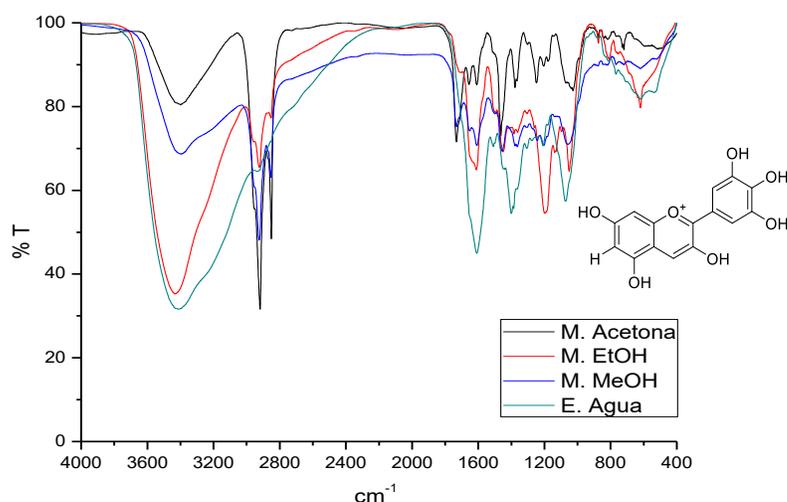


Figura 15.- Espectro de absorción en el visible de extractos de la flor de cempasúchil.

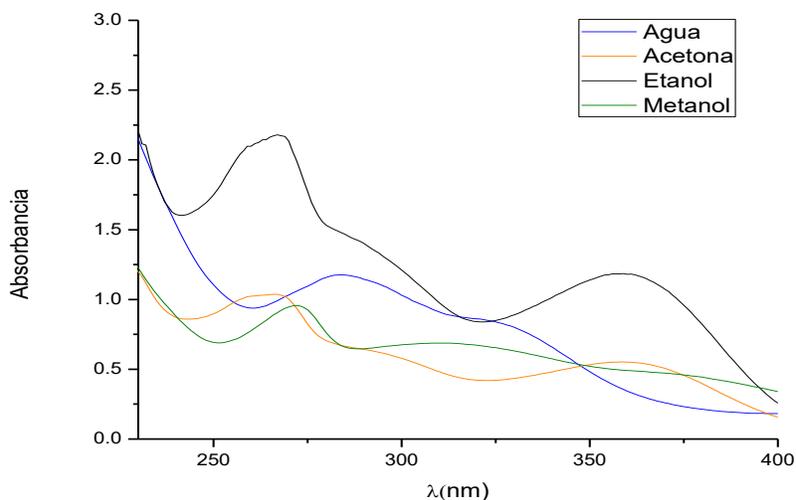
### 7.2.2. Nochebuena

En el caso de los espectros de nochebuena, en la Figura 16 se puede observar las bandas en  $3430\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a los -OH. Posteriormente están las bandas en  $2913$  y  $2813\text{ cm}^{-1}$  que corresponden a enlaces de tipo C-H. En el caso de la banda en  $1610\text{ cm}^{-1}$  se asigna a enlaces C=C, mientras que las bandas en  $1411$  y  $1191\text{ cm}^{-1}$  tanto como las bandas en  $606\text{ cm}^{-1}$  serían dadas por  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ .



**Figura 16.-** Espectro IR de extractos de la flor de nochebuena

En cuanto a los espectros de absorción de UV-Vis de estas muestras, la primera banda que se puede notar, en el espectro de absorción en el ultravioleta (Figura 17), es una en 265 nm en la acetona y el etanol, mientras que para el metanol y el agua está en aproximadamente 280 nm. Después, se puede observar una en 360 nm en acetona y etanol, mientras que para el agua y el metanol se encuentra en 320 nm. De 400 a 700 nm, en el espectro de absorción en el visible (Figura 18), es posible observar en acetona bandas en 450, 470, y 665 nm. Mientras que, para el metanol, etanol y el agua sólo se logra ver una banda en 540 nm. Se sabe que las antocianinas son solubles en agua y alcoholes, por lo que el cambio en absorción en el visible utilizando acetona se puede deber a que no se están extrayendo antocianinas, ya que la banda característica de las antocianinas va de los 500 a los 540 nm. Los ligeros cambios de los máximos de absorbancia se pueden deber a que la naturaleza del disolvente puede llegar a afectarlos.



**Figura 17.-** Espectro de absorción UV de extractos de la flor de nochebuena.

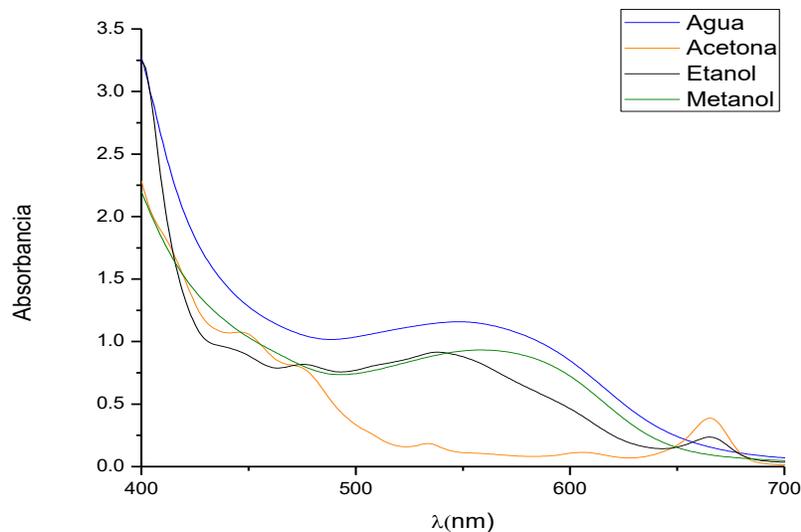


Figura 18.- Espectro de absorción en el visible de extractos de la flor de nochebuena.

### 7.2.3. Jamaica

Se puede observar que el espectro (Figura 19) coincide con los espectros reportados de antocianinas.<sup>139</sup> En el espectro se pueden notar pequeñas bandas a  $716\text{ cm}^{-1}$  que junto con las que se encuentran en  $1350$  y  $1460\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a  $\text{CH}_2$ . Posteriormente una banda en  $970\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a un enlace doble, a su vez, una banda a  $1158\text{ cm}^{-1}$  que correspondería a  $\text{CH}_3$ . Mientras que la que se encuentra en  $1710\text{ cm}^{-1}$  se atribuye a un  $\text{C}=\text{O}$ . Por último, la que se encuentra en  $2913\text{ cm}^{-1}$  corresponde a enlaces  $\text{C}-\text{H}$  y la que está entre  $3200$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$  es atribuida a grupos  $-\text{OH}$ . Se puede observar la similitud entre las señales dadas en el espectro de la flor de nochebuena y el de la flor de jamaica, debido a que se trata del mismo activo.

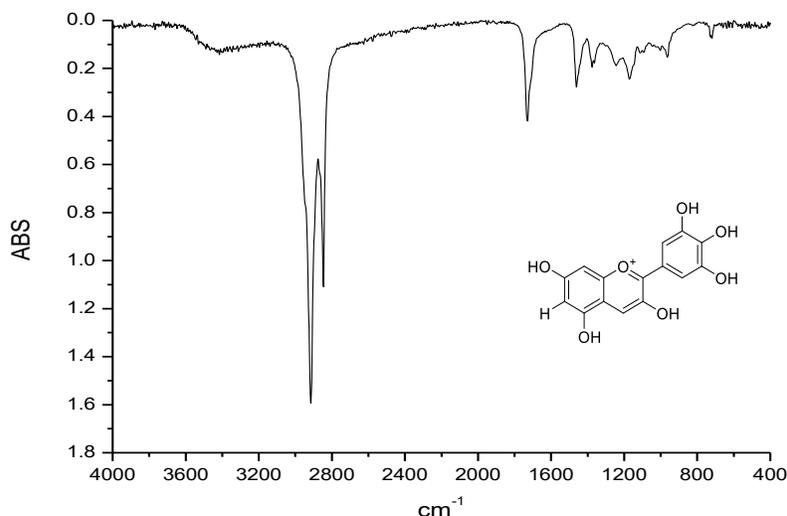
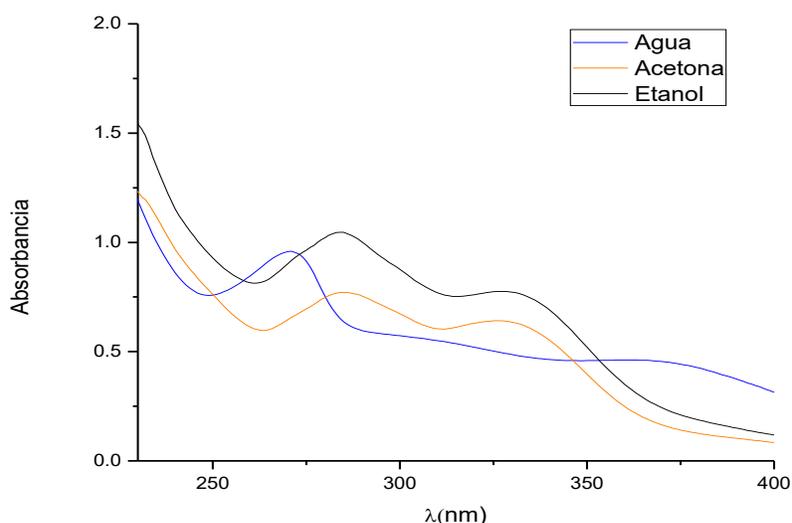


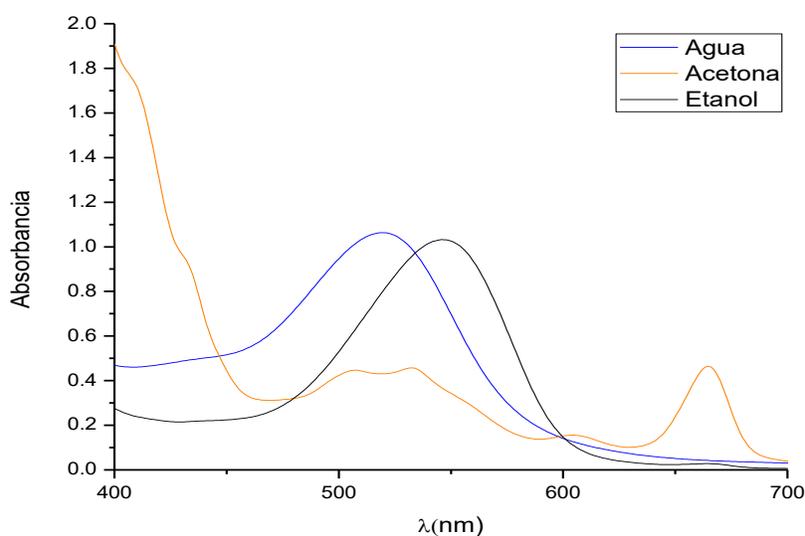
Figura 19.- Espectro IR de extracto de flor de jamaica

En este caso, las absorciones son parecidas a las que se obtuvieron con la nochebuena, que a su vez coinciden con las absorciones reportadas para la mezcla de antocianinas.<sup>88</sup>

Primero, en el espectro de absorción de ultravioleta (Figura 20), de 200 a 400 nm, se puede observar una banda 270 nm y otra en 370 nm utilizando agua, mientras que para la acetona y el etanol se encuentran en 285 y 330 nm. En el caso del espectro de absorción en el visible (Figura 21), en la muestra con agua se encuentra en 518 nm, mientras que con etanol en 545 nm. En el caso de la acetona, no se ve tan clara la absorción, sin embargo, es posible observarla entre 505 y 530 nm, además de una señal definida en 665 nm, al igual que en la muestra de los extractos de nochebuena. De acuerdo con lo reportado, las antocianinas no suelen absorber a más de 540 nm, en este sentido, la muestra con agua es la que se encuentra dentro de estos parámetros con 520 nm la cual está identificada como un glucósido mediante HPLC.<sup>140</sup> En el caso del resto de las muestras pueden tratarse de mezclas de antocianinas lo cual hace difícil la identificación.



**Figura 20.-** Espectro de absorción UV de extractos de la flor de jamaica.



**Figura 21.-** Espectro de absorción en el visible de extractos de la flor de jamaica.

#### 7.2.4. Limilla

En este caso, en la Figura 22 se puede observar que se tiene una banda en  $3377\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a  $-\text{OH}$ , posteriormente, bandas en  $2900$  y  $2857\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ . La banda que se nota en  $1720\text{ cm}^{-1}$  se asigna a un  $\text{C}=\text{O}$ , mientras que las que se ubican de  $1100$  a  $1420\text{ cm}^{-1}$  son enlaces  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  y  $\text{C}-\text{O}$ . Finalmente, las bandas que se encuentran en  $600\text{ cm}^{-1}$  corresponden a alquenos. Es importante notar que las muestras que poseen más diferencias en el espectro son precisamente las que se obtuvieron de la limilla triturada (E. Acetona T. y E. Agua), además de tener más intensa la banda en  $3377\text{ cm}^{-1}$ , también se notan más intensas las bandas en  $1190$  y  $1420\text{ cm}^{-1}$ .

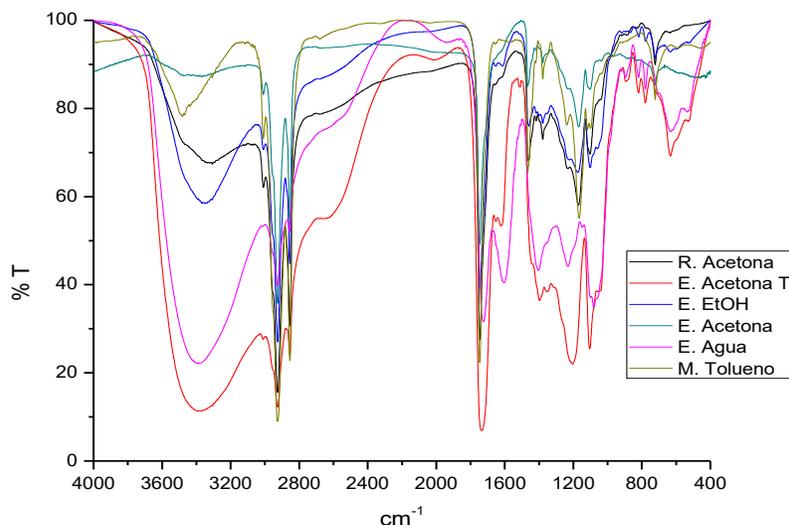
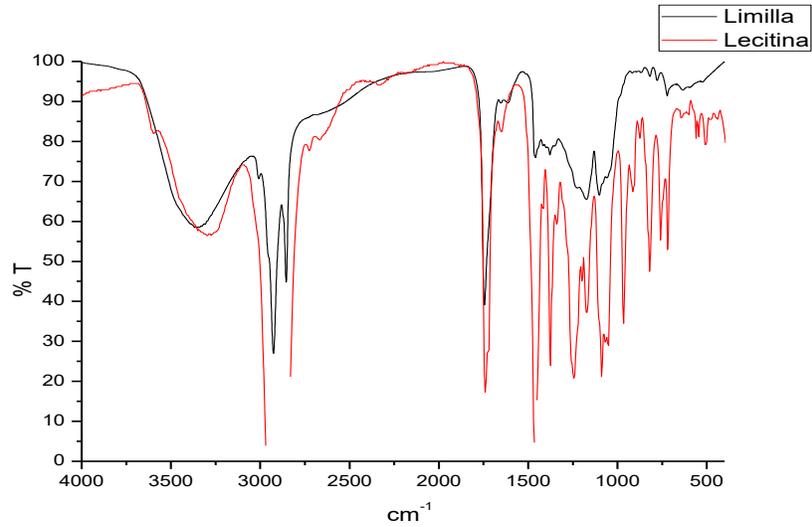


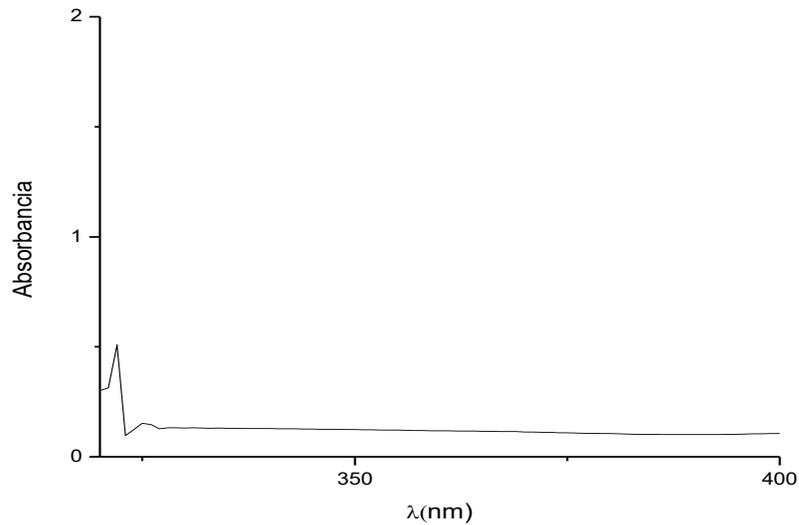
Figura 22.- Espectro IR de extractos de limilla.

En este caso en particular, se hizo una comparación de espectros utilizando la base de datos del espectrofotómetro en el que se obtuvieron los resultados (Figura 23). La molécula con mayor porcentaje de coincidencia (98%) fue la lecitina. Las lecitinas son una mezcla de los diglicéridos de ácido esteárico, palmítico y oleico, enlazados por ácido fosfórico. Las lecitinas se pueden obtener con ayuda de disolventes como hexano, acetona, entre otros. Entre sus propiedades físicas se encuentra que tiene un color que va del amarillo al café, es un semilíquido viscoso, ámbar.<sup>141</sup> Siendo así, la forma de extracción y la descripción física del extracto coinciden con el extracto de limilla, es posible que se trate de algún análogo.

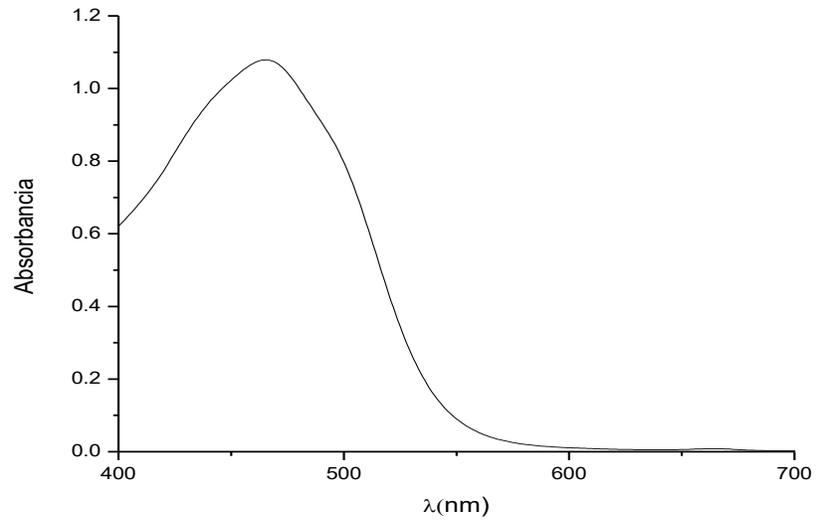


**Figura 23.-** Espectro IR comparativo entre la limilla y la lecitina.

Los espectros de absorción de la limilla sólo se llevaron a cabo con una muestra (no triturada utilizando acetona), y se puede observar que, en el espectro de absorción ultravioleta (Figura 24), de 200 a 400 nm, no hay absorción alguna, mientras que en el espectro de absorción en el visible (Figura 25) sólo hay una, bien definida a 465 nm, que corresponde al color azul absorbido y al color naranja como observado.



**Figura 24.-** Espectro de absorción UV de extracto de limilla.



**Figura 25.-** Espectro de absorción en el visible de extracto de limilla.

## 7.3. Caracterización de los compuestos orgánicos

### 7.3.1. Ku1[8+2]PM

(7-dietilamino)-3-(4-metil-2, 2a, 3-triazaciclopenta[*j*]*k*fluoren-1-il)-2H-cromen-2-ona.

A continuación, en la Figura 26, se muestra el espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , las señales importantes a observar son el par de señales triples por parte de H-15 y H-16 con desplazamientos 7.58 ppm y 7.83 ppm respectivamente. Otras señales características son el hidrógeno H-4 en 8.95 ppm del núcleo de cumarina y H-12<sup>a</sup> en 3.02 ppm del núcleo de pirrolo[1,2-*a*]pirimidine.

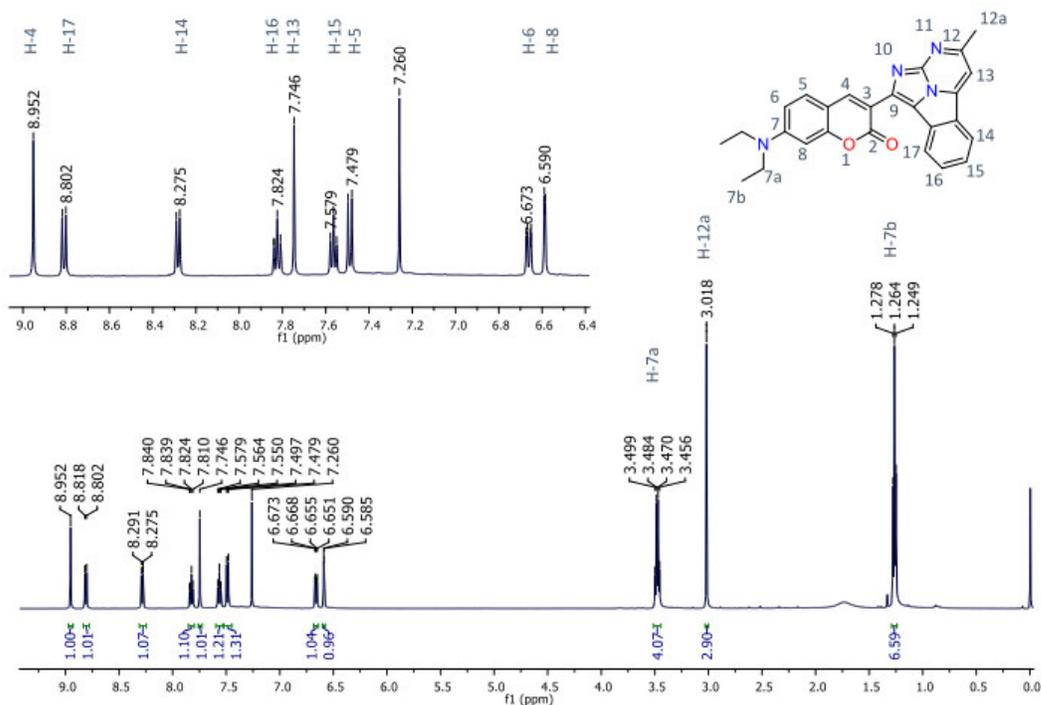


Figura 26.- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  500 MHz en  $\text{CDCl}_3$  del Ku1[8+2]Pm.

En el caso del espectro de absorción UV-Vis (Figura 27), se pueden observar dos bandas, una en 289 nm y la otra en 489 nm, siendo ésta última la que corresponde al color azul absorbido y al color naranja-rojo como observado.

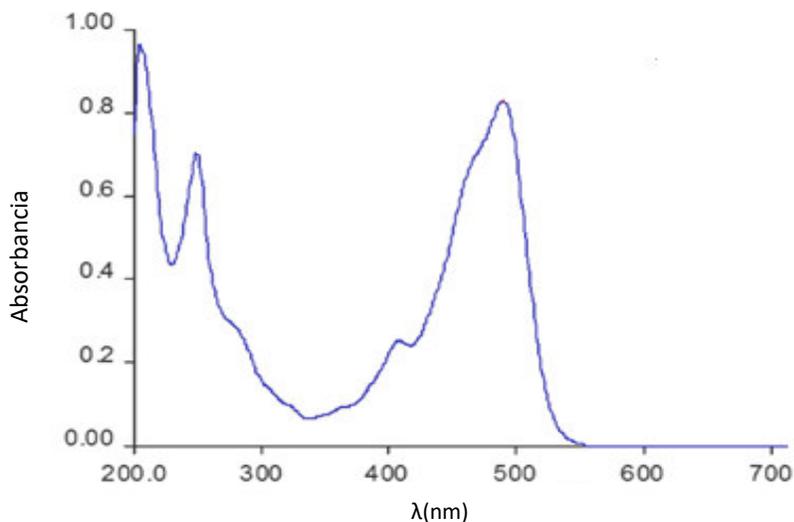


Figura 27.- Espectro de absorción UV-Vis de Cu1[8+2]Pm.

### 7.3.2. Azobenceno

En el caso del espectro de RMN de  $^1\text{H}$  del azobenceno (Figura 28), se pueden observar las señales en la región que va de los 6.5 ppm a los 8 ppm correspondientes a los protones en los sistemas aromáticos.

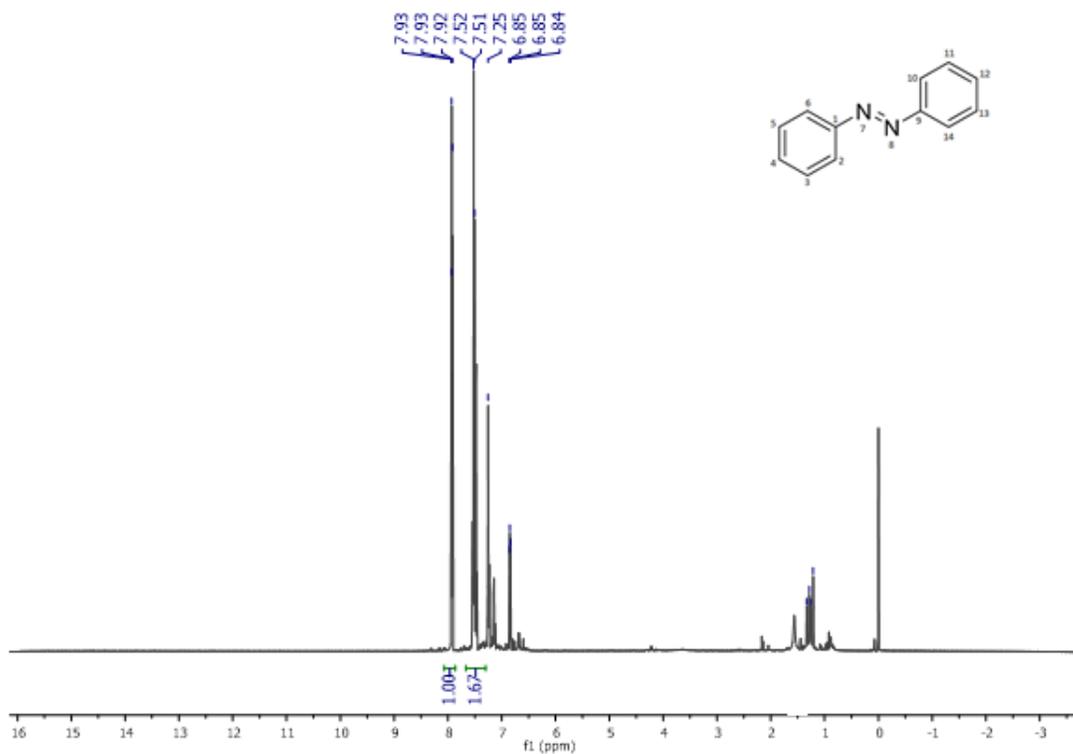
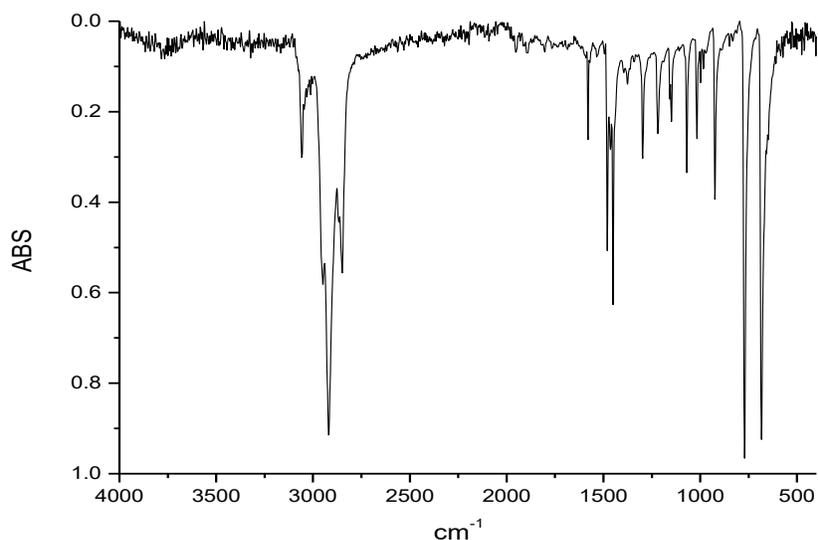


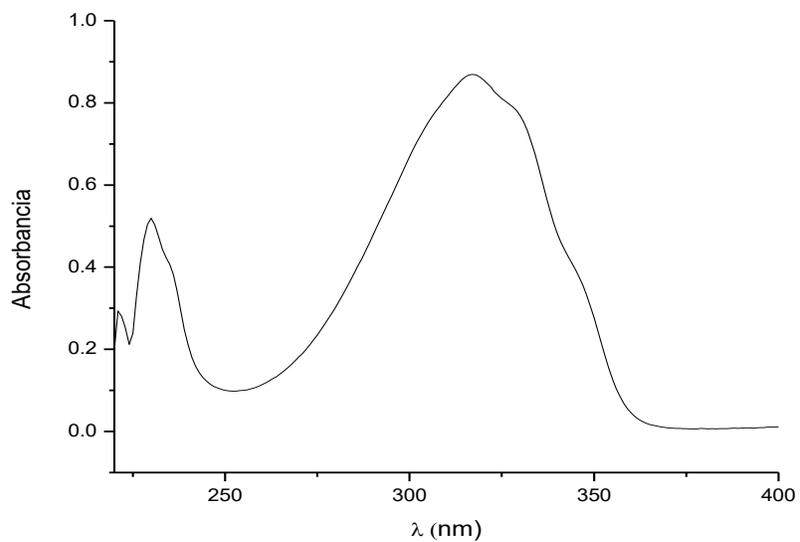
Figura 28.- Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  500 MHz en  $\text{CDCl}_3$  del Azobenceno.

En el caso del espectro de infrarrojo que se observa en la Figura 29, se pueden observar las bandas características del azobenceno. Empezando por las señales de los sistemas aromáticos, teniendo la de  $2924\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a enlaces C-H, en  $1456\text{ cm}^{-1}$  dada por enlaces C=C, en  $683$  y  $771\text{ cm}^{-1}$  debido a las flexiones de enlaces C-H y C=C, y por último los sobretonos entre  $1800$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$ . Además, se puede observar una banda de intensidad media en  $1566\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al enlace N=N.

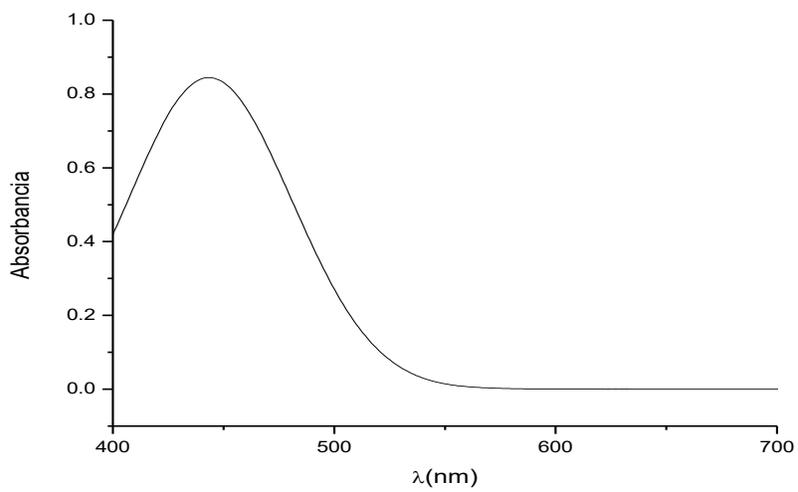


**Figura 29.-** Espectro IR del Azobenceno.

Respecto a los espectros de absorción ultravioleta y visible (Figuras 30 y 31, respectivamente) se pueden observar tres bandas características del azobenceno, la primera en  $231\text{ nm}$  correspondiente a las transiciones  $\pi-\pi^*$  localizadas en los grupos fenilo. La segunda en  $340\text{ nm}$  que se origina a partir de las transiciones  $\pi-\pi^*$  permitidas por la simetría, que se deslocaliza a través de la molécula, incluyendo a los dos átomos de nitrógeno. Por último, una banda en  $444\text{ nm}$  que se origina a partir de la transición  $n-\pi^*$  prohibida por la simetría, transiciones que ocurren en los átomos de nitrógeno. Cabe mencionar que la diferencia entre el isómero *trans* y el *cis* es una banda, mientras que para el *cis* ésta se encuentra en  $260\text{ nm}$ , para el *trans* se localiza en  $340\text{ nm}$ , lo cual nos indicaría que el azobenceno obtenido es un isómero *trans*.<sup>142</sup>



**Figura 30.-** Espectro de absorción UV del Azobenceno.



**Figura 31.-** Espectro de absorción en el visible del Azobenceno.

## 7.4. Cálculos computacionales de los sensibilizadores

Se realizaron los cálculos computacionales de varias moléculas que se trabajan en el grupo, con el fin de poder predecir cuáles podrían ser buenas candidatas para ser utilizadas en las celdas (Tabla completa en anexos). Todas las geometrías se optimizaron utilizando DFT en el programa Gaussian 09, con una base 6-31G y el funcional híbrido B3LYP.

Cuando los niveles del LUMO están por encima de la banda de conducción del  $\text{TiO}_2$  (-4.0 eV), y los niveles del HOMO son menores a los del electrolito (-4.7 eV), la eficiencia se ve favorecida, por lo tanto, una molécula que cumpla con este requisito tendrá más probabilidades de ser un sensibilizador prometedor.<sup>143</sup>

De acuerdo con los cálculos realizados, se obtuvo el diagrama que se muestra en la Figura 32, en donde se pueden observar cómo están situados los niveles de energía de cada molécula que se utilizó:

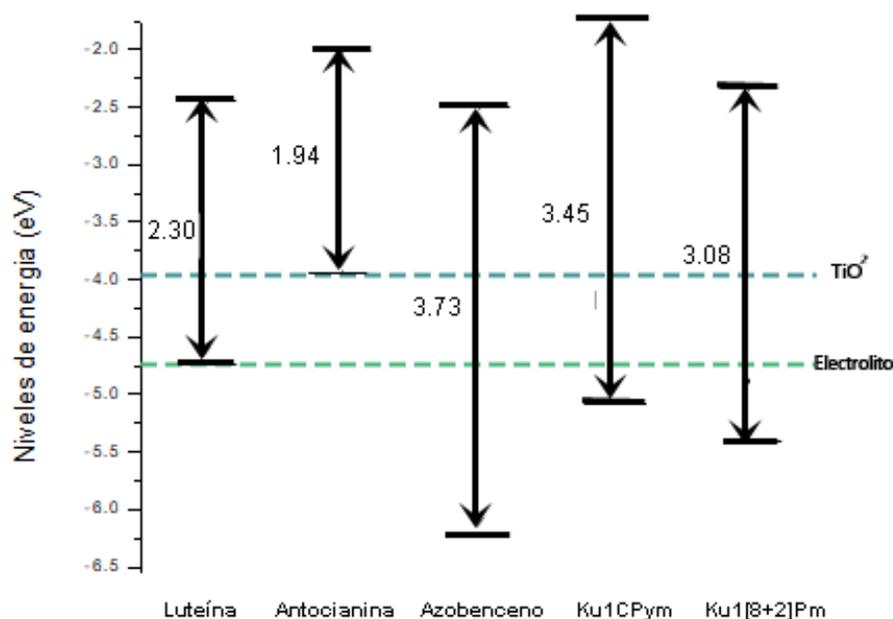
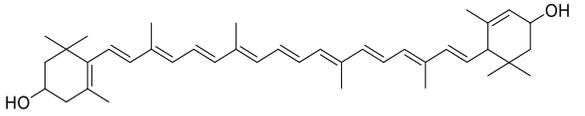
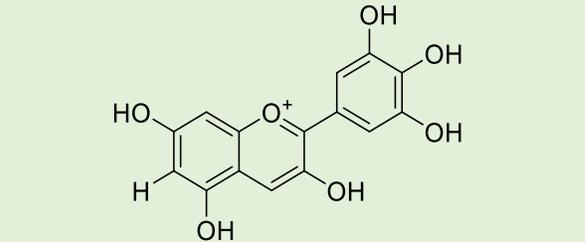
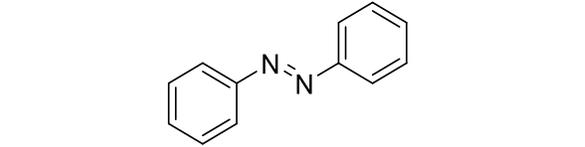
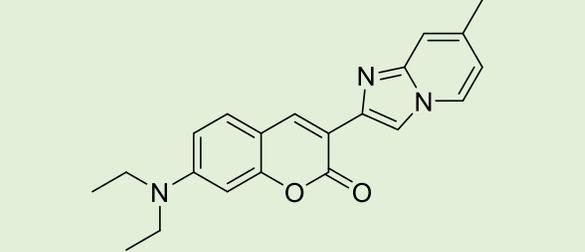
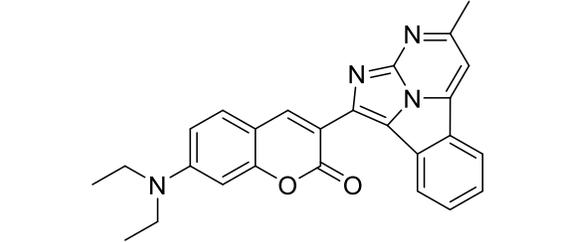


Figura 32.- Diagrama de niveles de energía de las moléculas utilizadas.

Es posible observar que la molécula con la menor diferencia de gap HOMO-LUMO es la antocianina, seguida de la luteína, sin embargo, en ambas moléculas, sus niveles de energía no se ven tan favorecidos, sobre todo en el caso de la antocianina, la cual tiene ambos niveles por encima del  $\text{TiO}_2$  y el electrolito, lo cual podría favorecer procesos no deseados. En el caso de las 3 moléculas sintéticas, se puede ver que en todos los casos sus niveles se ven favorecidos. En el caso de Ku1CPym y Ku1[8+2]Pm, además les favorece que tienen una diferencia gap HOMO-LUMO más baja que el azobenceno. En la Tabla 8 se pueden observar los valores de los orbitales frontera de cada molécula:

**Tabla 8.-** Valor teórico de orbitales frontera de las moléculas evaluadas en las DSSC.

Molécula	Estructura	Gap (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
Luteína		2.30	-2.43	-4.73
Antocianina		1.94	-2.01	-3.96
Azobenceno		3.73	-2.51	-6.25
Ku1CPym		3.45	-1.55	-5.00
Ku1[8+2]Pm		3.08	-2.33	-5.41

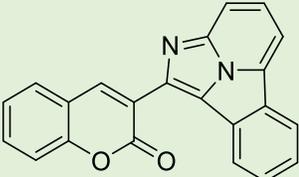
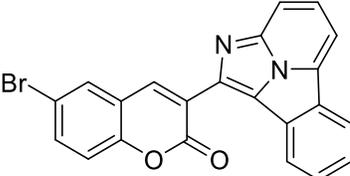
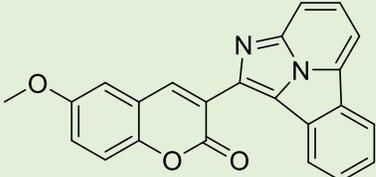
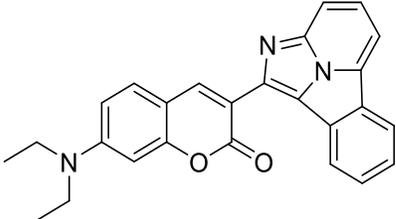
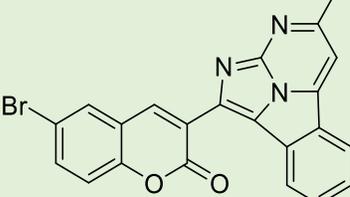
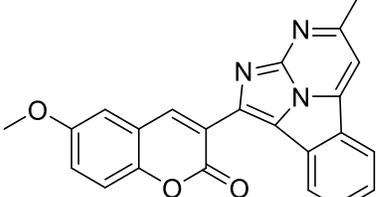
De acuerdo con estos resultados, se puede ver que la molécula más prometedora para ser utilizada en las celdas sería Ku1[8+2]Pm, debido a que tiene la diferencia gap HOMO-LUMO más pequeña y sus niveles de HOMO y LUMO se ven favorecidos respecto a los niveles del semiconductor y el electrolito, posteriormente se tendría a Ku1CPym, y por último al azobenceno.

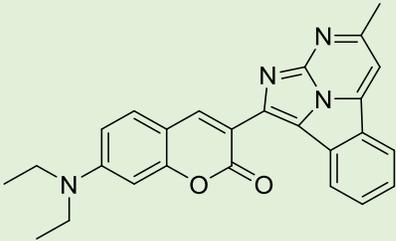
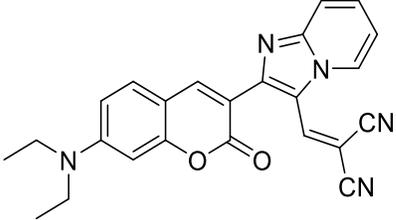
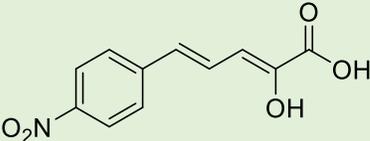
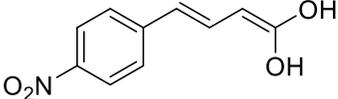
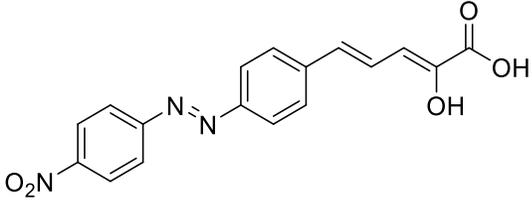
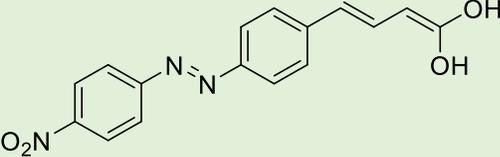
En el caso de la antocianina y la luteína, a pesar de tener una diferencia gap HOMO-LUMO apropiada, el acomodo de sus niveles no es el adecuado. Además, se debe tener en cuenta que estos cálculos se realizan considerando la molécula pura, lo cual es difícil conseguir en la práctica, ya que generalmente los extractos traen consigo otras moléculas, lo cual alteraría las predicciones que se pudieran hacer.

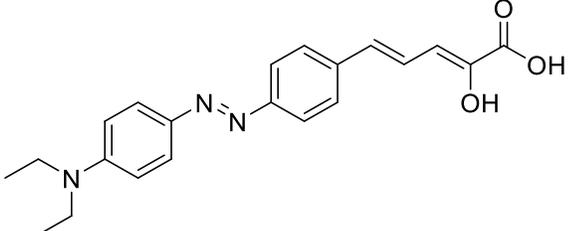
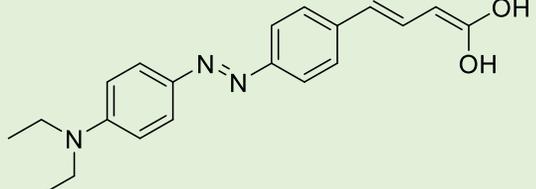
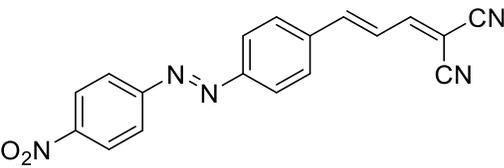
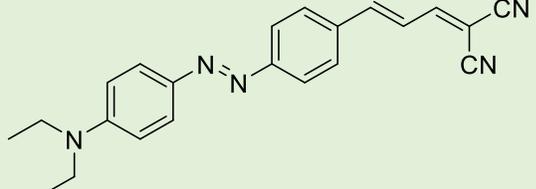
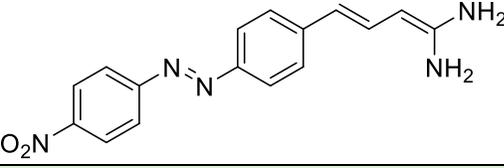
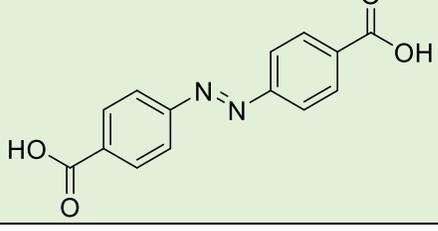
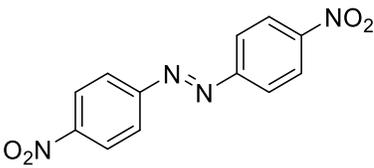
En el caso de los azoderivados, se utilizó el azobenceno a pesar de no ser el mejor resultado, porque era la molécula que ya se tenía sintetizada. Se obtuvieron varios

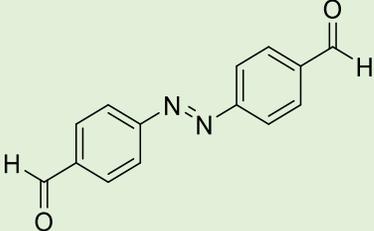
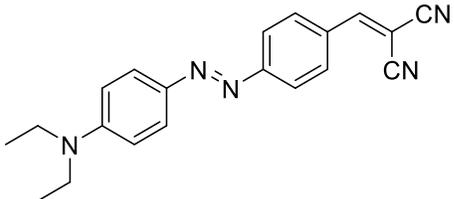
azoderivados con mejores resultados, cambiando los grupos electrodonadores y electroattractores, sin embargo, esta información únicamente servirá para guiar la síntesis, es decir, si el azobenceno obtuvo buenos resultados, lo más probable es que sus derivados obtengan mejores resultados. En la Tabla 9 se muestra un resumen con los mejores resultados teóricos estudiados:

**Tabla 9.-** Valor teórico de los orbitales frontera de distintas moléculas.

No.	Estructura	GAP (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
1		3.31	-2.55	-5.86
2		3.23	-2.75	-5.99
3		3.31	-2.51	-5.83
4		3.18	-2.14	-5.32
5		3.22	-2.90	-6.12
6		3.26	-2.69	-5.95

7		3.08	-2.33	-5.41
8		3.01	-2.62	-5.63
9		3.05	-3.37	-6.42
10		3.12	-2.95	-6.08
11		3.00	-1.98	-4.98
12		2.55	-3.62	-6.18
13		2.48	-3.39	-5.87

14		2.64	-2.59	-5.23
15		2.90	-2.10	-5.00
16		2.90	-4.09	-7.00
17		2.42	-3.22	-5.65
18		2.52	-3.44	-5.97
19		3.42	-3.37	-6.79
20		3.21	-4.17	-7.38

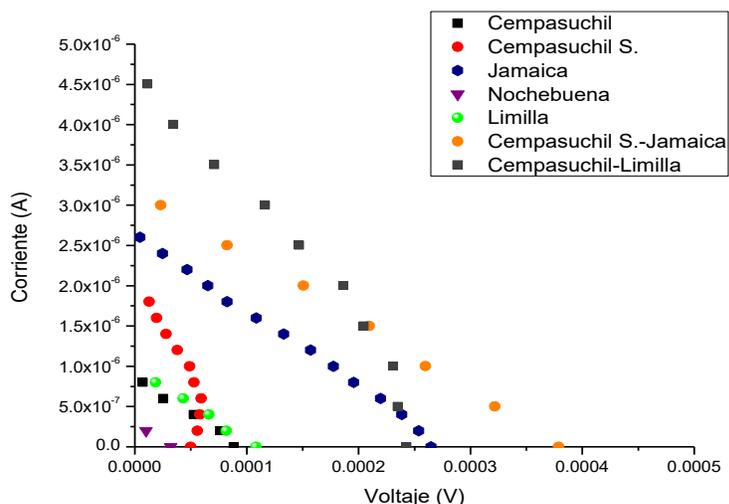
21		3.34	-3.57	-6.92
22		2.57	-3.18	-5.75

Es posible ver que las moléculas con las diferencias de gap HOMO-LUMO más bajas son los azoderivados, siendo los únicos en obtener valores incluso debajo de 3 eV, se puede ver cómo sí se reduce la diferencia gap HOMO-LUMO al introducir un grupo electrodonador y uno electroattractor en cada extremo de la molécula, por ejemplo, en las moléculas 19, 20 y 21, no se aplica esta técnica, y los valores se elevan a más de 3 eV. Cabe destacar que todos los casos, sus niveles de energía se ven favorecidos respecto a los del semiconductor y el electrolito, por lo que cumplen con un requisito más para ser buenos sensibilizadores. Además de que cuentan con buenos grupos de anclaje.

En general, podría decirse que la mejor propuesta para llevar a cabo la síntesis sería la molécula número 17 seguida de la 13, 18, 22 y 15, esto debido al valor de la diferencia gap HOMO-LUMO, siendo el valor de la molécula 17 el menor y el de la molécula 15 el mayor. Cabe destacar que los azoderivados han sido ampliamente investigados, debido a sus aplicaciones como colorantes para textiles y plásticos. Estas moléculas combinan sus propiedades electrónicas y ópticas con una buena estabilidad química, lo que las hace interesantes para su aplicación en celdas solares.<sup>144</sup>

## 7.5. Evaluación eléctrica de las celdas solares

Como se mencionó anteriormente, se evaluaron los colorantes sintéticos y los extraídos a partir de las fuentes naturales. En las figuras 33 y 35 se muestran las gráficas obtenidas con cada uno de estos grupos:



**Figura 33.-** Curvas IV de los extractos naturales.

En el caso de los colorantes obtenidos de fuentes naturales se observó que el rendimiento más bajo lo obtuvo el extracto de nochebuena, seguido del cempasúchil. Sin embargo, se puede notar que el cempasúchil saponificado presentó un mejor rendimiento que el extracto sin saponificar. El mejor resultado lo obtuvo el extracto de jamaica, seguido del de limilla.

Se sabe que la co-sensibilización de dos o más sensibilizadores (que contengan bandas de absorción complementarias) es una estrategia para extender la habilidad de captura de luz del sensibilizador, y por tanto, la eficiencia.<sup>145</sup> Esto también se puede explicar utilizando un modelo de cadena en zig-zag, como se puede ver en la Figura 34, donde la C y la X representan distintos sensibilizadores, de esta manera, el sensibilizador X no sólo es excitado por absorber energía directamente, sino también por aceptar energía del sensibilizador C, de esta forma las pérdidas de energía son mucho menores.<sup>146</sup>

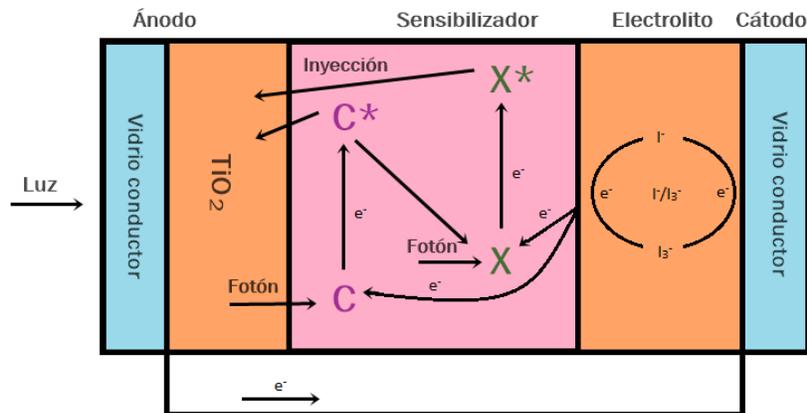


Figura 34.- Modelo de simulación del efecto de cadena en zig-zag.<sup>146</sup>

Bajo este principio, se procedió a hacer mezclas de sensibilizadores; cempasúchil saponificado con jamaica, y cempasúchil con limilla. Es evidente la forma en que la eficiencia se vio elevada, en ambos casos se superó la eficiencia de todos los extractos que se utilizaron individualmente.

En el caso de los sensibilizadores sintéticos, se puede ver cómo la concentración en la que se utilicen es un factor importante, siendo las muestras más concentradas las que obtuvieron un mejor rendimiento. En la gráfica se puede ver que los mejores rendimientos son los de KU1CPy a 1mM y del azobenceno a 12 mM. Mientras que entre los peores se ve Ku1(8+2)Pm a 0.03 mM y el azobenceno a 0.6 mM.

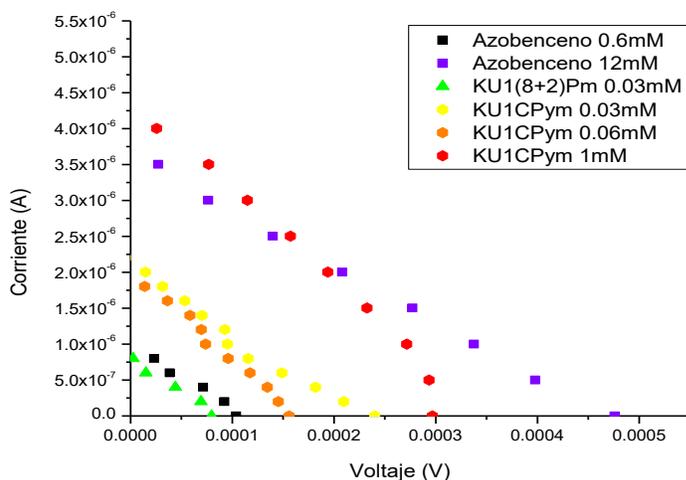


Figura 35.- Curvas IV de las moléculas sintéticas.

En la Tabla 10 se puede consultar la eficiencia obtenida con cada uno de los sensibilizadores, así como los valores de la corriente a corto circuito ( $I_{sc}$ ), el voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ) y el voltaje a máxima potencia ( $V_{mp}$ ) y la intensidad a máxima potencia ( $I_{mp}$ ).

A simple vista el mejor es el azobenceno, pero esto es debido a la concentración utilizada, que es 12 veces mayor a la utilizada con Ku1CPym, sin embargo, si se hace la comparación a la misma concentración, se encuentra que el mejor fue Ku1CPym, seguido de

Ku1[8+2]Pm y por último el azobenceno, similar a lo que se predijo con los cálculos computacionales.

Se puede observar también que los sensibilizadores obtenidos de fuentes naturales pueden llegar a ser competitivos con los sintéticos, especialmente las mezclas de ellos. Es importante notar que la eficiencia mezclando los colorantes se eleva a más del doble.

La calidad de una celda solar puede ser expresada por el factor de llenado, entre más alto es el factor de llenado, mejor es la calidad de la celda. Los valores típicos están comprendidos entre 0.7 y 0.85 para celdas solares cristalinas, mientras que para celdas amorfas están entre 0.5 y 0.7.<sup>147</sup> En este caso, ninguna celda sobrepasó los 0.5, y se puede observar que los valores se encuentran entre 0.21 y 0.32. La celda que se evaluó con Ku1CPym 1mM fue la que obtuvo el mejor valor y la evaluada con la misma molécula, pero con menor concentración (0.03 mM), fue la que obtuvo el menor valor.

**Tabla 10.-** Parámetros eléctricos de los sensibilizadores.

Sensibilizador	Isc	Voc	Imp	Vpm	FF	Eficiencia (%)
Azobenceno 12 mM	$3.69 \times 10^{-7}$	$4.75 \times 10^{-4}$	$1.61 \times 10^{-6}$	$2.81 \times 10^{-4}$	0.25	$2.41 \times 10^{-8}$
Ku1CPym 1mM	$4.27 \times 10^{-6}$	$2.96 \times 10^{-4}$	$2.32 \times 10^{-6}$	$1.78 \times 10^{-4}$	0.32	$2.20 \times 10^{-8}$
Cempasúchil/Limilla	$4.64 \times 10^{-6}$	$2.41 \times 10^{-4}$	$3.05 \times 10^{-6}$	$1.11 \times 10^{-4}$	0.30	$1.80 \times 10^{-8}$
Cempasúchil S./Jamaica	$3.19 \times 10^{-6}$	$3.78 \times 10^{-4}$	$1.48 \times 10^{-6}$	$2.16 \times 10^{-4}$	0.26	$1.70 \times 10^{-8}$
Jamaica	$2.64 \times 10^{-6}$	$2.64 \times 10^{-4}$	$1.36 \times 10^{-6}$	$1.43 \times 10^{-4}$	0.27	$1.03 \times 10^{-8}$
Ku1CPym 0.03 mM	$2.14 \times 10^{-6}$	$2.39 \times 10^{-4}$	$1.21 \times 10^{-6}$	$9.27 \times 10^{-5}$	0.21	$5.98 \times 10^{-9}$
Ku1CPym 0.06 mM	$1.87 \times 10^{-6}$	$1.54 \times 10^{-4}$	$1.32 \times 10^{-6}$	$6.57 \times 10^{-5}$	0.30	$4.62 \times 10^{-9}$
Limilla	$8.16 \times 10^{-7}$	$1.01 \times 10^{-4}$	$6.44 \times 10^{-7}$	$6.60 \times 10^{-5}$	0.31	$2.26 \times 10^{-9}$
Cempasúchil S.	$1.92 \times 10^{-6}$	$5.04 \times 10^{-5}$	$9.88 \times 10^{-7}$	$4.03 \times 10^{-5}$	0.31	$2.12 \times 10^{-9}$
Azobenceno 0.06 mM	$9.53 \times 10^{-7}$	$1.02 \times 10^{-4}$	$4.01 \times 10^{-7}$	$7.29 \times 10^{-5}$	0.30	$1.55 \times 10^{-9}$
Cempasúchil	$2.79 \times 10^{-7}$	$3.10 \times 10^{-5}$	$1.51 \times 10^{-7}$	$1.66 \times 10^{-5}$	0.28	$1.33 \times 10^{-9}$
Ku1(8+2)Pm 0.03 mM	$8.23 \times 10^{-7}$	$7.89 \times 10^{-5}$	$4.04 \times 10^{-7}$	$4.45 \times 10^{-5}$	0.27	$9.59 \times 10^{-10}$
Nochebuena	$2.79 \times 10^{-7}$	$3.10 \times 10^{-5}$	$1.51 \times 10^{-7}$	$1.66 \times 10^{-5}$	0.28	$1.16 \times 10^{-10}$

A pesar de que ninguno de los sensibilizadores evaluados consiguió valores que puedan ser competitivos con los sensibilizadores actualmente reportados, se puede resaltar que es posible mejorar los resultados haciendo modificaciones, tales como la co-sensibilización, la concentración, el aumento de grupos de anclaje, la estructura push-pull, y claro, el llevar a cabo la precisa medición de la eficiencia de las celdas en condiciones estándar.

## 8. Conclusiones

El desarrollo de las celdas solares sensibilizadas por colorante va de la mano con la investigación. Independientemente de que únicamente se genere ciencia básica, representa un avance.

Se cumplieron con todos los objetivos propuestos. Se obtuvieron los extractos de las distintas flores, se encontró que cada una tenía distintas características, por lo que sus métodos de obtención variaron. En el caso de la flor de cempasúchil, el mejor método para la obtención del extracto fue la maceración utilizando tolueno, para la flor de nochebuena fue la ebullición utilizando agua, pero para los fines en los que se utilizará, es poco útil obtener el extracto en agua, por lo que el método alternativo fue llevando a ebullición, pero utilizando metanol. En el caso de la flor de jamaica, el método más eficiente para ser utilizado en las celdas fue utilizando acetona en el sistema de extracción soxhlet. Por último, con la limilla el mejor procedimiento fue llevando a punto de ebullición utilizando acetona.

Cada procedimiento fue diferente con cada extracto, es imposible generalizar uno, debido a que en cada extracto se busca principalmente una molécula, con diferentes propiedades al resto. Aún existe la necesidad de desarrollar mejores técnicas de extracción para obtener colorantes naturales, buscando reducir los costos de producción y aumentar la calidad de los extractos.

Se llevó a cabo el análisis de los extractos obtenidos mediante diferentes métodos espectroscópicos. La mayoría de los extractos coincidió con lo ya reportado, por lo que se puede deducir que se obtuvieron las moléculas buscadas. Particularmente, en el caso de la limilla, se desconocía qué molécula se buscaba, sin embargo, gracias al espectro infrarrojo, se pudo llegar a una idea preliminar de que se puede tratar de un análogo de la lecitina. Habría que realizar una investigación más a fondo para poder determinarlo.

También se diseñaron y analizaron teóricamente las moléculas, se utilizaron principalmente cumarinas y azoderivados. Algunas de las moléculas que se utilizaron en las celdas fueron evaluadas, y las predicciones que se hicieron con los cálculos computacionales respecto a ellas resultaron aproximados, lo que lleva a aumentar la confianza en estos cálculos para utilizarlos como guía en la síntesis de nuevos sensibilizadores, con un menor temor a que éstos puedan no tener éxito.

Finalmente, se realizó la evaluación de las celdas solares utilizando los sensibilizadores que se obtuvieron. Se logró acoplar un sistema que efectuaba las mediciones y la elaboración de las gráficas de manera automática, lo cual significó un ahorro de tiempo y trabajo.

Se pudo determinar que entre los sensibilizadores utilizados, la mejor eficiencia se obtuvo con Ku1CPym ( $2.06 \times 10^{-8} \%$ ). Mientras que en el caso de los extractos el mejor fue el de la flor de jamaica ( $9.61 \times 10^{-9} \%$ ), pero se obtuvo un aumento notable en el desempeño utilizando mezclas, siendo la de cempasúchil con limilla la mejor ( $1.98 \times 10^{-8} \%$ ). Se pudo observar también que al cambiar el método de extracción se puede aumentar la eficiencia, tal es el caso del extracto de la flor de cempasúchil, en donde se ve que utilizando el extracto saponificado se obtiene una mejor eficiencia que utilizándolo sin saponificar. Otro punto importante es que se pudo apreciar que los colorantes naturales pueden ser competitivos frente a los sintéticos.

## 9. Perspectivas

Este trabajo da varias pautas para poder seguir diferentes líneas de investigación.

La primera radica en seguir con el estudio de la extracción de colorantes, en el sentido de innovar técnicas que permitan obtener activos con menos impurezas, y además mejorar los métodos de extracción, ahorrando energía, tiempo y dinero, obteniendo mayores eficiencias y produciendo menos desechos.

Además, se puede considerar el seguir evaluando más extractos naturales en las DSSC, para tener una base de datos más amplia, y así poder saber de antemano cuáles podrían ser útiles. No sólo individualmente, sino también haciendo distintas mezclas entre ellos.

En el caso de la limilla, sería útil realizar una caracterización completa para saber realmente cuáles son sus activos.

Por otro lado, utilizando la guía de los métodos computacionales, la síntesis de los azoderivados puede significar la obtención de mejores resultados, que incluso superen a los mejores rendimientos que actualmente se tienen reportados. Y por supuesto, seguir utilizando los cálculos computacionales como guía para otro tipo de moléculas. Así como calcular las bandas de conducción, de valencia y prohibidas usando un modelo teórico de estado sólido.

Por último, seguir detallando la construcción y medición de las celdas, con el fin de que las celdas puedan ser más eficientes, contando con la mejor opción en cada uno de sus componentes y en el caso de la medición, que ésta pueda llevarse a cabo de la manera más precisa posible.

## Referencias

- (1) Yugis, A. R.; Mansa, R. F.; Sipaut, C. S. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2015**, *78*, 2–7.
- (2) Zäch, M.; Hägglund, C.; Chakarov, D.; Kasemo, B. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2006**, *10* (3–4), 132–143.
- (3) Nazeeruddin, M. K.; Baranoff, E.; Grätzel, M. *Sol. Energy* **2011**, *85* (6), 1172–1178.
- (4) Ho, J.; Youn, B.; Thogiti, S.; Ryu, J.; Kim, S.; Son, Y.; Hong, J. *Synth. Met.* **2015**, *203*, 235–242.
- (5) Narayan, M. R. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16* (1), 208–215.
- (6) Seo, K. D.; Song, H. M.; Lee, M. J.; Pastore, M.; Anselmi, C.; De Angelis, F.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M.; Kim, H. K. *Dye. Pigment.* **2011**, *90* (3), 304–310.
- (7) García, S.; Vázquez, J.; Rentería, M.; Aguilar, I.; Delgado, F.; Trejo, M.; García, M.; Alvarado, E.; Vázquez, M. *Opt. Mater. (Amst).* **2016**, *62*, 231–239.
- (8) SENER. 2015, pp 1–79.
- (9) Serrano, E.; Rus, G.; García-Martínez, J. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2009**, *13* (9), 2373–2384.
- (10) Agostini, P.; Petite, G. *Contemp. Phys.* **1988**, *29* (1), 57–77.
- (11) Parra, M. R.; Pandey, P.; Singh, N.; Siddiqui, H.; Haque, F. Z. *Mat. Sci. Res. India* **2012**, *9* (1), 69–80.
- (12) Tiedje, T.; Yablonovitch, E.; Cody, G. D.; Brooks, B. G. *IEEE Trans. Electron Devices* **1984**, *31* (5), 711–716.
- (13) Grätzel, M. *Nature* **2001**, *414*, 338–344.
- (14) Ruiz, M.; Borja, L. *OCW* **2011**, *4*, 1–15.
- (15) Ali, N.; Hussain, A.; Ahmed, R.; Wang, M. K.; Zhao, C.; Haq, B. U.; Fu, Y. Q. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *59*, 726–737.
- (16) Babu, D. D.; Su, R.; El-Shafei, A.; Adhikari, A. V. *Electrochim. Acta* **2016**, *198*, 10–21.
- (17) Green, M. A. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2007**, *18* (SUPPL. 1), 15–19.
- (18) Green, M. A. *Sol. Energy* **2004**, *76* (1–3), 3–8.
- (19) Henry, C. H. *J. Appl. Phys.* **1980**, *51* (8), 4494–4500.
- (20) Agarwal, R.; Sahoo, S.; Chitturi, V. R.; Williams, J. D.; Resto, O.; Katiyar, R. S. *J. Alloys Compd.* **2015**, *641*, 99–105.
- (21) Conibeer, G.; Green, M.; Corkish, R.; Cho, Y.; Cho, E. C.; Jiang, C. W.; Fangsuwannarak, T.; Pink, E.; Huang, Y.; Puzzer, T.; Trupke, T.; Richards, B.; Shalav, A.; Lin, K. lung. *Thin Solid Films* **2006**, *511–512*, 654–662.

- (22) Conibeer, G. *Mater. Today* **2007**, *10* (11), 42–50.
- (23) Roy, S. *III-Vs Rev.* **2003**, *16* (6), 53–55.
- (24) Brown, G. F.; Wu, J. *Laser Photonics Rev.* **2009**, *3* (4), 394–405.
- (25) Green, M. A. *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures* **2002**, *14* (1–2), 65–70.
- (26) Green, M. A. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **2001**, *9* (2), 123–135.
- (27) O'Regan, B.; Grätzel, M. *Nature* **1991**, *353* (6346), 737–740.
- (28) Latini, A.; Panetta, R.; Cavallo, C.; Gozzi, D.; Quaranta, S. *J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 1–8.
- (29) Suhaimi, S.; Shahimin, M. M.; Alahmed, Z. A.; Chyský, J.; Reshak, A. H. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2015**, *10*, 2859–2871.
- (30) Xie, K.; Guo, M.; Liu, X.; Huang, H. *J. Power Sources* **2015**, *293*, 170–177.
- (31) Escalante, R.; Pourjafari, D.; Reyes-Coronado, D.; Oskam, G. *J. Renew. Sustain. Energy* **2016**, *8* (2), 1–10.
- (32) Rawal, N.; Vaishaly, A. G.; Sharma, H.; Mathew, B. B. *Energy Power Eng. Sci.* **2015**, *2* (2), 46–52.
- (33) Koyama, Y.; Miki, T.; Wang, X. F.; Nagae, H. *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10* (11), 4575–4622.
- (34) Harrison, T.; Henshaw, S.; Linda, S. *Sci. Sch.* **2009**, *1* (12), 34–39.
- (35) Yahia, I. S.; Alfaify, S.; Al-Ghamdi, A. A.; Hafez, H. S.; El-Bashir, S.; Al-Bassam, A.; El-Naggar, A. M.; Yakuphanoglu, F. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **2016**, *122* (569), 1–6.
- (36) Méndez Hidalgo, A.; Monsibais Silva, E. Celda solar de Grätzel, Universidad Nacional Autónoma de México, 2013.
- (37) Raj, C. C.; Prasanth, R. *J. Power Sources* **2016**, *317*, 120–132.
- (38) Seong, J.; Sik, S.; Soo, H.; Shin, S.; Ho, J.; Kang, K. *J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 1–9.
- (39) Kiliç, B.; Telli, H.; Tüzemen, S.; Başaran, A.; Pirge, G. *J. Appl. Phys.* **2015**, *117* (13), 1–10.
- (40) Maheswari, D.; Sreenivasan, D. *Appl. Sol. Energy* **2015**, *51* (2), 112–116.
- (41) Mohammadpour, F.; Moradi, M.; Lee, K.; Cha, G.; So, S.; Kahnt, A.; Guldi, D. M.; Altomare, M.; Schmuki, P. *Chem. Commun.* **2014**, *51* (9), 1631–1634.
- (42) Bakhshayesh, A. M.; Bakhshayesh, N. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2016**, *41*, 92–101.
- (43) Hu, X.; Li, G.; Yu, J. C. *Langmuir* **2010**, *26* (5), 3031–3039.
- (44) Mohammed, A. A.; Ahmad, A. S. S.; Azeez, W. A. *Adv. Mater. Phys. Chem.* **2015**, *5*, 361–367.

- (45) Bandara, T. M. W. J.; Aziz, M. F.; Fernando, H. D. N. S.; Careem, M. A.; Arof, A. K.; Mellander, B.-E. *J Solid State Electrochem* **2015**, *19* (8), 2353–2359.
- (46) Gong, J.; Liang, J.; Sumathy, K. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16* (8), 5848–5860.
- (47) Ogunsolu, O. O.; Wang, J. C.; Hanson, K. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (50), 27730–27734.
- (48) Susmitha, K.; Naresh Kumar, M.; Rajkumar, G.; Giribabu, L.; Raghavender, M. *Sol. Energy* **2015**, *118*, 126–133.
- (49) Oscarsson, J.; Fredin, K.; Ahmadi, S.; Eriksson, A. I. K.; Johansson, E. M. J.; Rensmo, H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (12), 8598–8607.
- (50) Bella, F.; Gerbaldi, C.; Barolo, C.; Grätzel, M. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44* (11), 3431–3473.
- (51) Yoo, K.; Kim, J. Y.; Lee, J. A.; Kim, J. S.; Lee, D. K.; Kim, K.; Kim, J. Y.; Kim, B.; Kim, H.; Kim, W. M.; Kim, J. H.; Ko, M. J. *ACS Nano* **2015**, *9* (4), 3760–3771.
- (52) Zhi, J.; Cui, H.; Chen, A.; Xie, Y.; Huang, F. *J. Power Sources* **2015**, *281*, 404–410.
- (53) Maçaira, J.; Mesquita, I.; Andrade, L.; Mendes, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (35), 22699–22710.
- (54) Ito, S.; Murakami, T. N.; Comte, P.; Liska, P.; Grätzel, C.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. *Thin Solid Films* **2008**, *516* (14), 4613–4619.
- (55) Ganesan, P.; Yella, A.; Holcombe, T. W.; Gao, P.; Rajalingam, R.; Al-Muhtaseb, S. A.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3* (10), 2389–2396.
- (56) Erten-Ela, S.; Cagatay Cakır, A. *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.* **2015**, *37* (8), 807–816.
- (57) Lee, D. H.; Lee, M. J.; Song, H. M.; Song, B. J.; Seo, K. D.; Pastore, M.; Anselmi, C.; Fantacci, S.; De Angelis, F.; Nazeeruddin, M. K.; Gretzel, M.; Kim, H. K. *Dye. Pigment.* **2011**, *91* (2), 192–198.
- (58) Duchanois, T.; Etienne, T.; Cebrián, C.; Liu, L.; Monari, A.; Beley, M.; Assfeld, X.; Haacke, S.; Gros, P. C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, *2015* (14), 2469–2477.
- (59) Zhang, L.; Luo, Y.; Jia, R.; Sun, X.; Liu, C.; Zhang, Y. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2016**, *318*, 90–96.
- (60) Lu, F.; Zhang, J.; Zhou, Y.; Zhao, Y.; Zhang, B.; Feng, Y. *Dye. Pigment.* **2016**, *125*, 116–123.
- (61) Yao, Z.; Zhang, M.; Li, R.; Yang, L.; Qiao, Y.; Wang, P. *Angew. Chemie* **2015**, *127* (20), 1–6.
- (62) Zhou, Y.; Lee, N. A.; Ngo, K. T.; Peng, X.; Feng, Y.; Rochford, J. *RSC Adv.* **2015**, *5* (51), 41193–41202.
- (63) Baldoli, C.; Bertuolo, S.; Licandro, E.; Viglianti, L.; Mussini, P.; Marotta, G.; Salvatori, P.; De Angelis, F.; Manca, P.; Manfredi, N.; Abboto, A. *Dye. Pigment.*

**2015**, 121, 351–362.

- (64) Andrés-Castán, J. M.; Franco, S.; Villacampa, B.; Orduna, J.; Pérez-Tejada, R. *RSC Adv.* **2015**, 5 (129), 106706–106709.
- (65) Göker, S.; Hizalan, G.; Ileri, M.; Hacıoglu, S. O.; Toppare, L. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, 751, 80–89.
- (66) Dinçalp, H.; Saltan, G. M.; Aykut, D.; Zafer, C. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, 149, 157–165.
- (67) Liu, X.; Long, J.; Wang, G.; Pei, Y.; Zhao, B.; Tan, S. *Dye. Pigment.* **2015**, 121, 118–127.
- (68) Wu, Y.; Li, X. *Chinese Chem. Lett.* **2016**, 27 (6), 927–932.
- (69) Qin, Y.; Li, M.; Yan, C.; Liu, S.; Dai, W.; Li, M. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2016**, 27 (4), 3974–3981.
- (70) Torres, É.; Sequeira, S.; Parreira, P.; Mendes, P.; Silva, T.; Lobato, K.; Brites, M. J. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2015**, 310, 1–8.
- (71) Kumar, C. V.; Raptis, D.; Koukaras, E. N.; Sygellou, L.; Lianos, P. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **2015**, 25, 66–73.
- (72) Wu, Y.; Zhu, W. H.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (18), 9307–9318.
- (73) Cheng, J. X.; Huang, Z. S.; Wang, L.; Cao, D. *Dye. Pigment.* **2016**, 131, 134–144.
- (74) Mai, C. L.; Moehl, T.; Hsieh, C. H.; Décoppet, J. D.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Yeh, C. Y. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (27), 14975–14982.
- (75) Adineh, M.; Tahay, P.; Ameri, M.; Safari, N.; Mohajerani, E. *RSC Adv.* **2016**, 6 (18), 14512–14521.
- (76) Wu, Z.; Li, X.; Li, J.; Ågren, H.; Hua, J.; Tian, H. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3 (27), 14325–14333.
- (77) Chen, J.; Sheng, Y.; Ko, S.; Liu, L.; Han, H.; Li, X. *New J. Chem.* **2015**, 39 (7), 5231–5239.
- (78) Wu, Z.; Li, X.; Ågren, H.; Hua, J.; Tian, H. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (48), 26355–26359.
- (79) Jung, C. Y.; Song, C. J.; Yao, W.; Park, J. M.; Hyun, I. H.; Seong, D. H.; Jaung, J. Y. *Dye. Pigment.* **2015**, 121, 204–210.
- (80) Hosseinzadeh, B.; Salimi Beni, A.; Najafi Chermahini, A.; Ghahary, R.; Teimouri, A. *Synth. Met.* **2015**, 209, 1–10.
- (81) Gharanjig, K.; Hosseinneshad, M. *Pigment Resin Technol.* **2015**, 44 (5), 292–299.
- (82) Yuvapragasam, A.; Muthukumarasamy, N.; Agilan, S.; Velauthapillai, D.; Senthil, T. S.; Sundaram, S. *J. Photochem. Photobiol. B Biol.* **2015**, 148, 223–231.
- (83) Sivakumar, V.; Vijaeeswarri, J.; Anna, J. L. *Ind. Crops Prod.* **2011**, 33 (1), 116–122.

- (84) Mboniyirivuze, A.; Omollo, I.; Ngom, B. D.; Mwakikunga, B. *Phys. Mater. Chem.* **2015**, *3* (1), 1–6.
- (85) Noor, M. M.; Buraidah, M. H.; Yusuf, S. N. F.; Careem, M. A.; Majid, S. R.; Arof, A. K. *Int. J. Photoenergy* **2011**, *2011*, 1–5.
- (86) Maaza, M. *Nov. Plant Bioresour. Appl. Food, Medicine Cosmet.* **2014**, *35* (6), 477–493.
- (87) Calogero, G.; Di Marco, G.; Cazzanti, S.; Caramori, S.; Argazzi, R.; Di Carlo, A.; Bignozzi, C. A. *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11* (1), 254–267.
- (88) Hernández-Martínez, A. R.; Estevez, M.; Vargas, S.; Quintanilla, F.; Rodríguez, R. *J. Appl. Res. Technol.* **2012**, *10* (1), 38–47.
- (89) Alhamed, M.; Issa, A.; Doubal, A. *J. Electron Devices* **2012**, *16*, 1370–1383.
- (90) Zhou, H.; Wu, L.; Gao, Y.; Ma, T. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2011**, *219* (2–3), 188–194.
- (91) Calogero, G.; Marco, G. Di. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92* (11), 1341–1346.
- (92) Chang, H.; Kao, M.-J.; Chen, T.-L.; Kuo, C.-G.; Cho, K.-C.; Lin, X.-P. *Am. J. Nanotechnol.* **2010**, *1* (1), 13–22.
- (93) Godibo, D. J.; Anshebo, S. T.; Anshebo, T. Y. *J. Braz. Chem. Soc.* **2015**, *26* (1), 92–101.
- (94) Gómez-Ortíz, N. M.; Vázquez-Maldonado, I. A.; Pérez-Espadas, A. R.; Mena-Rejón, G. J.; Azamar-Barrios, J. A.; Oskam, G. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94* (1), 40–44.
- (95) Reda, A.; Tadesse, S.; Yohannes, T. *J. Photonics Energy* **2014**, *4* (1), 1–9.
- (96) Maurya, I. C.; Srivastava, P.; Bahadur, L. *Opt. Mater. (Amst)*. **2016**, *52*, 150–156.
- (97) El-Sayed, A.; Young, C.; Rabalski, I. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54* (1), 4696–4704.
- (98) Calogero, G.; Sinopoli, A.; Citro, I.; Di Marco, G.; Petrov, V.; Diniz, A. M.; Parola, A. J.; Pina, F. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2013**, *12* (5), 711–958.
- (99) Bueno, J. M.; Ramos-Escudero, F.; Sáez-Plaza, P.; Muñoz, A. M.; José Navas, M.; Asuero, A. G. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2012**, *42* (2), 102–125.
- (100) Hao, S.; Wu, J.; Huang, Y.; Lin, J. *Sol. Energy* **2006**, *80* (2), 209–216.
- (101) Prima, E. C.; Al Qibtiya, M.; Yuliarto, B.; Suyatman; Dipojono, H. K. *Ionics (Kiel)*. **2016**, *22* (9), 1687–1697.
- (102) Mourtzinos, I.; Makris, D. P.; Yannakopoulou, K.; Kalogeropoulos, N.; Michali, I.; Karathanos, V. T. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56* (1), 10303–10310.
- (103) Munawaroh, H.; Adillah, G. F.; Saputri, L. N. M. Z.; Hanif, Q. A.; Hidayat, R.; Wahyuningsih, S. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2016**, *107* (1), 1–7.
- (104) Kumar, K. A.; Subalakshmi, K.; Senthilselvan, J. *J. Solid State Electrochem.* **2016**, *20* (7), 1921–1932.

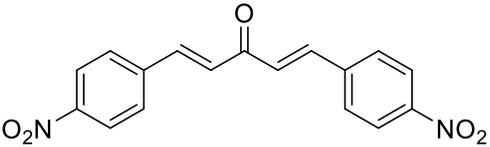
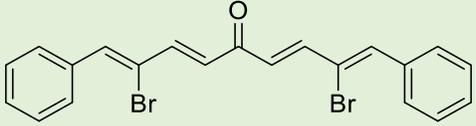
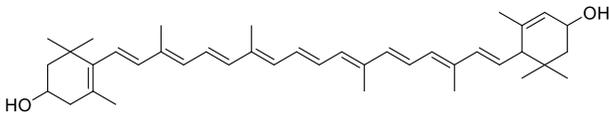
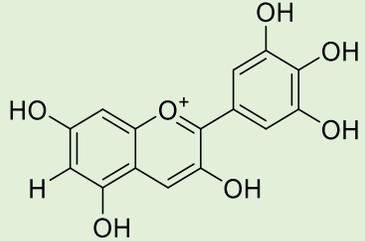
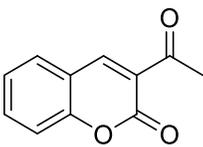
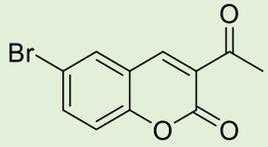
- (105) Castañeda-Ovando, A.; Pacheco-Hernández, M. de L.; Páez-Hernández, M. E.; Rodríguez, J. A.; Galán-Vidal, C. A. *Food Chem.* **2009**, *113* (4), 859–871.
- (106) Lee, J. W.; Kim, T. Y.; Ko, H. S.; Han, S.; Lee, S. H.; Park, K. H. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *126* (MAY), 76–80.
- (107) Da-Costa-Rocha, I.; Bonnlaender, B.; Sievers, H.; Pischel, I.; Heinrich, M. *Food Chem.* **2014**, *165* (1), 424–443.
- (108) Zulueta-Rodriguez, R.; Cordoba-Matson, M. V.; Hernandez-Montiel, L. G.; Murillo-Amador, B.; Rueda-Puente, E.; Lara, L. *Sci. World J.* **2014**, *2014* (1), 1–6.
- (109) Sowbhagya, H. B.; Sushma, S. B.; Rastogi, N. K.; Naidu, M. M. *J. Food Sci. Technol.* **2013**, *50* (1), 122–128.
- (110) Pratheesh, V.; Benny, N.; Sujatha, C. *Mod. Appl. Sci.* **2009**, *3* (2), 19–28.
- (111) Sujith, P. A.; Tv, H.; Devi, Y. *J Nutr Food Sci* **2012**, *2* (7), 1–10.
- (112) Gao, Y.; Nagy, B.; Liu, X.; Simándi, B.; Wang, Q. *J. Supercrit. Fluids* **2009**, *49* (3), 345–350.
- (113) Hajare, R.; Ray, A.; Shreya; Tharachand, C.; Mythili Avadhani, M. N.; Immanuel Selvaraj, C. *Int. J. Pharm. Sci. Rev. Res.* **2013**, *22* (1), 152–157.
- (114) Chawla, P.; Tripathi, M. *Int. J. Energy Res.* **2015**, *39* (12), 1579–1596.
- (115) Kafle, B. P.; Pokhrel, B. R.; Gyawali, R.; Kafle, A.; Shrestha, T. M.; Shrestha, R.; Adhikari, R. M. *Absorbance Nat. Synth. Dye. Prospect Appl. as sensitizers Dye sensitized Sol. cell* **2014**, *5* (1), 8–12.
- (116) Sharma, G. D.; Angaridis, P. A.; Pipou, S.; Zervaki, G. E.; Nikolaou, V.; Misra, R.; Coutsolelos, A. G. *Org. Electron. physics, Mater. Appl.* **2015**, *25*, 295–307.
- (117) Maniam, S.; Holmes, A. B.; Leeke, G. A.; Bilic, A.; Collis, G. E. *Org. Lett.* **2015**, *17* (16), 4022–4025.
- (118) Ranjitha, S.; Rajarajan, G.; Gnanendra, T. S.; Anbarasan, P. M.; Aroulmoji, V. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *149*, 997–1008.
- (119) Tarsang, R.; Promarak, V.; Sudyoasuk, T.; Namuangruk, S.; Kungwan, N.; Khongpracha, P.; Jungsuttiwong, S. *RSC Adv.* **2015**, *5* (48), 38130–38140.
- (120) Tsang, A. S. K.; Sanhueza, I. A.; Schoenebeck, F. *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20* (50), 1–11.
- (121) D. Suárez. *Bol. Grup. Español Carbón* **2012**, *25*, 23–28.
- (122) Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys. Rev.* **1965**, *140* (4A).
- (123) García Hernández, V.; González González, V. A.; Mejía-Rosales, S.; Moggio, I.; Arias-Marín, E. *Ingenie* **2009**, *XII* (45), 29–36.
- (124) Soto-Rojo, R.; Baldenebro-López, J.; Glossman-Mitnik, D. *Theor. Chem. Acc.* **2016**, *135* (3), 1–7.
- (125) Hao, L.; Wang, J.; Bai, F. Q.; Xie, M.; Zhang, H. X. *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1067*, 119–128.

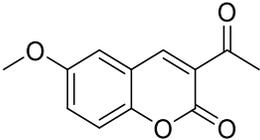
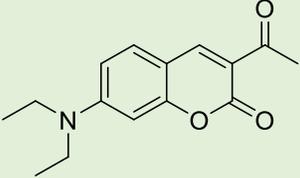
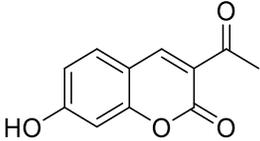
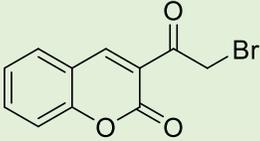
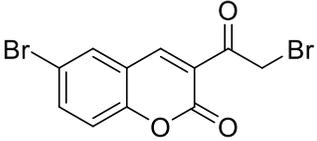
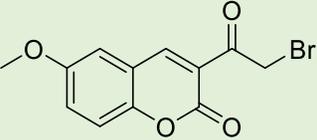
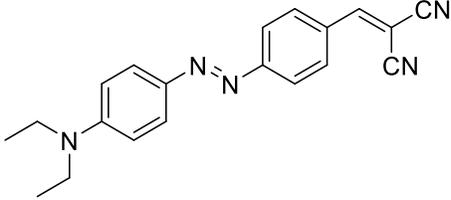
- (126) Fan, C.; Zhang, B.; Li, Y.; Liang, Y.; Xue, X.; Feng, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (45), 30624–30631.
- (127) Bernardi, M.; Grossman, J. C. *Energy Environ. Sci.* **2016**, *9* (7), 2197–2218.
- (128) Szostak, R.; de Souza, E. C. F.; Antunes, S. R. M.; Borges, C. P. F.; de Andrade, A. V. C.; Rodrigues, P. R. P.; Antunes, A. C. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2015**, *26* (4), 2257–2262.
- (129) Harikumar, K. B.; Nimita, C. V.; Preethi, K. C.; Kuttan, R.; Shankaranarayana, M. L.; Deshpande, J. *Int. J. Toxicol.* **2008**, *27* (1), 1–9.
- (130) Tsao, R.; Yang, R.; Young, J. C.; Zhu, H.; Manolis, T. *J. Chromatogr. A* **2004**, *1045* (1–2), 65–70.
- (131) Ranjan Sarkar, C.; Bhagawati, B.; Das, L.; Ch Goswami, B. *Ann. Biol. Res.* **2012**, *3* (3), 1461–1466.
- (132) Sindi, H. A.; Marshall, L. J.; Morgan, M. R. A. *Food Chem.* **2014**, *164* (1), 23–29.
- (133) Vázquez, J. L. Cumarinas estratégicamente sustituidas: Diseño, síntesis y evaluación de actividad óptica no lineal, Universidad de Guanajuato, 2016.
- (134) Uddin, J.; Islam, J. M. M.; Karim, E.; Khan, S. M. M.; Akhter, S.; Hoque, E.; Mubarak, A. *Int. J. Thin Film. Sci. Technol.* **2015**, *146* (2), 141–146.
- (135) Hojnik, M.; Škerget, M.; Knez, Ž. *LWT - Food Sci. Technol.* **2008**, *41* (10), 2008–2016.
- (136) Pretsch, Ernő; Bühlmann, Philippe; Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds*, 4th ed.; Springer, 2009.
- (137) Hadden, W. L.; Watkins, R. H.; Levy, L. W.; Regalado, E.; Rivadeneira, D. M.; Van Breemen, R. B.; Schwartz, S. J. *J. Agric. Food Chem.* **1999**, *47* (10), 4189–4194.
- (138) Khachik, F.; Steck, A.; Pfander, H. *J. Agric. Food Chem.* **1999**, *47* (2), 455–461.
- (139) Swarnkar, A. K.; Sahare, S.; Chander, N.; Gangwar, R. K.; Bhoraskar, S. V.; Bhave, T. M. *J. Exp. Nanosci.* **2015**, *10* (13), 1001–1011.
- (140) Tian, Q.; Giusti, M. M.; Stoner, G. D.; Schwartz, S. J. *Food Chem.* **2006**, *94* (3), 465–468.
- (141) Hernandez Cruz, P.; Pérez Campos, E.; Martínez Martínez, L.; Ortiz, B.; Martínez, G. **2005**, *24* (1), 21–27.
- (142) Hamon, F.; Djedaini-Pilard, F.; Barbot, F.; Len, C. *Tetrahedron* **2009**, *65* (49), 10105–10123.
- (143) Li, M.; Kou, L.; Diao, L.; Zhang, Q.; Li, Z.; Wu, Q.; Lu, W.; Pan, D.; Wei, Z. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (18), 9782–9790.
- (144) Mahmood, A.; Tahir, M. H.; Irfan, A.; Al-Sehemi, A. G.; Al-Assiri, M. S. *Comput. Theor. Chem.* **2015**, *1066*, 94–99.
- (145) Dong, L.; Zheng, Z.; Wang, Y.; Li, X.; Hua, J.; Hu, A. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (21), 11607–11614.

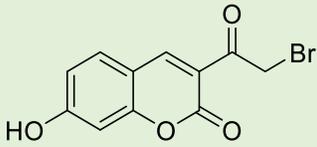
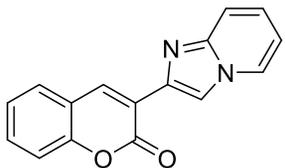
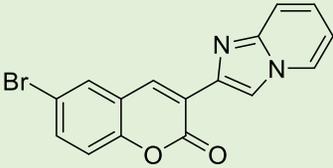
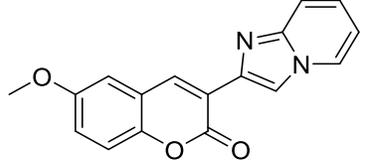
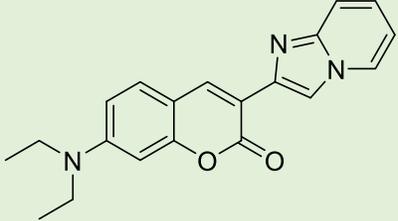
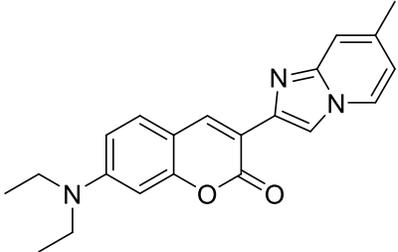
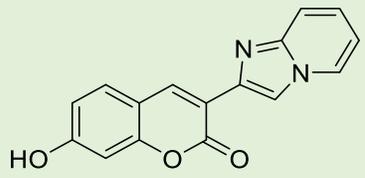
- (146) Liu, B.-Q.; Zhao, X.-P.; Luo, W. *Dye. Pigment.* **2008**, *76* (2), 327–331.
- (147) Álvarez, R.; García, M. *Ing. Energética* **2014**, *XXXV* (3), 193–201.

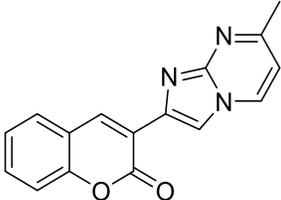
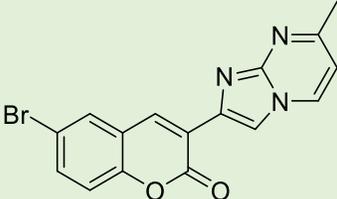
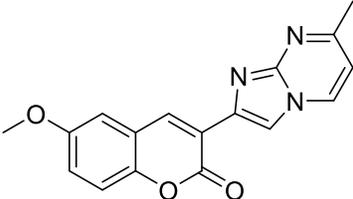
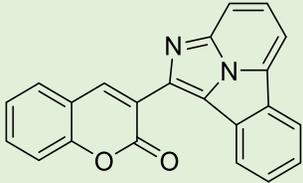
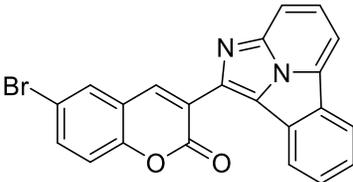
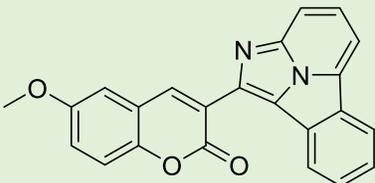
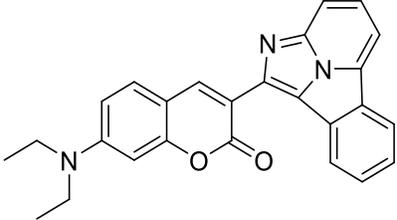
## Anexos

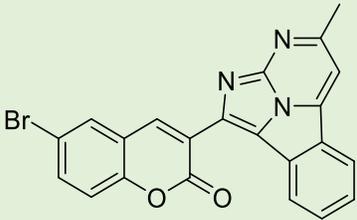
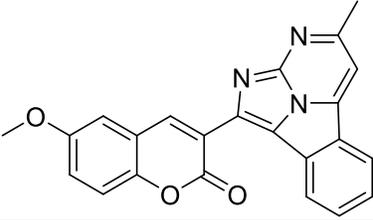
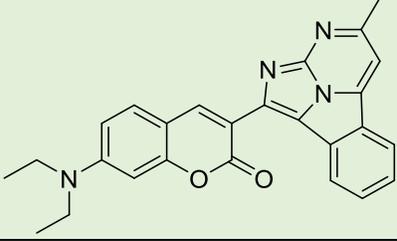
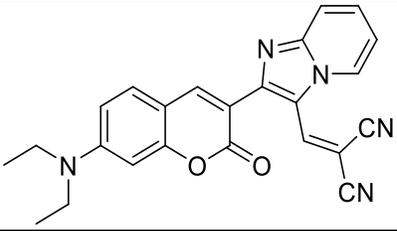
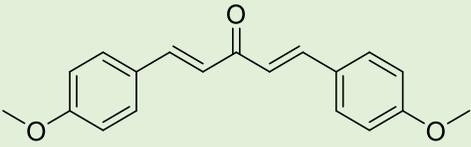
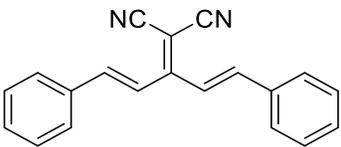
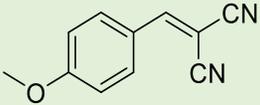
Tabla completa de los compuestos a los que se les calculó el gap HOMO-LUMO teórico

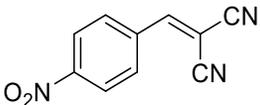
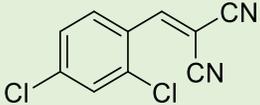
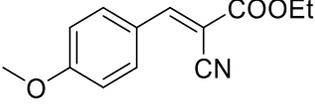
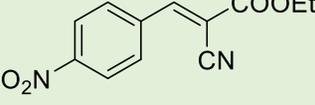
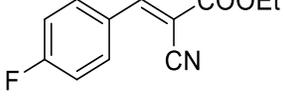
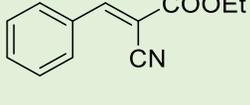
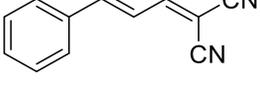
No.	Estructura	GAP (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)
1		3.60	-3.91	-7.51
2		3.32	-2.85	-6.18
3		2.30	-2.43	-4.73
4		1.94	-2.01	-3.96
5		4.14	-3.00	-7.14
6		3.95	-3.24	-7.19

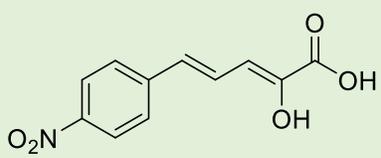
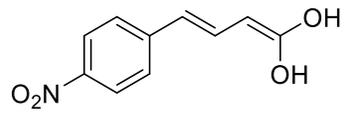
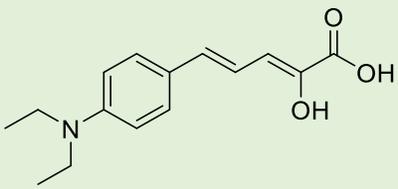
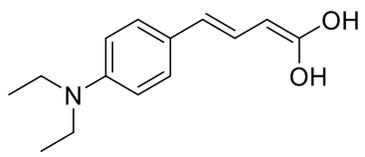
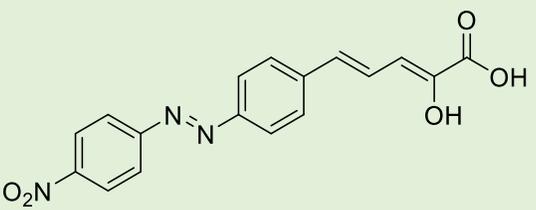
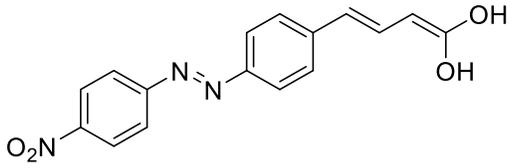
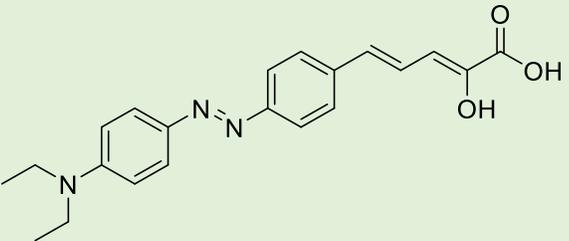
7		3.66	-2.95	-6.62
8		3.52	-2.42	-5.94
9		4.01	-2.86	-6.88
10		4.11	-3.28	-7.40
11		3.89	-3.50	-7.40
12		3.59	-3.23	-6.82
13		3.47	-2.68	-6.15

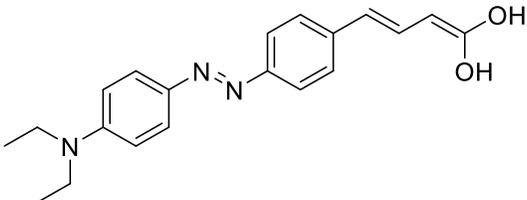
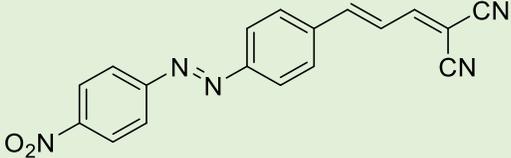
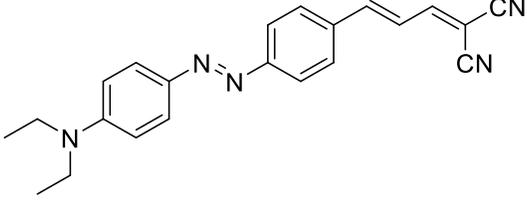
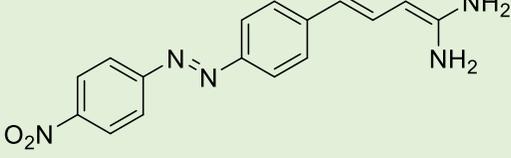
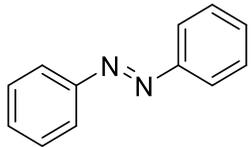
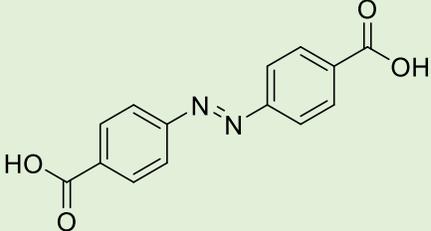
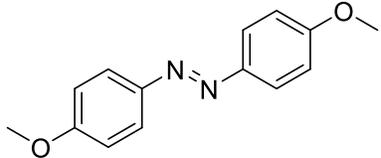
14		3.97	-3.14	-7.11
15		3.75	-2.29	-6.04
16		3.67	-2.52	-6.19
17		3.73	-2.26	-2.26
18		3.47	-1.83	-5.31
19		3.45	-1.55	-5.00
20		3.72	-2.18	-5.91

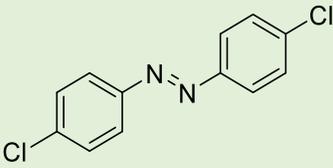
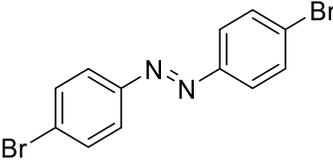
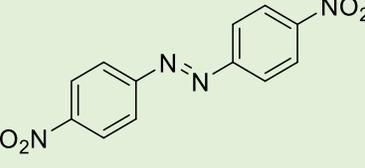
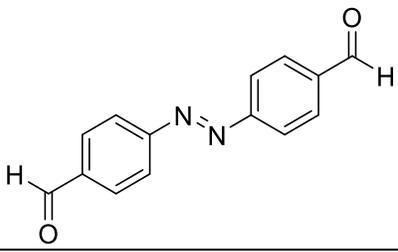
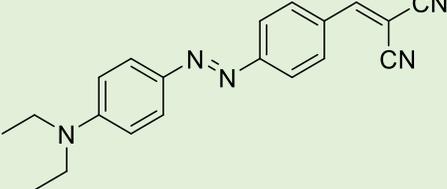
21		3.77	-2.39	-6.17
22		3.72	-2.61	-6.33
23		3.73	-2.36	-6.09
24		3.31	-2.55	-5.86
25		3.23	-2.75	-5.99
26		3.31	-2.51	-5.83
27		3.18	-2.14	-5.32

28		3.22	-2.90	-6.12
29		3.26	-2.69	-5.95
30		3.08	-2.33	-5.41
31		3.01	-2.62	-5.63
32		3.56	-2.35	-5.92
33		3.22	-3.25	-6.48
34		3.88	-2.85	-6.74

35		3.87	-4.17	-8.04
36		4.52	-3.27	-7.79
37		3.93	-2.55	-6.48
38		3.88	-3.86	-7.75
39		4.23	-2.92	-7.16
40		4.26	-2.77	-7.03
41		3.56	-3.23	-6.79

42		3.05	-3.37	-6.42
43		3.12	-2.95	-6.08
44		3.00	-1.98	-4.98
45		3.81	-0.84	-4.65
46		2.55	-3.62	-6.18
47		2.48	-3.39	-5.87
48		2.64	-2.59	-5.23

49		2.90	-2.10	-5.00
50		2.90	-4.09	-7.00
51		2.42	-3.22	-5.65
52		2.52	-3.44	-5.97
53		3.73	-2.51	-6.25
54		3.42	-3.37	-6.79
55		3.56	-2.16	-5.73

56		3.73	3.73	-6.75
57		3.70	-2.93	-6.64
58		3.21	-4.17	-7.38
59		3.34	-3.57	-6.92
60		2.57	-3.18	-5.75