



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**  
**INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES**

**"SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN PIGMENTO HÍBRIDO  
ORGÁNICO-INORGÁNICO PARA USO EN  
CELDA SOLARES SENSIBILIZADAS"**

**TESIS**  
**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:**  
**MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**PRESENTA**  
**Q. ARTURO LÓPEZ MÉRIDA**

**TUTOR**  
**DR. SEBASTIAN PATHIYAMATTOM JOSEPH**  
**INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES**

**COMITÉ TUTOR**  
**DR. XAVIER MATHEW**  
**INSTITUTO DE ENERGÍAS RENOVABLES**  
**DR. GUILLERMO SANTANA RODRÍGUEZ**  
**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# AGRADECIMIENTOS

---

Este trabajo de investigación se realizó gracias a los programas DGAPA IT 100413, CEMIE-sol 35, PAPIIT (UNAM) IN101214 y CONACyT 128299.

A CONACyT por la beca y el apoyo para llevar a cabo los estudios de maestría.

Al Posgrado de Ciencia e Ingeniería de Materiales por el apoyo para realizar este trabajo.

A los técnicos Adriana Tejeda (DRX - IIM), Patricia Altuzar (DRX - IER) Omar Novelo (SEM - IIM), José Campos (SEM - IER), Gerardo Cedillo (RMN - IIM) y Marco Vera (RMN - UAMI).

Al Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph por su tutoría y apoyo.

Al Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz por la asesoría y apoyo.

A los miembros del jurado por sus valiosos comentarios.

## MIEMBROS DEL JURADO

Dr. Sergio Gamboa Sánchez	Instituto de Energías Renovables
Dr. Sebastian Pathiyamattom Joseph	Instituto de Energías Renovables
Dr. Víctor Sánchez Mendieta	Universidad Autónoma del Estado de México
Dra. Betsabeé Marel Monroy Peláez	Instituto de Investigaciones en Materiales
Dr. Enrique Jaime Lima Muñoz	Instituto de Investigaciones en Materiales

# ÍNDICE

---

	Página
<b>Índice de imágenes y tablas</b>	I
<b>Resumen</b>	1
<b>Introducción</b>	3
<b>I1. PRECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN</b>	3
<b>I2. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA</b>	4
<b>I3. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN</b>	4
<b>I4. OBJETO DE ESTUDIO</b>	5
<b>I5. HIPÓTESIS</b>	5
<b>I6. OBJETIVOS</b>	5
<b>I7. LÍMITES Y RESTRICCIONES</b>	6
<b>1. ANTECEDENTES</b>	7
<b>1.1. CELDAS SOLARES</b>	7
<b>1.1.1. Irradiancia espectral estándar</b>	10
<b>1.2. CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTES</b>	11
<b>1.2.1. Estructura de una DSSC</b>	12
<b>1.2.1.1. Fotoelectrodo</b>	12
<b>1.2.1.1.1. Vidrio conductor</b>	13
<b>1.2.1.1.2. Óxido semiconductor</b>	13
<b>1.2.1.1.3. Sensibilizador</b>	15
<b>1.2.1.2. Electrolito conductor de huecos</b>	17
<b>1.2.1.3. Contraelectrodo</b>	18
<b>1.2.1.3.1. Catalizador</b>	19
<b>1.2.1.4. Materiales de sellado</b>	19
<b>1.2.2. Funcionamiento de una DSSC</b>	19
<b>1.2.3. Parámetros de eficiencia de una DSSC</b>	22
<b>1.3. MATERIALES HÍBRIDOS</b>	24
<b>1.3.1. Ventajas de los materiales híbridos</b>	25
<b>1.4. PIGMENTOS</b>	26
<b>1.4.1. Pigmentos híbridos</b>	27
<b>1.4.2. Azul maya</b>	27
<b>2. PIGMENTO HÍBRIDO</b>	29
<b>2.1. COLORANTES</b>	31
<b>2.1.1. Betalaínas</b>	31
<b>2.1.1.1. Estructura</b>	31
<b>2.1.1.2. Identificación</b>	32
<b>2.1.1.3. Fuentes de betalaínas</b>	33
<b>2.1.1.3.1. Bugambilia</b>	33
<b>2.1.1.4. Extracción</b>	34
<b>2.1.1.5. Betanina</b>	34
<b>2.1.1.1. Estabilidad</b>	35
<b>2.1.2. Antraquinonas</b>	36
<b>2.1.2.1. Estructura</b>	36
<b>2.1.2.2. Fuentes de antraquinonas</b>	37
<b>2.1.2.2.1. Cochinilla del nopal</b>	37
<b>2.1.2.3. Extracción</b>	38
<b>2.1.2.4. Ácido carmínico</b>	39

2.1.2.5. Estabilidad	40
2.2. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41
2.3. TiO <sub>2</sub>	43
<b>3. METODOLOGÍA</b>	44
3.1. PROCESO SOL-GEL	44
3.1.1. Ruta de los alcóxidos	45
3.1.2. Pasos de la síntesis sol-gel	45
3.1.2.1. Hidrólisis y condensación	46
3.1.2.1.1. Efecto del catalizador	47
3.1.2.1.2. Relación agua/alcóxido	47
3.1.2.1.3. Disolvente	47
3.1.2.2. Solidificación (gelificación)	48
3.1.2.3. Envejecimiento	48
3.1.2.4. Secado	49
3.1.2.5. Densificación	49
3.1.3. Ventajas de la síntesis sol-gel	49
3.1.4. Limitaciones de la síntesis sol-gel	51
3.1.5. Obtención de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SO <sub>4</sub>	51
3.1.6. Obtención de TiO <sub>2</sub> en fase anatasa	53
3.2. OBTENCIÓN DE LOS COLORANTES	54
3.3. TINCIÓN DE LAS MATRICES	55
3.4. SÍNTESIS DEL PIGMENTO HÍBRIDO	55
3.5. DEPÓSITO DE PELÍCULA DELGADA POR <i>DOCTOR BLADE</i>	56
3.6. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN	57
3.6.1. Resonancia magnética nuclear	57
3.6.1.1. Equipo y método	58
3.6.2. Difracción de rayos X	58
3.6.2.1. Equipo y método	58
3.6.3. Microscopia electrónica de barrido	59
3.6.3.1. Equipo y método	59
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	60
4.1. SÍNTESIS DE LA MATRIZ DE $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SO <sub>4</sub>	60
4.1.1. Síntesis de núcleos de bohemita sulfatada	60
4.1.2. Calcinación y obtención de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SO <sub>4</sub>	62
4.2. SÍNTESIS DE LA MATRIZ DE TiO <sub>2</sub>	63
4.2.1. Síntesis de TiO <sub>2</sub> amorfo	63
4.2.2. Calcinación y obtención de TiO <sub>2</sub> en fase anatasa	64
4.3. OBTENCIÓN DE LOS COLORANTES	64
4.4. TINCIÓN DE LAS MATRICES	65
4.5. SÍNTESIS DEL PIGMENTO HÍBRIDO	66
4.6. CARACTERIZACIÓN	67
4.6.1. Caracterización de la matriz de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SO <sub>4</sub>	72
4.6.1.1. DRX	72
4.6.1.2. SEM	74
4.6.1.3. RMN <sup>27</sup> Al	75
4.6.2. Caracterización de la matriz de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SO <sub>4</sub> teñida	76
4.6.2.1. DRX	76
4.6.2.2. SEM	78
4.6.3.3. RMN <sup>27</sup> Al	78
4.6.3. Caracterización de la matriz de TiO <sub>2</sub>	80
4.6.3.1. DRX	80
4.6.3.2. SEM	82

<b>4.6.4.</b> Caracterización del pigmento híbrido	83
<b>4.6.4.1.</b> DRX	83
<b>4.6.4.2.</b> RMN <sup>27</sup> Al	86
<b>4.6.4.3.</b> SEM	87
<b>4.7.</b> MANUFACTURA DEL ELECTRODO	90
<b>CONCLUSIONES</b>	93
CONTRASTE DE HIPÓTESIS	93
<b>PERSPECTIVAS</b>	95
<b>APÉNDICES</b>	
<b>A1.</b> Fichas cristalográficas	96
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	98
<b>PRESENTACIONES DEL TRABAJO</b>	101

# ÍNDICE DE IMÁGENES Y TABLAS

---

	Página
<b>Imagen 1.</b> (a) Modulo solar DSSC para uso en exteriores, (b) DSSCs en forma de hojas para uso decorativo, (c) Módulo DSSC conformado por celdas en forma de hojas.	8
<b>Imagen 2.</b> (a) Sony Hana Mado, (b) Sony Hana Akari, (c) Cargador solar DSSC Sony.	9
<b>Imagen 3.</b> Ventana hecha a base de DSSCs, comercializada por la empresa Dyesol.	9
<b>Imagen 4.</b> Eficiencias de celdas solares reportadas por el NREL.	10
<b>Imagen 5.</b> Espectros estándar AM-0 y AM-1.5.	11
<b>Imagen 6.</b> Estructura de una DSSC.	12
<b>Imagen 7.</b> Representación del aumento de la relación S/V al disminuir el tamaño de partícula.	14
<b>Imagen 8.</b> Colorantes base rutenio más utilizados en DSSCs. (a) N3, (b) N719, (c) Z907, (d) Tinte negro.	16
<b>Imagen 9.</b> Colorantes orgánicos. (a) NKX-2553, (b) C2-4, (c) MK-2.	17
<b>Imagen 10.</b> Esquema energético del funcionamiento de una DSSC.	22
<b>Imagen 11.</b> Modelo hipotético del pigmento híbrido.	30
<b>Imagen 12.</b> Cromóforo 1,7-diazaheptametino protonado.	31
<b>Imagen 13.</b> Ácido betalámico.	32
<b>Imagen 14.</b> Molécula de betanina.	35
<b>Imagen 15.</b> Hidrólisis de la betanina.	36
<b>Imagen 16.</b> Estructura general de las antraquinonas.	36
<b>Imagen 17.</b> Obtención de productos de cochinilla.	38
<b>Imagen 18.</b> Estructura del ácido carmínico.	40
<b>Imagen 19.</b> (a) Vista (111) de la estructura tipo espinela, (b) Sitio tetraédrico en la espinela, (c) Sitio pentaédrico en la espinela, (c) Sitio octaédrico en la espinela.	42
<b>Imagen 20.</b> Celda cristalina de la anatasa.	43
<b>Imagen 21.</b> Pasos de la síntesis sol-gel.	46
<b>Imagen 22.</b> Programa de calentamiento para obtener $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$ .	53
<b>Imagen 23.</b> Obtención de $\text{TiO}_2$ en fase anatasa.	54
<b>Imagen 24.</b> Diagrama de la síntesis del pigmento híbrido.	55
<b>Imagen 25.</b> Depósito de películas delgadas mediante el método doctor blade.	56
<b>Imagen 26.</b> Equipo Bruker Avance II 300.	58
<b>Imagen 27.</b> Difractómetro Bruker D8 advance.	59
<b>Imagen 28.</b> Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 7600F y microscopio electrónico de barrido Hitachi SU 1510.	59
<b>Imagen 29.</b> Obtención de núcleos de bohemita sulfatada.	61
<b>Imagen 30.</b> Obtención de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$ mediante la calcinación de $\text{AlOOH}\cdot\text{SO}_4$ .	62
<b>Imagen 31.</b> Síntesis de $\text{TiO}_2$ amorfo.	63
<b>Imagen 32.</b> Extracción del colorante de <i>bougainvillea glabra</i> .	65
<b>Imagen 33.</b> Proceso de tinción de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$ .	66
<b>Imagen 34.</b> Diagrama de la síntesis del pigmento híbrido.	66
<b>Imagen 35.</b> Matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$ teñida con betanina después del proceso de secado.	67
<b>Imagen 36.</b> Matriz de $\text{TiO}_2$ teñida con betanina después del proceso de secado.	68
<b>Imagen 37.</b> Matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$ y $\text{TiO}_2$ teñida con betanina después del proceso de secado.	68
<b>Imagen 38.</b> Matrices teñidas con betanina ocho meses después de la tinción.	69
<b>Imagen 39.</b> Matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$ teñida con ácido carmínico después del proceso de secado.	70
<b>Imagen 40.</b> Matriz de $\text{TiO}_2$ teñida con ácido carmínico después del proceso de secado.	70
<b>Imagen 41.</b> Matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$ y $\text{TiO}_2$ teñida con ácido carmínico después del proceso de secado.	71

<b>Imagen 42.</b> Matrices teñidas con ácido carmínico ocho meses después de la tinción.	71
<b>Imagen 43.</b> DRX de la matriz antes (a) y después (b) de ser sometida al programa de calentamiento.	72
<b>Imagen 44.</b> Difractograma de la matriz antes de ser calcinada.	73
<b>Imagen 45.</b> Difractograma de la matriz calcinada.	74
<b>Imagen 46.</b> Micrografía SEM de la matriz de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	74
<b>Imagen 47.</b> Espectro de RMN de <sup>27</sup> Al de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SO <sub>4</sub> sin teñir.	75
<b>Imagen 48.</b> DRX de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SO <sub>4</sub> sin teñir y teñida con betanina.	76
<b>Imagen 49.</b> DRX de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SO <sub>4</sub> sin teñir y teñida con extracto de bugambilia morada.	77
<b>Imagen 50.</b> DRX de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SO <sub>4</sub> sin teñir y teñida con ácido carmínico.	77
<b>Imagen 51.</b> Micrografía SEM de la matriz de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> teñida con bugambilia morada.	78
<b>Imagen 52.</b> Espectro de RMN de <sup>27</sup> Al de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SO <sub>4</sub> sin teñir y teñida con betanina.	78
<b>Imagen 53.</b> Espectro de RMN de <sup>27</sup> Al de $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SO <sub>4</sub> sin teñir y teñida con bugambilia morada.	79
<b>Imagen 54.</b> Difractograma de la matriz de TiO <sub>2</sub> después de someterse al programa de calentamiento.	80
<b>Imagen 55.</b> Micrografía SEM de la matriz de TiO <sub>2</sub> .	82
<b>Imagen 56.</b> Análisis EDS de la matriz de TiO <sub>2</sub> .	83
<b>Imagen 57.</b> Difractograma de la matriz híbrida antes y después de ser calcinada.	83
<b>Imagen 58.</b> Difractograma de la matriz híbrida antes de ser calcinada.	84
<b>Imagen 59.</b> Difractograma de la matriz híbrida después de ser calcinada.	84
<b>Imagen 60.</b> Difractograma de la matriz híbrida calcinada sin teñir y teñida con betanina.	85
<b>Imagen 61.</b> Difractograma de la matriz híbrida calcinada sin teñir y teñida con ácido carmínico.	86
<b>Imagen 62.</b> Espectro de RMN de <sup>27</sup> Al de la matriz híbrida sin teñir y teñida con ácido carmínico.	86
<b>Imagen 63.</b> Micrografías SEM de la matriz híbrida calcinada obtenida con el detector de electrones retordispersados y secundarios.	87
<b>Imagen 64.</b> Análisis EDS de la matriz híbrida sin teñir.	88
<b>Imagen 65.</b> Micrografías SEM de la matriz híbrida teñida con ácido carmínico obtenida con el detector de electrones retordispersados y secundarios.	89
<b>Imagen 66.</b> Análisis EDS de la matriz híbrida teñida con ácido carmínico.	89
<b>Imagen 67.</b> Colocación de la máscara de cinta adhesiva transparente.	90
<b>Imagen 68.</b> Depósito de gel de la matriz híbrida.	90
<b>Imagen 69.</b> Eliminación del exceso del gel con ayuda de una espátula.	91
<b>Imagen 70.</b> Película depositada después de secarse.	91
<b>Imagen 71.</b> Calcinación de la película depositada.	91
<b>Imagen 72.</b> Tinción de la película depositada.	92
<b>Tabla 1.</b> Categorización energética de diferentes interacciones químicas.	25
<b>Tabla 2.</b> Diámetro calculado mediante la ecuación de Scherrer-Warren para el TiO <sub>2</sub> en fase anatasa.	82



# RESUMEN

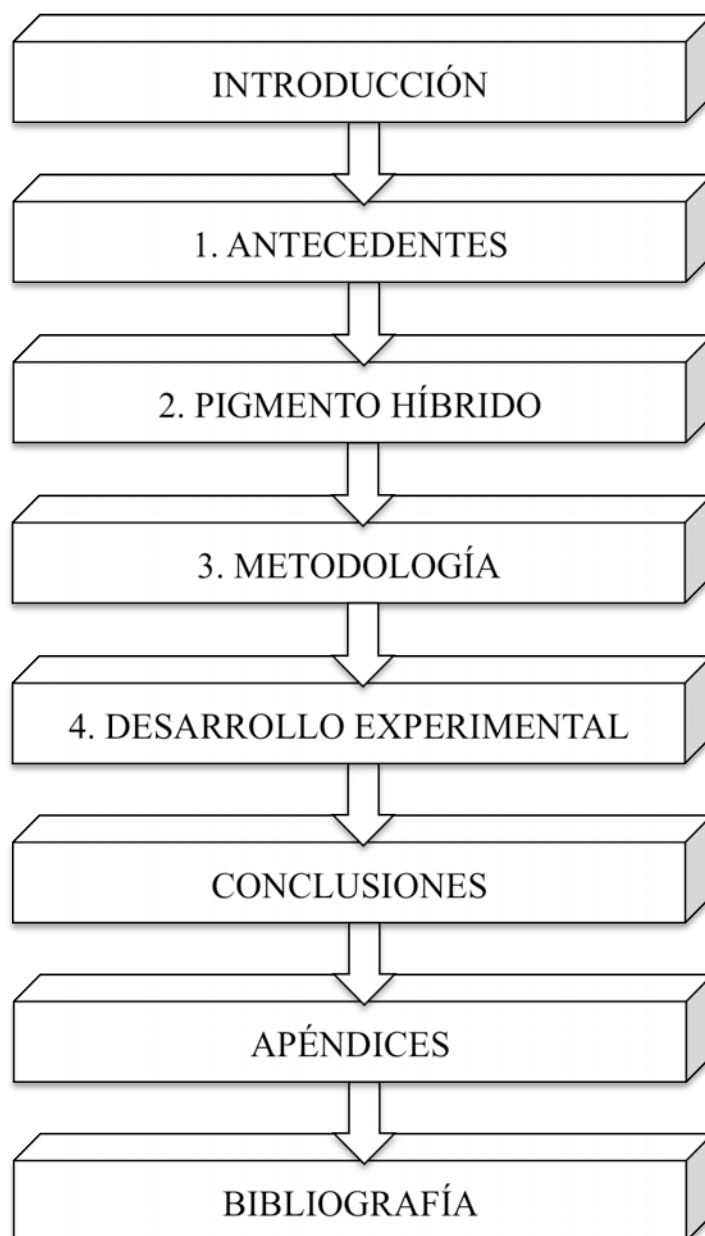
---

Las celdas solares sensibilizadas con colorante han despertado el interés de varios grupos de investigación alrededor del mundo, ya que pueden elaborarse con materiales baratos, obtenidos con técnicas de síntesis sencillas y con bajo impacto ambiental. Su producción es relativamente fácil y su eficiencia de conversión de luz solar a energía eléctrica ha alcanzado valores que les permite competir con las celdas solares basadas en silicio; por esta razón es esencial el desarrollo de nuevos materiales que ayuden a mejorar características importantes de la celda, como la durabilidad y la eficiencia.

En este trabajo se presentan los resultados más relevantes de la síntesis de un pigmento híbrido orgánico-inorgánico inspirado en el azul maya; elaborado a partir de colorantes orgánicos que pueden extraerse de fuentes naturales, estabilizados en una matriz inorgánica compuesta de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> funcionalizada con TiO<sub>2</sub> en fase anatasa. La extracción de los colorantes y la síntesis de la matriz se realizan con procesos de bajo impacto ambiental. Para la síntesis de la matriz se ocupa un proceso de química suave, el método sol-gel.

La caracterización del material se lleva a cabo mediante difracción de rayos X para conocer la naturaleza cristalina del pigmento; resonancia magnética nuclear de <sup>27</sup>Al para analizar el entorno de los átomos de aluminio presentes en la matriz, y microscopía electrónica de barrido para estudiar la morfología y composición del material.

La tesis consta de cuatro capítulos y está organizada de la siguiente manera:



# INTRODUCCIÓN

---

## II. PRECEDENTES DE LA INVESTIGACIÓN

Ante la inminente disminución de los combustibles fósiles disponibles y de las consecuencias ambientales que ha tenido su uso —como la lluvia ácida, el calentamiento global o el efecto invernadero—, es necesario desarrollar fuentes renovables de energía que sean económicas, eficientes y que permitan una transición viable del uso de hidrocarburos a fuentes de energía más limpias. Una opción sustentable para producir energía eléctrica es convertir la radiación solar mediante celdas solares.

Actualmente la tecnología líder en conversión fotovoltaica es la de las celdas de silicio, sin embargo presenta problemas como el alto costo de la purificación y procesamiento del silicio, y la pérdida de fotones de alta energía en forma de calor.<sup>1</sup>

Una alternativa a las celdas solares de silicio, son las llamadas celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs)<sup>2</sup>, también conocidas como celdas Grätzel. Estas celdas son dispositivos fotovoltaicos que funcionan con procesos electroquímicos similares a los de la fotosíntesis, por medio de un fotoelectrodo compuesto por una película mesoporosa de un óxido metálico nanoestructurado, sensibilizada con colorantes de inyección de carga.

Las DSSCs son atractivas porque pueden fabricarse con materiales económicos que no necesitan alta purificación, es posible elaborarlas con técnicas relativamente sencillas, su uso es viable en el desarrollo de materiales inteligentes (materiales capaces

---

<sup>1</sup> T.V. Arjunan, *et al.*, "Review: Dye-sensitized Solar Cells", *Materials Technology*, Vol. 28, No 1-2, 2013, pp. 9-14.

<sup>2</sup> Del inglés: Dye sensitized solar cells

de sentir y responder a estímulos externos),<sup>3</sup> pueden ser transparentes y recientemente se han alcanzado rendimientos de conversión de luz solar en energía eléctrica,<sup>4</sup> que les permite competir contra las celdas de silicio. Estos rendimientos se han obtenido utilizando colorantes organometálicos de rutenio como sensibilizadores, sin embargo son caros, tóxicos y susceptibles a descomponerse en presencia de agua.

## **12. FORMULACIÓN DEL PROBLEMA**

Como opción a los sensibilizadores organometálicos basados en rutenio se pueden utilizar colorantes orgánicos obtenidos de fuentes naturales, pero tienen la desventaja de presentar poca estabilidad frente a factores como la luz, el calor y el pH, aspectos críticos para considerar en una celda solar.

## **13. JUSTIFICACIÓN DE LA INVESTIGACIÓN**

Para brindarle estabilidad a los colorantes obtenidos de fuentes naturales se propone el uso de matrices inorgánicas que los secuestren y mejoren su resistencia; y para que puedan ser usados en DSSCs, funcionalizarlos con un óxido metálico semiconductor, con lo que se obtendría un pigmento híbrido orgánico-inorgánico.

La principal ventaja de un material híbrido es que se pueden combinar las propiedades de componentes orgánicos e inorgánicos en un solo material. Al aumentar la resistencia del colorante frente a los factores ambientales, se puede mejorar la eficiencia y duración de la celda.

---

<sup>3</sup> D.R. Askeland, *et al.*, *The Science and Engineering of Materials*, 6<sup>a</sup> ed., Cengage Learning, USA, 2011, p. 12.

<sup>4</sup> NREL.gov, Fecha de consulta: 30 de abril de 2014. Disponible en Internet: [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)

#### **14. OBJETO DE ESTUDIO**

En este proyecto se propone la síntesis y caracterización de pigmentos híbridos que permitan la transformación de energía solar a eléctrica mediante una fotocelda, obtenidos a partir de colorantes extraídos de fuentes naturales, soportados en matrices inorgánicas funcionalizadas con un óxido metálico semiconductor.

#### **15. HIPÓTESIS**

**Hipótesis I.** La matriz inorgánica secuestrará y estabilizará a los colorantes orgánicos extraídos de fuentes naturales y ayudará a evitar la degradación provocada por exposición a la luz solar y a factores como la presencia de oxígeno y humedad ambiental.

**Hipótesis II.** La presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ayudará a disminuir la fotodegradación de los colorantes que pudiera ser inducida por la presencia de  $\text{TiO}_2$  en la matriz híbrida.

#### **16. Objetivos**

##### **Objetivo general.**

Sintetizar y caracterizar pigmentos híbridos a partir de colorantes de origen natural, estabilizados en una matriz inorgánica funcionalizada con un óxido metálico semiconductor para evaluar la viabilidad de su uso en fotoelectrodos de celdas solares sensibilizadas con colorante.

##### **Objetivos particulares.**

- Extraer colorantes de fuentes naturales, principalmente betalainas y antraquinonas para evaluar su utilidad como agentes sensibilizadores en DSSCs.
- Sintetizar y caracterizar una matriz inorgánica basada en aluminio, funcionalizada con un óxido semiconductor de titanio, que servirá como estabilizante de los colorantes naturales y como medio de transporte electrónico en la celda solar.
- Teñir la matriz obtenida con los colorantes orgánicos y llevar a cabo su caracterización.

-Evaluar el desempeño y la estabilidad de los pigmentos híbridos.

### **I7. Límites y restricciones**

Este trabajo de investigación se limita a la síntesis y caracterización del pigmento híbrido. Se plantea la manufactura del fotoelectrodo, pero su caracterización se continuará en investigaciones posteriores.

En este trabajo no se incluyen los análisis de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ , ya que la sensibilidad de la técnica depende de la cantidad de este tipo de isótopo de carbono presente en el material, y por consiguiente de la cantidad de muestra. La razón es que la cantidad de colorante adsorbido por la matriz es baja, por lo tanto la concentración de  $^{13}\text{C}$  en el pigmento no es suficiente para obtener espectros RMN con buena relación señal/ruido.

# 1

## ANTECEDENTES

### 1.1. CELDAS SOLARES

A partir del descubrimiento de Edmond Becquerel en 1839, del efecto fotovoltaico, se ha logrado el desarrollo de diferentes tecnologías para convertir la energía solar en eléctrica. Willoughby Smith observó este efecto en el selenio en 1873, con lo que se abrió el camino a la investigación de la fotoconductividad en materiales semiconductores.

La llamada primera generación de celdas solares comprende dispositivos con una unión p-n, hechos principalmente de silicio. Estas celdas fueron desarrolladas en 1946 por Russell Ohl, y perfeccionadas por D. M. Chapin, C. S . Fuller y G. L. Pearson, lo que impulsó el desarrollo de nuevos métodos para la purificación del silicio.

La segunda generación de celdas solares comprende dispositivos fotovoltaicos de película delgada. Éstas son significativamente más baratas que la generación anterior, pero presentan eficiencias más bajas.<sup>5</sup>

En la tercera generación de celdas solares se incluyen aquellas hechas con películas de polímeros conductores, nanotubos de carbono, así como a las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs). Estas últimas no presentan unión p-n como las celdas tradicionales y el proceso de conversión energética se lleva a cabo mediante procesos electroquímicos similares a la fotosíntesis.

---

<sup>5</sup> T.V. Arjunan, *et al.*, *op. cit.*

Hoy en día existe poca comercialización de este tipo de celdas, sin embargo se han hecho esfuerzos que proyectan el uso de esta tecnología a gran escala. Toyota y Aisin Seiki desarrollaron dos prototipos de módulos de DSSCs que presentaron en la expo Aichi 2005, uno para uso en exteriores (imagen 1a), y otro para usos decorativos (imagen 1b y 1c).<sup>6</sup>

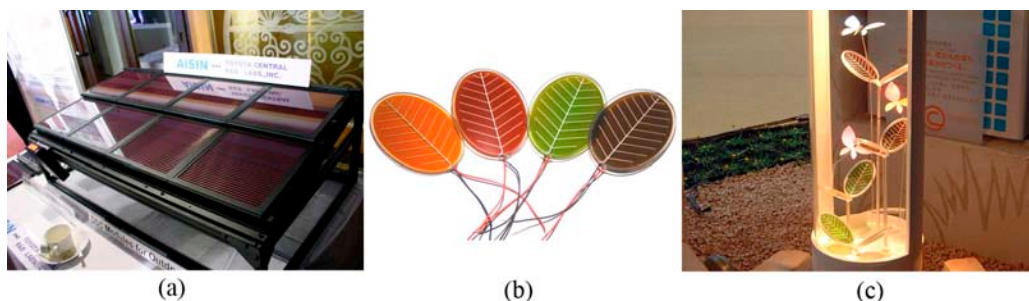


Imagen 1. (a) Módulo solar DSSC para uso en exteriores, (b) DSSCs en forma de hojas para uso decorativo, (c) Módulo DSSC conformado por celdas en forma de hojas.

Otro prototipo fue el presentado por la empresa Sony en la exposición Eco Products 2010 llamado Hana Mado (imagen 2a), que es una ventana capaz de convertir luz solar en energía eléctrica mediante celdas solares sensibilizadas.<sup>7</sup> Con esta misma tecnología Sony ha desarrollado lámparas decorativas para uso en interiores que producen su propia electricidad, llamadas Hana Akari (imagen 2b), que significa "flor de luz", y un prototipo de cargador solar para dispositivos móviles (imagen 2c). Por otro lado, la empresa australiana Dyesol actualmente comercializa ventanas decorativas hechas mediante DSSCs (imagen 3), que pueden incorporarse a la infraestructura de una casa o edificio.

<sup>6</sup> K. Higuchi y N. Kato, "Development of dye-sensitized solar modules for artistic designs", *Toyota CRDL, Inc. Technical news*, Vol. 41, No. 1, 2006.

<sup>7</sup> Reiko Yoneya Ogura, *et al.*, "High- performance dye-sensitized solar cell with a multiple dye system", *Applied physics letters*, No. 94, 2009, pp. 073308-1-073308-3.



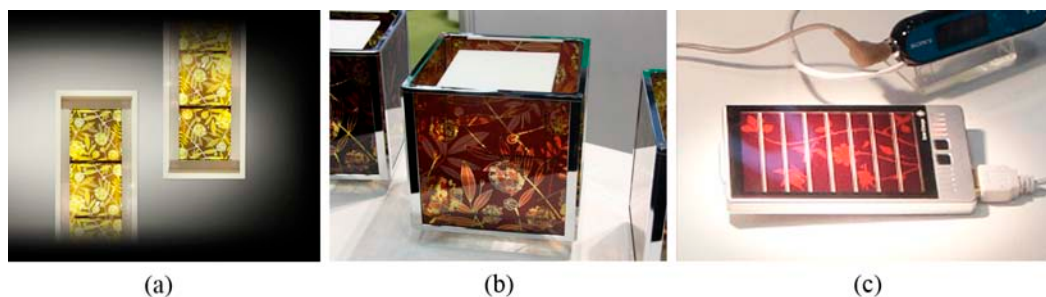


Imagen 2. (a) Sony Hana Mado, (b) Sony Hana Akari,<sup>8</sup> (c) Cargador solar DSSC Sony.<sup>9</sup>

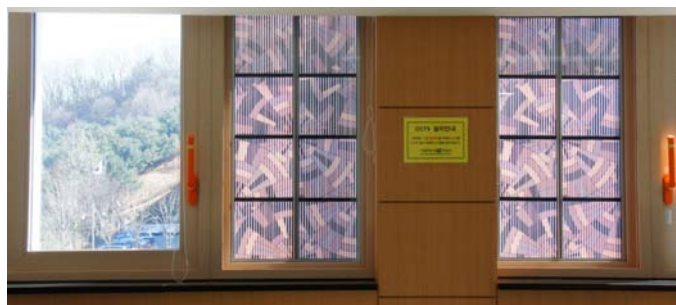


Imagen 3. Ventana hecha a base de DSSCs, comercializada por la empresa Dyesol.<sup>10</sup>

El rendimiento alcanzado por las DSSCs ha ido en aumento combinando electrodos nanoestructurados con diferentes colorantes. Para 1991 estaba entre 7.1% y 7.9%,<sup>11</sup> en 1996 se alcanzó la barrera del 10%,<sup>12</sup> y según lo reportado por el National Renewable Energy Laboratory (NREL) en la actualidad el rendimiento más alto lo tiene el National Institute for Material Science (NIMS) de Japón con 11.4%.

<sup>8</sup> Sony global, fecha de consulta: 30 de abril de 2014, Disponible en Internet: [http://www.sony.net/SonyInfo/techNo.logy/techNo.logy/theme/solar\\_01.html](http://www.sony.net/SonyInfo/techNo.logy/techNo.logy/theme/solar_01.html)

<sup>9</sup> Sony global, fecha de consulta: 30 de abril de 2014, Disponible en Internet: [http://www.sony.net/SonyInfo/csr/SonyEnvironment/techNo.logy/solar\\_cells.html](http://www.sony.net/SonyInfo/csr/SonyEnvironment/techNo.logy/solar_cells.html)

<sup>10</sup> Dyesol, fecha de consulta: 30 de abril de 2014, Disponible en Internet: <http://www.dyesol.com/index.php?page=Dyesol+Commercialisation+of+DSC>

<sup>11</sup> B. O'Reagan y M. Grätzel, "A low-cost, high efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films", *Nature*, No. 353, 1991, pp. 737-740.

<sup>12</sup> M.K. Nazeeruddin, *et al.*, "Conversion of lighth to electricity by cis-X2Bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) charge-transfer sensitizers on naNo.crystalline TiO<sub>2</sub> electrodes", *J. Am. Chem. Soc.*, No. 115, 1993, pp. 6382-6390.

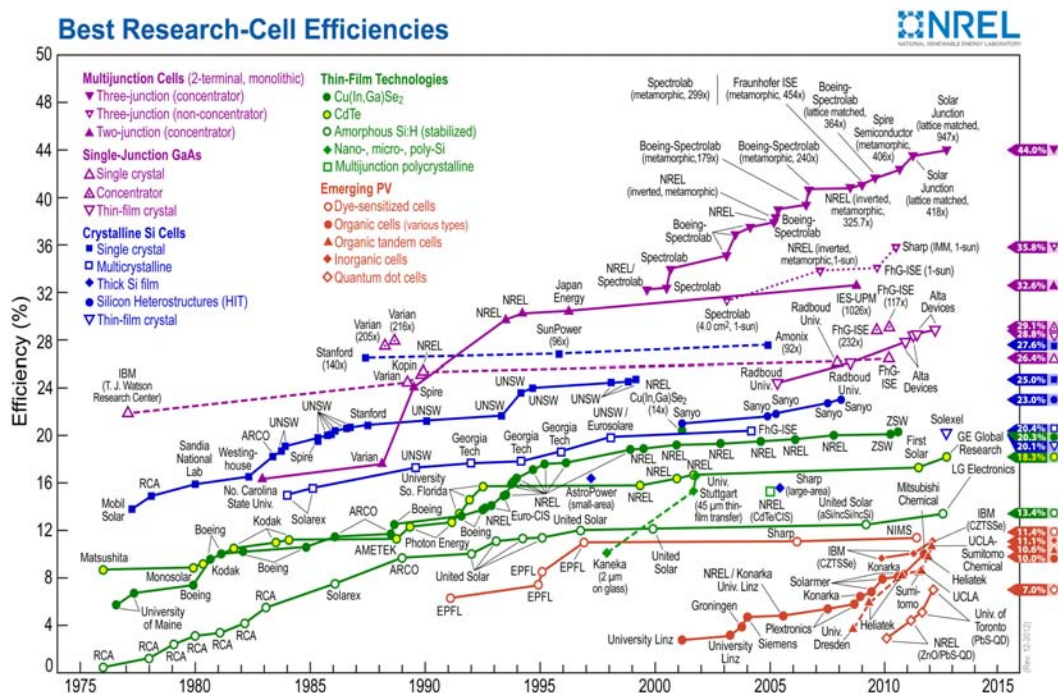


Imagen 4. Eficiencias de celdas solares reportadas por el NREL.<sup>13</sup>

### 1.1.1. Irradiancia espectral estándar

El Committee Internationale d'Eclairage (CIE) y la American Society for Testing and Materials (ASTM) han definido estándares de irradiancia espectral para estudiar el rendimiento de materiales expuestos a la radiación solar.

Los estándares toman en cuenta la masa atmosférica y el ángulo de incidencia sobre la superficie terrestre. El estándar AM-0 (AM significa *air mass* y se refiere al grosor estándar de la atmósfera)<sup>14</sup> simula las condiciones de irradiancia justo afuera de la atmósfera; el AM-1<sup>15</sup> reproduce las condiciones con el sol perpendicular a una superficie horizontal de la tierra y al nivel del mar. El estándar AM-1.5<sup>16</sup> toma en cuenta un ángulo cenital de 48.2° y es el que se utiliza normalmente para medir la eficiencia de

<sup>13</sup> NREL.gov, Fecha de consulta: 30 de septiembre de 2013, Disponible en Internet: [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)

<sup>14</sup> Norma ASTM E-490.

<sup>15</sup> CIE publicación 85.

<sup>16</sup> Norma ASTM G173-03.

celdas solares para aplicaciones terrestres. En la imagen 5 se muestran los espectros estándar AM-0 y AM-1.5.

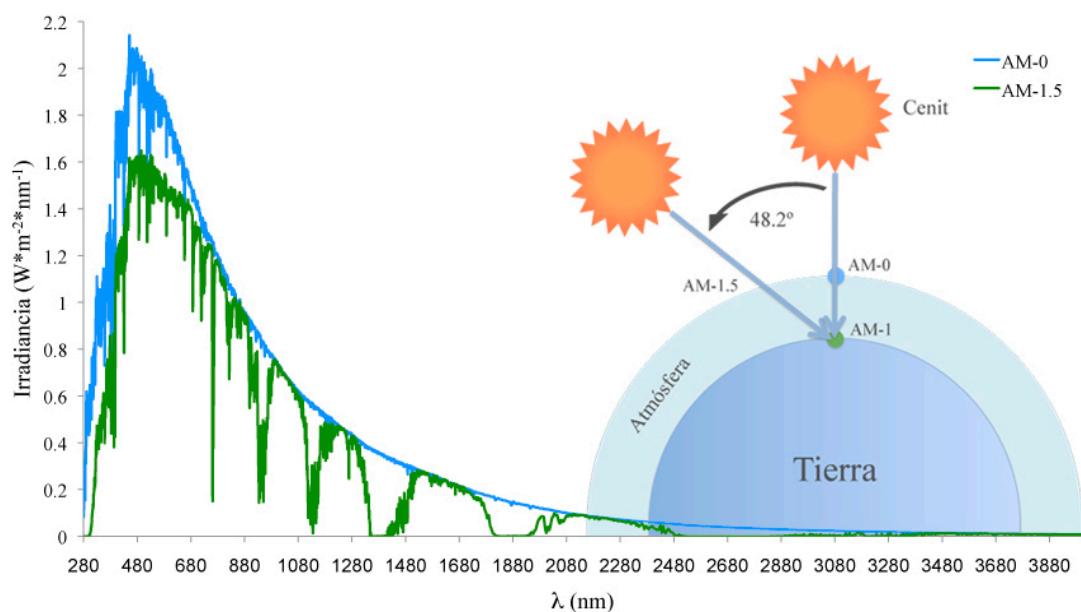


Imagen 5. Espectros estándar AM-0 y AM-1.5.<sup>17</sup>

## 1.2. CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTES

En 1991 M. Grätzel y B. O'Reagan presentaron una celda solar eficiente que funciona con procesos similares a los de la fotosíntesis natural.<sup>18</sup> La celda genera energía eléctrica por medio de un fotoelectrodo compuesto por una película mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado, que funciona como semiconductor tipo n, sensibilizada con colorantes de inyección de carga. Este tipo de celda solar es conocida como celda solar sensibilizada con colorante o celda Grätzel.

Los orígenes de la sensibilización de semiconductores se remontan a los inicios de la fotografía y de la fotoelectroquímica, cuando se usaban halogenuros de plata

<sup>17</sup> NREL.gov, fecha de consulta: 30 de septiembre de 2013, disponible en Internet: <http://redc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5>

<sup>18</sup> *Op. cit.*

asociados con tintes para sensibilizar películas fotográficas. La primera sensibilización de un fotoelectrodo fue reportada por James Moser en 1887.<sup>19</sup>

A partir de 1960 se realizaron estudios que ayudaron a entender mejor el mecanismo de la transferencia de carga de colorantes fotoexcitados hacia sustratos de semiconductores tipo n, lo que permitió un gran avance en fotografía y posteriormente en el desarrollo de las DSSCs.

### 1.2.1. Estructura de una DSSC

Las DSSCs convencionales se componen de un fotoelectrodo, un electrolito conductor de huecos y un contraelectrodo (imagen 6).

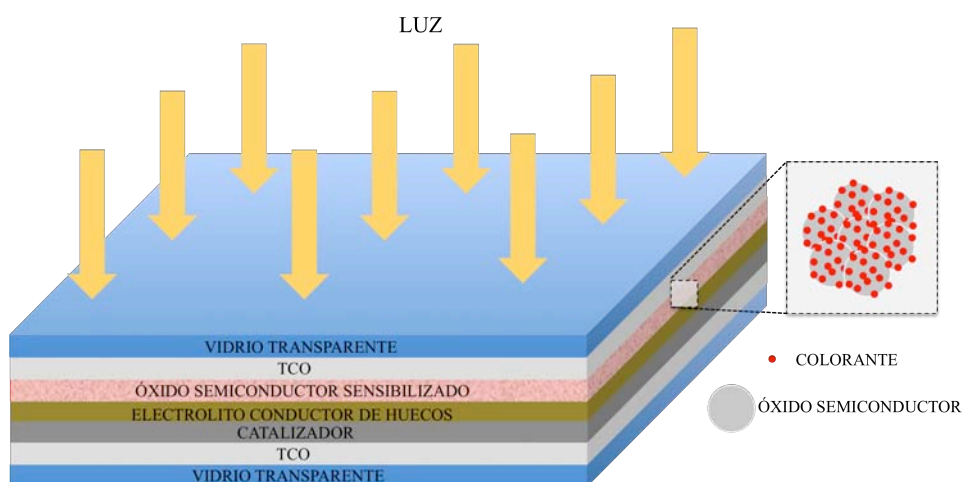


Imagen 6. Estructura de una DSSC.

#### 1.2.1.1. Fotoelectrodo

El fotoelectrodo o electrodo de trabajo funciona como ánodo en la celda solar. Este electrodo está compuesto por un vidrio conductor transparente, una capa de un óxido semiconductor y un colorante sensibilizador.

<sup>19</sup> M. Grätzel y J.R. Durant, "Dye-sensitized mesoscopic solar cells", *Photochemical and photoelectrochemical approaches to solar energy conversion, series on photoconversion of solar energy*, Mary D. Archer y Arthur J. Nozik (eds.), Imperial College Press, UK, 2007, p. 505.

#### 1.2.1.1.1. Vidrio conductor

Para que el colorante pueda absorber la luz, se necesita un soporte que permita su paso a través de él. Es común utilizar vidrios cubiertos con una capa de un óxido conductor transparente (TCO),<sup>20</sup> por lo general se ocupa óxido de estaño (SnO). Uno de los TCO más utilizados es el SnO dopado con indio (ITO);<sup>21</sup> sin embargo, presenta poca estabilidad térmica, lo que se refleja en la disminución de la eficiencia de la celda.<sup>22</sup> El proceso de fabricación de la celda generalmente incluye un paso de sinterizado del óxido semiconductor entre 450°C y 500°C, por lo que el ITO no es el TCO más recomendable; en su lugar se utiliza SnO dopado con flúor (FTO),<sup>23</sup> ya que presenta mejor estabilidad térmica.<sup>24</sup>

#### 1.2.1.1.2. Óxido semiconductor

La función del óxido semiconductor es transportar los electrones generados en el proceso de fotoexcitación del colorante (sección 1.2.2). Se usan óxidos metálicos semiconductores de metales de transición, ya que no presentan fotocorrosión, tienen baja toxicidad y se pueden obtener mediante procesos sencillos con poco impacto para el medio ambiente.

Los óxidos semiconductores más utilizados son el ZnO y el TiO<sub>2</sub>. Una característica importante que debe tener el óxido semiconductor para ser usado en DSSCs es el tamaño de partícula. Éste debe ubicarse en el intervalo nanométrico (de 1-100 nm).<sup>25</sup>

---

<sup>20</sup> Del inglés: Transparent conductive oxide.

<sup>21</sup> Del inglés: Indium Tin Oxide.

<sup>22</sup> K. Dong-Joo, *et al.*, "Comparison of transparent conductive indium tin oxide, titanium-doped indium oxide, and fluorine-doped tin oxide films for dye-sensitized solar cells", *Journal of Electrical & Engineering Technology*, Vol. 6, No. 5, 2011, pp. 684-687.

<sup>23</sup> Del inglés: Fluorine doped Tin Oxide.

<sup>24</sup> K. Dong-Joo, *et al.*, *op. cit.*

<sup>25</sup> Norma ASTM E2456-06. *Standard Terminology Relating to Nanotechnology*.

La importancia del uso de nanopartículas radica en su relación superficie/volumen ( $S/V$ ). A medida que las partículas disminuyen su tamaño esta relación aumenta. Para ilustrar lo anterior se puede considerar un cubo formado por 16 átomos en cada arista ( $L$ ), volumen inicial  $V=L^3$  y área superficial  $S=6L^2$ , con esto se tiene una relación superficie/volumen  $S/V=6/L$ . En total hay un número de átomos  $N=4096$  ( $L^3$ ) y  $n=1352$  átomos expuestos en la superficie; por lo tanto el porcentaje de átomos expuestos es  $n/N=33.0\%$ . Si el cubo se divide en ocho cubos de arista  $L/2$ , con el volumen original, el área superficial aumenta a  $S=48(L/2)^2$ . De este modo la relación  $S/V$  aumenta a  $12/L$ , al mismo tiempo los átomos expuestos en la superficie ahora serían  $n=2368$ , de modo que el porcentaje de átomos expuestos en la superficie es  $n/N=57.8\%$ . Si el cubo se sigue dividiendo, la relación superficie-volumen y el porcentaje de átomos expuestos seguirán aumentando (imagen 7).<sup>26</sup>

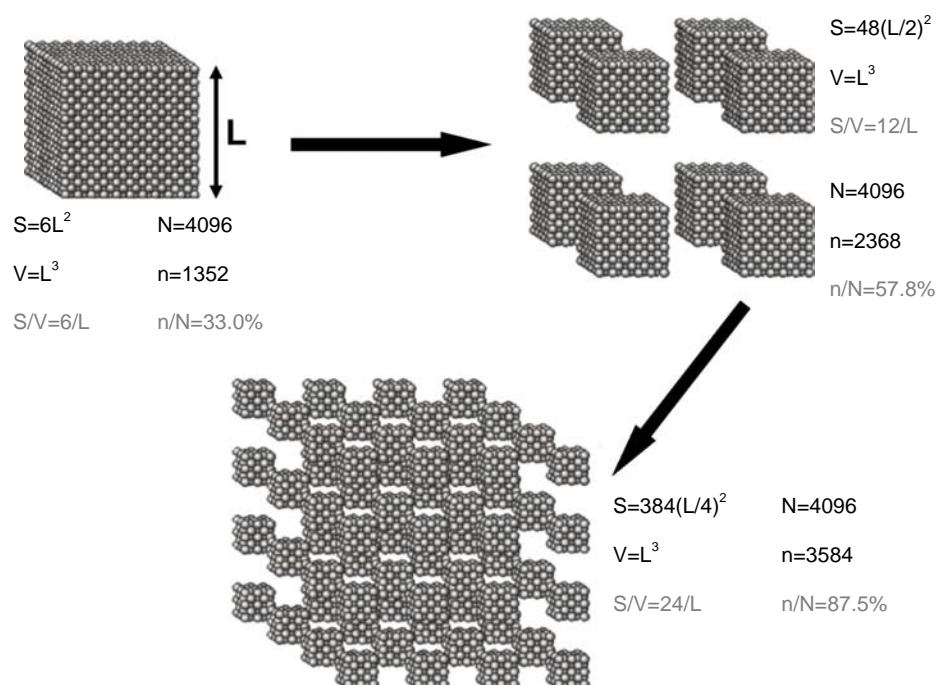


Imagen 7. Representación del aumento de la relación  $S/V$  al disminuir el tamaño de partícula.<sup>27</sup>

<sup>26</sup> G. Kickelbick, "Introduction to Hybrid Materials", *Hybrid Material. Synthesis, Characterization, and Applications*, Guido Kickelbick (ed.), Wiley-VCH, Alemania, 2007, p. 10.

<sup>27</sup> *Idem*.

Entre más pequeñas y homogéneas sean las nanopartículas del óxido semiconductor, mayor será el área superficial disponible para que el colorante pueda adsorberse.

### 1.2.1.1.3. Sensibilizador

La función del colorante como sensibilizador es absorber fotones para iniciar el proceso de conducción electrónica a través del óxido semiconductor.

El colorante ideal para que una celda fotovoltaica convierta la luz del estándar global AM 1.5 en electricidad debe absorber la luz debajo de un umbral de longitud de onda de alrededor de 920 nm,<sup>28</sup> así como presentar alto coeficiente de absorción molar.<sup>29</sup>

Los colorantes deben tener secciones ricas en electrones (zona donadora) y zonas pobres en electrones (zona aceptora), conectadas entre sí por medio de puentes  $\pi$  conjugados. Para que el colorante pueda unirse al óxido semiconductor debe estar funcionalizado con ligantes que contengan oxígeno, por ejemplo, grupos carboxilo (-COOH), hidroxilo (-OH), salicilato o ácido fosfónico (-PO(OH)<sub>2</sub>); lo que permite la formación de enlaces de coordinación entre los electrones libres de los grupos funcionales y los iones metálicos del óxido semiconductor.<sup>30</sup> Este enlace puede ser hidrolizado por la presencia de agua.<sup>31</sup>

En la actualidad las celdas sensibilizadas más eficientes en la conversión de luz solar en energía eléctrica, son las que utilizan colorantes organometálicos de rutenio

---

<sup>28</sup> Michael Grätzel, "Dye-sensitized Solar Cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, Vol. 4, 2003, pp. 145-153.

<sup>29</sup> El coeficiente de absorción molar es la medida de la relación entre la concentración de una solución y la cantidad de radiación electromagnética que absorbe.

<sup>30</sup> K.R. Millington, "Photoelectrochemical Cells: Dye-sensitized Solar Cells", *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Vol. 4, Jürgen Garcke (ed.), Elsevier, UK, 2009, p.10.

<sup>31</sup> N. Robertson, "Optimizing Dyes for Dye-sensitized Solar Cells", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol 45, 2006, pp. 2338-2345.

como sensibilizadores. Los complejos de rutenio más utilizados son el tinte N3 (imagen 8a), el N719 (imagen 8b), el Z-907 (imagen 8c) y el llamado tinte negro (imagen 8d).<sup>32</sup>

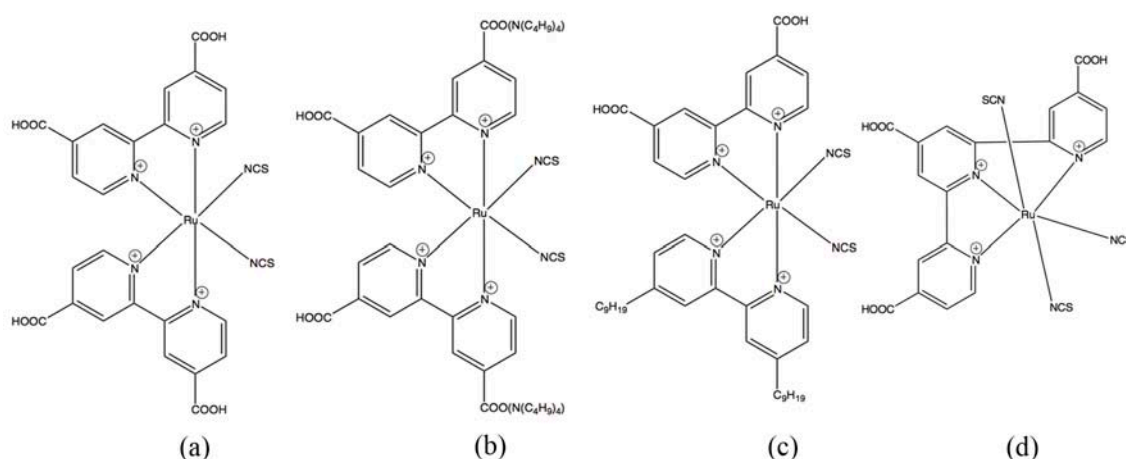


Imagen 8. Colorantes base rutenio más utilizados en DSSCs. (a) N3, (b) N719, (c) Z907, (d) Tinte negro.

Además de los complejos de rutenio se han utilizado otros sensibilizadores basados en compuestos organometálicos de Fe, Pt, Os y Re, así como porfirinas y ftalocianinas.<sup>33</sup>

La necesidad de producir este tipo de celdas a gran escala ha permitido abrir la investigación a otros colorantes de tipo orgánico más económicos, y que puedan ser modificados estructuralmente de manera sencilla. Recientemente se han alcanzado eficiencias mayores a 9% bajo la irradiación del estándar AM 1.5 con este tipo de colorantes.<sup>34</sup> Las estructuras de algunos colorantes orgánicos utilizados comúnmente en DSSCs se muestran en la imagen 9.

<sup>32</sup> K. Hara y S. Mori, "Dye-sensitized Solar Cells", *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2nd ed, Antonio Luque y Steven Hegedus (eds.), John Wiley and Sons, UK, 2011, pp. 647-648.

<sup>33</sup> *Ibidem*, pp. 655-657.

<sup>34</sup> G.L Zhang, *et al.*, "High Efficiency and Stable Dye-sensitized Solar Cells with an Organic Chromophore Featuring a Binary  $\pi$ -conjugated Spacer", *Chem. Commun.*, Vol. 16, 2009, pp. 2198-2200.



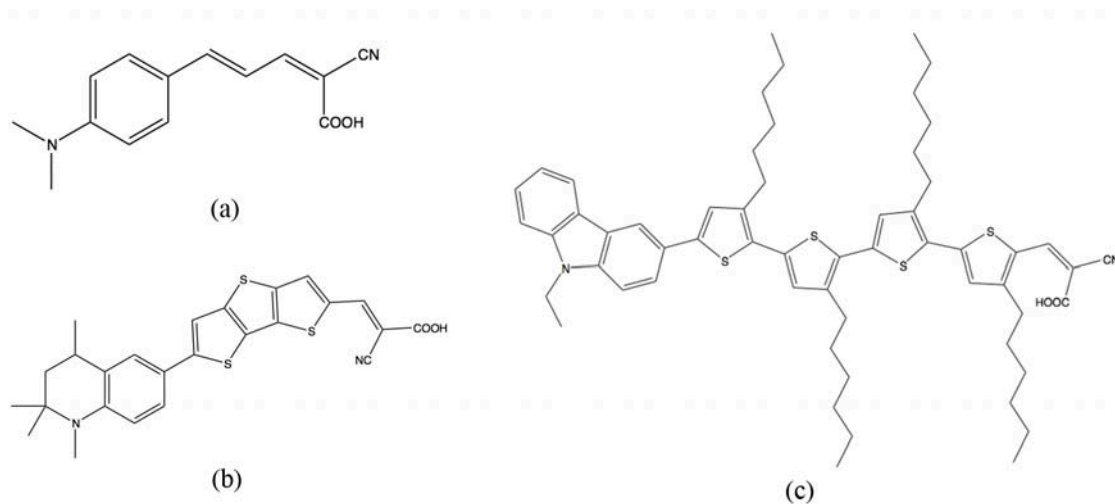


Imagen 9. Colorantes orgánicos. (a) NKX-2553, (b) C2-4, (c) MK-2.

Para una transferencia electrónica eficiente se requiere un buen acoplamiento entre el nivel aceptor de electrones del óxido semiconductor (banda de conducción) y los orbitales moleculares ocupados más altos (HOMO) del sensibilizador.<sup>35</sup>

#### 1.2.1.2. Electrolito conductor de huecos

El electrolito se encuentra entre los dos electrodos; su función es mediar los electrones entre el sensibilizador y el contraelectrodo; y permitir la regeneración electrónica del tinte.

El electrolito contiene iones redox. El par redox más utilizado es el par  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ; aunque también se ha utilizado el par  $\text{Br}^-/\text{Br}_2$ .<sup>36</sup>

El electrolito se prepara utilizando disolventes orgánicos apróticos. La viscosidad del disolvente afecta directamente la conductividad iónica en el electrolito y, por lo tanto, el desempeño de la celda.<sup>37</sup> Lo ideal es utilizar disolventes de baja

<sup>35</sup> K. Kalyanasundaram, *Dye-sensitized Solar Cells*, K. Kalyanasundaram (ed.), EPFL Press, Lausanne, Suiza, 2010, pp. 18-21.

<sup>36</sup> K. Hara, *et al.*, "Influence of Electrolytes on the Photovoltaic Performance of Organic Dye-sensitized Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  Solar Cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, No. 70, 2001, pp. 151-161.

<sup>37</sup> S. Nakade, *et al.*, "Stepped Light-induced Transient Measurements of Photocurrent and Voltage in Dye-sensitized Solar Cells: Application for Highly Viscous Electrolyte Systems", *Langmuir*, 2005 Vol. 21, No. 23, pp. 10803-10807.

viscosidad para tener una alta conductividad iónica; sin embargo, hay que tomar en cuenta que al disminuir la viscosidad aumenta la presión de vapor, lo que dificulta el sellado y su uso a largo tiempo.

D. Kuang y su equipo<sup>38</sup> reportan el uso de un líquido iónico libre de disolventes a temperatura ambiente como conductor de huecos en una celda sensibilizada con un colorante orgánico, y registra una eficiencia de más de 7.2%, lo que marca una pauta para mejorar el problema de la volatilidad de los disolventes y prolongar el uso de las DSSCs en exteriores.

Otra forma de reemplazar los electrolitos líquidos es usando agentes gelificantes. El grupo de S. Sakaguchi<sup>39</sup> reporta el uso de polivinilpiridina y 1,2,4,5-tetra-bromometilbenceno como agentes gelificantes para el ioduro de 1-metil-3-propilimidazol.

### 1.2.1.3. Contraelectrodo

El contraelectrodo está compuesto por otro vidrio transparente cubierto con una capa de TCO o un sustrato conductor, encima del cual se encuentra depositada la película delgada de un catalizador.

#### 1.2.1.3.1. Catalizador

La función del catalizador es acelerar la reducción de los iones  $I_3^-$  a  $I^-$ . El catalizador puede ser una película delgada de platino, carbono<sup>40</sup> o un material polimérico como el poli(3, 4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).<sup>41</sup>

---

<sup>38</sup> "Organic Dye-sensitized Ionic Liquid Based Solar Cells: Remarkable Enhancement in Performance Through Molecular Design of Indoline Sensitizers", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 47, No. 10, 2008, pp. 1923-1927.

<sup>39</sup> "Quasi-solid Dye Sensitized Solar Cells Solidified with Chemically Cross-linked Gelators: Control of  $TiO_2$ /gel Electrolytes and Counter Pt/gel Electrolytes Interfaces", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 164, 2004, pp. 117-122.

<sup>40</sup> T.N. Murakami, *et al.*, "Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells Based on Carbon Black Counter Electrodes", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 153, No. 12, 2006, pp. A2255-A2261.

#### 1.2.1.4. Materiales de sellado

El método más utilizado para prevenir fugas del electrolito y evaporación del disolvente es con un material de sellado. Se requiere un material con resistencia química y fotoquímica al electrolito y al disolvente. Para este propósito se ha usado el Surlyn de Dupont, un copolímero de etileno y ácido acrílico.<sup>42</sup>

#### 1.2.2. Funcionamiento de una DSSC

Las celdas solares sensibilizadas son nanomáquinas que funcionan con procesos similares a los de la fotosíntesis natural,<sup>43</sup> que se nombran como fotosíntesis artificial por la mimesis que hay con el proceso original.

Tanto en el proceso de generación eléctrica de una DSSC como en la fotosíntesis, se necesita un colorante orgánico que absorba la luz para producir electrones excitados. En el caso de la fotosíntesis se utiliza la clorofila; en las DSSCs, el tinte sensibilizador.

La película del semiconductor nanoestructurado reemplaza al NADP<sup>+</sup> (Nicotinamida adenina dinucleótido fosfato) y al CO<sub>2</sub> como aceptor de electrones. El par redox reemplaza al agua y al oxígeno como donador de electrones y como producto de oxidación, respectivamente.<sup>44</sup>

El mecanismo mediante el cual funciona una DSSC inicia cuando una molécula del colorante sensibilizador absorbe fotones y pasa del estado base (S) al estado excitado (S\*). Esta fotoexcitación produce la inyección de un electrón desde el orbital

---

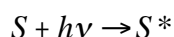
<sup>41</sup> Y. Saito, *et al.*, "Application of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) to Counter Electrode in Dye-sensitized Solar Cells", *Chem. Lett.*, Vol. 10, 2002, pp. 1060-1061.

<sup>42</sup> K. Hara y S. Mori, *op cit.*, p. 650.

<sup>43</sup> G.P. Smestad y M. Grätzel, "Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter", *J. Chem. Ed.*, Vol. 75, 1998, pp. 752-756.

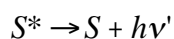
<sup>44</sup> G. Meyer, "Efficient Light-to-Electrical Energy Conversion: Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films Modified with Inorganic Sensitizers", *Journal of Chemical Education*, Vol. 74, No. 6, 1997, pp. 652-656.

molecular ocupado más alto (HOMO) al orbital molecular desocupado más bajo (LUMO).



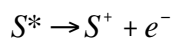
Reacción 1. **Fotoexcitación.**

La molécula en el estado excitado puede regresar hacia el estado base emitiendo fotones:



Reacción 2. **Emisión.**

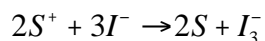
Si el electrón no decae, la fotoexcitación permite la inyección de electrones a la banda de conducción del óxido semiconductor, lo que resulta en la oxidación de la molécula de sensibilizador.



Reacción 3. **Inyección de carga.**

De ahí el electrón inyectado se difunde a través de la película del óxido semiconductor hacia el TCO.

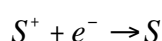
El sensibilizador oxidado es reducido al estado base por los iones I del electrolito (suponiendo que se utilice el par redox I/I<sub>3</sub><sup>-</sup>), quienes a su vez son oxidados a iones I<sub>3</sub><sup>-</sup>. Los iones I<sub>3</sub><sup>-</sup> se difunden hacia el contraelectrodo y son reducidos a iones I, todo esto con ayuda del catalizador.



Reacción 4. **Regeneración del sensibilizador.**

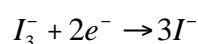
El proceso de regeneración del par redox no se conoce detalladamente aún. J. M. Gardner y su equipo<sup>45</sup> hacen una aproximación para explicar este mecanismo sugiriendo que un átomo de iodo se forma por oxidación de  $I^-$ , y subsecuentemente el átomo reacciona con  $I^-$ , con lo que se forma  $I_2^-$ .

En ausencia de un electrolito que ayude a la reducción del colorante oxidado, se lleva a cabo una recombinación con los electrones que se encuentran en la banda de conducción del óxido semiconductor, sin que haya generación de fotocorriente.<sup>46</sup>



Reacción 5. **Recombinación.**

Al igual que la fotosíntesis, el proceso electroquímico de generación eléctrica de las celdas sensibilizadas es regenerativo y forma un ciclo cerrado.<sup>47</sup> Con la regeneración del electrolito se completa el ciclo de la celda.



Reacción 6. **Regeneración del electrolito.**

La imagen 10 muestra el esquema energético de funcionamiento de una DSSC.

---

<sup>45</sup> "Evidence for Iodine Atoms as Intermediates in the Dye-sensitized Formation of I-I bonds", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 51, 2008, pp. 17252-17253.

<sup>46</sup> K. Kalyanasundaram, *op. cit.*, pp. 18-21.

<sup>47</sup> G.P. Smestad y M. Grätzel, *op. cit.*, pp. 752-756.

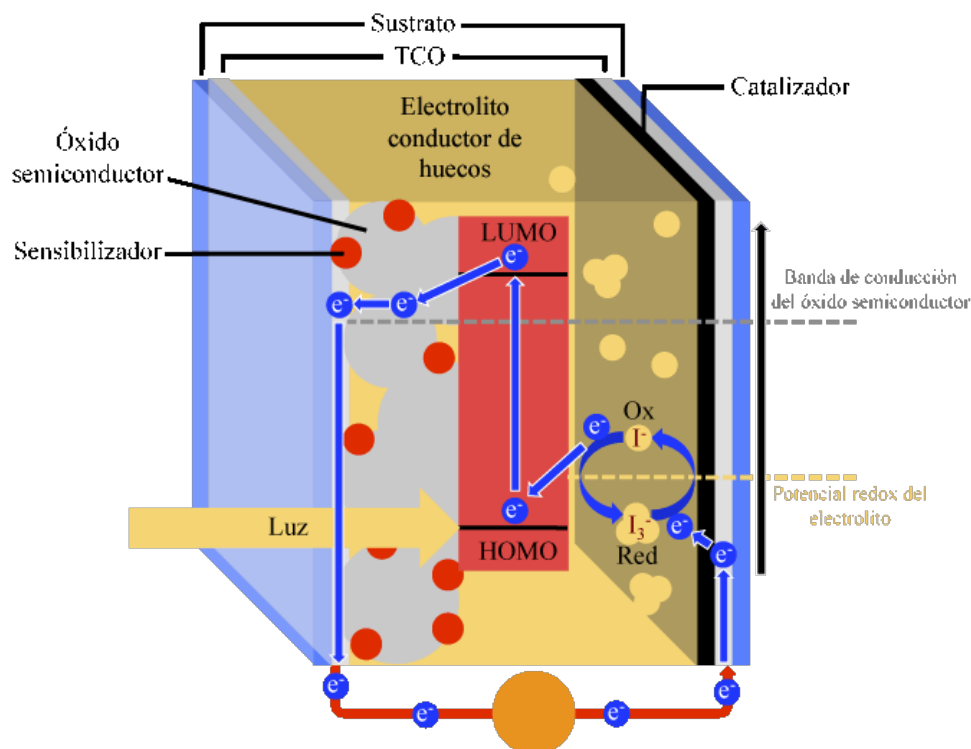


Imagen 10. Esquema energético del funcionamiento de una DSSC.

### 1.2.3. Parámetros de eficiencia en una DSSC

La respuesta espectral de la celda solar sensibilizada depende de las propiedades de absorción del colorante; su caracterización se lleva a cabo mediante la obtención de curvas de corriente-voltaje que se obtienen en condiciones de iluminación y de oscuridad. Los parámetros que se evalúan son la corriente a circuito abierto ( $I_{cc}$ ), la corriente a circuito cerrado ( $I_{sc}$ ), el voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ), el factor de llenado ( $FF$ ), la eficiencia ( $\eta$ ), y las resistencias en serie ( $R_S$ ) y en paralelo ( $R_{SH}$ ).

El término eficiencia de conversión de fotones incidentes a electricidad (IPCE)<sup>48</sup> es un término de rendimiento cuántico para todo el proceso de colección de carga, que se mide con luz monocromática.

La fotocorriente medida en circuito cerrado  $I_{sc}$  es la integral de la IPCE, calculada sobre todo el espectro solar:

<sup>48</sup> Del inglés Incident Photon-to-electrical Conversion Energy.

$$I_{sc} = \int_0^{\infty} (IPCE(\lambda))(I_{sol}(\lambda))d\lambda$$

Ecuación 1.

Por lo tanto,  $IPCE(\lambda)$  puede ser expresada como:

$$IPCE(\lambda) = 1240 \left( \frac{I_{sc}}{\lambda \varphi} \right)$$

Ecuación 2.

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda,  $I_{sc}$  la corriente en corto circuito ( $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) y  $\varphi$  es el flujo de radiación incidente ( $\text{W}/\text{m}^2$ ).

La eficiencia de conversión de energía solar a electricidad total de una DSSC está dada por la siguiente expresión:

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}}$$

Ecuación 3.

El máximo poder que se obtiene en un dispositivo fotovoltaico es el producto de dos términos  $I_{max}$  y  $V_{max}$ . El valor de  $I_{max}$  da la máxima fotocorriente en algún "punto de potencia máxima".

El factor de llenado está definido como la relación:

$$FF = \frac{I_{max} \cdot V_{max}}{I_{sc} \cdot V_{oc}}$$

Ecuación 4.

Los cuatro valores  $I_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  y  $\eta$  son los parámetros clave de la celda solar.

La eficiencia total ( $\eta_{global}$ ) de la celda fotovoltaica puede ser calculada a partir de la ecuación de densidad de fotocorriente ( $I_{ph}$ ), el fotovoltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ), el factor de llenado de la celda ( $FF$ ) y la intensidad de luz incidente ( $I_s$ ).

$$\eta_{global} = \frac{(I_{ph} \cdot V_{oc} \cdot FF)}{I_s}$$

Ecuación 5.

La fotocorriente medida dependerá de la intensidad de la luz; de la eficiencia de la inyección de carga en el proceso de extinción en el estado excitado; del grado de recombinación de electrones con el sensibilizador oxidado ( $S^+$ ); y de la eficiencia en el transporte de carga desde el óxido semiconductor al contraelectrodo. El máximo fotovoltaje obtenible en la DSSC es la brecha de energía entre el nivel del potencial químico del par redox del electrolito; y el nivel energético de la banda de conducción del óxido semiconductor.

La eficiencia total de conversión de luz solar a energía eléctrica de una DSSC puede ser expresada como el producto de tres términos clave:

$$H = \eta_{abs} \cdot \eta_{inj} \cdot \eta_{coll}$$

Ecuación 6.

Donde  $\eta_{abs}$  es la eficiencia de absorción de luz por el colorante;  $\eta_{inj}$  es la eficiencia de la inyección de carga desde el estado excitado del colorante; y  $\eta_{coll}$  es la eficiencia de la colección de carga en la capa del óxido semiconductor.<sup>49</sup>

### 1.3. MATERIALES HÍBRIDOS

El término *material híbrido* se usa para describir sistemas formados por compuestos de diferente naturaleza, como polímeros, sólidos amorfos, materiales cristalinos, moléculas orgánicas o inorgánicas.

---

<sup>49</sup> K. Kalyanasundaram, *op. cit.*, pp. 18-21.



La IUPAC define a los materiales híbridos como los que resultan de una mezcla de componentes inorgánicos, orgánicos o ambos y que se interpenetran en escalas de menos de  $1\mu\text{m}$ .<sup>50</sup>

Los materiales híbridos pueden presentar interacciones entre sus componentes de tipo covalente, iónicas, de coordinación, puentes de hidrógeno o interacciones de Van der Waals. El orden creciente de la fuerza de estos enlaces se presenta en la tabla 1.

Tipo de interacción	Fuerza ( $\text{KJ mol}^{-1}$ )	Alcance	Carácter
Van der Waals	~ 50	Corto	No selectivo, no direccional
Puente de hidrógeno	5-65	Corto	Selectivo, direccional
Enlace de coordinación	50-200	Corto	Direccional
Iónica	50-250 <sup>(a)</sup>	Largo	No selectivo
Covalente	350	Corto	Predominantemente irreversible

(a) Dependiendo del disolvente y el ion en solución; los datos son para medios orgánicos.

Tabla 1. Categorización energética de diferentes interacciones químicas.<sup>51</sup>

### 1.3.1. Ventajas de los materiales híbridos

La principal ventaja de un material híbrido es que se pueden combinar las propiedades de componentes orgánicos e inorgánicos en un solo material, y así crear materiales multifuncionales.

Otra ventaja de estos materiales es la presentación final que puede tener de acuerdo con el procesamiento y la aplicación que se les vaya a dar. Por ejemplo, se pueden fabricar monobloques, obtener polvos o hacer depósitos de películas delgadas del material sobre sustratos.

La idea de trabajar con un material híbrido en este proyecto de investigación es aprovechar las ventajas de dos materiales de diferente naturaleza química: la gama

<sup>50</sup> En el original: "Material composed of an intimate mixture of inorganic components, organic components, or both type of component. Note: The components usually interpenetrate on scales of less than  $1\mu\text{m}$ ". Definitions of Terms Relating to the Structure and Processing of Sols, Gels, Networks, and Inorganic-organic Hybrid Materials. *Pure Appl. Chem.*, 2007, Vol. 79, No. 10, p. 1811.

<sup>51</sup> G. Kickelbick, *op. cit.*, p. 5.

alúmina sulfatada y el dióxido de titanio en fase anatasa de naturaleza inorgánica, y los colorantes extraídos de fuentes naturales, de naturaleza orgánica; para obtener un material funcional que pueda ser utilizado en la transformación de energía solar en eléctrica mediante una fotocelda.

#### 1.4. PIGMENTOS

Los colorantes se clasifican en tintes y pigmentos. Los pigmentos pueden ser orgánicos o inorgánicos, con color, blancos o negros. La diferencia entre un tinte y un pigmento radica en su solubilidad. Los pigmentos son prácticamente insolubles en el medio en el que están incorporados, mientras que los tintes se disuelven durante su aplicación y pierden su estructura cristalina durante este proceso.<sup>52</sup>

El uso de pigmentos data de la era prehistórica, muestra de ello es la presencia de pigmentos minerales como los ocreos o la hematita en pinturas rupestres. El cinabrio, la azurita, la malaquita y el lapislázuli se han empleado por alrededor de tres milenios en China y en Egipto.<sup>53</sup>

El primer pigmento inorgánico sintético del que se tiene conocimiento es el azul de Prusia, obtenido por una serendipia en 1704 por Neither Diesbach. Después de esto se sintetizaron más pigmentos inorgánicos como el azul cobalto, el amarillo cromo, el amarillo cadmio, el óxido de cromo verde y el ultramarino. Los desarrollos tecnológicos del siglo XX permitieron la obtención de colores rojos basados en molibdatos en 1936 y la del amarillo titanio en 1960.<sup>54</sup>

---

<sup>52</sup> W. Herbst y K. Hunger, *Industrial Organic Pigments. Production, Properties, Applications*. 2a ed., VCH, Alemania, 1997, pp. 1-2.

<sup>53</sup> *Idem*.

<sup>54</sup> *Ibidem*, pp. 3-4.

### 1.4.1. Pigmentos híbridos

El uso de pigmentos híbridos orgánicos-inorgánicos no es algo nuevo, hay evidencia de que algunas pinturas encontradas en cavernas fueron hechas mezclando algún tipo de fluido orgánico, como sangre con óxidos de hierro, carbón, lapislázuli y malaquita.<sup>55</sup>

### 1.4.2. Azul maya

En 1931 H. E. Merwin describe por primera vez un azul encontrado en las pinturas murales del templo de los guerreros de Chichén Itzá, Yucatán, que despertó interés por su buen estado de conservación y su extraordinaria resistencia química.<sup>56</sup> El pigmento era desconocido hasta ese momento e incluso se llegó a pensar que se trataba de un nuevo mineral. En 1942 R. Gettens y G. Stout<sup>57</sup> nombraron a este pigmento "azul maya".

Los análisis por difracción de rayos X mostraron que el pigmento contenía el mineral paligorskita, que es blanco,<sup>58</sup> por lo que se pensó que podía tratarse de una nueva especie azul perteneciente a la familia de este mineral.

En 1962 A. O. Sheppard identificó trazas del colorante azul índigo en el pigmento; cuatro años después H. Van Olphen sugirió un método de preparación para el azul maya empleando paligorskita e índigo. Los pigmentos que obtuvo fueron estables, esto es, no se descomponían con ácidos concentrados. De forma independiente R. Kebler sintetizó y caracterizó varias muestras de azul maya con distintas técnicas, y los resultados estuvieron de acuerdo con los de Van Olphen.<sup>59</sup>

---

<sup>55</sup> G. Kickelbick, *op. cit.*, p. 289.

<sup>56</sup> M. Sánchez del Río, *et al.*, "Nuevas investigaciones sobre el azul maya", *La ciencia de materiales y su impacto en la arqueología*, Vol. III, A.D. Mendoza, *et al.* (eds.), Academia Mexicana de Ciencia de Materiales, México, 2006, pp. 11-20.

<sup>57</sup> *Painting Materials, a Short Encyclopaedia*, Dover Publications, Nueva York, 1966, p. 130.

<sup>58</sup> Su nombre en maya es *sak lu'um* que significa tierra blanca.

<sup>59</sup> M. Sánchez del Río, *et al.*, *op. cit.*

En la década de 1990 C. Reyes Valerio<sup>60</sup> reprodujo con gran éxito un método de síntesis basándose en documentos históricos y utilizando tecnologías prehispánicas.

Otros pigmentos con una composición similar al azul maya son el llamado "azul Habana", que se encontró en pinturas murales coloniales en la Habana Vieja, Cuba; y el "verde maya" encontrado en frescos de Bonampak. En ambos casos se identificó la presencia de paligorskita.<sup>61</sup>

Actualmente existen investigaciones que proponen la síntesis de pigmentos similares al azul maya, pero con otros colorantes y matrices diferentes a la paligorskita.<sup>62</sup>

---

<sup>60</sup> *De Bonampak al Templo Mayor. El Azul Maya en Mesoamérica, Colección América Nuestra, Vol. 40, Siglo XXI, México D.F., 1993, p.157.*

<sup>61</sup> M. Sánchez del Río, *et al.*, *op. cit.*

<sup>62</sup> *Idem.*

## 2 | PIGMENTO HÍBRIDO

El pigmento híbrido utilizado en este trabajo está inspirado en el azul maya, ya que es un material que presenta una excelente estabilidad química, resistencia a la fotodegradación, a la biodegradación, al calor y a la degradación en presencia de agua y oxígeno.

Para aumentar la resistencia de los colorantes a factores externos como la exposición a luz solar o la presencia de agua y oxígeno, se propone una estructura tipo *core-shell* con un núcleo compuesto de gama alúmina sulfatada para ayudar a la estabilidad de los colorantes, y un recubrimiento de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa que funcione como semiconductor tipo n.

En lugar de utilizar colorantes organometálicos, se utilizaron colorantes orgánicos que pueden extraerse de fuentes naturales, la betanina que puede ser extraída de diversas fuentes como el betabel; la mezcla betalaínica extraída de las brácteas de *bougainvillea glabra* y el ácido carmínico, un colorante antraquinónico que se puede extraer del insecto *dactylopius coccus*.

El objeto de utilizar este tipo de colorantes radica en la facilidad de su extracción, su costo bajo y la gran disponibilidad de las fuentes de las que se pueden obtener, así como sus características ópticas y químicas que los hacen candidatos viables para sensibilizar al óxido semiconductor.

En la imagen 11 se presenta un modelo hipotético del pigmento híbrido.

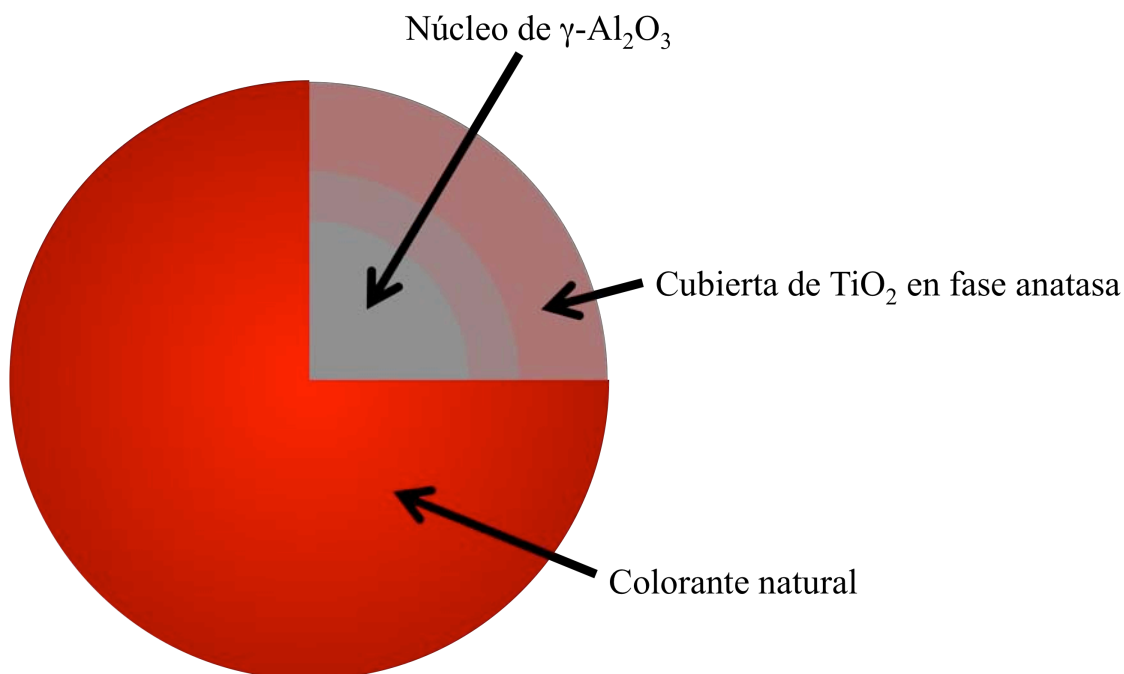


Imagen 11. Modelo hipotético del pigmento híbrido.

El funcionamiento del pigmento híbrido como sensibilizador y medio de transferencia de carga es igual al de las DSSCs tradicionales. La luz pasa a través de la capa de  $\text{TiO}_2$  y es absorbida por el colorante, que se oxida e inicia la transferencia de carga.

Se espera que con la organización del material se tenga una buena superficie de contacto entre el sensibilizador y el óxido semiconductor, asimismo se anticipa que la presencia de la gama alúmina y la disposición del dióxido de titanio ayuden al colorante a resistir mejor las condiciones de operación, como son: la exposición a la luz solar y los rayos UV, a la humedad y al oxígeno ambiental.

La actividad catalítica del dióxido de titanio para degradar colorantes es bien conocida. La idea de agregar un núcleo de gama alúmina es ayudar a disminuir la fotodegradación del colorante que pueda ser causada por la presencia del dióxido de titanio, la cual reduce la eficiencia y vida útil de la celda. Por otro lado, la disposición de la capa de dióxido de titanio en la estructura *core-shell*, podría atenuar la

fotodegradación del colorante causada por la exposición a la radiación UV proveniente de la luz solar, ya que puede servir como filtro de este tipo de radiación.

Como el material está hecho a partir de una matriz porosa se favorece la dispersión de la luz, lo que se verá reflejado en una mejora en la eficiencia de la celda.

En los siguientes apartados se hace una descripción de los materiales utilizados en la síntesis del pigmento híbrido.

## 2.1. COLORANTES

### 2.1.1. Betalaínas

El término betalaína describe a dos grupos de colorantes solubles en agua, relacionados química y biogenéticamente: las betacianinas de color rojo-violeta ( $\lambda_{\text{max}} \approx 540\text{nm}$ ) y las betaxantinas de color amarillo ( $\lambda_{\text{max}} \approx 480\text{nm}$ ). El intervalo de absorción electromagnética de las betalaínas (476-600 nm)<sup>63</sup> las hace adecuadas para usarse en DSSCs.

#### 2.1.1.1. Estructura

La estructura del cromóforo en las betalaínas es un sistema 1,7-diazaheptametino protonado (imagen 12) presente en el ácido betalámico (imagen 13), común a todas las especies de betalaínas.

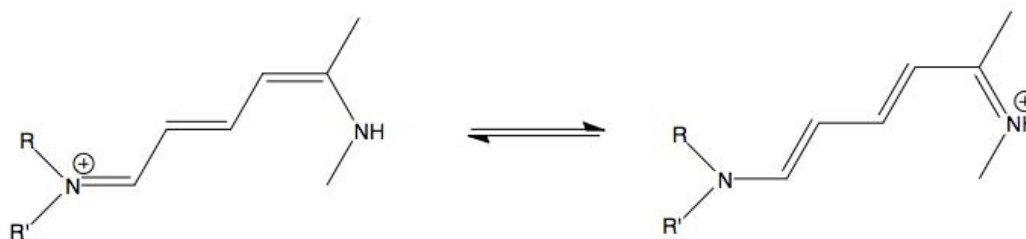


Imagen 12. Cromóforo 1,7-diazaheptametino protonado.

<sup>63</sup> D. Strack, *et al.*, "Recent Advances in Betalain Research", *Phytochemistry*, No. 62, 2003, pp. 247–269.

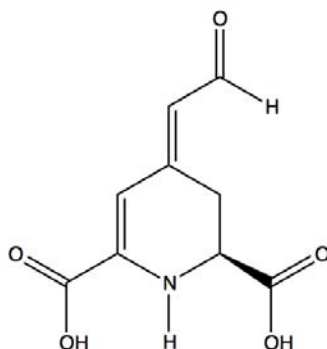


Imagen 13. Ácido betalámico.

Las betaxantinas se caracterizan por tener grupos R y R' que no extienden la conjugación del cromóforo 1,7-diazaheptametino; mientras que en las betacianinas la conjugación está extendida con un anillo aromático sustituido.<sup>64</sup>

#### 2.1.1.2. Identificación

Una observación importante es que las betacianinas y las antocianinas<sup>65</sup> no coexisten en la misma planta.<sup>66</sup>

Las betalaínas pueden identificarse a partir de su comportamiento cromatográfico o electroforético. La información obtenida puede corroborarse a través de los espectros de absorción en el visible; las betacianinas muestran picos máximos de absorción entre 534 y 552 nm, y las betaxantinas entre 474 y 486 nm.

La espectroscopía infrarroja no es de mucha utilidad, ya que estos compuestos presentan casi los mismos grupos funcionales, por lo que sus espectros son muy parecidos. La resonancia magnética nuclear puede dar información importante, pero su

---

<sup>64</sup> O. Lock Sing de Ugaz, *Colorantes naturales*, Fondo editorial de la Pontificia Universidad Católica de Perú, Perú, 1997, pp. 119-132.

<sup>65</sup> Las antocianinas son sustancias pertenecientes al grupo de los flavonoides, responsables de las coloraciones rojas, azules y violetas de algunas flores, hojas y frutos tales como arándanos, frambuesa, zarzamora y de algunas semillas como los frijoles rojos o el maíz morado.

<sup>66</sup> J.S. Clement y T.J. Mabry, "Pigment Evolution in the Caryophyllales: a Systematic Overview", *Bot. Acta*, Vol. 5, No. 109, 1996, pp. 360-367.



uso está limitado por la baja solubilidad de estos compuestos en disolventes orgánicos y por su fácil descomposición.

La distinción entre betacianinas y antocianinas puede hacerse a través de una electroforesis, ya que las betacianinas migran hacia el ánodo, mientras que las antocianinas migran hacia el cátodo.<sup>67</sup>

### **2.1.1.3. Fuentes de betalaínas**

La principal fuente natural de betalaínas es la raíz de betabel rojo (*Beta vulgaris*). Otras fuentes son la acelga suiza, el amaranto de hoja, las tunas rojas, la pitaya y las bugambilias. En este trabajo se utiliza la mezcla betalaínica obtenida de las brácteas de *bougainvillea glabra*.

#### **2.1.1.3.1. Bugambilia**

La bugambilia es originaria de América del sur, sin embargo se ha logrado su cultivo en casi todo México. Se conocen tres variedades de esta planta:<sup>68</sup> *bougainvillea glabra*,<sup>69</sup> *bougainvillea spectabilis*<sup>70</sup> y *bougainvillea peruviana*.<sup>71</sup>

Tradicionalmente la bugambilia se ha empleado como planta ornamental y en infusiones contra la tos. También se ha descubierto que se puede utilizar para evaluar los efectos de la contaminación ambiental, ya que existe una relación directa entre el aumento del contenido de azufre y la disminución de la clorofila en la planta en relación

---

<sup>67</sup> O. Lock Sing de Ugaz, *op. cit.*

<sup>68</sup> U. Quattrocchi, *CRC World Dictionary of Plant Names. Common Names, Scientific Names, Eponyms, Synonyms and Etymology*, Vol. I, CRC Press, EUA, 2000, p. 335.

<sup>69</sup> Conocida como flor de papel, planta de papel, bugambilia o enredadera.

<sup>70</sup> Conocida como bugambilia de Brasil, papelillo, hasta-lasta, buganvillea, bombilia, camelina, gutembilla, Jerusalén, Napolón, pompilia, veranera y en Japón como ikada-kazura (balsa vid).

<sup>71</sup> Conocida como bugambilia de Perú o saranguena.

con la concentración de SO<sub>2</sub> ambiental; además, tiene la capacidad de eliminar el mercurio volátil.<sup>72</sup>

#### 2.1.1.4. Extracción

La extracción de las betalaínas se hace generalmente mediante macerado o molido. Los colorantes pueden ser extraídos con agua, o con soluciones de metanol o etanol (20-50%); sin embargo, la extracción acuosa brinda una mejor estabilidad al colorante, que puede ser aumentada con un poco de ácido en el medio para evitar oxidación.<sup>73</sup> La purificación de las betalaínas se puede llevar a cabo mediante métodos cromatográficos o electroforéticos.<sup>74</sup>

#### 2.1.1.5. Betanina

Una betalaína muy importante es el betanidin-5-O-β-glucósido (betanina), conocida como rojo remolacha o colorante E-162; su importancia radica en el uso que tiene como colorante alimenticio. Es posible aislar cristales estables de betanina, por lo que se utiliza como referencia en algunos de los estudios realizados en este trabajo de investigación.

La fórmula molecular de la betanina es C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>13</sub>, tiene un peso molecular de 550.48 g/mol. Su estructura molecular se muestra en la imagen 14.

---

<sup>72</sup> O.F. Lara y A.C. Márquez, *Plantas medicinales de México. Composición, usos y actividad biológica*, UNAM, México, 1996, p. 25.

<sup>73</sup> H.M.C Azeredo, "Betalaínas: Properties, Sources, Applications, and Stability a Review", *International Journal of Food Science and Technology*, No. 44, 2009, 2365-2376.

<sup>74</sup> O. Lock Sing de Ugaz, *op. cit.*

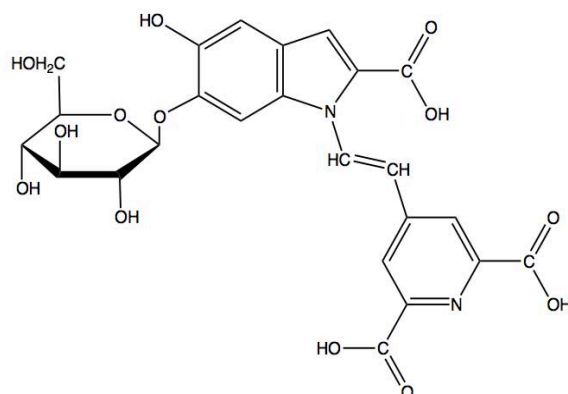


Imagen 14. Molécula de betanina.

La molécula de betanina, al igual que otras betacianinas, presenta grupos hidroxilo y ácido carboxílico que pueden servir para coordinarse con los iones metálicos presentes en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$  y en el  $\text{TiO}_2$ .

#### 2.1.1.6. Estabilidad

La estabilidad de las betalainas se ve afectada por el pH, la temperatura, el oxígeno y la luz. Los parámetros de estabilidad que se han determinado para la betanina son los siguientes:

- A pH de 3.0 a 7.0, el color rojo de la solución permanece inalterado con un  $\lambda_{\text{max}}$  de absorción entre 537-538 nm.
- A pH menor de 3, el color cambia a violeta y el  $\lambda_{\text{max}}$  es desplazado a 534-536 nm, con un decrecimiento en la intensidad.
- A pH mayor de 7, el color de la solución se hace más azulado, con un desplazamiento batocrómico en el  $\lambda_{\text{max}}$ , con un mayor efecto a pH 9.0, donde el  $\lambda_{\text{max}}$  ocurre a 543-544 nm.
- A pH mayor que 10, hay un decrecimiento en la intensidad en el  $\lambda_{\text{max}}$  de 540-550 nm y hay incremento en la absorción a 400-460 nm debido a la liberación del ácido

betalámico, que es amarillo, como resultado de la hidrólisis alcalina de betanina a ácido betalámico y ciclodopa-5-O-glucósido (imagen 15).<sup>75</sup>

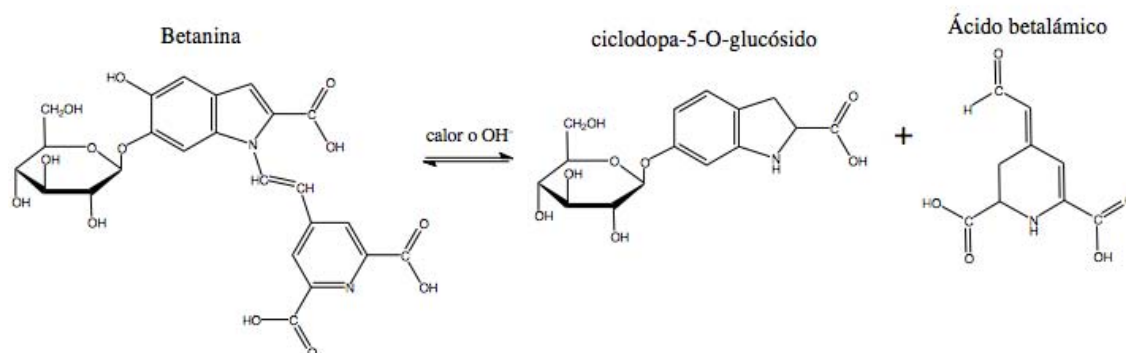


Imagen 15. Hidrólisis de la betanina.

La estabilidad térmica de las betalaínas, en general, es mayor entre pH 4.0 y 5.0 en ausencia de oxígeno. La exposición de las betalaínas a la luz UV y visible, también produce su degradación.

## 2.1.2. Antraquinonas

Las antraquinonas son compuestos aromáticos polihidroxilados; constituyen el grupo más numeroso de las quinonas naturales y son la base y fuente de una importante cantidad de colorantes.

### 2.1.2.1. Estructura

La estructura general de las antraquinonas se muestra en la imagen 16.

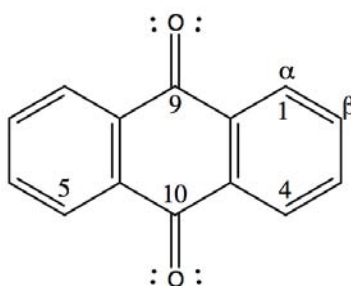


Imagen 16. Estructura general de las antraquinonas

<sup>75</sup> O. Lock Sing de Ugaz, *op. cit.*

Entre más sustituyentes donadores de electrones estén presentes, más fuerte y profundo será el color. La sustitución en la posición  $\alpha$  da más color que en la posición  $\beta$ , debido a la interacción de un par de electrones no compartidos del grupo auxocromo quinónico.<sup>76</sup>

### 2.1.2.2. Fuentes de antraquinonas

Las antraquinonas naturales pueden hallarse en la corteza y la raíz de los diversos géneros y especies de las familias: rubiáceas, rhamnáceas, poligonáceas, leguminosas, escrofulariáceas, liláceas y verbenáceas; en los líquenes, hongos y en los insectos tintóreos de la familia de los cóccidos.<sup>77</sup>

#### 2.1.2.2.1. Cochinilla del nopal

El *dactylopius coccus*, conocido como grana cochinilla, cochinilla del nopal o simplemente cochinilla, es un insecto que se conoce en México desde la época prehispánica; vive como parásito en las pencas de la *opuntia ficus indica*.

Los mexicas elaboraban un tinte obtenido a partir de la cochinilla conocido como *nocheztli*,<sup>78</sup> que utilizaban para teñir textiles, plumas y en el arte decorativo. Este colorante tuvo una importancia económica en la época colonial comparable con la de la plata y el oro; sin embargo, su producción y comercialización se vio drásticamente reducida poco después de la independencia, debido al descubrimiento de los colorantes basados en anilinas, los cuales eran mucho más baratos.<sup>79</sup>

---

<sup>76</sup> G.O. Salaverry, *Pigmentos naturales quinónicos*, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú, 1998, pp. 71.

<sup>77</sup> *Ibidem*, pp. 71-72.

<sup>78</sup> Náhuatl: Sangre de tuna o sangre de nopal.

<sup>79</sup> B. Dahlgren, *La grana cochinilla*, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones Antropológicas, México, 1990, pp. 9-12.

Este colorante se encuentra en los huevos de las hembras adultas de los insectos, y además de ácido carmínico, contiene ácido quermésico, ácido flavoquermésico y otros pigmentos.<sup>80</sup>

### 2.1.2.3. Extracción

El ácido carmínico es soluble en agua, alcohol y en disoluciones ácidas; e insoluble en hidrocarburos. El colorante derivado de la cochinilla puede obtenerse como extracto de cochinilla, carmín (laca de cochinilla), o como cristales de ácido carmínico. El método de extracción depende del uso final del colorante. La imagen 17 muestra un diagrama general del proceso para obtener los diferentes productos de la cochinilla.

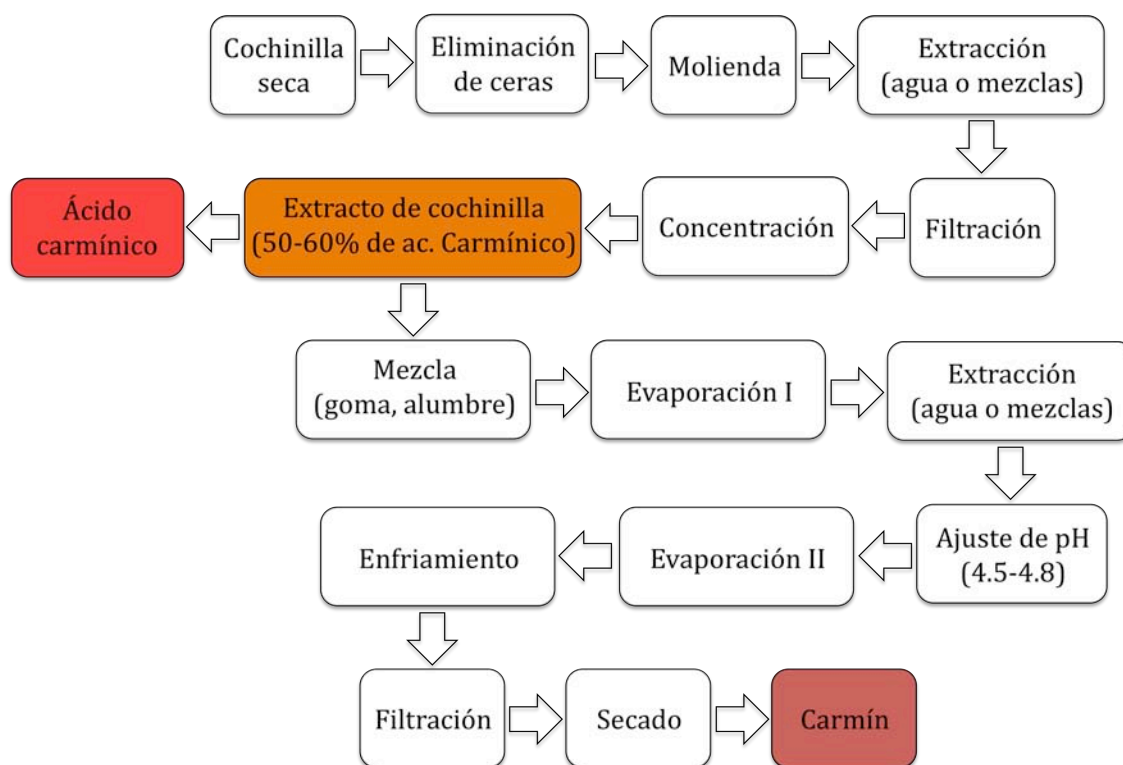


Imagen 17. Obtención de productos de cochinilla.<sup>81</sup>

<sup>80</sup> G.O. Salaverry, *op. cit.*, p. 118.

<sup>81</sup> C. Sáenz, *et al.*, *Utilización agroindustrial del nopal*, Reimpresión 2007, Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Boletín de servicios agrícolas de la FAO, Roma, 2006, p. 106.

Los extractos de cochinilla pueden ser acuosos, alcohólicos o estar en mezclas alcohol-agua. Cuando el extracto concentrado de ácido carmínico se trata con sales de aluminio o calcio-aluminio forma un pigmento conocido como carmín de cochinilla o simplemente carmín. El carmín es estable a la acción oxidante del oxígeno y es insoluble en agua.<sup>82</sup>

Tres métodos importantes para obtener carmín o laca de cochinilla son el alemán, el inglés y el método de Carré. El método alemán consiste en la extracción en solución acuosa a temperatura de ebullición, seguida de la adición de una solución de laqueado, compuesta por sulfato doble de aluminio y potasio ( $KAl(SO_4)_2 \cdot nH_2O$ ), conocido como alumbre de potasio. Por último, se decanta el líquido y se filtra la laca sedimentada. El método inglés y el método de Carré consisten en la extracción acuosa en medio alcalino (usando carbonato de sodio), seguido de la adición de la solución de laqueado.<sup>83</sup>

#### 2.1.2.4. Ácido carmínico

El ácido antraquinón-7-glucopiranosil-3,5,6,8-tetrahidroxi-1-metil-2-carboxílico, conocido como ácido carmínico, no tiene punto de fusión y se descompone a 120 °C;<sup>84</sup> presenta un máximo de absorción alrededor de 494 nm. Es posible aislar cristales estables de ácido carmínico, por lo que se utiliza como referencia en algunos de los estudios realizados en esta investigación.

La fórmula molecular del ácido carmínico es  $C_{22}H_{20}O_{13}$ , tiene un peso molecular de 492.38 g/mol. Su estructura molecular se muestra en la imagen 18.

---

<sup>82</sup> G.O. Salaverry, *op. cit.*, p. 121.

<sup>83</sup> C. Sáenz, *et al.*, *op. cit.*, pp. 99-106.

<sup>84</sup> G.O. Salaverry, *op. cit.*, p. 118.

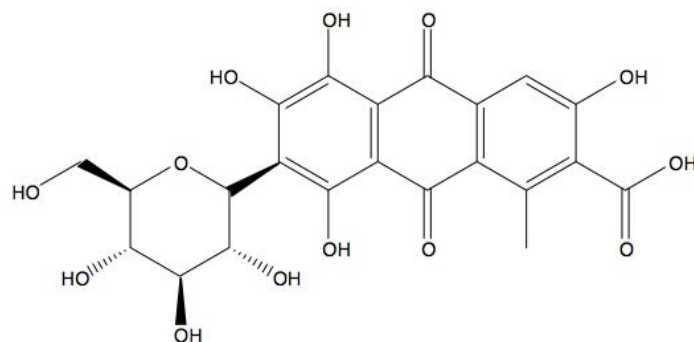


Imagen 18. Estructura del ácido carmínico.

En la actualidad el ácido carmínico ha recobrado importancia y se usa como sustituto de colorantes sintéticos, ya que estos pueden provocar alergias y se han detectado como posibles agentes carcinógenos.<sup>85</sup> El extracto de la cochinilla se emplea en alimentos, cosméticos y medicamentos. La unión europea designa al ácido carmínico como E-120.

El ácido carmínico también se utiliza en la preparación de películas fotográficas, en una emulsión de halogenuro de plata y gelatina pigmentada con el colorante.

La molécula de ácido carmínico presenta grupos hidroxilo y ácido carboxílico, que pueden servir para coordinarse con los iones metálicos presentes en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$  y en el  $\text{TiO}_2$ .

#### 2.1.2.5. Estabilidad

El grupo carboxilo  $-\text{COOH}$  y los cuatro grupos  $-\text{OH}$  fenólicos, desprotonables, contribuyen a los cambios de color y de pH del ácido carmínico: anaranjado a  $\text{pH}=3.0$ , rojo a  $\text{pH}=5.5$  y púrpura a  $\text{pH}$  neutro.<sup>86</sup>

El ácido carmínico es estable a la fotodegradación, a temperaturas relativamente altas y a la descomposición en presencia de oxígeno.

<sup>85</sup> A.L. Viguera y L. Portillo, *Usos del pigmento de la grana cochinilla*, Universidad de Guadalajara, Departamento de Botánica y Zoología, México, 2000, pp. 93-95.

<sup>86</sup> G.O. Salaverry, *op. cit.*, p. 118.



## 2.2. $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

Estequiométricamente sólo se conoce un óxido de aluminio, la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), de la cual existen dos formas anhidras  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

En la  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  los iones  $\text{O}^{2-}$  forman un arreglo de empaquetamiento hexagonal y los iones  $\text{Al}^{3+}$  se distribuyen simétricamente entre los intersticios octaédricos.

La estructura de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en ocasiones se considera como una espinela "defectuosa", es decir, tiene estructura de espinela con un déficit de cationes ( $21\frac{1}{3}$  de iones metálicos en una celda unitaria, contra 24 en la celda normal). La estructura cristalina de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es cúbica con un parámetro de red  $a=7.88 \text{ \AA}$ .<sup>87</sup>

En la estructura tipo espinela, los iones  $\text{Al}^{3+}$  se encuentran en sitios octaédricos, tetraédricos y en el caso de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_4$ , pentaédricos superficiales inducidos por la presencia de los iones sulfato (imagen 19). La  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  es soluble en ácidos y se hidrata fácilmente. Entre las formas hidratadas de la alúmina más importantes se encuentran la bohemita  $\gamma$ - $\text{AlO}(\text{OH})$ , y el hidróxido de aluminio  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .<sup>88</sup>

---

<sup>87</sup> R.W. Grimshaw, *The Chemistry and Physics of Clays*, 4a ed, Wiley Interscience, Gran Bretaña, 1971, p. 185.

<sup>88</sup> F.A. Cotton y G. Wilkinson, *Química inorgánica avanzada*, Limusa, México, 1998, pp. 404-405.

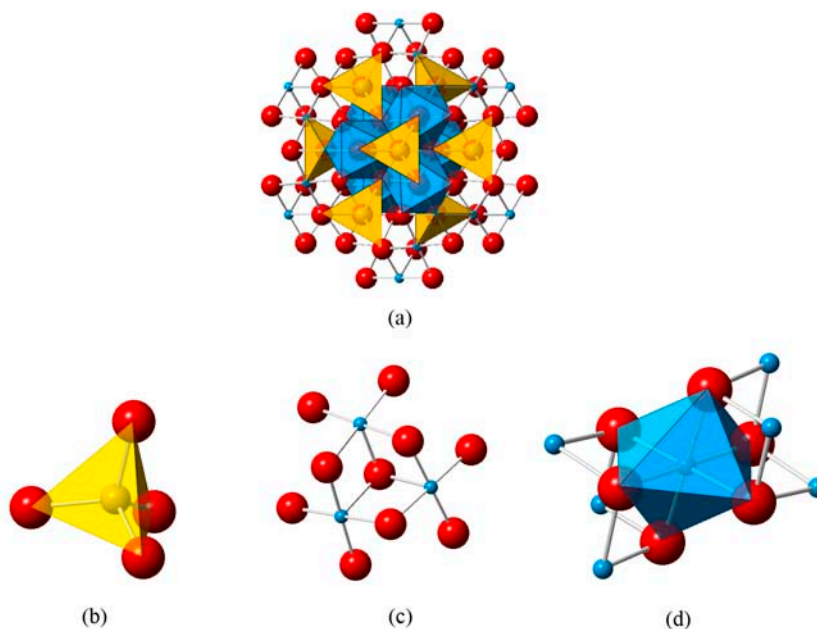


Imagen 19. (a) Vista (111) de la estructura tipo espinela, (b) sitio tetraédrico en la espinela, (c) sitio pentaédrico en la espinela, (d) sitio octaédrico en la espinela.

La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  cuando tiene sitios insaturados (pentacoordinados) provocados por la presencia de sulfatos, tiene la capacidad de retener grupos cromóforos por periodos largos, ya que pueden ser adsorbidos y estabilizados por los pares ácido-base del óxido.<sup>89</sup>

La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  puede ser preparada al calentar cualquier óxido de aluminio hidratado entre 200 - 500 °C, temperatura en la que se pierde agua de cristalización y se producen pequeños cristales de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .<sup>90</sup>

La preparación de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$  utilizada en este trabajo será descrita en la sección 3.1.5.

---

<sup>89</sup> E. Lima, *et al.*, "Non-toxic pigments: Sequestering betanidin chromophores on inorganic matrices", *Applied clay science*, No 42, 2009, pp. 478-482.

<sup>90</sup> R.W. Grimshaw, *The chemistry and physics of clays*, 4a ed, Wiley Interscience, Gran Bretaña, 1971, p. 185.

### 2.3. TiO<sub>2</sub>

El TiO<sub>2</sub> puede encontrarse en la naturaleza como rutilo, anatasa y brookita. Los átomos de titanio en los tres minerales están hexacoordinados, respecto del oxígeno, pero el enlace de los grupos octaédricos es diferente en cada uno.

La diferencia principal en sus estructuras radica en la orientación de los tres átomos de titanio alrededor de cada oxígeno. En el rutilo están situados aproximadamente en las esquinas de un triángulo equilátero, mientras que en la anatasa el ángulo entre dos de los átomos de titanio está más cerca de 180° que de 120°.<sup>91</sup>

Para usarse en DSSCs, el TiO<sub>2</sub> debe estar preferentemente en fase anatasa (imagen 20), ya que presenta propiedades ópticas y electrónicas más adecuadas que la fase rutilo, que es la fase cristalina más común del TiO<sub>2</sub>.

El rutilo tiene un *band gap* más pequeño (3.02 eV) y una energía de banda de conducción inferior al de la fase anatasa (*band gap* 3.2 eV), lo que se traduce en una celda de voltaje más bajo y en la absorción de fotones azules.<sup>92</sup> La anatasa ofrece el beneficio de una celda de voltaje más alto y transparencia a la luz visible, lo que permite la absorción de un intervalo más grande del espectro visible por parte del sensibilizador.

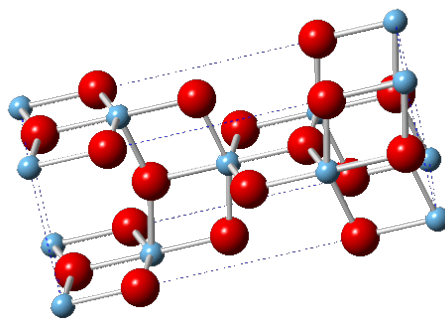


Imagen 20. Celda cristalina de la anatasa.

---

<sup>91</sup> *Ibidem*, pp. 187-188.

<sup>92</sup> J.N. Hart, *et al.*, "A Comparison of Microwave and Conventional Heat Treatments of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 91, 2007, pp. 6-16.

# 3 | METODOLOGÍA

En este capítulo se describe la metodología de obtención de cada uno de los componentes del pigmento híbrido.

La obtención de las matrices utilizadas para la estabilización de los colorantes se hizo mediante síntesis sol-gel.

## 3.1. PROCESO SOL-GEL

La síntesis sol-gel consiste en una polimerización controlada de una especie a partir de un sol coloidal. Usualmente, la reacción da como resultado una red tridimensional entrecruzada.

Un coloide es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña<sup>93</sup> que la fuerza gravitacional es despreciable y las interacciones son dominadas por fuerzas de corto alcance, como las atracciones de Van der Waals o las cargas superficiales.

Un sol polimérico se puede definir como aquel que contiene partículas no densas y no más grandes de un 1 nm en la fase sólida, que es el límite más bajo del intervalo coloidal.<sup>94</sup>

De acuerdo con los precursores iniciales, la síntesis sol-gel se puede llevar a cabo por tres rutas: por medio de soluciones acuosas de sales metálicas; a través de la mezcla de precursores orgánicos e inorgánicos; o con soluciones de alcóxidos metálicos

---

<sup>93</sup> Entre 1 y 1000 nm.

<sup>94</sup> C.L. Brinker y W.G. Scherer, *Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press Inc., Londres, 1990, p. 6.

en disolventes orgánicos.<sup>95</sup> Los precursores para la preparación del coloide consisten de un elemento metálico o metaloide rodeado por varios ligantes, por ejemplo, se pueden usar sales inorgánicas como nitratos u óxidos; o ligantes orgánicos como los alcóxidos.

### 3.1.1. Ruta de los alcóxidos

La síntesis de las matrices inorgánicas se llevó a cabo por la ruta de los alcóxidos.

Los alcóxidos metálicos tienen un ligante orgánico unido a un átomo de un metal o metaloide y presentan la fórmula  $M(OR)_n$ , donde  $M$  es el átomo central,  $R$  es un grupo alquilo y  $n$  es el estado de oxidación del átomo central.

La reactividad de los alcóxidos metálicos depende del grupo  $R$ , y ésta es inversamente proporcional al tamaño de los grupos  $OR$ .

La reacción sol-gel más estudiada es la de la polimerización del  $SiO_2$ , por la gran variedad de aplicaciones que tiene. Para que esta reacción pueda llevarse a cabo, se necesita un catalizador, que puede ser ácido o básico, y la naturaleza del polímero final depende del tipo de catálisis que se lleve a cabo, ya que el mecanismo de operación es distinto.

A diferencia de los sistemas de silicio, los que tienen metales de transición, como el titanio, se distinguen por ser sumamente reactivos, debido a la baja electronegatividad de los metales y a su habilidad para exhibir distintos estados de coordinación.<sup>96</sup>

### 3.1.2. Pasos de la síntesis sol-gel

Generalmente la síntesis sol-gel se lleva a cabo mediante el proceso que se muestra en la imagen 21.

---

<sup>95</sup> Y. Dimitriev, *et al.*, "History of Sol-gel Science and Technology (Review)", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 43, No. 2, 2008, pp. 181-192.

<sup>96</sup> G.J. Reyes, *Aplicación de la técnica sol-gel*, Tesis de maestría, Universidad de Colima, 2003, p. 26.

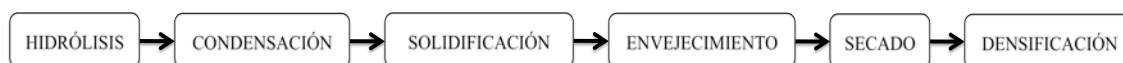
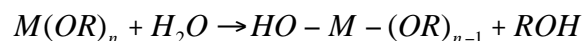


Imagen 21. Pasos de la síntesis sol-gel.

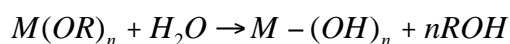
### 3.1.2.1. Hidrólisis y condensación

La adición de agua a la solución de alcóxido inicia el proceso de hidrólisis, que consiste en la adhesión de un ion hidroxilo al átomo metálico, como se muestra en la reacción 7:



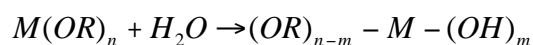
Reacción 7. Reacción de hidrólisis.

De acuerdo con la cantidad de agua y el catalizador presente, la hidrólisis puede completarse, de forma que todos los grupos OR sean reemplazados por grupos OH (reacción 8).



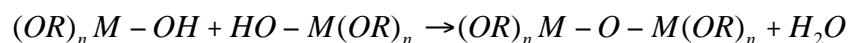
Reacción 8. Hidrólisis completa.

O por mientras el metal es parcialmente hidrolizado (reacción 9).

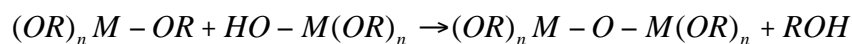


Reacción 9. Hidrólisis parcial.

Dos moléculas hidrolizadas pueden unirse mediante una de las siguientes reacciones de condensación:



Reacción 10. Condensación con liberación de una molécula de H<sub>2</sub>O.



Reacción 11. Condensación con liberación de una molécula de ROH.

Por definición, en la condensación se libera una molécula pequeña, como agua (reacción 10) o alcohol (reacción 11). Esta reacción puede continuar para construir moléculas cada vez más largas mediante el proceso de polimerización.

La extensión de las reacciones de hidrólisis y condensación depende de factores como el pH, la relación agua/alcóxido y el tipo de catalizador (ácido o básico). Además, el orden de adición de los componentes y la velocidad de adición de agua, pueden afectar la polimerización del sol.<sup>97</sup>

#### **3.1.2.1.1. Efecto del catalizador**

En condiciones de catálisis básica, la velocidad de hidrólisis es más lenta que la velocidad de condensación. En el caso de la catálisis ácida, la reacción de hidrólisis es mucho más rápida que la de condensación. Bajo condiciones ácidas, se forman especies ligeramente entrecruzadas, de tal manera que el sol está formado por polímeros aislados de cadenas cortas.

#### **3.1.2.1.2. Relación agua/alcóxido**

La cantidad de agua juega un papel muy importante por su participación en la hidrólisis y en la condensación. Las reacciones hechas mediante catálisis ácida con concentraciones bajas de agua conducen a estructuras poliméricas lineales, pero cuando la cantidad de agua es mayor, se forman polímeros altamente entrecruzados que conducen a redes tridimensionales y geles monolíticos.<sup>98</sup>

#### **3.1.2.1.3. Disolvente**

La necesidad de utilizar disolventes se debe a la inmiscibilidad de los alcóxidos en agua. Los disolventes que más se utilizan son alcoholes, ya que aumentan la solubilidad del medio y permiten obtener soles con buena homogeneidad.

Es aconsejable que el alcohol empleado sea el mismo que genera la hidrólisis del alcóxido, para evitar fenómenos de reesterificación, es decir, reacciones parásitas que

---

<sup>97</sup> C.L. Brinker y W.G. Scherer, *op. cit.* pp. 3-5.

<sup>98</sup> *Idem.*

provoquen un cambio de los grupos orgánicos ligados al metal y modifiquen su velocidad. También es importante la cantidad de alcohol utilizada, ya que una elevada pueden inhibir la reacción de hidrólisis, debido a la generación de alcohol durante esta etapa.<sup>99</sup>

### 3.1.2.2. Solidificación (gelificación)

Durante la transición sol-gel se produce un incremento progresivo de la viscosidad del sol, provocado por el entrecruzamiento de las especies poliméricas, hasta alcanzar el punto de gelificación ( $t_g$ ), en el que la viscosidad aumenta bruscamente. La gelificación es el proceso en el que el sol pierde su fluidez y toma la apariencia de un sólido elástico.

El punto de gel es el tiempo en el cual se forma el último enlace que completa a una macromolécula. Si una molécula alcanza dimensiones macroscópicas, de forma que quede extendida por toda la solución, se dice que la sustancia es un gel.<sup>100</sup>

Los factores que influyen sobre el tiempo de gelificación son: la relación agua/alcóxido, el pH, la concentración del alcóxido y la temperatura. Una velocidad de gelificación alta genera estructuras más abiertas y porosas, debido a que los aglomerados presentes en el sol se unen más rápidamente, sin que tengan la posibilidad de reordenarse posteriormente.

### 3.1.2.3. Envejecimiento

El término envejecimiento se aplica al cambio en la estructura y propiedades del material después de la solidificación; este contempla una serie de procesos, incluyendo

---

<sup>99</sup> *Idem.*

<sup>100</sup> *Ibidem*, p. 8.



entrecruzamiento, contracción del gel y evolución estructural con cambios en el tamaño de poro.<sup>101</sup>

#### **3.1.2.4. Secado**

Algunos geles presentan contracción espontánea debido a la formación de enlaces o a la atracción entre partículas, lo cual induce a la contracción de la red y la expulsión de líquido desde los poros. A este proceso se le conoce como sinéresis.<sup>102</sup>

La pérdida de agua, alcohol y otros componentes volátiles, primero como sinéresis y después por evaporación del líquido desde adentro de los poros de la estructura, desarrolla estrés capilar asociado con agrietamiento de la estructura.

El secado también puede hacerse usando fluidos supercríticos, ya que en condiciones donde no hay interfaces líquido-vapor, se puede evitar el estrés capilar.<sup>103</sup>

#### **3.1.2.5. Densificación**

La densificación consiste en un tratamiento térmico para reducir la porosidad del material, con lo que se modifica la densidad del producto final.

### **3.1.3. Ventajas de la síntesis sol-gel**

Entre las principales ventajas de la síntesis sol-gel, se encuentran las siguientes:

- El control que se puede tener sobre cada paso de la síntesis permite obtener materiales con formas variadas, alta pureza, homogeneidad, y con la posibilidad de mejorar su estequiometría.
- Con este método se pueden preparar materiales nanocristalinos o amorfos altamente porosos.

---

<sup>101</sup> D.J. Wright y A.J.M.N Sommerdijk, *Sol-gel Materials Chemistry and Applications, Advanced Chemistry Texts*, Vol. 4, CRC Press, USA, 2001, p. 4.

<sup>102</sup> C.L. Brinker y W.G. Scherer, *op. cit.*, p. 9.

<sup>103</sup> D.J. Wright y A.J.M.N Sommerdijk, *op. cit.*, p. 4.

- Se puede controlar el tamaño de partícula coloidal, la porosidad y la reactividad de la superficie del material final.
- Con la técnica adecuada es posible obtener los productos finales en forma de películas delgadas, fibras o monolitos, sin la necesidad de procesar o fundir.
- Con el control del envejecimiento y las condiciones de secado, se puede mejorar el tamaño de poro y la resistencia mecánica del material.
- Los precursores como los alcóxidos frecuentemente son volátiles y se pueden purificar a niveles muy altos por destilación o sublimación, usando técnicas desarrolladas para la industria microelectrónica, lo que contribuye a mejorar la pureza de los productos.
- Se puede hacer dopado homogéneo de los productos finales, gracias a que los alcóxidos frecuentemente son miscibles entre sí.
- Las temperaturas requeridas para la mayoría de los pasos, excepto la densificación, son bajas, frecuentemente cercanas a la temperatura ambiente, con lo que se minimiza la pérdida de precursores por evaporación, permite ahorrar energía y se reduce la contaminación ambiental.
- La temperatura promedio de la síntesis sol-gel está generalmente debajo de la temperatura de cristalización de los materiales finales, lo que permite la producción de materiales amorfos.
- Las condiciones químicas de reacción son suaves, lo que posibilita atrapar especies orgánicas sensibles al pH, como colorantes orgánicos y algunas especies biológicas como enzimas o células.
- Se pueden atrapar especies orgánicas que sirvan de moldes para la creación de poros con forma y tamaños controlados; al remover estas especies, con el tratamiento adecuado, se logra dejar huellas moleculares que sirvan como sitios catalíticos.

- Al usar precursores funcionalizados es posible generar enlaces covalentes entre especies orgánicas o biológicas con superficies inorgánicas. Con el uso de precursores organometálicos que contengan ligantes polimerizables, se obtienen materiales que contengan redes orgánicas e inorgánicas.
- Es posible utilizar los materiales obtenidos para aplicaciones ópticas, ya que su calidad es frecuentemente buena para este fin.

### 3.1.4. Limitaciones de la síntesis sol-gel

Entre las principales limitaciones de la síntesis sol-gel, se encuentran las siguientes:

- Los precursores frecuentemente son caros.
- El proceso consume mucho tiempo, particularmente cuando se necesita un envejecimiento y secado cuidadoso.
- Se puede tener la presencia de grupos hidroxilo residuales.
- Es posible la presencia de poros residuales.
- Puede haber encogimiento del material durante el secado.
- Hay limitaciones para la producción en serie.<sup>104</sup>

### 3.1.5. Obtención de $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SO<sub>4</sub>

La síntesis de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SO<sub>4</sub> utilizada en este trabajo está basada en las investigaciones de Xim Bokhimi<sup>105</sup> y Jaime S. Valente.<sup>106</sup>

La síntesis está dividida en dos partes, la primera (reacción 12) consiste en la obtención de bohemita sulfatada ( $\gamma$ -AlOOH.SO<sub>4</sub>). Para realizar la síntesis se utiliza una

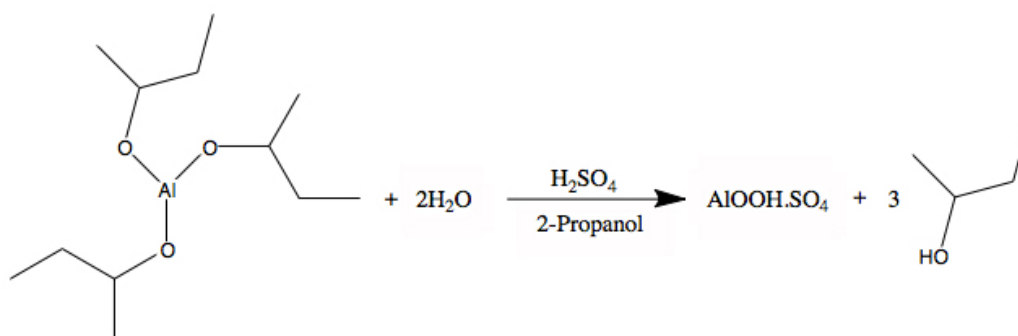
---

<sup>104</sup> *Ibidem*, pp. 5-6.

<sup>105</sup> "Sulfate Ions and Bohemite Crystallization in a Sol Made with Aluminium Tri-sec-butoxide and 2-propanol", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 111, 2007, pp. 103-107.

<sup>106</sup> "Sulfated Nanocapsular Aluminas: Controlling their Brønsted and Lewis Acidity", *Journal of Physical Chemistry*, No. 113, 2009, pp. 16476-16484.

solución de tri-sec-butóxido de aluminio (TBA) en 2-propanol; para obtener el óxido sulfatado, se utiliza ácido sulfúrico como fuente de sulfatos.



Reacción 12. Obtención de bohemita.

La reacción se lleva a cabo siguiendo el siguiente esquema:

- 1.- El TBA se disuelve en 2-propanol y se deja en reflujo durante una hora a 80°C para homogeneizar la mezcla.
- 2.- Terminado el tiempo de reflujo, la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente y se agrega el ácido sulfúrico. Después de la adición, se calienta a 80°C y se deja de nuevo en reflujo durante una hora.
- 3- Al término del tiempo de reflujo, la mezcla se deja enfriar hasta temperatura ambiente y se agrega el agua para iniciar la polimerización. Una vez terminada la adición, se calienta a 80°C y se deja en reflujo por tres horas.
- 4- Al terminar el tiempo de reflujo la reacción se deja enfriar y se evapora el disolvente.

La segunda parte consiste en someter a la bohemita a un programa de calentamiento (imagen 22) para obtener  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SO<sub>4</sub>. El programa de calentamiento consiste en llevar al óxido de temperatura ambiente a 550°C a una razón de 4°C por minuto y mantener el calentamiento a esa temperatura durante cuatro horas, seguida del enfriamiento controlado dentro de la mufla.

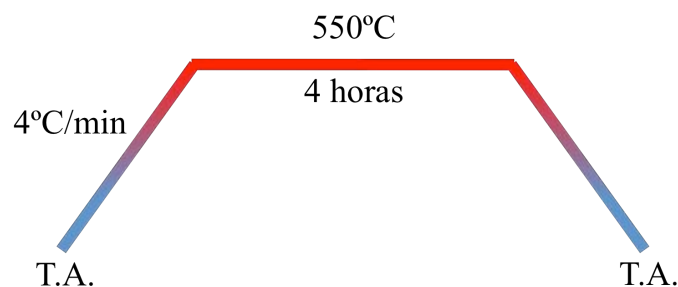
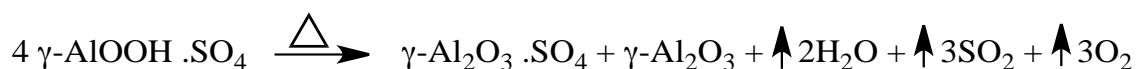


Imagen 22. Programa de calentamiento para obtener  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$ .

Este proceso permite la deshidratación del  $\gamma\text{-AlOOH}\cdot\text{SO}_4$  (reacción 13).

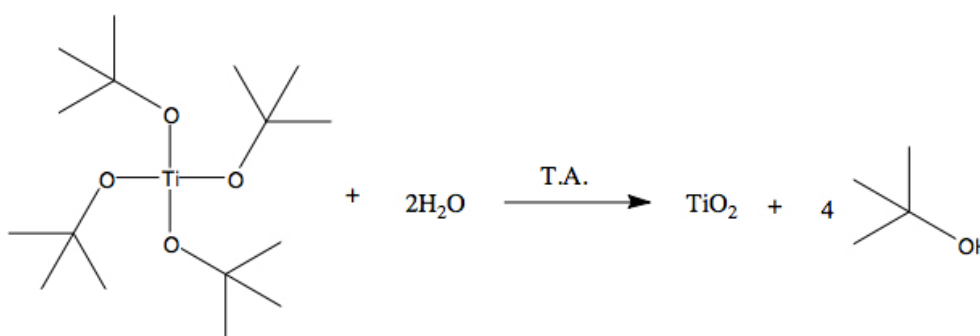


Reacción 13. Obtención de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$ .

### 3.1.6. Obtención de $\text{TiO}_2$ en fase anatasa

La síntesis del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa se hizo siguiendo los métodos descritos por Morten E. Simonsen<sup>107</sup> y Milad Dalvandi.<sup>108</sup>

La síntesis está dividida en dos partes, la primera (reacción 14) consiste en la obtención del  $\text{TiO}_2$  amorfo.



Reacción 14. Obtención de  $\text{TiO}_2$  amorfo.

La reacción se lleva a cabo a temperatura ambiente siguiendo el siguiente esquema:

<sup>107</sup> "Sol-gel Reactions of Titanium Alkoxides and Water: Influence of pH and Alkoxy Group on Cluster Formation and Properties of the Resulting Products", *Journal of Sol-gel Science*, Vol. 53, 2010, pp. 485-497.

<sup>108</sup> "Synthesis of Titanium Dioxide Nano-powder Via Sol-gel Method at Ambient Temperature", *Journal of Sol-gel Science Technology*, Vol. 66, No. 1, 2013, pp. 68-72.

- 1.- Se prepara una solución de ter-butóxido de titanio (TBT) en 2-propanol 0.15 M, identificada como A.
- 2.- Por separado, se prepara una solución de agua desionizada en 2-propanol 0.85 M, identificada como B.
- 3.- La solución B se agrega lentamente a la solución A para iniciar la polimerización.
- 4.- La mezcla se deja en agitación durante 24 horas para permitir entrecruzamiento.
- 5.- Pasado ese tiempo, se evapora el disolvente.

La segunda parte consiste en someter al  $\text{TiO}_2$  amorfo a un programa de calentamiento (imagen 23) para obtener la fase anatasa (reacción 15). El programa consiste en llevar al óxido de temperatura ambiente a  $550^\circ\text{C}$  a una razón de  $4^\circ\text{C}$  por minuto y mantenerlo a esa temperatura durante cuatro horas, seguido del enfriamiento controlado dentro de la mufla.

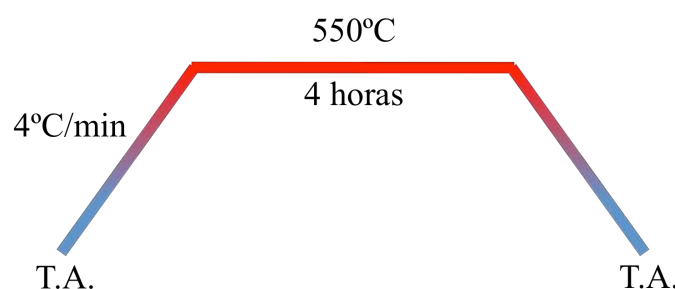


Imagen 23. Obtención de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa.



Reacción 15. Obtención de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa.

### 3.2. OBTENCIÓN DE LOS COLORANTES

Las soluciones de colorantes para teñir las matrices se prepararon utilizando betanina de Aldrich, brácteas de *bougainvillea glabra* y ácido carmínico de Aldrich.

Con los reactivos de Aldrich, se prepararon dos soluciones, una 0.01 M de betanina en agua, y la otra 0.001 M de ácido carmínico en agua.

Con las brácteas de bugambilia se preparó un extracto siguiendo el método descrito a continuación:

1. Se pesaron brácteas de *bougainvillea glabra* fresca.
2. Las brácteas se maceraron en un mortero de ágata, hasta obtener una pasta.
3. La pasta obtenida se colocó en un vaso de precipitado; y se adicionó agua desionizada.
4. La solución obtenida se filtró por gravedad para separar residuos grandes.
5. Después de la filtración, la solución se sometió a un proceso de centrifugación.

### 3.3. TINCIÓN DE LAS MATRICES

La tinción de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$ , del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa y de la matriz híbrida se hizo preparando suspensiones de cada una de las matrices en las soluciones de colorantes.

### 3.4. SÍNTESIS DEL PIGMENTO HÍBRIDO

La síntesis del pigmento híbrido consta de cuatro pasos ilustrados en la imagen 24.

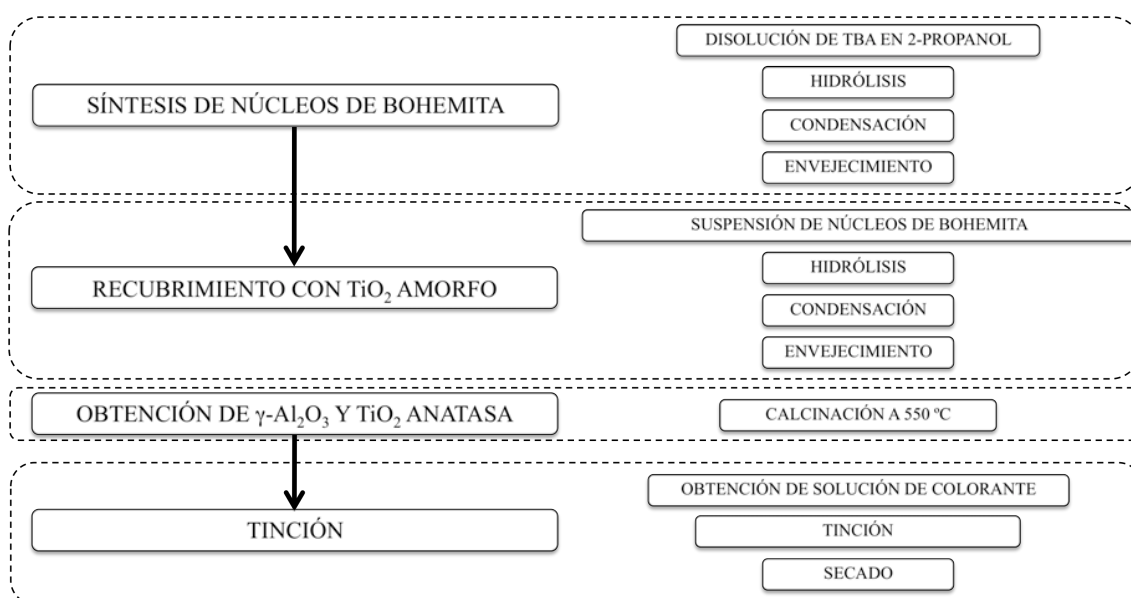


Imagen 24. Diagrama de la síntesis del pigmento híbrido.

La síntesis del pigmento híbrido comienza con la obtención de los núcleos de bohemita mediante el procedimiento descrito en la sección 3.1.5. Sin llevar a cabo la evaporación,

se recubren los núcleos de bohemita con  $\text{TiO}_2$  amorfo *in situ* mediante el método descrito en la sección 3.1.6.

Al terminar la síntesis de  $\text{TiO}_2$  amorfo, se evapora el disolvente y se hace la calcinación con el programa de calentamiento ilustrado en las figuras 22 y 23. Una vez calcinada la matriz, se lleva a cabo la tinción mediante el método descrito en la sección 3.3.

### 3.5. DEPÓSITO DE PELÍCULA DELGADA POR *DOCTOR BLADE*

La técnica *doctor blade* fue desarrollada en la década de 1940 para formar películas delgadas de materiales piezoeléctricos y capacitores. Esta técnica consiste en aplicar una suspensión que contiene el material a depositar sobre el sustrato deseado, utilizando una plantilla o máscara que permite controlar el espesor y la forma de la película. Para esparcir la suspensión se utiliza un aplicador que puede ser una espátula, rodillo o un aplicador en espiral, lo que permite la formación de una película delgada y homogénea (imagen 25).

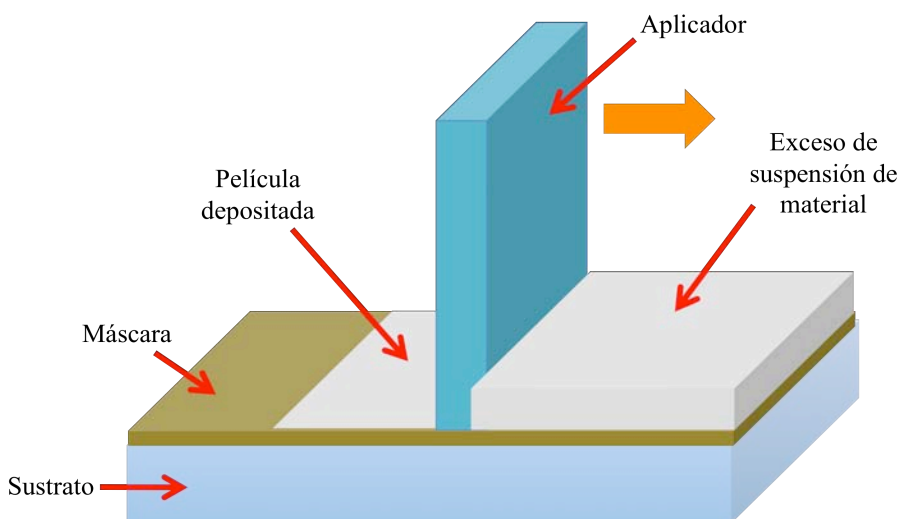


Imagen 25. Depósito de películas delgadas mediante el método doctor blade.



El grosor de la película que se puede obtener por los métodos tradicionales de *doctor blade* está en un intervalo de 0.1 a 2 mm y depende de la máscara utilizada y de la forma de esparcir la película.<sup>109</sup>

### 3.6. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

#### 3.6.1. Resonancia magnética nuclear

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadamente de 4 a 900 MHz; en el proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos,<sup>110</sup> que poseen espín nuclear no nulo.

Mediante RMN se puede analizar el ambiente químico de muchos átomos metálicos de los óxidos. La técnica se puede realizar en estado líquido o sólido.

Los picos en el espectro de RMN se caracterizan por tres parámetros principales: desplazamiento químico, intensidad del pico y ancho de línea. El número de picos refleja los posibles ambientes químicos de las diferentes especies del átomo metálico. Las intensidades generalmente son proporcionales al número de átomos de la especie correspondiente.<sup>111</sup>

En este trabajo la caracterización mediante RMN se utiliza para conocer el ambiente químico de los núcleos de <sup>27</sup>Al presentes en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SO<sub>4</sub>.

Como se mencionó en la sección de límites y restricciones (sección I7), no se incluyen los análisis de RMN de <sup>13</sup>C por limitaciones de la técnica.

---

<sup>109</sup> M.A. Aegerter y M. Mennig, *Sol-gel Technologies for Glass Producers and Users*, Kluwer Academic Publishers, EUA, 2004, pp. 89-92.

<sup>110</sup> D.A. Skoog, *Principios de análisis instrumental*, 5a ed., España, 2001, p. 481.

<sup>111</sup> D.J. Wright y A.J.M.N Sommerdijk, *op. cit.*, p. 70.

### 3.6.1.1. Equipo y método

Las muestras se analizaron en forma de polvo. Los análisis de RMN de  $^{27}\text{Al}$  se llevaron a cabo en un equipo Bruker Avance II 300. Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  se obtuvieron a una frecuencia de resonancia de 78.2 MHz. La velocidad de giro del rotor fue de 55 kHz.



Imagen 26. Equipo Bruker Avance II 300.

### 3.6.2. Difracción de rayos X

La caracterización mediante difracción de rayos X (DRX) sirve para estudiar la naturaleza cristalina del material. Este método proporciona información cualitativa y cuantitativa de los compuestos cristalinos contenidos en la muestra.

#### 3.6.2.1. Equipo y método

Los patrones de difracción de rayos X se obtuvieron en un difractómetro Bruker D8 Advance con geometría Bragg-Brentano. La muestra se analizó en forma de polvo a temperatura ambiente con una radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1.5418$ ), en un intervalo de  $2^\circ$  a  $70^\circ$  en  $2\theta$ , con pasos de  $0.02^\circ$  y 0.4 s por paso.



Imagen 27. Difractómetro Bruker D8 advance.

### 3.6.3. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) sirve para estudiar la naturaleza superficial de la muestra y se puede obtener información de su composición mediante espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

#### 3.6.3.1. Equipo y método

Los análisis por microscopía electrónica de barrido se llevaron a cabo en dos equipos. Algunas muestras fueron analizadas en forma de polvo soportadas sobre cinta de carbono en un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 7600F del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

Otras muestras fueron analizadas en forma de polvo soportadas sobre cinta de carbono en un microscopio electrónico de barrido Hitachi SU 1510 equipado con un detector EDS del Instituto de Energías Renovables de la UNAM.



Imagen 28. A la izquierda microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 7600F. A la derecha microscopio electrónico de barrido Hitachi SU 1510.

## 4

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

Antes de elaborar el pigmento híbrido se sintetizaron y caracterizaron los componentes por separado.

#### 4.1. SÍNTESIS DE MATRIZ DE $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$

##### 4.1.1. Síntesis de núcleos de bohemita sulfatada

Para llevar a cabo la síntesis se utilizaron los siguientes reactivos:

- 2-propanol anhidro al 99.5% de Sigma Aldrich.
- Solución 1.0 M de tri-sec-butóxido de aluminio (TBA) en diclorometano de Sigma Aldrich.
- Ácido sulfúrico al 99.9% de Sigma Aldrich.
- Agua desionizada con una conductividad de 18.2 M $\Omega$ .

Los reactivos no fueron sometidos a un tratamiento previo y se utilizaron como se recibieron.

Para llevar a cabo la reacción se usaron las siguientes relaciones molares:

$$\frac{\text{2-propanol}}{\text{TBA}} = 60 \qquad \frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{TBA}} = 1 \qquad \frac{\text{H}_2\text{SO}_4}{\text{TBA}} = 0.09$$

La variación en la cantidad  $\text{H}_2\text{SO}_4$  permite la modificación del tamaño de partícula del material final, y por lo tanto, de su porosidad. Se utilizó una relación molar 0.09 para favorecer la formación de  $\text{Al}^{\text{V}}$ .<sup>112</sup>

---

<sup>112</sup> X. Bokhimi, *op. cit.*

La reacción se llevó a cabo en un sistema de reflujo a baño María, para lo cual se utilizó un matraz de 3 bocas de 25 mL, un condensador recto, un recipiente para el baño y una parrilla de agitación con calentamiento y control de temperatura. El procedimiento se ilustra en la imagen 29.

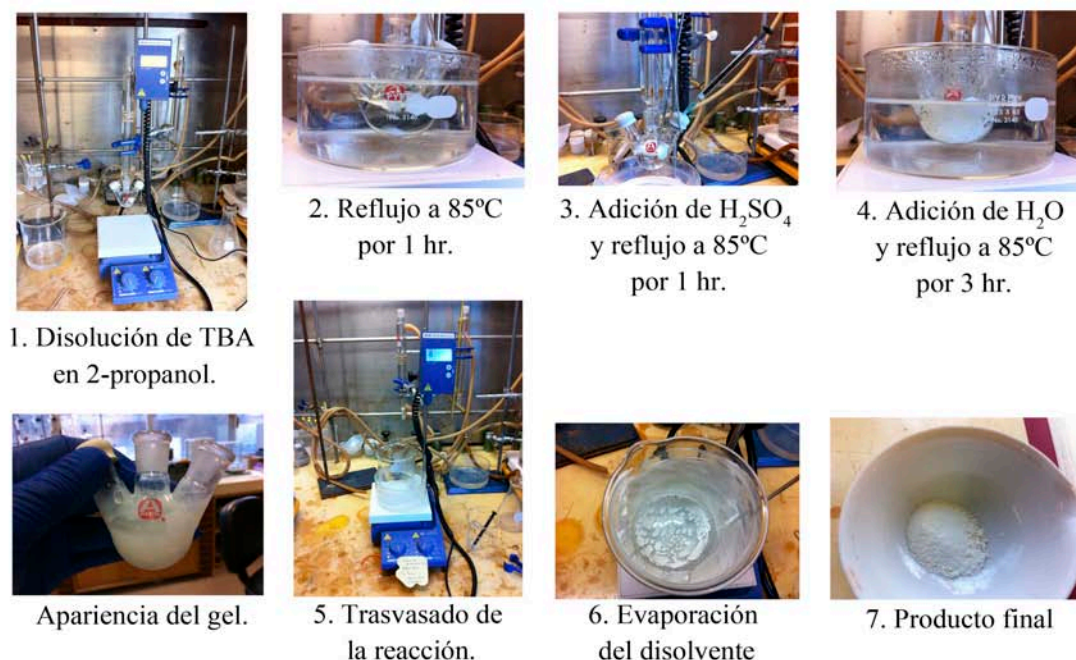


Imagen 29. Obtención de núcleos de bohemita sulfatada.

El procedimiento se describe a continuación:

1. Se colocaron 15 mL de 2-propanol en el matraz de 3 bocas y se agregaron 3.3 mL de la disolución 1.0 M de TBA a temperatura ambiente. La mezcla de reacción presentó una apariencia transparente.

2. La mezcla se calentó a 85°C y se dejó en reflujo con agitación durante una hora. Cuando terminó el tiempo, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

3. Cuando la mezcla se enfrió, se agregaron 0.024 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> gota a gota y se volvió a calentar a 85°C, dejándose en reflujo durante una hora. En este paso la mezcla de reacción presentó una apariencia transparente. Cuando el tiempo terminó, se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

4. Cuando la mezcla de reacción alcanzó la temperatura ambiente se agregaron 0.06 mL de H<sub>2</sub>O D.I. gota a gota y se dejó en reflujo durante tres horas. En este paso la mezcla se volvió ligeramente turbia. Cuando terminó el tiempo, se dejó enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente.
5. Al terminar el tiempo de reflujo, la mezcla se enfrió y se trasvasó a un vaso de precipitado. La mezcla de reacción presentó una apariencia turbia.
6. La mezcla de reacción trasvasada se puso en baño María a 85°C para llevar a cabo la evaporación del disolvente.
7. Al terminar la evaporación se obtuvo un polvo blanco amarillento. El producto fue molido en un mortero de ágata y se caracterizó mediante DRX y SEM.

#### 4.1.2. Calcinación y obtención de $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SO<sub>4</sub>



Calentamiento



Producto final

Imagen 30. Obtención de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mediante la calcinación de bohemita sulfatada.

La bohemita sulfatada se sometió al programa de calentamiento descrito en la sección 3.1.5. El proceso se realizó en una mufla Barnstead 4900. El producto obtenido en este paso fue un polvo blanco que fue caracterizado mediante DRX, RMN de <sup>27</sup>Al y SEM. La muestra calcinada se dejó en un desecador hasta su uso.

## 4.2. SÍNTESIS DE MATRIZ DE TiO<sub>2</sub>

### 4.2.1. Síntesis de TiO<sub>2</sub> amorfo

Para llevar a cabo la síntesis se utilizaron los siguientes reactivos:

- 2-propanol anhidro al 99.5% de Sigma Aldrich.
- Ter-butóxido de titanio (TBT) de Sigma Aldrich.
- Agua desionizada con una conductividad de 18.2 MΩ.

Los reactivos se utilizaron como fueron recibidos.

Para llevar a cabo la síntesis, se prepararon dos soluciones identificadas como solución A (TBT en 2-propanol 0.15 M) y solución B (H<sub>2</sub>O D.I. en 2-propanol 0.85 M).

En la imagen 31 se ilustra el proceso de obtención del TiO<sub>2</sub> amorfo.



Imagen 31. Síntesis de TiO<sub>2</sub> amorfo.

El proceso de síntesis se llevo a cabo a temperatura ambiente siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

1. Se prepararon 10 mL de cada una de las soluciones, para la solución A se agregaron 0.5 mL de TBT en 9.5 mL de 2-propanol.
2. Por separado, se preparó la solución B, adicionando 0.14 mL de H<sub>2</sub>O D.I. a 9.86 mL de 2-propanol anhidro.

3. Una vez preparadas las soluciones, se adicionó la solución B a la solución A por goteo.
4. El sol se dejó en agitación a temperatura ambiente durante 24 horas, la mezcla después de este tiempo mostró un color blanco lechoso.
5. El disolvente fue evaporado en baño María a 85 °C y se obtuvo un polvo blanco que fue caracterizado mediante DRX y SEM.

#### **4.2.2. Calcinación y obtención de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa**

El TiO<sub>2</sub> amorfo se sometió al programa de calentamiento descrito en la sección 3.1.6. El producto obtenido en este paso fue un polvo blanco que fue caracterizado mediante DRX y SEM. La muestra calcinada se dejó en un desecador hasta su uso.

#### **4.3. OBTENCIÓN DE LOS COLORANTES**

Para preparar la solución 0.01 M de betanina se pesaron 0.0550 g de betanina y se disolvieron en 10 mL de agua desionizada.

La solución 0.001 M de ácido carmínico se preparó disolviendo 0.0049 g de ácido carmínico en 10 mL de agua desionizada.

El extracto de brácteas de bugambilia se preparó siguiendo el método descrito a continuación:

1. Se pesaron 1.0432 g de brácteas de *bougainvillea glabra* fresca.
2. Las brácteas se maceraron en un mortero de ágata, hasta obtener una pasta.
3. La pasta obtenida se colocó en un vaso de precipitado; y se adicionaron 40 mL de agua desionizada.
4. La solución obtenida se filtró por gravedad para separar residuos grandes.
5. Después de la filtración, se centrifugó durante 10 minutos a 10000 rpm a una temperatura de 10 °C.



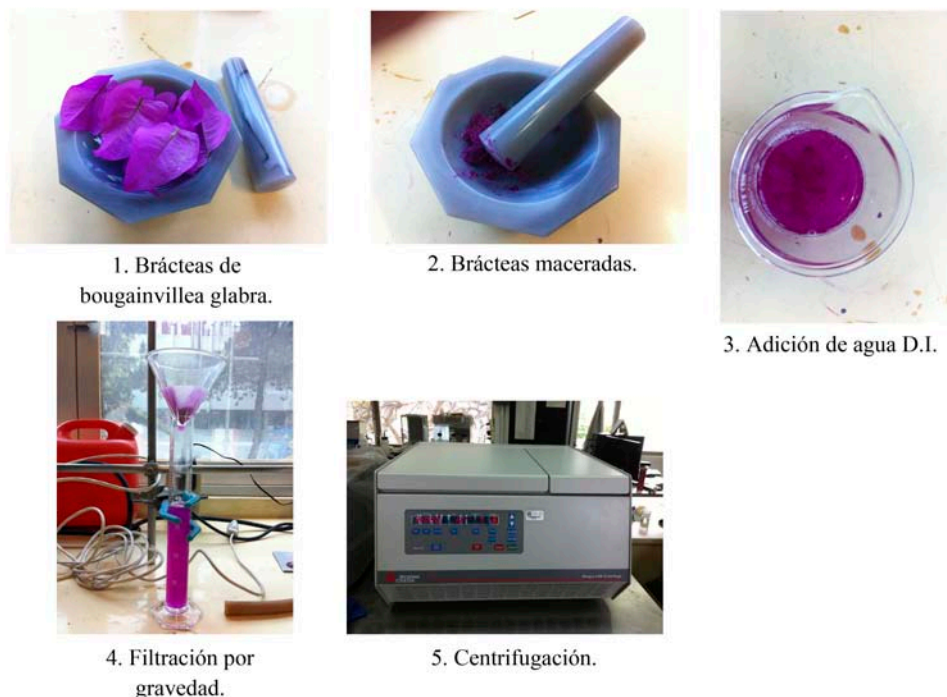


Imagen 32. Extracción del colorante de *bougainvillea glabra*.

La solución obtenida se utilizó inmediatamente para evitar degradación por factores externos.

#### 4.4. TINCIÓN DE LAS MATRICES

Las suspensiones de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , anatasa y la matriz híbrida se hicieron colocando 0.1 g de cada matriz en 10 mL de la solución de colorante y se dejaron en agitación durante 30 minutos.

Después del tiempo de exposición, las soluciones disminuyeron significativamente de color y las matrices adquirieron el color de la solución a las que fueron expuestas. Después de la exposición, las matrices se filtraron, se secaron al vacío y se colocaron en un desecador hasta su caracterización.

En la imagen 33 se ilustra el proceso de tinción de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$ . Se realizó el mismo proceso de tinción para todas las matrices.

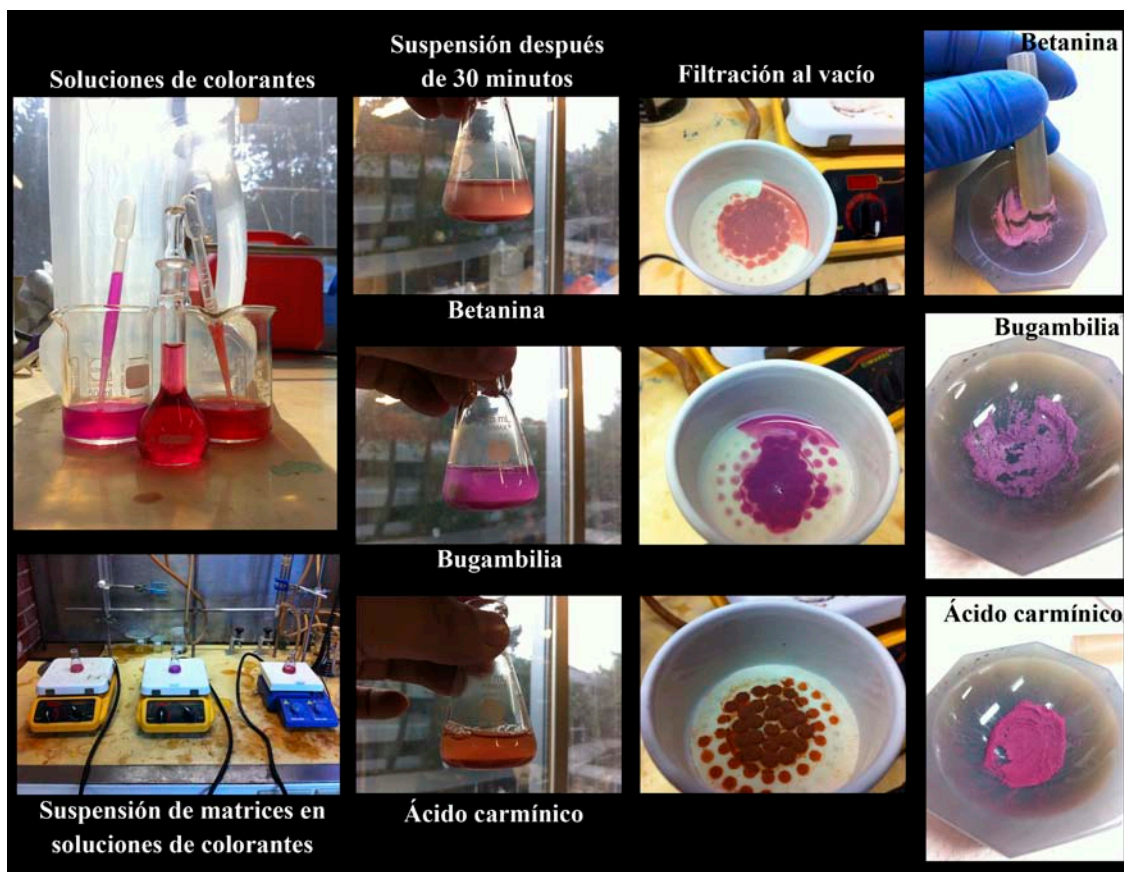


Imagen 33. Proceso de tinción de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$ .

#### 4.5. SÍNTESIS DEL PIGMENTO HÍBRIDO

La síntesis del pigmento híbrido consta de cuatro pasos ilustrados en la imagen 34.

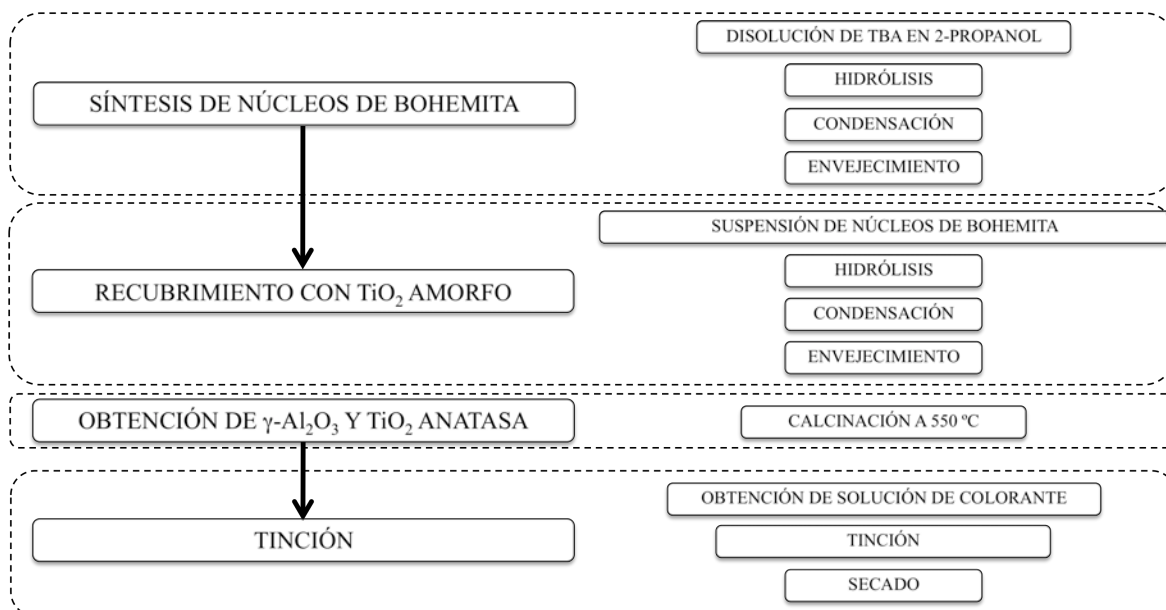


Imagen 34. Diagrama de la síntesis del pigmento híbrido.

La síntesis del pigmento híbrido comienza con la obtención de los núcleos de bohemita sulfatada mediante el procedimiento descrito en la sección 4.1.1. Sin llevar a cabo la evaporación, se realiza la síntesis del  $\text{TiO}_2$  amorfo *in situ* mediante el método descrito en la sección 4.2.1.

Terminada la síntesis de  $\text{TiO}_2$  amorfo, se evapora el disolvente y se hace la calcinación con el programa de calentamiento descrito anteriormente.

Una vez que la matriz se ha calcinado, se lleva a cabo la tinción mediante el método descrito en la sección 4.4.

#### 4.6. CARACTERIZACIÓN

En las siguientes imágenes se muestran las matrices teñidas con betanina inmediatamente después del proceso de tinción y secado.

En la imagen 35 se muestra la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  teñida con betanina. Durante el proceso de tinción se notó la disminución del color de la solución con la respectiva coloración de la matriz. Al secar el pigmento no se observó cambio en la coloración de la matriz.



Imagen 35. Matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$  teñida con betanina después del proceso de secado.

La matriz de  $\text{TiO}_2$  teñida con betanina (imagen 36) mostró un comportamiento diferente. Al exponer el colorante a la matriz no se notó cambio en el color de la solución; sin embargo, terminados los treinta minutos del proceso de tinción, se observó

cambio de coloración en la matriz de rosa claro a rosa-amarillo. Este fenómeno es causado por la capacidad del  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado para descomponer colorantes.



Imagen 36. Matriz de  $\text{TiO}_2$  teñida con betanina después del proceso de secado.

En la imagen 37 se muestra la matriz compuesta por  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa teñida con betanina después del proceso de secado. Durante la tinción de la matriz no se observó cambio de color en la solución, sólo la disminución en la intensidad del color por efecto de la adsorción de la matriz. Después de la tinción no se observaron cambios de coloración.



Imagen 37. Matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$  y  $\text{TiO}_2$  teñida con betanina después del proceso de secado.

En la imagen 38 se muestran las matrices teñidas con betanina ocho meses después. Las muestras fueron expuestas a la luz solar durante este tiempo para evaluar su desempeño.

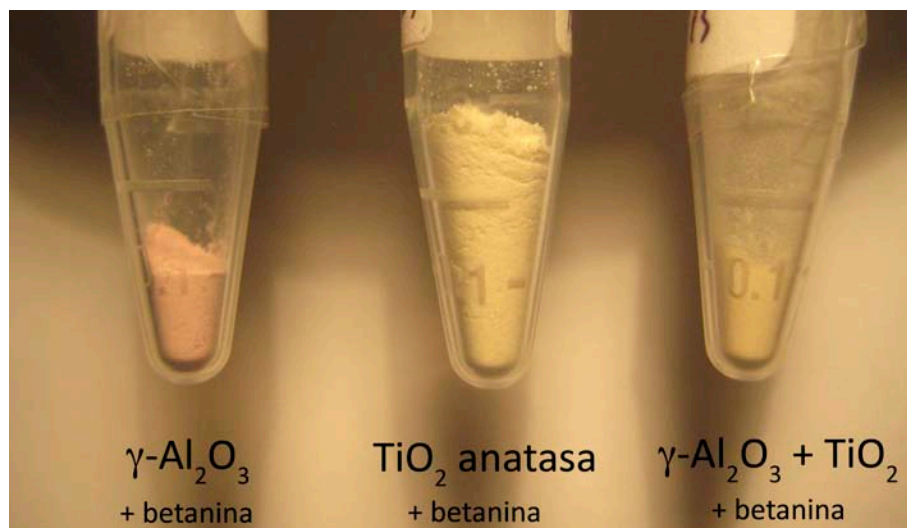


Imagen 38. Matrices teñidas con betanina ocho meses después de la tinción.

En el caso de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  teñida con betanina se puede observar que prevalece ligeramente el color, sin embargo hay una clara disminución comparada con la muestra recién teñida. En el caso de el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa teñido con betanina, se observa la degradación total del colorante, que da como resultado una matriz de color blanco amarillento. En el caso de la matriz compuesta por  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa se puede observar que también hubo cambio en la coloración lo que resulta en una matriz de tonalidad rosa-amarilla.

En las siguientes imágenes se muestran las matrices teñidas con ácido carmínico inmediatamente después del proceso de tinción y secado.

En la imagen 39 se muestra la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  teñida con ácido carmínico. Durante el proceso de tinción, no se observó cambio de coloración, sólo la disminución de la intensidad del color debido a la adsorción en la matriz. Durante el secado, tampoco se observó cambio en la coloración del pigmento.



Imagen 39. Matriz de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  teñida con ácido carmínico después del proceso de secado.

La matriz de  $\text{TiO}_2$  teñida con ácido carmínico (imagen 40) mostró un comportamiento diferente. Al exponer el colorante a la matriz no se observó cambio de coloración en la solución; sin embargo, después del proceso de secado se observó un ligero cambio de color que dio como resultado una matriz de color rojo. Este fenómeno puede ser causado por la capacidad del  $\text{TiO}_2$  nanoestructurado de degradar colorantes.

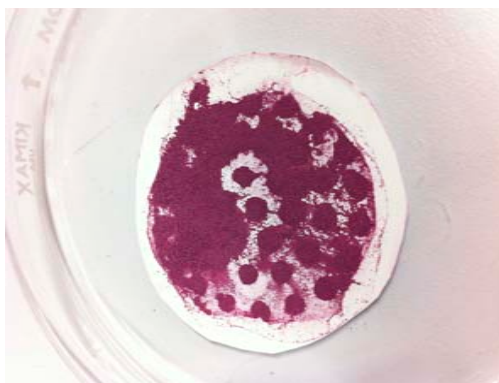


Imagen 40. Matriz de  $\text{TiO}_2$  teñida con ácido carmínico después del proceso de secado.

En la imagen 41 se muestra la matriz compuesta por  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa teñida con ácido carmínico después del proceso de secado. Durante la tinción de la matriz no se observó cambio de color en la solución, sólo la disminución de la

intensidad por efecto de la adsorción de la matriz. Después de la tinción, no se observaron cambios de coloración.

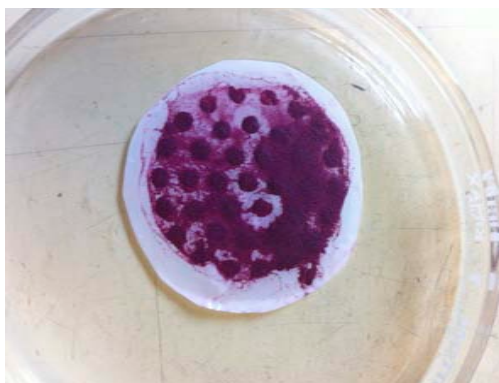


Imagen 41. Matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  teñida con ácido carmínico después del proceso de secado.

En la imagen 42 se muestran las matrices teñidas con ácido carmínico ocho meses después. Las muestras fueron expuestas a la luz solar durante este tiempo para evaluar su desempeño.

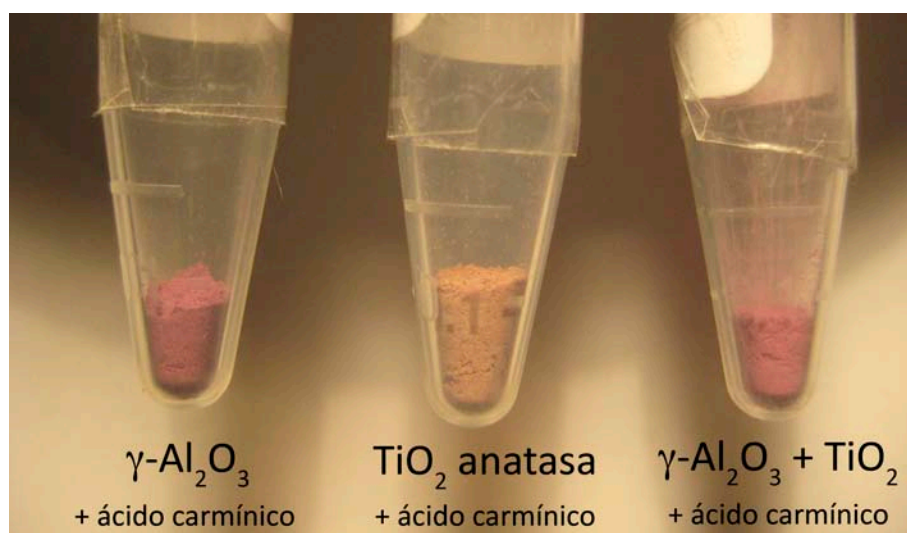


Imagen 42. Matrices teñidas con ácido carmínico ocho meses después de la tinción.

En el caso de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  teñida con ácido carmínico se puede observar que el pigmento no ha sufrido cambios importantes en su coloración. En el caso del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa teñido con ácido carmínico, se observa que ha continuado la degradación

del colorante. En el caso de la matriz compuesta por  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  se puede observar que el pigmento tampoco ha sufrido cambios de coloración importantes.

#### 4.6.1. Caracterización de la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin teñir

##### 4.6.1.1. DRX

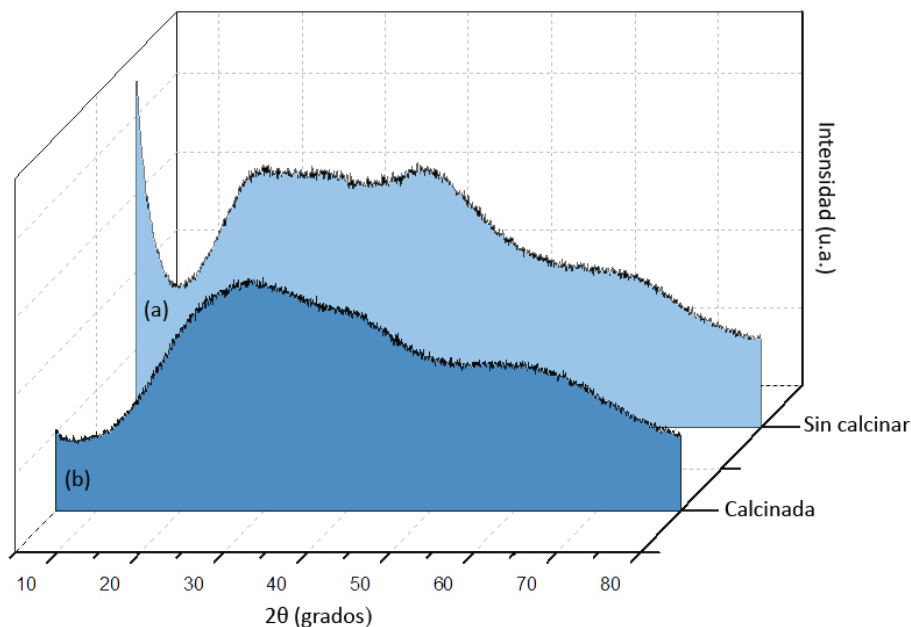


Imagen 43. DRX de la matriz antes (a) y después (b) de ser sometida al programa de calentamiento.

El análisis mediante difracción de rayos X muestra que la matriz es amorfa antes y después de ser calcinada a  $550^\circ\text{C}$ . La curva (a) corresponde al difractograma de la matriz antes de ser sometida al programa de calentamiento; la curva (b) corresponde al material después de ser sometido al programa de calentamiento.

Se puede observar que la matriz sufre cambios en su estructura cristalina después de ser sometida al programa de calentamiento. Estas transformaciones se deben al cambio de fase ocasionado por la pérdida de agua de hidratación.



Se puede observar que ambas muestras presentan baja cristalinidad. Enrique Lima y su grupo<sup>113</sup> reportan este comportamiento: conforme aumenta la cantidad de ácido utilizada en la síntesis sol-gel, disminuye la cristalinidad del producto final.

En la imagen 44 se presenta el difractograma de la matriz antes de ser calcinada; no se pudieron identificar compuestos cristalinos debido a la ausencia de picos de difracción intensos. Se incluye la ficha de la bohemita AlOOH (JCPDS No 21-1307) con fines comparativos.

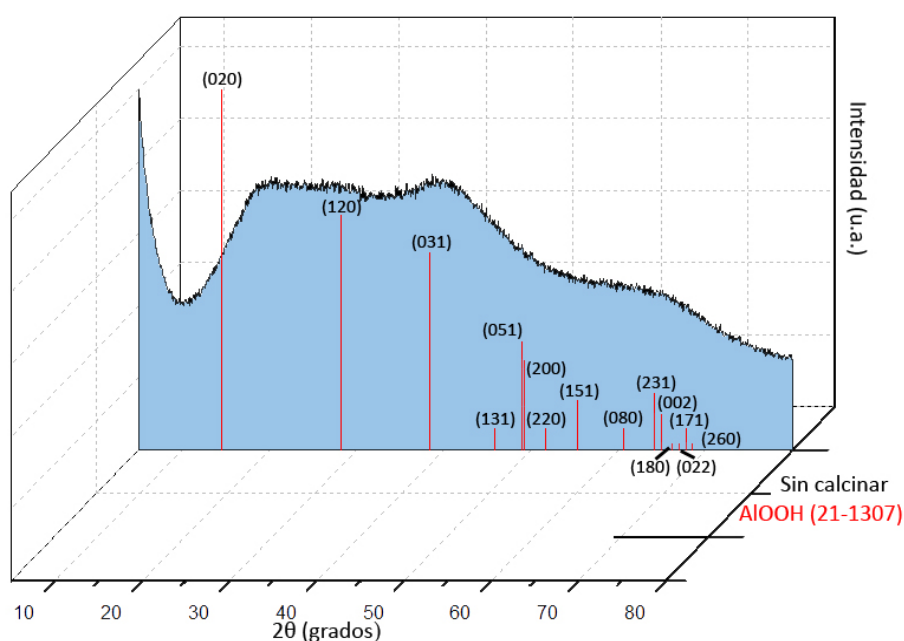


Imagen 44. Difractograma de la matriz antes de ser calcinada.

En la imagen 45 se presenta el difractograma de la matriz después de ser sometida al programa de calentamiento; no se pudieron identificar compuestos cristalinos debido a la ausencia de picos de difracción intensos. Se incluye la ficha de la gama alúmina  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS No 02-1421) con fines comparativos.

<sup>113</sup> E. Lima, *et al.*, "Non-toxic Pigments: Sequestering Betanidin Chromophores on Inorganic Matrices", *Applied Clay Science*, No 42, 2009, pp. 478-482.

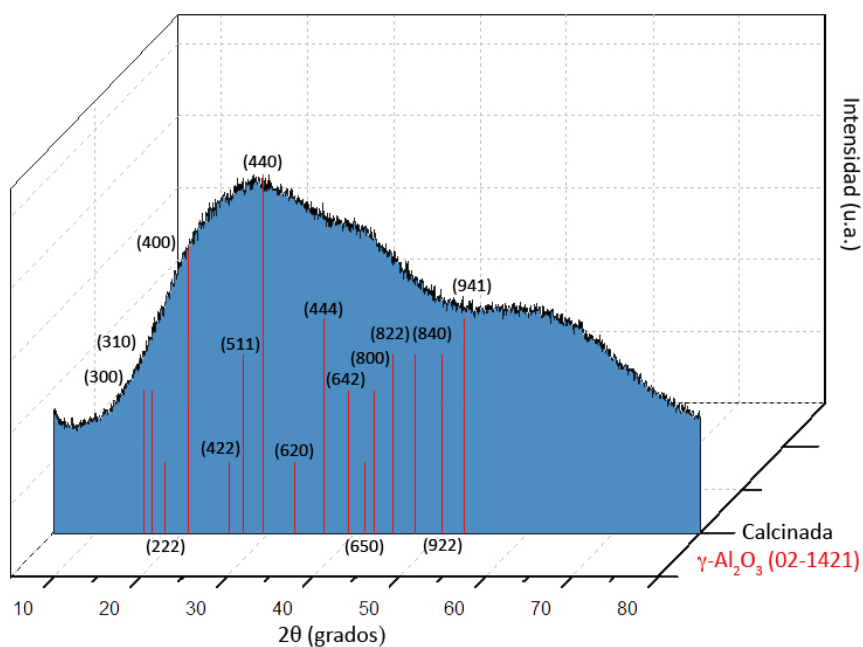


Imagen 45. Difractograma de la matriz calcinada.

#### 4.6.1.2. SEM

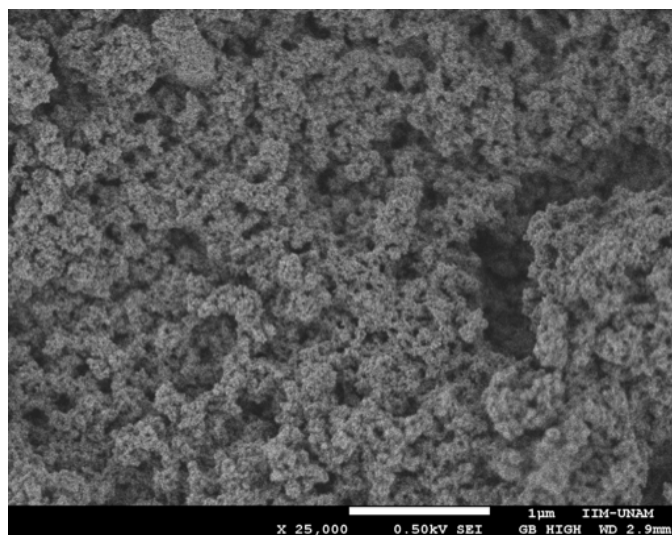


Imagen 46. Micrografía SEM de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En la imagen 46 se muestra la micrografía de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$  a 25000 aumentos.

En la micrografía se observa la morfología general de la muestra, la cual presenta una apariencia rugosa debida a la porosidad del material. Asimismo se observa

la homogeneidad del material, que es una ventaja adquirida mediante la síntesis sol-gel. El material está compuesto por pequeños cúmulos de la matriz.

#### 4.6.1.3. RMN de $^{27}\text{Al}$

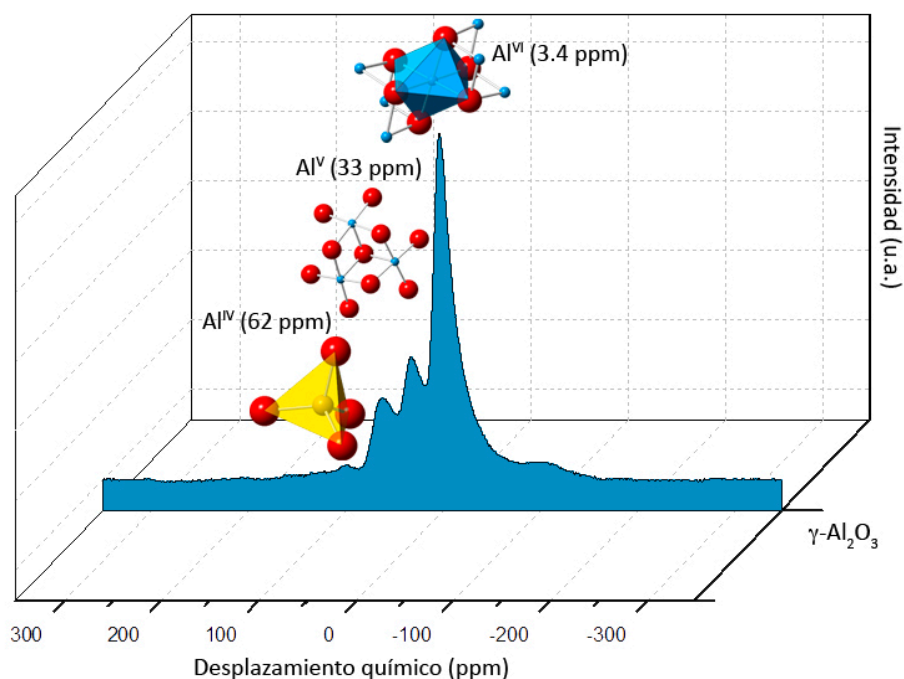


Imagen 47. Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$  sin teñir.

El espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{27}\text{Al}$  de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sin teñir (imagen 47) muestra la presencia de tres picos. El que se encuentra a 3.4 ppm se debe a la presencia de  $\text{Al}^{\text{VI}}$ , relacionado con la interacción O-Al-O en un ambiente de coordinación octaédrico; el pico a 62 ppm indica la presencia de  $\text{Al}^{\text{IV}}$  que se relaciona con la interacción O-Al-O en un ambiente de coordinación tetraédrico; y finalmente el que se encuentra a 33 ppm, indica la presencia de  $\text{Al}^{\text{V}}$  relacionado con la presencia de átomos de aluminio pentacoordinados superficiales.<sup>114</sup>

Se observa que la mayor parte de los átomos de aluminio están coordinados en un ambiente octaédrico. En menor medida se encuentran los átomos de aluminio coordinados en un ambiente tetraédrico.

<sup>114</sup> *Idem.*

La señal de interés en esta muestra es la que corresponde al  $Al^V$ , ya que es en este tipo de átomos donde se puede llevar a cabo la unión con los colorantes. La señal correspondiente al  $Al^V$  es lo suficientemente intensa, lo que indica que la alúmina obtenida presenta varios sitios de coordinación insaturados generados por la presencia de sulfatos superficiales, por lo que es posible teñirla con los colorantes.<sup>115</sup>

#### 4.6.2. Caracterización de matriz de $\gamma-Al_2O_3$ teñida

##### 4.6.2.1. DRX

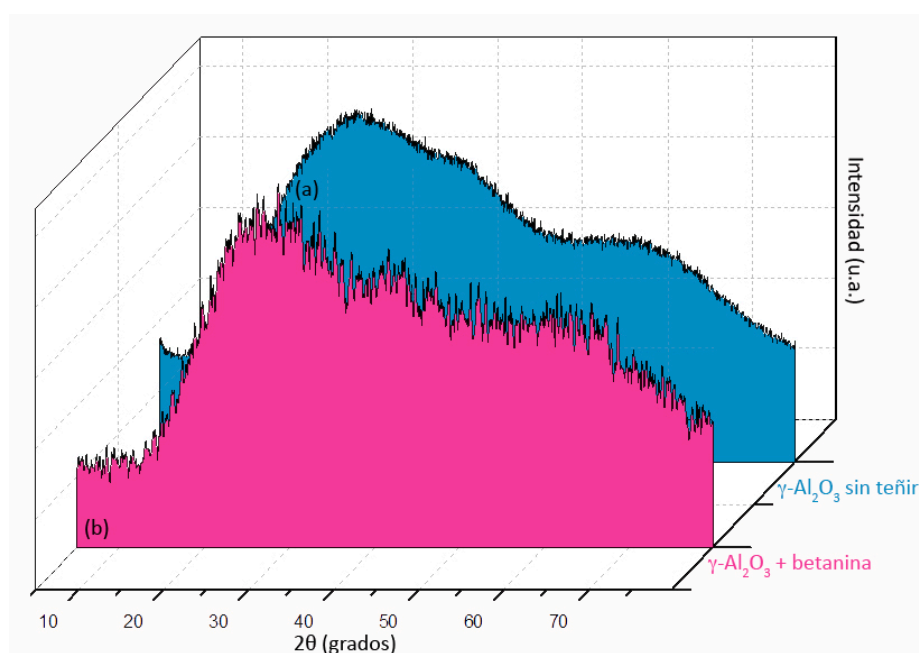


Imagen 48.  $\gamma-Al_2O_3 \cdot SO_4$  sin teñir y teñida con betanina.

En la imagen 48 se muestra el difractograma de la  $\gamma-Al_2O_3 \cdot SO_4$  sin teñir (a) y teñida con betanina (b). De nuevo se observa que la matriz teñida es amorfa y se puede constatar que no hay cambio en la estructura cristalina de la muestra, esto debido a que el colorante se encuentra adsorbido en la superficie de la matriz.

<sup>115</sup> *Idem.*

El mismo comportamiento se observa en la matriz teñida con extracto de bugambilia morada (imagen 49), y con la muestra teñida con ácido carmínico (imagen 50).

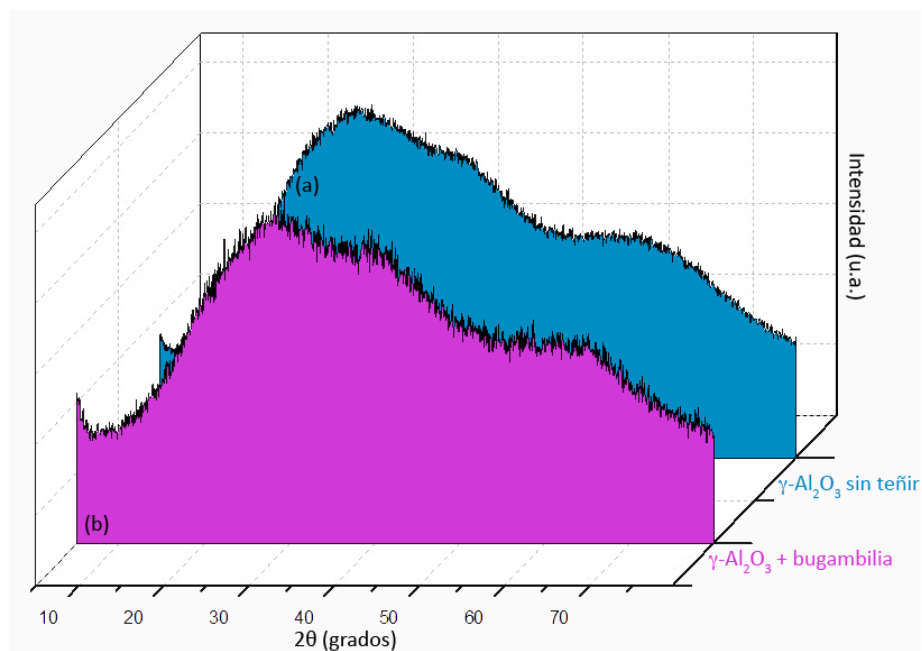


Imagen 49. Matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sin teñir y teñida con extracto de bugambilia morada.

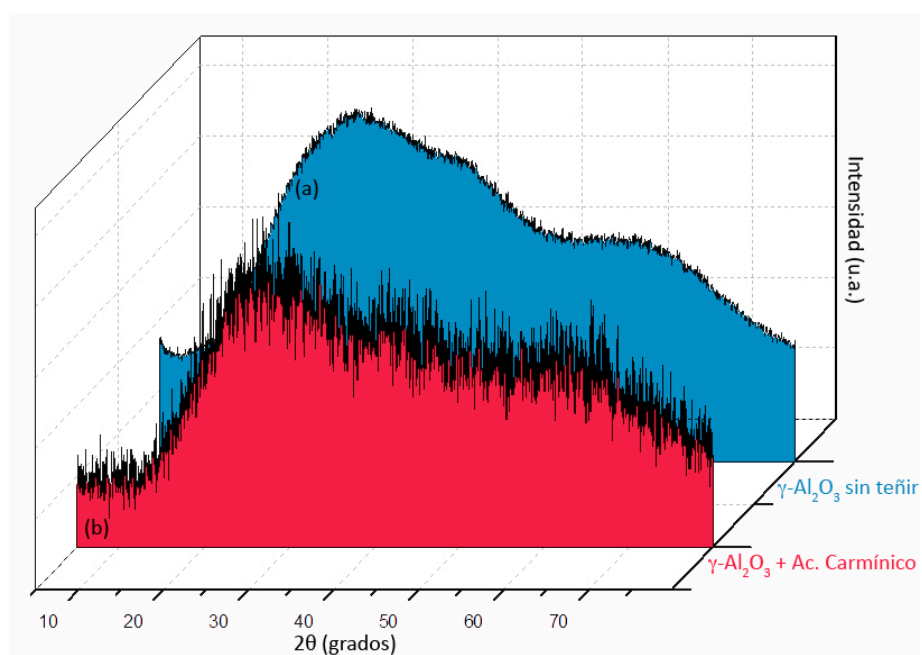


Imagen 50. Matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sin teñir y teñida con ácido carmínico.

#### 4.6.2.2. SEM

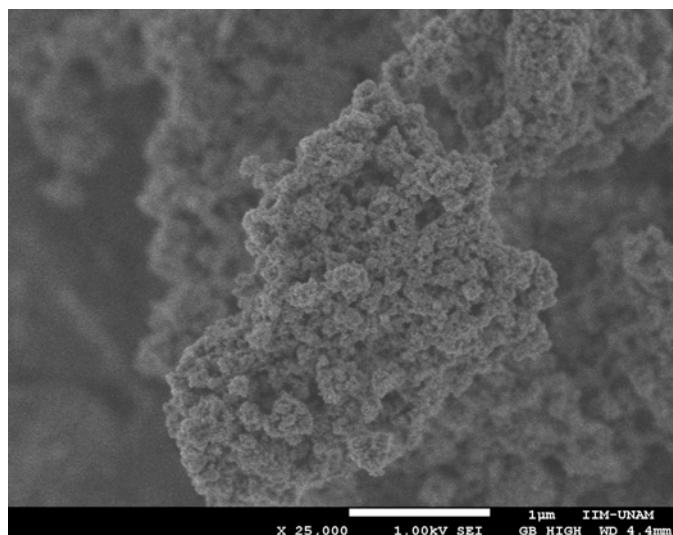


Imagen 51. Micrografía SEM de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  teñida con bugambilia morada.

En la imagen 51 se muestra la micrografía de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$  teñida con bugambilia morada a 25000 aumentos. Se observa que la matriz no sufre cambios en su morfología, lo que corrobora lo observado en DRX respecto de la conservación de la estructura cristalina al ser sometida al proceso de tinción.

#### 4.6.2.3. RMN de $^{27}\text{Al}$

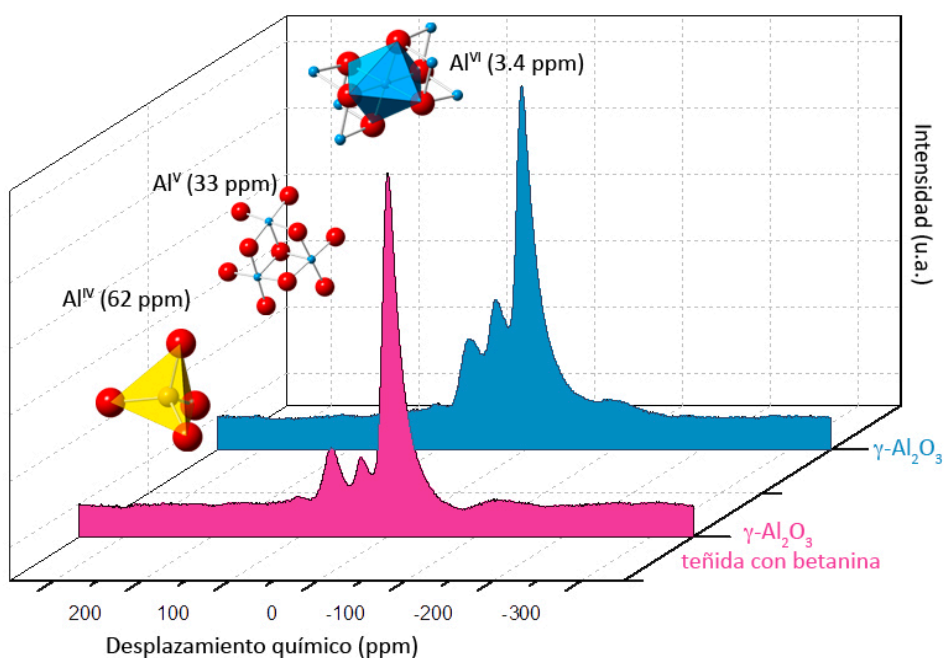


Imagen 52. Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SO}_4$  sin teñir y teñida con betanina.

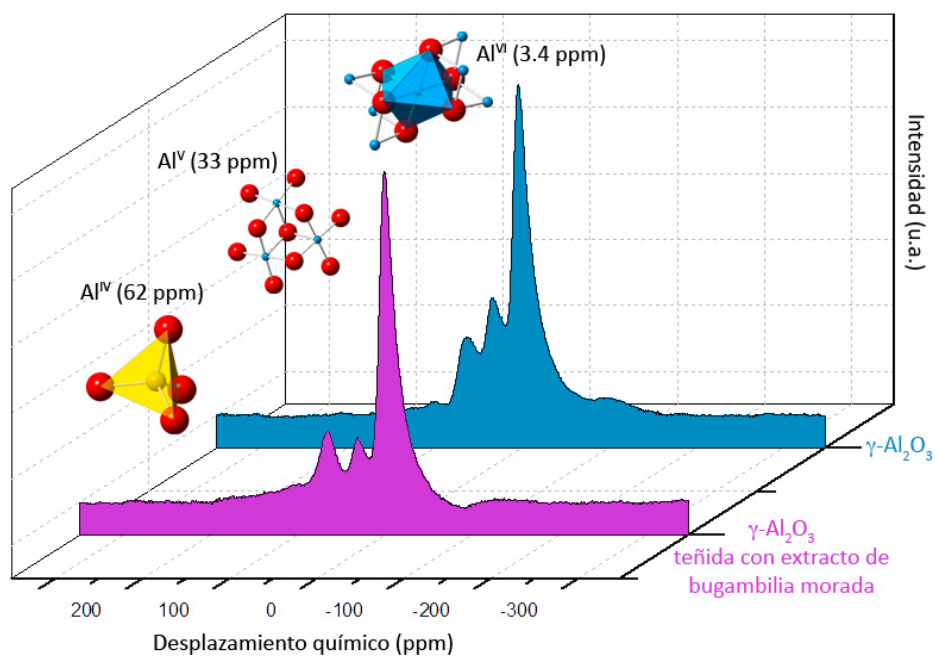


Imagen 53. Espectro de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sin teñir y teñida con bugambilia morada.

En las imágenes 52 y 53 se presentan los espectros de RMN de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras teñidas con betanina y bugambilia morada.

Se observa en ambos casos la disminución en la intensidad de la señal correspondiente al  $\text{Al}^{\text{IV}}$  (33 ppm), lo que indica que los colorantes se encuentran unidos a los átomos de aluminio pentacoordinados superficiales.

### 4.6.3. Caracterización de la matriz de TiO<sub>2</sub>

#### 4.6.3.1. DRX

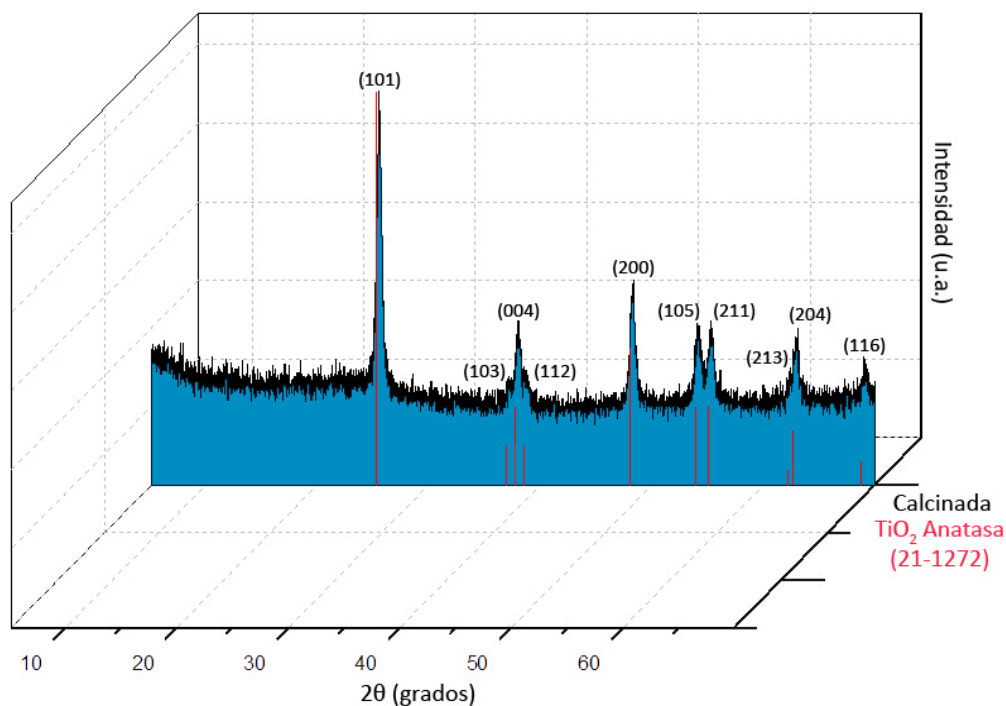


Imagen 54. Difractograma de la matriz de TiO<sub>2</sub> después de someterse al programa de calentamiento.

En la figura 54 se presenta el difractograma del TiO<sub>2</sub> obtenido por síntesis sol-gel después de ser sometido al programa de calentamiento. El material resultante es cristalino y los picos identificados corresponden con los reportados para el TiO<sub>2</sub> en fase anatasa (ficha JCPDS 21-1272). El ensanchamiento de los picos de difracción puede ser causada por el tamaño de partícula del material, que por el método de síntesis, es probable que se encuentre en el intervalo nanométrico.

Para determinar si el tamaño de partícula se encuentra en el intervalo nanométrico se calculó el tamaño promedio de los cristalitas de anatasa mediante la ecuación de Scherrer-Warren sobre las reflexiones (101), (200), (105), (211), (204) y (116) de la siguiente manera:



$$d = \frac{\kappa \cdot \lambda}{B \cos \theta}$$

Ecuación 7. Ecuación de Scherrer-Warren.

Donde:

$\theta$  = ángulo de difracción

$\beta$  = Ancho total del pico

$$\theta = \frac{\beta + 2\theta_1}{2}$$

$B$  = Ancho de pico en radianes ( $1^\circ = 1.7453 \times 10^{-2}$  rad)

$$B = \beta \rightarrow rad$$

$d$  = diámetro de partícula

$$\beta = \frac{2\theta_2 - 2\theta_1}{2}$$

$\kappa$  = Constante del equipo = 0.9

$\lambda$  = Longitud de onda de rayos x =  $1.5406 \text{ \AA} = 0.15406 \text{ nm}$

El tamaño de partícula para la reflexión (101) se obtuvo como sigue:

$$2\theta_1 = 24.906$$

$$2\theta_2 = 26.326$$

$$\beta = (26.326 - 24.906) / 2 = 0.71$$

$$B = (0.71) (1.7453 \times 10^{-2}) = 0.01239 \text{ rad}$$

$$\theta = (0.71 + 24.906) / 2 = 12.808^\circ$$

$$\cos \theta = 0.9751$$

$$d = (0.9) (0.15406) / (0.01239) (0.9751)$$

$$d = 11.47 \text{ nm}$$

El tamaño de partícula para las demás reflexiones se calculó de la misma forma.

Se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 2.

Reflexión	Tamaño de partícula
(101)	11.47 nm
(200)	11.09 nm
(105)	11.61 nm
(211)	11.2 nm
(204)	11.37 nm
(116)	11.10 nm

Tabla 2. Diámetro calculado mediante la ecuación de Scherrer-Warren para el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa.

El tamaño promedio calculado para las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa mediante la ecuación de Scherrer-Warren es de 11.31 nm.

#### 4.6.3.2. SEM

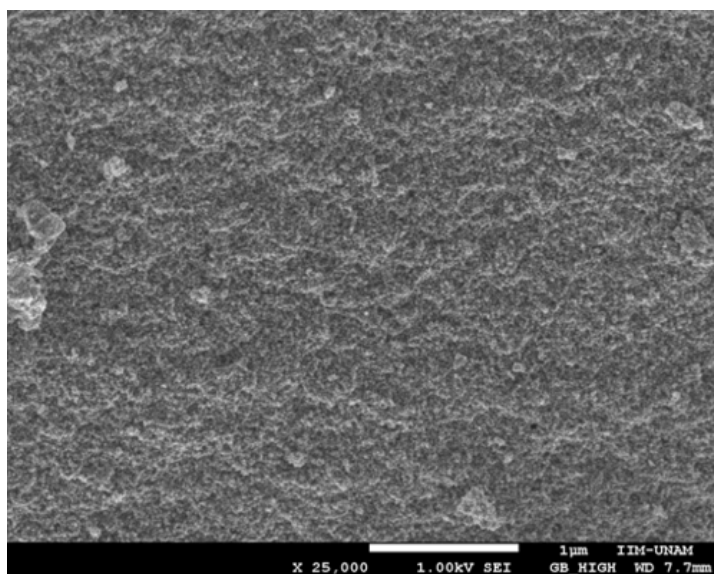
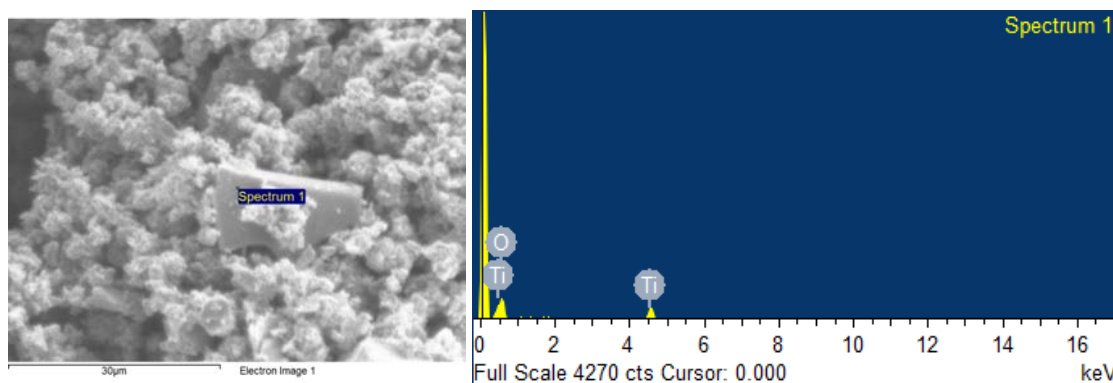


Imagen 55. Micrografía SEM de la matriz de  $\text{TiO}_2$ .

La micrografía de SEM de la matriz de  $\text{TiO}_2$  muestra el material magnificado 25000X, y se puede observar que la superficie es porosa y homogénea.

El análisis EDS muestra los elementos presentes en el material. En la imagen 56 se presenta el reporte del análisis.



Elemento	%Peso	% Atómico
O	40.9	67.45
Ti	59.1	32.55

Imagen 56. Análisis EDS de la matriz de  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.6.4. Caracterización del pigmento híbrido

##### 4.6.4.1. DRX

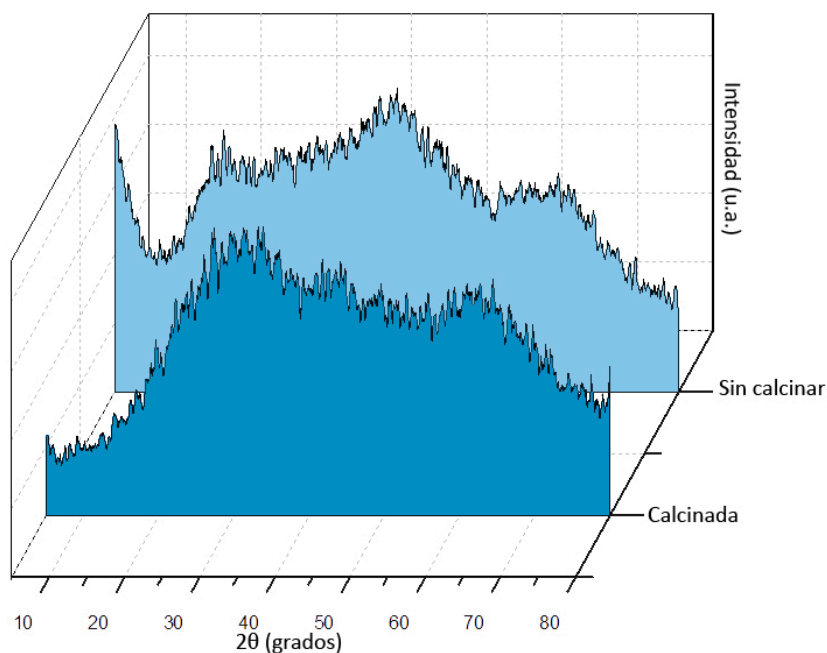


Imagen 57. Difractograma de la matriz híbrida antes y después de ser calcinada.

El análisis mediante difracción de rayos X de la matriz híbrida muestra que ésta es amorfa antes y después de ser calcinada a  $550^\circ\text{C}$ . Se puede observar que la matriz sufre cambios en su estructura cristalina después de ser sometida al programa de calentamiento. Estos cambios se deben a la pérdida de agua de hidratación.

En la imagen 58 se presenta el difractograma de la matriz antes de ser calcinada; no se pudieron identificar compuestos cristalinos debido a la ausencia de picos de difracción intensos. Se incluye la ficha de la bohemita AlOOH (JCPDS No 21-1307) con fines comparativos.

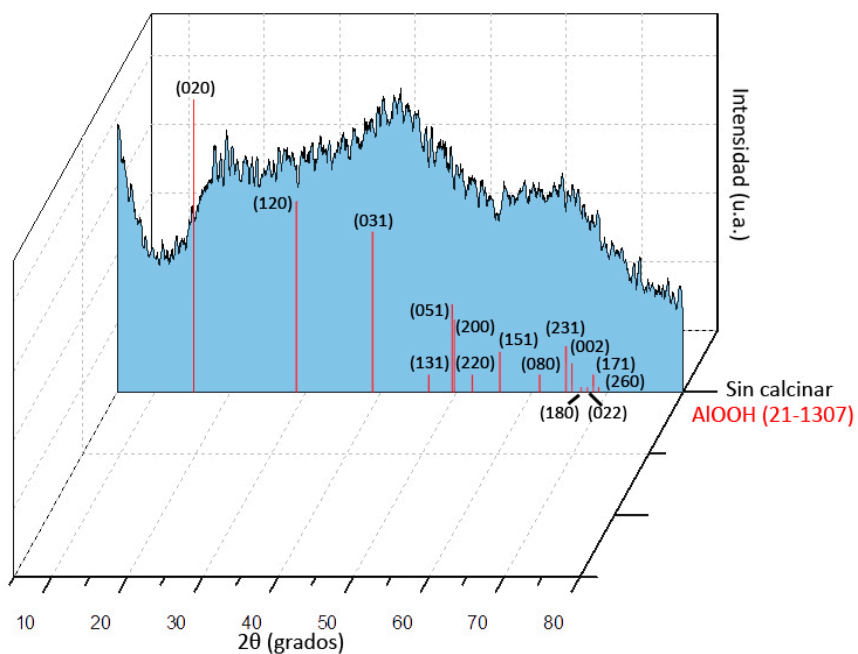


Imagen 58. Difractograma de la matriz híbrida antes de ser calcinada.

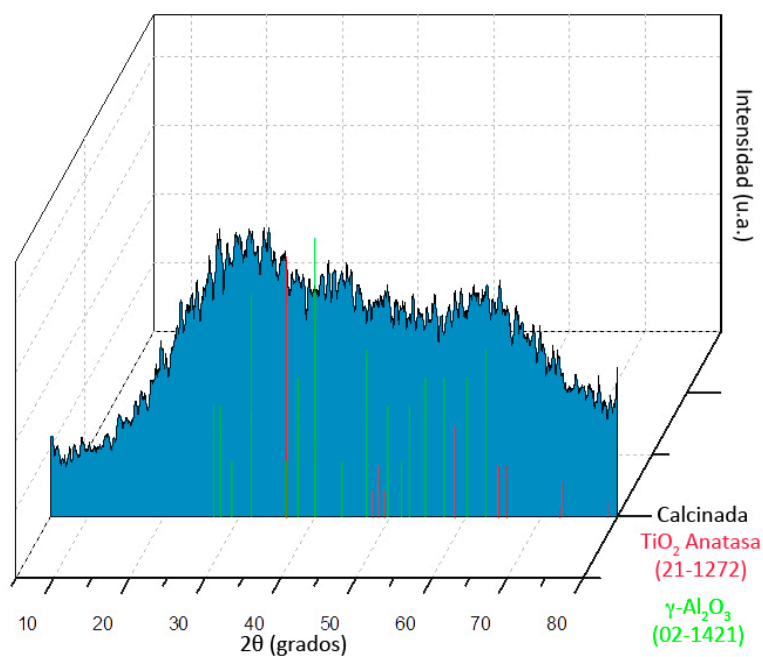


Imagen 59. Difractograma de matriz híbrida después de ser calcinada.

En la imagen 59 se presenta el difractograma de la matriz híbrida después de ser sometida al programa de calentamiento; no se pudieron identificar compuestos cristalinos debido a la ausencia de picos de difracción definidos. Se incluyen las fichas de la gama alúmina  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS No 02-1421) y el  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa (ficha JCPDS 21-1272) con fines comparativos.

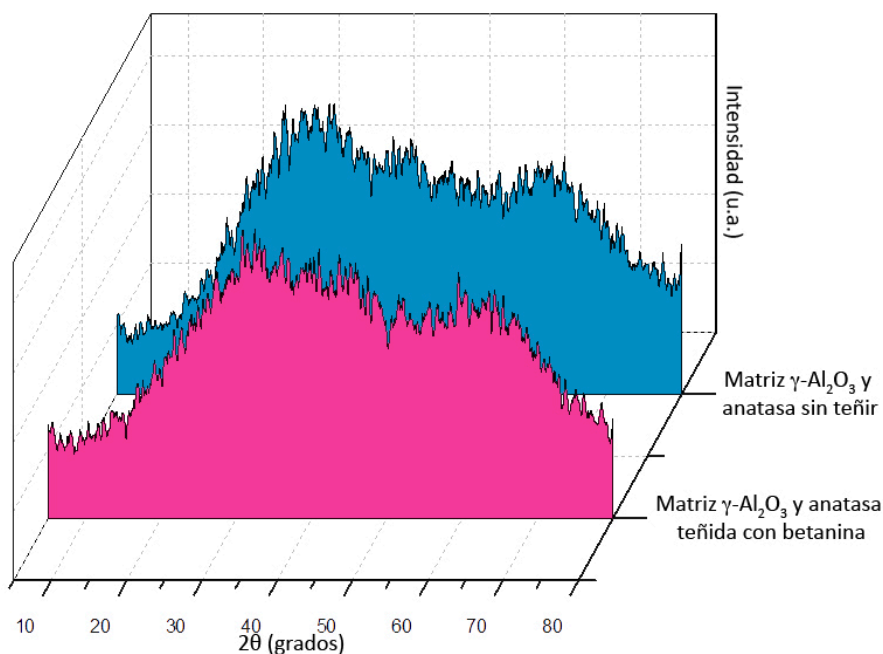


Imagen 60. Difractograma de la matriz híbrida calcinada sin teñir y teñida con betanina.

En la imagen 60 se muestra el difractograma de la matriz híbrida sin teñir (área azul) y teñida con betanina (área rosa). Se confirma que ambas matrices son amorfas y que no hay cambio en la estructura cristalina.

Se observó el mismo comportamiento en la matriz teñida con ácido carmínico (figura 61).

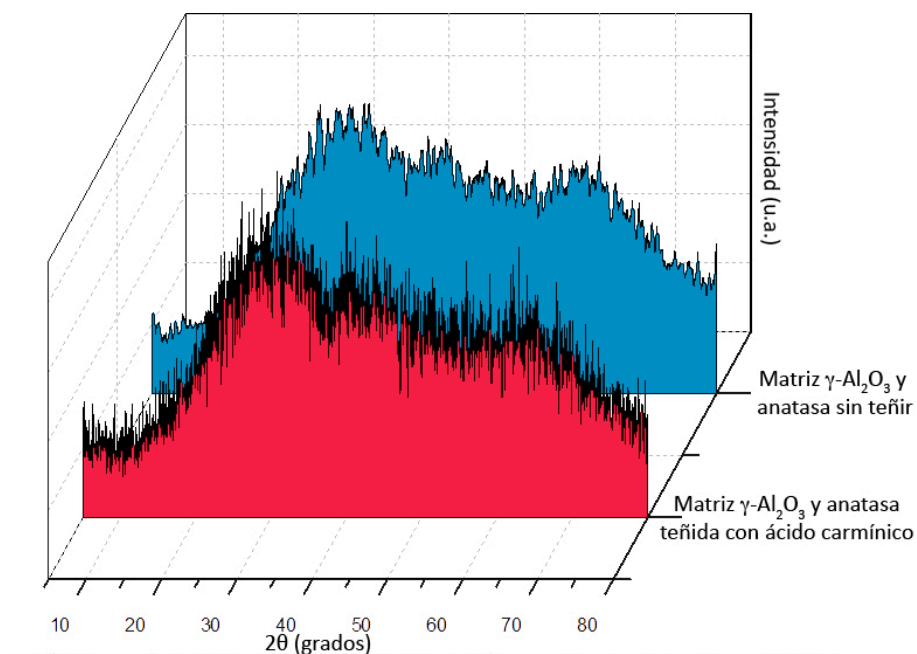


Imagen 61. Difractograma de la matriz híbrida calcinada sin teñir y teñida con ácido carmínico.

#### 4.6.4.2. RMN de <sup>27</sup>Al

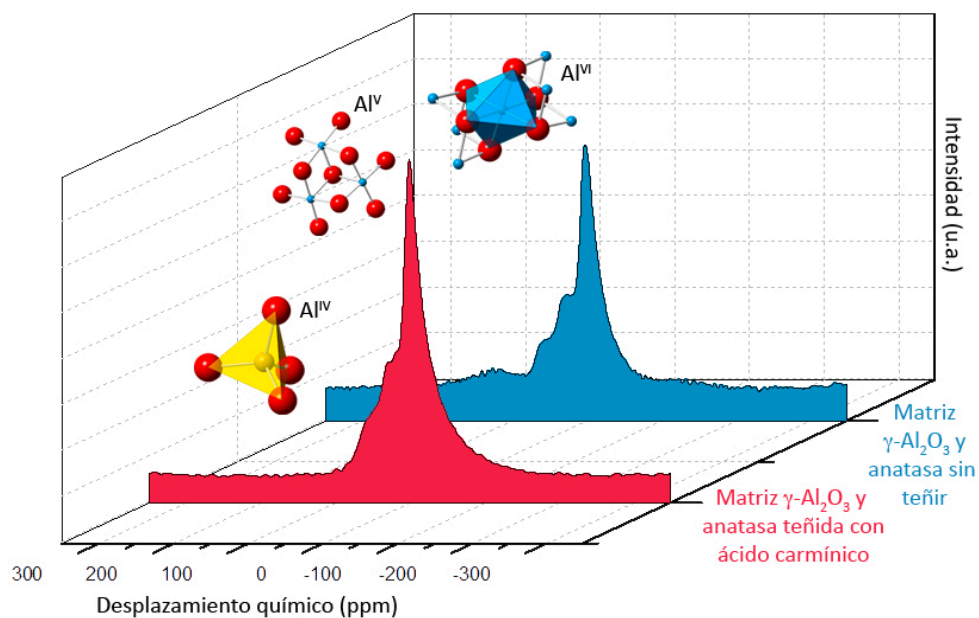


Imagen 62. Espectro de RMN de la matriz híbrida sin teñir y teñida con ácido carmínico.

En la imagen 62 se presenta el espectro de RMN de <sup>27</sup>Al de la matriz híbrida calcinada a 550°C sin teñir (área azul) y teñida con ácido carmínico (área roja).

En el espectro de la matriz sin teñir se observa un aumento en el ancho de las señales correspondientes al desplazamiento químico de las diferentes especies de

átomos de aluminio, que podría ser ocasionado por la presencia de los átomos de titanio en la anatasa, los cuales modifican el ambiente eléctrico de los átomos de aluminio. El método no permite separar las señales para poder diferenciar si hay presencia de átomos de aluminio con esferas de coordinación diferentes a la de la matriz compuesta sólo por  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Las señales aparecen de nuevo en las zonas características correspondientes a la presencia de  $\text{Al}^{\text{VI}}$  (~3.4 ppm),  $\text{Al}^{\text{IV}}$  (~62 ppm) y  $\text{Al}^{\text{V}}$  (~33 ppm).

Se puede observar que la mayor parte de los átomos de aluminio están coordinados en un ambiente octaédrico. En menor medida se encuentran los átomos de aluminio coordinados en un ambiente tetraédrico y se puede observar que la intensidad de la señal correspondiente al  $\text{Al}^{\text{V}}$  es lo suficientemente intensa, lo que indica que la matriz presenta varios sitios de coordinación insaturados.

En el espectro correspondiente a la muestra teñida se observa la disminución en la intensidad de la señal correspondiente a los átomos de aluminio pentacoordinados, lo que indica que la unión del colorante se lleva a cabo en estos sitios.

#### 4.6.4.3. SEM

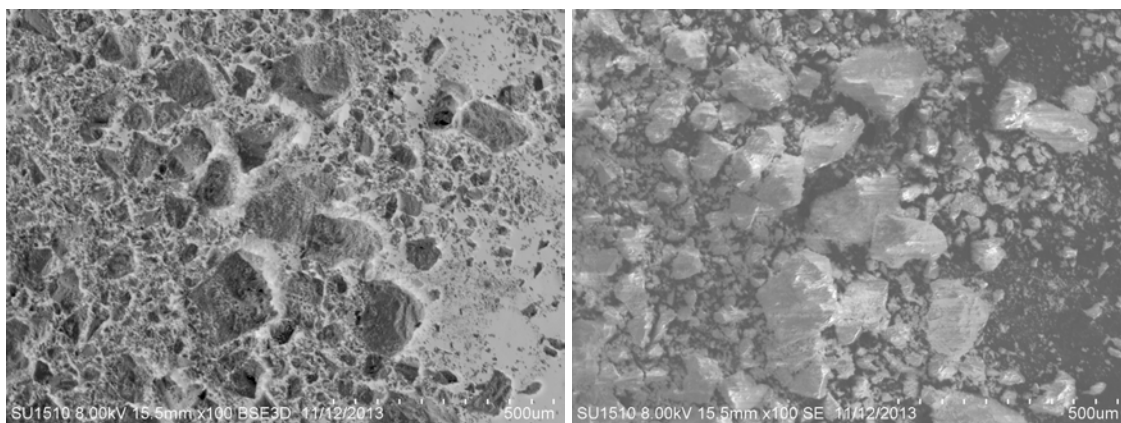


Imagen 63. Micrografías SEM de la matriz híbrida calcinada obtenida con el detector de electrones retrodispersados (izquierda) y secundarios (derecha).

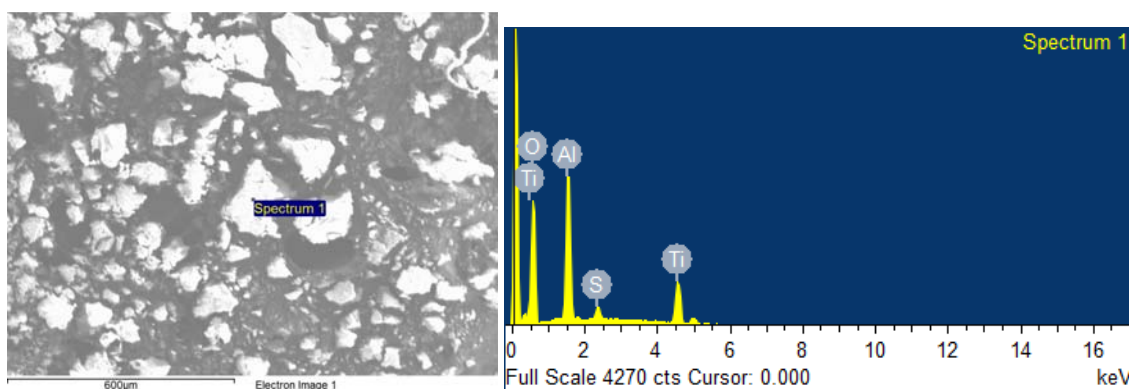
La imagen 63 (izquierda) muestra la micrografía de SEM correspondiente a la matriz híbrida calcinada a 550°C sin teñir, a 100 aumentos obtenida con el detector de

electrones retrodispersados. En esta imagen se puede apreciar claramente la morfología del material, el cual está compuesto por cúmulos de la matriz.

La imagen 63 (derecha) muestra la micrografía de SEM correspondiente a la matriz híbrida calcinada a 550°C sin teñir a un aumento de 100X obtenida con el detector de electrones secundarios.

En la micrografía se observa la morfología de la muestra. Se aprecia una apariencia homogénea y rugosa debida a la porosidad del material.

El análisis EDS muestra los elementos presentes en el material. En la imagen 64 se presenta el reporte del análisis. Se puede observar que la matriz es rica en titanio, lo que es crucial para el buen funcionamiento de la celda solar.



Elemento	% Peso	% Atómico
O	55.16	74.53
Ti	29.3	13.22
Al	13.93	11.16
S	1.61	1.08

Imagen 64. Análisis EDS de la matriz híbrida sin teñir.

La imagen 65 (izquierda) muestra la micrografía de SEM correspondiente a la matriz híbrida calcinada a 550°C, teñida con ácido carmínico, a un aumento de 100X obtenida con el detector de electrones retrodispersados. En esta imagen se observa claramente la morfología del material, que comprende cúmulos de la matriz teñida.



La imagen 65 (derecha) muestra la micrografía de SEM correspondiente a la matriz híbrida calcinada a 550°C teñida con ácido carmínico a un aumento de 100X obtenida con el detector de electrones secundarios.

En las micrografías se puede observar la presencia del colorante adsorbido en la superficie del material. En el caso de la imagen tomada con el detector de electrones retrodispersados en las zonas oscuras y para la imagen tomada con el detector de electrones secundarios, en la zonas más claras.

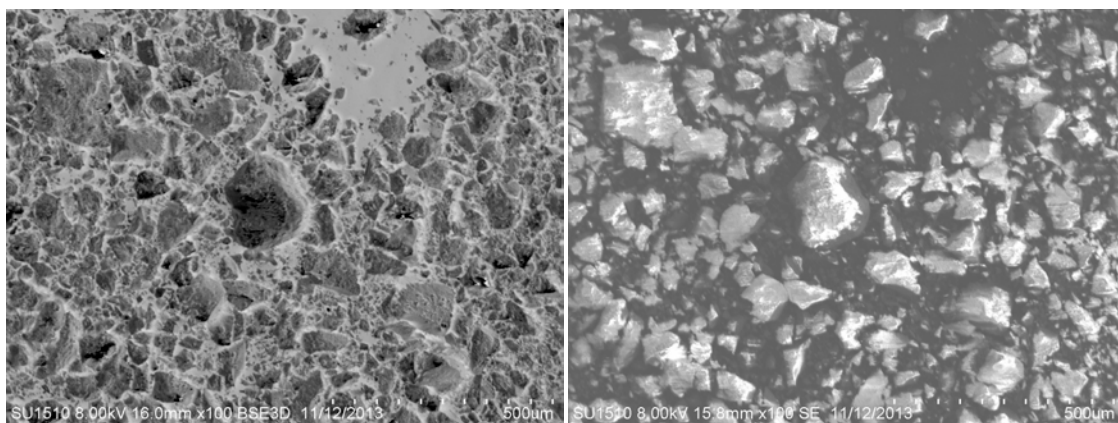
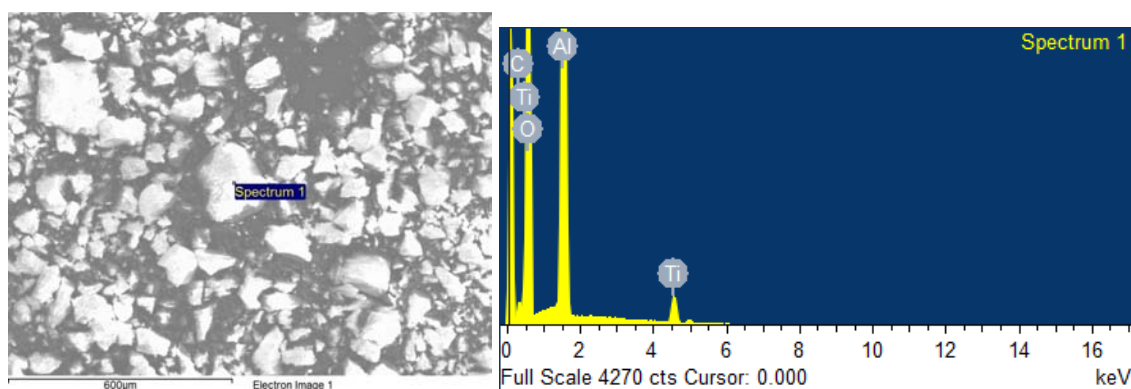


Imagen 65. Micrografías SEM de la matriz híbrida teñida con ácido carmínico obtenida con el detector de electrones retrodispersados (izquierda) y secundarios (derecha).

El análisis EDS muestra los elementos presentes en el material. En la imagen 66 se presenta el reporte del análisis.



Elemento	% Peso	% Átomico
O	59.65	69.87
Ti	7.46	2.92
Al	27.84	19.33
C	5.05	7.88

Imagen 66. Análisis EDS de la matriz híbrida teñida con ácido carmínico.

#### 4.7. MANUFACTURA DEL FOTOELECTRODO

El depósito de la película delgada del pigmento híbrido se realizó con la técnica descrita en la sección 3.5. El primer paso consiste en colocar la máscara que sirve para definir la película del pigmento; en este caso se utilizó cinta adhesiva transparente marca 3M colocada sobre un trozo de vidrio conductor de 2.5 cm x 2.5 cm como se muestra en la imagen 67.

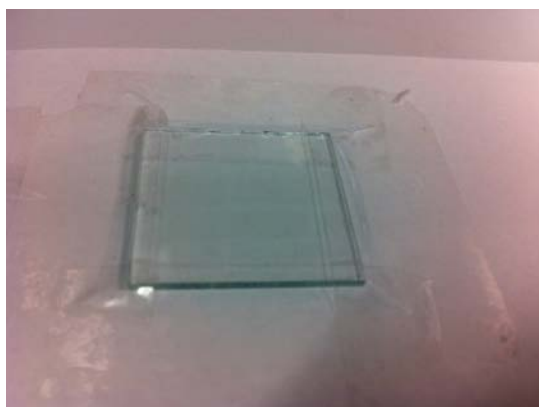


Imagen 67. Colocación de la máscara de cinta adhesiva transparente.

En el segundo paso se coloca un poco del gel de la matriz compuesta por  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa.

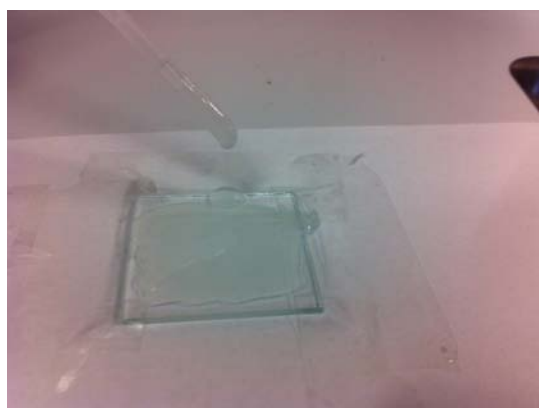


Imagen 68. Depósito de gel de la matriz híbrida.

Después se esparce el gel con ayuda de una espátula y se retira el material sobrante. Este paso se repite varias veces hasta conseguir una película uniforme.

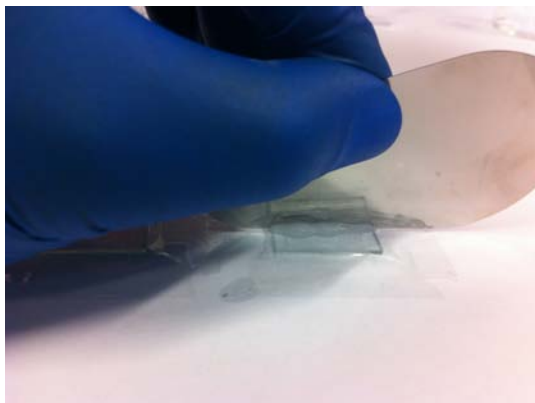


Imagen 69. Eliminación del exceso de gel con ayuda de una espátula.

Después de realizar el depósito se deja secar la película.



Imagen 70. Película depositada después de secarse.

Después de que el disolvente se evaporó, se coloca el fotoelectrodo en un crisol o cápsula de porcelana y se somete al programa de calentamiento descrito anteriormente.



Imagen 71. Calcinación de la película depositada.

Por último, después de ser sometido al programa de calentamiento, se coloca el fotoelectrodo en un desecador, para evitar la adsorción de humedad ambiental y se tiñe con los colorantes.

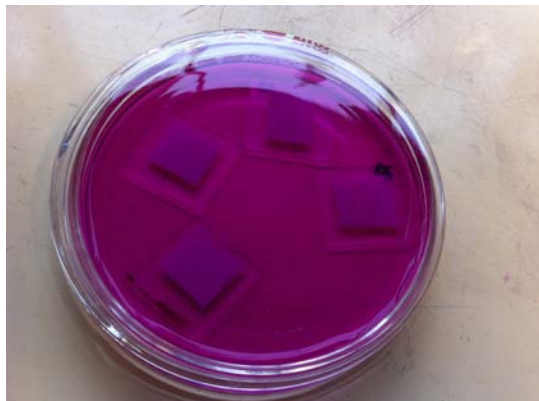


Imagen 72. Tinción de la película depositada.

# CONCLUSIONES

---

## CONTRASTE DE HIPÓTESIS

**Hipótesis I.** La matriz inorgánica secuestrará y estabilizará a los colorantes orgánicos extraídos de fuentes naturales y ayudará a evitar la degradación provocada por exposición a la luz solar y a factores como la presencia de oxígeno y humedad ambiental.

Mediante el método de síntesis sol-gel propuesto en este trabajo, se logró obtener una matriz compuesta por  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa capaz de secuestrar los colorantes orgánicos.

En lo referente a la estabilización, los resultados muestran que la matriz no ayuda a prevenir la degradación en los colorantes betalaínicos que se descompusieron con el paso del tiempo. En ocho meses de exposición directa a la luz del sol, no se puede concluir si los pigmentos betalaínicos tienen un tiempo límite de estabilidad, ya que durante este periodo la degradación del colorante ha continuado.

En el caso del ácido carmínico, el efecto estabilizador por parte de la matriz fue mayor que con los colorantes betalaínicos durante el tiempo de análisis.

**Hipótesis II.** La presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ayudará a evitar la fotodegradación que pudiera ser inducida por la presencia de  $\text{TiO}_2$ .

En la imagen 38 del capítulo 4 se hace notable la degradación que han sufrido los colorantes después de ocho meses de exposición continua a la luz solar. En la matriz de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a pesar de que se conserva el color, se observa que éste ha disminuido ligeramente. En el caso de la matriz de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, el color desapareció por completo. La presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la matriz híbrida, no ayudó a evitar la

degradación del colorante betalaínico, el cual ha presentado una degradación constante durante el tiempo de análisis.

En la imagen 42 del capítulo 4 se presentaron los pigmentos obtenidos con ácido carmínico. En este caso, la presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ayudó a mejorar la resistencia del colorante a la degradación durante el tiempo de análisis. Al comparar la matriz híbrida con la matriz de  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa se observa que en la primera se ha preservado mejor el colorante, a diferencia de la segunda, donde se observa una clara disminución en la intensidad del color.

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo de investigación se presentan las siguientes conclusiones:

- Se sintetizó una matriz compuesta de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  mediante un método de química suave capaz de secuestrar a los colorantes betalaínicos extraídos de la *bougainvillea glabra*, la betanina y al colorante antraquinónico ácido carmínico.
- De acuerdo con los resultados, los colorantes betalaínicos de la bugambilia y la betanina no son buenos candidatos para usarse como sensibilizadores si se utiliza  $\text{TiO}_2$  como óxido semiconductor, ya que presentan poca estabilidad y la presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la matriz no ayuda a disminuir la degradación.
- La estabilidad de la betanina y de la solución betalaínica extraída de las brácteas de *bougainvillea glabra* es la misma, la diferencia es que la degradación de la betanina se lleva a cabo más rápido.
- De acuerdo con los resultados, el ácido carmínico puede ser buen candidato para usarse como sensibilizador, ya que muestra buena estabilidad frente al  $\text{TiO}_2$ , y la presencia de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la matriz ayuda a su estabilidad.

## PERSPECTIVAS

---

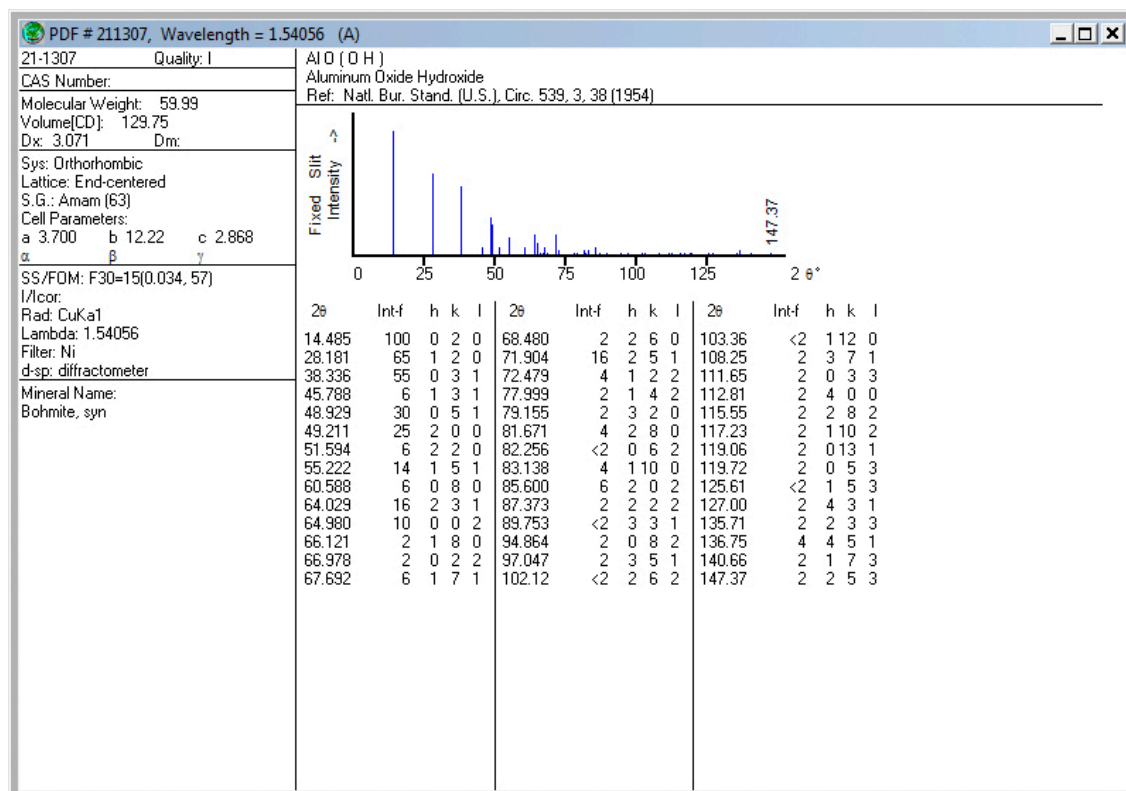
- Caracterizar el fotoelectrodo y evaluar el desempeño del pigmento híbrido en condiciones de operación para determinar su durabilidad y eficiencia.
- Realizar el depósito de la película delgada del pigmento híbrido con otras técnicas de depósito como *spin coating* y *dip coating*.
- Evaluar otros colorantes antraquinónicos y otros colorantes orgánicos extraídos de fuentes naturales como porfirinas y antocianinas.
- Sintetizar y evaluar otras matrices inorgánicas basadas en silicio, magnesio y aluminio y funcionalizarlas con otros óxidos semiconductores como el ZnO mediante síntesis sol-gel.
- Sintetizar otros pigmentos híbridos con diferentes matrices y colorantes para poder obtener una paleta de colores que pueda ser utilizada en fotoelectrodos de celdas solares sensibilizadas con colorantes.

# APÉNDICES

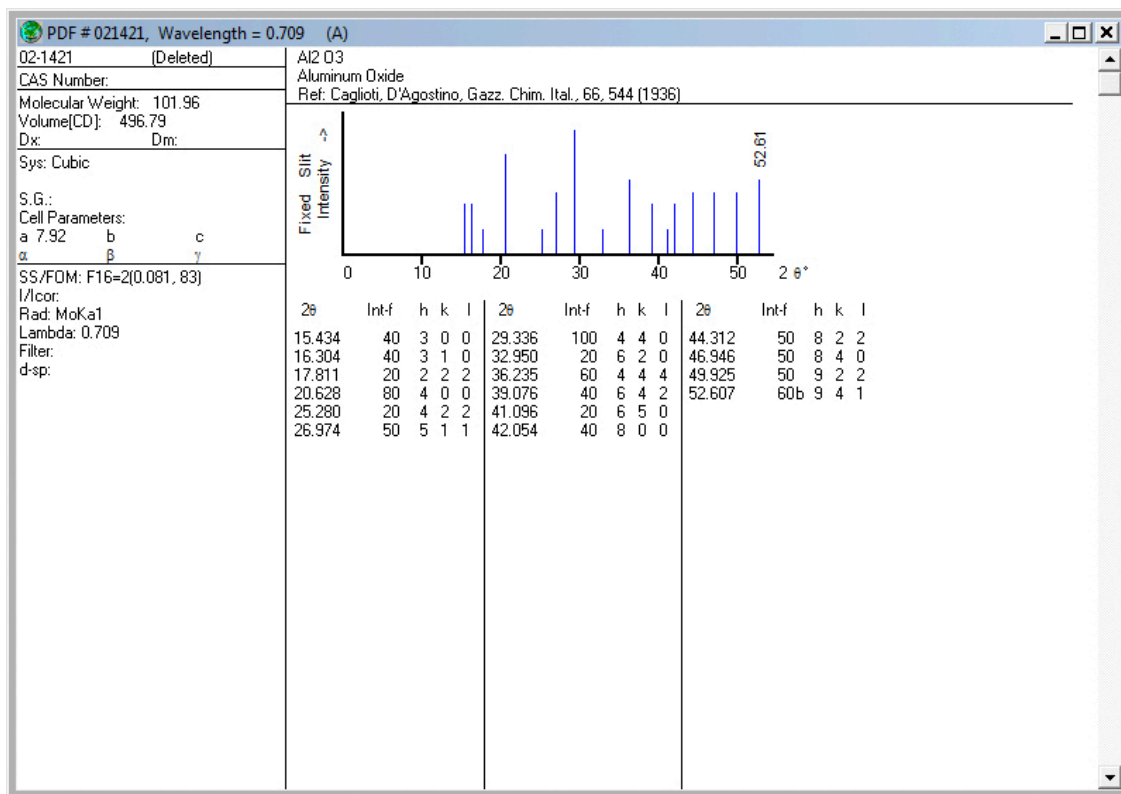
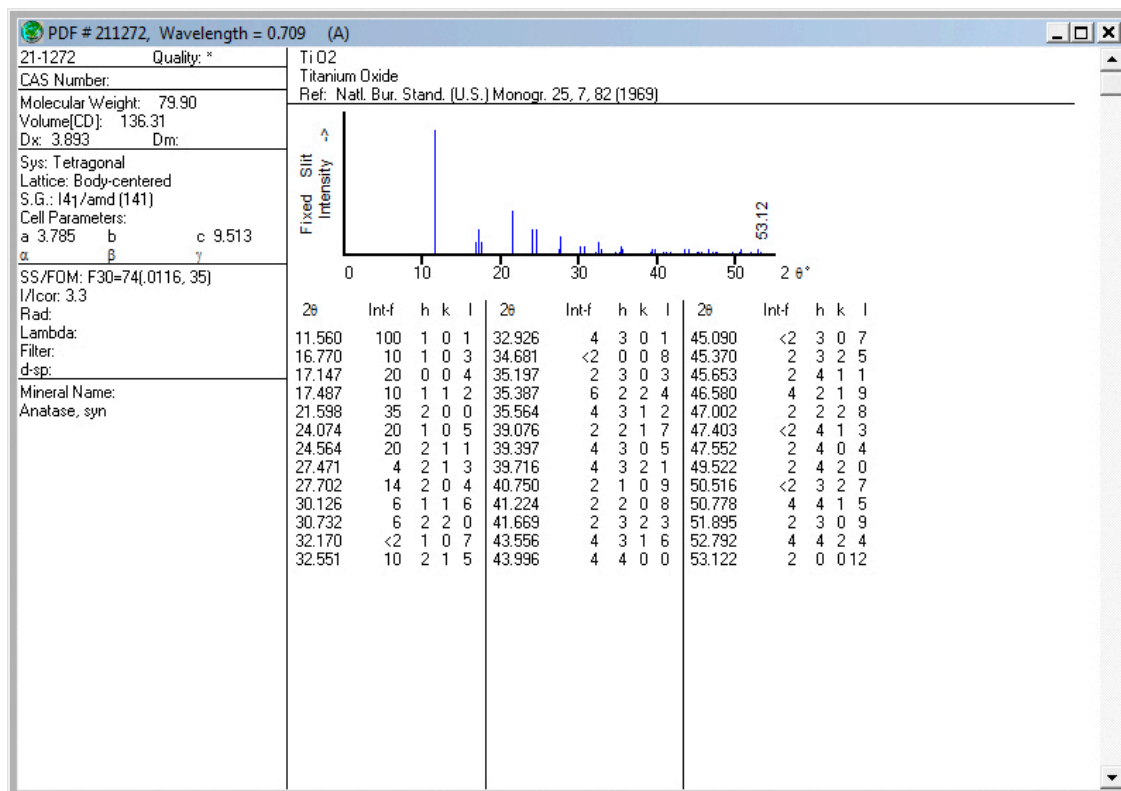
## A1. Fichas cristalográficas

A continuación se presentan las fichas cristalográficas utilizadas en la caracterización.

Bohemita AlO(OH) (JCPDS No 21-1307)





Gama alumina  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (JCPDS No 02-1421)Anatasa TiO<sub>2</sub> (JCPDS No 21-1272)

## BIBLIOGRAFÍA

---

- Aegerter, M. A. y Mennig, M., *Sol-gel Technologies for Glass Producers and Users*, Kluwer Academic Publishers, EUA, 2004.
- Arjunan, T.V., et al., "Review: Dye-sensitized Solar Cells", *Materials Technology*, Vol. 28, No. 1-2, 2013.
- Askeland, D.R., et al., *The Science and Engineering of Materials*, 6a ed., Cengage Learning, USA, 2011.
- Azeredo, H. M. C., "Betalains: Properties, Sources, Applications, and Stability a Review", *International Journal of Food Science and Technology*, No. 44, 2009, 2365-2376.
- Bokhimi, X., et al., "Sulfate Ions and Bohemite Crystallization in a Sol Made with Aluminium Tri-sec-butoxide and 2-propanol", *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 111, 2007, pp. 103-107.
- Brinker, C.L. y Scherer, W. G., *Sol-gel Science. The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press Inc., Londres, 1990, p. 6.
- CIE publicación 85.
- Clement, J. S. y Mabry, T. J., "Pigment Evolution in the Caryophyllales: a Systematic Overview", *Bot. Acta*, Vol. 5, No. 109, 1996, pp. 360-367.
- Cotton F. A. y G. Wilkinson G., *Química inorgánica avanzada*, Limusa, México, 1998.
- Dahlgren, B., *La grana cochinilla*, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones Antropológicas, México, 1990.
- Dalvandi, M., et al., "Synthesis of Titanium Dioxide Nano-powder Via Sol-gel Method at Ambient Temperature", *Journal of Sol-gel Science Technology*, Vol. 66, No. 1, 2013, pp. 68-72.
- Definitions of Terms Relating to the Structure and Processing of Sols, Gels, Networks, and Inorganic-organic Hybrid Materials. *Pure Appl. Chem.*, 2007, Vol. 79, No. 10.
- Dimitriev, Y., et al., "History of Sol-gel Science and Technology (Review)", *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 43, No. 2, 2008, pp. 181-192.
- Dong-Joo, K., et al., "Comparison of Transparent Conductive Indium Tin Oxide, Titanium-doped Indium Oxide, and Fluorine-doped Tin Oxide Films for Dye-sensitized Solar Cells", *Journal of Electrical & Engineering Technology*, Vol. 6, No. 5, 2011, pp. 684-687.
- Dyesol, fecha de consulta: 30 de septiembre de 2013, Disponible en Internet: <http://www.dyesol.com/index.php?page=Dyesol+Commercialisation+of+DSC>
- Gardner, J. M., et al., "Evidence for Iodine Atoms as Intermediates in the Dye-sensitized Formation of I-I bonds", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 130, No. 51, 2008, pp. 17252-17253.
- Gettens, R. y Stout, G., *Painting materials, a short encyclopaedia*, Dover Publications, Nueva York, 1966.
- Grätzel, M., "Dye-sensitized Solar Cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology*, Vol. 4, 2003, pp. 145-153.
- Grätzel, M. y Durant J. R., "Dye-sensitized Mesoscopic Solar Cells", *Photochemical and Photoelectrochemical Approaches to Solar Energy Conversion, Series on*

- Photoconversion of Solar Energy*, Mary D. Archer y Arthur J. Nozik (eds.), Imperial College Press, UK, 2007.
- Grimshaw, R. W., *The Chemistry and Physics of Clays*, 4a ed, Wiley Interscience, Gran Bretaña, 1971, p. 185.
  - Hara, K. y Mori, S., "Dye-sensitized Solar Cells", *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, 2nd ed, Antonio Luque y Steven Hegedus (eds.), John Wiley and Sons, UK, 2011.
  - Hara, K., *et al.*, "Influence of Electrolytes on the Photovoltaic Performance of Organic Dye-sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells" *Solar Energy Materials and Solar Cells*, No. 70, 2001, pp. 151-161.
  - Hart, J. N., *et al.*, "A Comparison of Microwave and Conventional Heat Treatments of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, Vol. 91, 2007.
  - Herbst, W. y Hunger, K., *Industrial Organic Pigments. Production, Properties, Applications*. 2a ed., VCH, Alemania, 1997.
  - Higuchi, K. y Kato, N., "Development of Dye-sensitized Solar Modules for Artistic Designs", *Toyota CRDL, Inc. Technical news*, Vol. 41, No. 1, 2006.
  - Kalyanasundaram, K., *Dye-sensitized solar cells*, K. Kalyanasundaram (ed.), EPFL Press, Lausanne, Suiza, 2010.
  - Kickelbick, G., *Introduction to Hybrid Materials, Hybrid Material. Synthesis, Characterization, and Applications*, Guido Kickelbick (ed.), Wiley-VCH, Alemania, 2007.
  - Kuang, D. *et al.*, "Organic Dye-sensitized Ionic Liquid Based Solar Cells: Remarkable Enhancement in Performance Through Molecular Design of Indoline Sensitizers", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 47, No. 10, 2008, pp. 1923-1927.
  - Lara, O. F. y Márquez A. C., *Plantas medicinales de México. Composición, usos y actividad biológica*, UNAM, México, 1996.
  - Lima, E., *et al.*, "Non-toxic Pigments: Sequestering Betanidin Chromophores on Inorganic Matrices", *Applied Clay Science*, No. 42, 2009, pp. 478-482.
  - Lock Sing de Ugaz, O., *Colorantes naturales*, Fondo editorial de la Pontificia Universidad Católica de Perú, Perú, 1997.
  - Meyer, G., "Efficient Light-to-Electrical Energy Conversion: Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films Modified with Inorganic Sensitizers", *Journal of Chemical Education*, Vol. 74, No. 6, 1997, pp. 652-656.
  - Millington, K. R., "Photoelectrochemical Cells: Dye Sensitized Solar Cells", *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Vol. 4, Jürgen Garche (ed.), Elsevier, UK, 2009.
  - Murakami, T. N., *et al.*, "Highly Efficient Dye-sensitized Solar Cells Based on Carbon Black Counter Electrodes", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 153, No. 12, 2006, pp. A2255-A2261.
  - Nakade, S., *et al.*, "Stepped Light-induced Transient Measurements of Photocurrent and Voltage in Dye-sensitized Solar Cells: Application for Highly Viscous Electrolyte Systems", *Langmuir*, 2005 Vol. 21, No. 23, pp. 10803-10807.
  - Nazeeruddin, M. K., *et al.*, "Conversion of Light to Electricity by cis-X2Bis (2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate) ruthenium(II) Charge-transfer Sensitizers on Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Electrodes", *J. Am. Chem. Soc.*, No. 115, 1993, pp. 6382-6390.
  - Norma ASTM E2456-06. *Standard terminology relating to nanotechnology*.
  - Norma ASTM E-490.
  - Norma ASTM G173-03.

- NREL.gov, Fecha de consulta: 30 de abril de 2014. Disponible en Internet: [http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency\\_chart.jpg](http://www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg)
- NREL.gov, Fecha de consulta: 30 de septiembre de 2013, disponible en Internet: <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5>
- O'Reagan, B. y Grätzel, M., "A Low-cost, High Efficiency Solar Cell Based on Dye Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films", *Nature*, No. 353, 1991, pp. 737-740.
- Quattrocchi, U., *CRC World dictionary of plant names. Common names, scientific names, eponyms, synonyms and etymology*, Vol. I, CRC Press, EUA, 2000.
- Reiko Yoneya Ogura, *et al.*, "High- Performance Dye-sensitized Solar Cell with a Multiple Dye System", *Applied Physics Letters*, No. 94, 2009, pp. 073308-1-073308-3.
- Reyes, G.J., Aplicación de la técnica sol-gel, Tesis de maestría, Universidad de Colima, 2003.
- Reyes Valerio, C., *De Bonampak al Templo Mayor. El Azul Maya en Mesoamérica*, Colección América Nuestra, Vol. 40, Siglo XXI, México D.F., 1993.
- Robertson, N., "Optimizing Dyes for Dye-sensitized Solar Cells", *Angewandte Chemie International Edition*, Vol 45, 2006, pp. 2338-2345.
- Sáenz, C., *et al.*, *Utilización agroindustrial del nopal*, Reimpresión 2007, Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, Boletín de servicios agrícolas de la FAO, Roma, 2006.
- Saito, Y., *et al.*, "Application of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) to Counter Electrode in Dye-sensitized Solar Cells", *Chem. Lett.*, Vol. 10, 2002, pp. 1060-1061.
- Sakaguchi, S., *et al.*, "Quasi-solid Dye-sensitized Solar Cells Solidified with Chemically Cross-linked Gelators: Control of TiO<sub>2</sub>/gel Electrolytes and Counter Pt/gel Electrolytes Interfaces", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Vol. 164, 2004, pp. 117-122.
- Salaverry, G.O., Pigmentos naturales quinónocicos, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Perú, 1998.
- Sánchez del Río, M., *et al.*, "Nuevas investigaciones sobre el azul maya", La ciencia de materiales y su impacto en la arqueología, Vol. III, A.D. Mendoza, *et al.* (eds.), Academia Mexicana de Ciencia de Materiales, México, 2006.
- Simonsen, M. E., *et al.*, "Sol-gel Reactions of Titanium Alkoxides and Water: Influence of pH and Alkoxy Group on Cluster Formation and Properties of the Resulting Products", *Journal of Sol-gel Science*, Vol. 53, 2010, pp. 485-497.
- Smestad, G. P. y Grätzel, M., "Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-sensitized Nanocrystalline Energy Converter", *J. Chem. Ed.*, Vol. 75, 1998, pp. 752-756.
- Skoog, D. A., Principios de análisis instrumental, 5a ed., España, 2001.
- Sony global, fecha de consulta: 30 de septiembre de 2013, Disponible en Internet: [http://www.sony.net/SonyInfo/csr/SonyEnvironment/technology/solar\\_cells.html](http://www.sony.net/SonyInfo/csr/SonyEnvironment/technology/solar_cells.html)
- Sony global, fecha de consulta: 30 de septiembre de 2013, Disponible en Internet: [http://www.sony.net/SonyInfo/technology/technology/theme/solar\\_01.html](http://www.sony.net/SonyInfo/technology/technology/theme/solar_01.html)
- Strack, D., *et al.*, "Recent Advances in Betalain Research", *Phytochemistry*, No. 62, 2003, pp. 247-269.
- Valente, J. S., *et al.*, "Sulfated Nanocapsular Aluminas: Controlling their Brønsted and Lewis Acidity", *Journal of Physical Chemistry*, No. 113, 2009, pp. 16476-16484.
- Viguera, A. L. y Portillo L., *Usos del pigmento de la grana cochinilla*, Universidad de Guadalajara, Departamento de Botánica y Zoología, México, 2000, pp. 93-95.

- Wright, D. J., y Sommerdijk, A.J.M.N., *Sol-gel Materials Chemistry and Applications, Advanced chemistry texts*, Vol. 4, CRC Press, USA, 2001, p. 4.
- Zhang, G.L. *et al.*, "High Efficiency and Stable Dye-sensitized Solar Cells with an Organic Chromophore Featuring a Binary  $\pi$ -conjugated Spacer", *Chem. Commun.*, Vol. 16, 2009, pp. 2198-2200.

## PRESENTACIONES DEL TRABAJO

---

Los principales resultados de este trabajo se han presentado en los siguientes congresos:

**1er simposio de estudiantes asociados al IIM.**

Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

México, D.F.

31 de julio - 2 de agosto de 2013.

"Uso de un pigmento híbrido orgánico-inorgánico en el fotoelectrodo de una celda solar sensibilizada".

Presentación oral.

Arturo López Mérida, Sebastian Pathiyamattom Joseph, Enrique Lima Muñoz, Erick Pérez Ramírez.

**XXII International materials research congress. Renewable energy and sustainable development symposium.**

Sociedad Mexicana de Materiales.

Cancún, Quintana Roo.

11 - 15 de agosto de 2013.

"Use of a hybrid organic-inorganic pigment in the photoelectrode of a dye sensitized solar cell".

Presentación de cartel.

Arturo López Mérida, Sebastian Pathiyamattom Joseph, Enrique Lima Muñoz, Erick Pérez Ramírez.

**1er congreso nacional de estudiantes de energías renovables.**

Instituto de Energías Renovables, UNAM.

Temixco, Morelos.

29 - 31 de octubre de 2013.

"Uso de un pigmento híbrido orgánico-inorgánico en el fotoelectrodo de una celda solar sensibilizada".

Presentación oral.

Ponencia ganadora del 1er lugar en exposición oral.

Arturo López Mérida, Sebastian Pathiyamattom Joseph, Enrique Lima Muñoz, Erick Pérez Ramírez.