

CELDAS SOLARES SENSIBILIZADAS CON COLORANTES FOTOSENSIBLES OBTENIDOS DE PLANTAS DE LA REGIÓN SUR DE ECUADOR

Marcela Cabrera^a, Jorge G. Figueroa^a, Javier C. Ramírez-Pérez^b y Natalí Solano-Cueva^{a,*}

^aDepartamento de Química y Ciencias Exactas, Universidad Técnica Particular de Loja, San Cayetano Alto s/n, Loja, Ecuador

^bDepartment of Chemistry and Biochemistry, Kent State University, 500 E Main St North Canton, OH, USA 44242

Recebido em 27/06/2016; aceito em 10/10/2016; publicado na web em 02/11/2016

SENSITIZED SOLAR CELLS WITH PHOTOSENSITIVE DYES OBTAINED FROM PLANTS OF THE SOUTHERN REGION OF ECUADOR. Four vegetal species of the southern of Ecuador were used as sensitizers for making dye-sensitized solar cells (DSSCs). The effect of type and amount of material, type and time of maceration were tested in order to determine the best conditions of extraction. The extraction of the natural dye was made with acidified ethanol. The sensitizing agents were adsorbed on TiO₂ nanoparticles in small solar cells. The DSSCs made with natural dyes from extracts of blackberry (*Rubus glaucus* B), mortiño (*Solanum americanum* Mill), escancel (*Iresine herbstii* Hook) and beet (*Beta vulgaris* L) developed an open-circuit tension (Voc) 0.65, 0.5, 0.45 and 0.19 V, respectively. The short-circuit currents (Isc) varies from 2.05 to 19.68 mA cm⁻² and the fill factor ranging from 0.61 to 0.69. The DSSCs sensitized with the extract of *Rubus glaucus* B offered the highest maximum power of 8.83 mW. Thus, the natural dyes used showed great potential as sensitizers in DSSCs, besides being environmentally friendly and their low cost.

Keywords: Dye-sensitized solar cell; natural dyes; nanoparticles TiO₂.

INTRODUCCIÓN

En el siglo XXI la humanidad se enfrenta al reto del incremento global de la demanda de energía y el control del nivel de emisiones de CO₂ para reducir el efecto invernadero. Por lo cual surge la necesidad en el desarrollo de fuentes de energías alternativas por medio del desarrollo de energías renovables, asegurando protección y armonía con el medio ambiente.¹ Una de estas fuentes de energía alternativa y renovable es el aprovechamiento de la energía solar, mediante la aplicación en celdas solares. Hoy en día, las celdas solares convencionales son basadas en silicio. Sin embargo, su desventaja son los altos costos de fabricación.² Otra fuente de energía son los combustibles fósiles, más económicos pero con las desventajas de ser un recurso no renovable y de alta contaminación.³ Las celdas solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs), han despertado un gran interés desde la publicación de O'regan y Grätzel,⁴ debido a que representan una alternativa potencial y relativamente económica en comparación con el silicio que son actualmente los más utilizados.

Las DSSCs consisten en un electrodo o ánodo, un contra-electrodo o cátodo, electrolito redox (reducción y oxidación) y un agente sensibilizador.⁵ En estas celdas, el colorante sensibilizador juega un papel clave en la absorción de la luz solar y la conversión de energía solar en energía eléctrica. Hoy en día, algunos complejos metálicos y colorantes orgánicos se han sintetizado y usado como sensibilizadores. Por el momento, la mayor eficiencia en DSSCs se da por Ru que contienen compuestos absorbidos en TiO₂ nanocrystalino alcanzando un 11.1% y una potencia máxima de 2.429 mW.⁶ Aunque tales DSSCs han proporcionado un rendimiento relativamente alto, hay varias desventajas de la utilización de metales nobles, debido a su limitada disponibilidad; por lo tanto su producción es costosa. Por otro lado, los colorantes orgánicos no sólo resultan más económicos, también alcanzan una eficiencia alrededor de 9.8%.⁷ Sin embargo, la desventaja de los colorantes orgánicos son los problemas asociados con la complejidad de las rutas sintéticas.

Los colorantes naturales encontrados en flores, frutas, hojas

o raíces de las plantas pueden ser extraídos por métodos simples. Además, el bajo costo, no toxicidad, y biodegradación completa son las ventajas para su aplicación en DSSCs. Hasta ahora se han utilizado varios colorantes naturales como sensibilizadores en DSSCs.⁸ Pero en la actualidad, son todavía demasiado ineficientes para ser vendidas de forma competitiva, se han encontrado rendimientos de colorantes menores al 1%.⁹

Varios estudios han reportado la capacidad de captar energía solar que poseen los colorantes orgánicos que contienen antocianinas.¹⁰ Estos colorantes se extraen generalmente de frambuesas, manzanas, peras, uvas, moras, ciruelas y semillas de granada. También se han encontrado en col morada y maíz morado, flores de Jamaica y rosas.¹¹ *R. glaucus*, *I. herbstii* y *S. americanum*, son especies conocidas como fuente de antocianinas y la *B. vulgaris* como fuente de betalainas. Estas especies naturales son comúnmente cultivadas en la región sur del Ecuador. Por estas razones fueron seleccionadas para extraer sus colorantes y evaluar su potencial como sensibilizadores en DSSCs. Comúnmente para el análisis de los colorantes naturales extraídos, se utiliza Espectrofotometría UV-Visible, técnica analítica que utiliza la luz para medir concentraciones químicas.¹²

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales

Mora (*Rubus glaucus* B), escancel (*Iresine herbstii* Hook), remolacha (*Beta vulgaris* L) y mortiño (*Solanum americanum* Mill) fueron recolectadas en Loja en el sur del Ecuador. Los materiales de las celdas solares fueron adquiridos en la empresa Solaronix® con sede en Lausanne (Suiza), quienes producen todos los componentes necesarios para la preparación de DSSCs tales como: electrodo de óxido de titanio, contra-electrodo de platino y como solución electrolítica Iodolito HI-30.⁵ Reactivos como etanol (98%) y ácido clorhídrico (37%) fueron comprados en las empresas Merck y J.T. Baker, respectivamente. También se utilizó agua desionizada.

Optimización de las condiciones de extracción de colorantes naturales

Para la optimización del proceso de extracción de los colorantes de cada una de las especies en estudio, fue usado un diseño factorial 2^k , con cuatro variables 2^4 para las especies *R. glaucus*, *S. americanum* y *B. vulgaris*, mientras que para *I. herbstii*, el diseño fue 2^3 , porque para esta especie se utilizó un peso constante de 10 g (Tabla 1).

La maceración estática consistió en dejar el material vegetal en contacto con el disolvente durante varios días sin agitación, mientras que la maceración dinámica se realizó dejando el material en contacto con el disolvente, pero en constante agitación.¹³ esto se hizo con un agitador magnético a 100 rpm aproximadamente. En ambos tipos de maceración se puede utilizar una temperatura ambiente.

Tabla 1. Condiciones del diseño experimental

Factor	Variables	Nivel 1	Nivel 2
A	Tipo de material	Fresco	Seco (60 °C por 1 día)
B	Cantidad de material	60 g	20 g
C	Tipo de maceración	Dinámico	Estático
D	Tiempo de extracción	3 días	1 día

La extracción fue realizada con etanol (95%) – ácido clorhídrico (0.1 N) en una relación 85:15 para *R. glaucus*, *S. americanum* y *B. vulgaris*, mientras que para *I. herbstii* se utilizó la relación de 50:50.¹⁴ Los colorantes de estas especies son solubles en solventes polares y típicamente son extraídos usando metanol o etanol con pequeñas cantidades de ácidos como el ácido clorhídrico.¹⁵ En ambos procedimientos, los extractos fueron filtrados con un sistema de vacío, y el filtrado se utilizó como agente sensibilizador. Se utilizó un espectrofotómetro UV-Visible marca Thermo Spectronic modelo Helios Beta, en el que se realizaron las lecturas para conocer la absorbancia de los colorantes extraídos, bajo tipo escáner, modo ABS, longitud de onda entre 350 y 700 nm, ancho de banda 2 nm y velocidad normal. El diseño factorial se realizó con dos réplicas para cada tratamiento. Los datos obtenidos se evaluaron usando el software MINITAB versión 14.

Ensamblaje y pruebas en celdas solares

El electrodo de óxido de titanio se sumergió en cada uno de los colorantes naturales extraídos; este proceso de sensibilización tomó de una a dos horas con la finalidad de que las moléculas del colorante se puedan impregnar en el electrodo y luego se una al contra-electrodo de platino. Finalmente, el electrolito líquido se inyectó desde la parte inferior de la celda hasta llenar todo el espacio de la misma, según lo reportado por Chang y Lo.¹⁶

Caracterización y medición

Las pruebas de las celdas solares sensibilizadas con los colorantes naturales extraídos de varias especies se realizaron entre las 12:00 a 14:00 para tomar la mayor cantidad de energía radiante, considerando una potencia luminosa (Po) por unidad de área que se recibe del sol, en condiciones estándar de 1000 W m⁻².¹⁷ Al exponer las celdas a las radiaciones solares se midió el voltaje y corriente producida por la celda utilizando un multímetro digital marca Truper Mut-39, con estos datos se proyectaron las curvas características de corriente y voltaje (I-V). Para las pruebas se utilizó 4 celdas con un área activa de 16 cm².

El rendimiento de las celdas solares sensibilizadas con los colorantes naturales fue evaluado mediante los parámetros fotovoltaicos

característicos como: corriente de cortocircuito (I_{sc}), tensión del circuito abierto (V_{oc}), factor de forma o de llenado (FF), y potencia máxima (P_{max}).

El factor de forma o de llenado (FF) fue dado por:

$$FF = \frac{P_{max}}{V_{oc} * I_{sc}} \quad (1)$$

P_{max} es la máxima potencia que se alcanza donde el producto del voltaje (V_M) y corriente (I_M) es máximo:¹⁷

$$P_{max} = V_M * I_M \quad (2)$$

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Espectros de absorción de los colorantes naturales.

En los espectros de los colorantes de *R. glaucus*, *S. americanum* e *I. herbstii* (Figura 1) se identificó un pico en cada espectro, con una longitud de máxima absorbancia en 512, 515 y 534 nm respectivamente, las cuales están dentro de las bandas de máxima absorción de 500 - 535 nm que corresponde al rango típico de las antocianinas. Esta región está lejos de la banda de absorción de otros fenoles, lo que hace posible que las antocianinas sean determinadas por mediciones de absorción de luz a una determinada longitud de onda.¹⁸

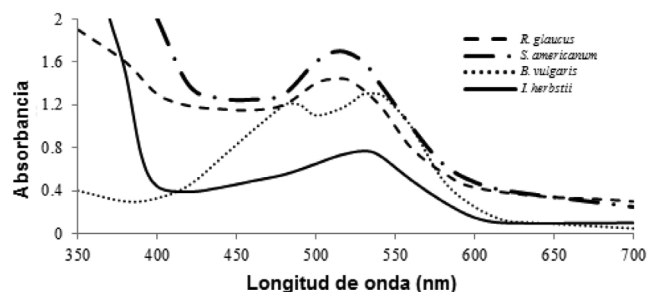


Figura 1. Espectros de absorción UV-Visible de los colorantes naturales

En el espectro del colorante de *B. vulgaris* (Figura 1) se identificaron dos picos con longitudes de máxima absorbancia de 536 y 480 nm. Estos valores de máximas absorbancias fueron similares a los reportados en literatura y corresponden a betacianinas (537 nm) y betaxantinas (480 nm) que constituyen el grupo de las betalainas.¹⁹

Optimización de las condiciones de extracción de los colorantes naturales

La cantidad de material favorece significativamente el aumento de la absorbancia en el colorante, los mejores resultados fueron obtenidos cuando se trabajó con 60 g de material seco de las especies *R. glaucus*, *S. americanum* y *B. vulgaris*. Para la variable, tipo de maceración, fue conveniente trabajar con maceración dinámica para *R. glaucus*, *S. americanum* e *I. herbstii*, y estática en la especie *B. vulgaris*. En cuanto al tiempo de maceración fue favorable trabajar durante 1 día en las especies *R. glaucus* e *I. herbstii*, mientras que para las especies *S. americanum* y *B. vulgaris* fueron requeridos 3 días. Los resultados están resumidos en la Tabla 2.

Como se muestra en la Figura 1S, en la variable “cantidad de material”, el nivel óptimo para la extracción del colorante en las 3 especies es con 60 g de material seco, resultado que fue confirmado por un estudio en el cual la extracción de colorantes de frutas se realizó con pruebas con diferentes cantidades de frutas, determinando una mayor absorbancia con el aumento de la cantidad de material.¹⁸

Tabla 2. Combinaciones para la extracción de colorantes de las 4 especies.

Variabes	<i>R. glaucus</i>	<i>S. americanum</i>	<i>B. vulgaris</i>	<i>I. herbstii</i>
Tipo de material	Seco	Seco	Seco	Seco
Cantidad de material	60 g	60 g	60 g	10 g
Tipo de maceración	Dinámica	Dinámica	Estática	Dinámica
Tiempo de extracción	1 día	3 días	3 días	1 día

En los colorantes de la especie *B. vulgaris*, usando maceración dinámica disminuyó la absorbancia y en consecuencia la concentración de las betalainas, esto debido a la degradación por efecto de factores físicos circundantes (luz, oxígeno, tiempo).²⁰

Efectos de pH en la potencia máxima de DSSCs

Como se muestra en la Tabla 3 por la disminución en el pH de las soluciones de los colorantes se presenta un incremento en la potencia máxima de las celdas solares sensibilizadas con colorantes naturales. El pH de los colorantes extraídos de estas especies están en el rango de 2 a 3.5, los cuales son los adecuados para la extracción de antocianinas, puesto que la literatura reporta que las antocianinas son estables a pH ácido y como el pH se eleva rápidamente el colorante se degrada y puede afectar su estabilidad.²¹

La potencia máxima que se obtiene al usar los colorantes de *B. vulgaris* como sensibilizador es muy baja en comparación con otras especies, como se reporta en literatura para las betalainas (colorantes de *B. vulgaris*), en pH más bajo las proporciones de betaxantinas (pigmento rojo-púrpura) aumentan con respecto a betaxantinas (pigmento amarillo-naranja) en los extractos.²² Probablemente por esta razón la potencia máxima de las celdas sensibilizadas con betalainas es baja a pH 5.26, como se muestra en la Tabla 3.

El pH de los colorantes extraídos se mantuvo entre 3.5 y 6, que se encuentran en el rango de 3 - 7 en el cual las betalainas son estables.²³

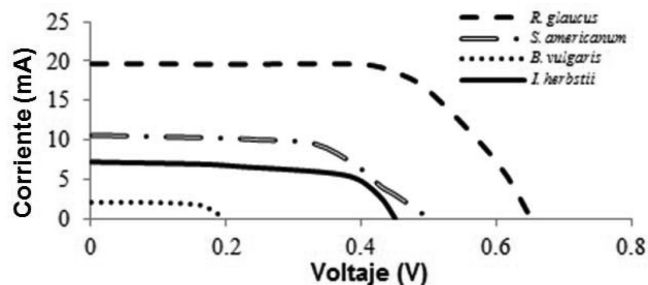
Tabla 3. Efecto del pH en la potencia máxima de DSSCs

N°	Sensibilizador	pH	Picos	λ (nm)	Abs	Pmax (mW)
1	<i>R. glaucus</i>	3.3	1	512	1	8.83
2	<i>S. americanum</i>	3.5	1	515	2	3.20
3	<i>B. vulgaris</i>	5.26	1	536	1	0.27
			2	480	1	
4	<i>I. herbstii</i>	3	1	531	0.752	2.01

Caracterización de las celdas solares sensibilizadas con colorantes naturales

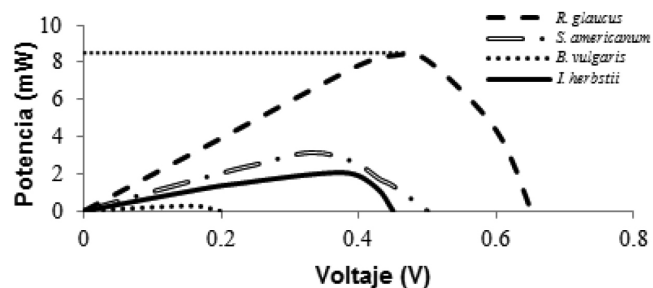
El comportamiento eléctrico de las celdas está dado por las curvas de corriente frente al voltaje (curva I-V) y potencia frente al voltaje (curva P-V) que las caracteriza.

La Figura 2 muestra la curva I-V de cada celda sensibilizada con el colorante de *S. americanum*, *R. glaucus*, *I. herbstii* y *B. vulgaris*, respectivamente. En las cuales se ha identificado la corriente del

**Figura 2.** Curvas I-V para celdas sensibilizadas con colorantes

cortocircuito (ISC) y la tensión del circuito abierto (VOC), como se puede observar cada curva tiene un punto de codo en el cual está el punto de máxima potencia (Pmax) de cada celda donde se alcanzó el voltaje (VM) y corriente (IM), con estos datos se obtuvo la potencia máxima de las celdas.

En la Figura 3, la potencia se representa frente al voltaje. Es posible ver que las celdas no producen potencia con el voltaje o corriente cero, y la potencia máxima ocurre cuando el voltaje se corresponde con el codo de la curva I-V.

**Figura 3.** Curvas P-V para celdas sensibilizadas con colorantes

Los parámetros característicos de las DSSCs usando varios colorantes naturales se muestran en la Tabla 4.

Como se muestra en la Tabla 4, los factores de forma (FF) de las celdas están entre 0.61 y 0.69, los cuales no son considerados valores bajos porque para una celda de buena calidad su valor es alrededor de 0.75.²⁴ Además, la forma de las curvas I-V (Figura 2) son prácticamente similares a las curvas características de las celdas solares, considerando de calidad media a las celdas ensambladas con colorantes naturales. Con el colorante de la especie *R. glaucus*, la potencia máxima de la celda sensibilizada alcanzó un 8.83 mW, seguido por *S. americanum* con un 3.20 mW. Estas dos potencias

Tabla 4. Parámetros calculados para DSSCs

Sensibilizador	<i>R. glaucus</i>	<i>S. americanum</i>	<i>B. vulgaris</i>	<i>I. herbstii</i>
V _{oc} (V) ⁹	0.65 ± 0.01	0.5 ± 0.01	0.198 ± 0.01	0.45 ± 0.01
I _{sc} (mA)	19.68 ± 0.02	10.55 ± 0.02	2.05 ± 0.02	7.19 ± 0.02
V _M (V) ⁹	0.48 ± 0.01	0.34 ± 0.01	0.15 ± 0.01	0.38 ± 0.01
I _M (mA)	18 ± 0.02	9.4 ± 0.02	1.8 ± 0.02	5.3 ± 0.02
P _{máx} (mW)	8.83 ± 0.09	3.20 ± 0.04	0.27 ± 0.01	2.01 ± 0.02
FF	0.69 ± 0.009	0.61 ± 0.010	0.67 ± 0.030	0.62 ± 0.007

máximas son significativamente altas en comparación con el colorante de la especie *B. vulgaris* utilizado en la sensibilización de la celda.

CONCLUSIONES

Las antocianinas presentes en *R. glaucus*, *S. americanum* e *I. herbstii* tienen una alta afinidad sobre las nanopartículas de TiO₂ en pequeñas celdas solares. Las betalaínas del extracto de la especie *B. vulgaris* muestra poca afinidad por estas partículas. Las DSSCs sensibilizadas con el colorante de *R. glaucus* muestra una mejor potencia máxima en comparación con las otras especies, siendo de 8.83 mW con una tensión de circuito abierto (Voc) de 0.65 V, la corriente del cortocircuito (Isc) de 19.68 mA cm⁻² y el factor de forma (FF) de 0.69. Estos resultados fueron obtenidos mediante los espectros de absorción y los picos de máxima longitud de onda de cada experimento.

El uso de los extractos de antocianinas y betalaínas como sensibilizadores para la aplicación en DSSCs tiene un alto potencial, en donde el pH es un factor importante, que cuando disminuye afecta positivamente la potencia máxima de las DSSCs.

Con las ventajas que ofrece este proceso de extracción, el respeto al medio ambiente y la eficiencia razonable obtenida con las celdas solares, las celdas sensibilizadas con colorantes naturales sin duda merece una mayor investigación.

MATERIAL SUPLEMENTARIO

La Figura 1S que contiene los efectos de interacción de las variables independientes sobre la absorbancia del colorante, está disponible en <http://quimicanova.sbq.org.br>, en archivo PDF, con acceso libre.

REFERENCIAS

1. Carbó Vela, P. C.; Rocha Rancel, E.; *Investigación y ciencia* **2012**, *20*, 3.
2. Madriz, L.; Tatá, J.; Cuartas, V.; Cuéllar, A.; Vargas, R.; *Quim. Nova* **2014**, *37*, 226.
3. Halme, J.; *Master Thesis*, Helsinki University of Technology, Finland, 2002.
4. O'regan, B.; Grätzel, M.; *Nature* **1991**, *353*, 737.
5. Martineau, D.; *Dye Solar Cells for Real*, Solaronix: Suiza, 2012.
6. Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L.; *Jpn. J. Appl. Phys.* **2006**, *45*, L638.
7. Zhang, G.; Bala, H.; Cheng, Y.; Shi, D.; Lv, X.; Yu, Q.; Wang, P.; *Chem. Commun.* **2009**, 2198.
8. Zhou, H.; Wu, L.; Gao, Y.; Ma, T.; *J. Photochem. Photobiol., A* **2011**, *219*, 188.
9. Vesnaver, S.; *Tesis de Grado*, Università di Trieste, Italia, 2006.
10. Patrocínio, A. O. T.; Murakami Iha, N. Y.; *Quim. Nova* **2010**, *33*, 574; Polo, A. S.; Iha, N. Y. M.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2006**, *90*, 1936; Calogero, G.; Di Marco, G.; *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 1341; Shalini, S.; Prasanna, S.; Mallick, T. K.; Senthilarasu, S.; *Renewable Sustainable Energy Rev.* **2015**, *51*, 1306; Calogero, G.; Bartolotta, A.; Di Marco, G.; Di Carlo, A.; Bonaccorso, F.; *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 3244.
11. Xiao, Z.; Li, M.; Xu, M.; Lu, Z.; *J. Phys. Chem. Solids* **1998**, *59*, 911.
12. Harris, D. C.; *Análisis Químico Cuantitativo*, 3^{ra} ed., Reverté: Barcelona, 2007.
13. Sharapin, N.; In *Fundamentos de tecnología de productos fitoterapéuticos*; Pinzón, R. S., ed.; CYTED - CAB: Colombia, 2000, chap. 78.
14. Aguilera-Otíz, M.; Reza-Vargas, M. C.; Chew-Madinaveita, R. G.; Meza-Velázquez, J. A.; *Biotecnia* **2011**, *13*, 16.
15. Santacruz Cifuentes, L. A.; *Tesis de Maestría*, Universidad Nacional de Colombia, Colombia, 2011.
16. Chang, H.; Lo, Y.-J.; *Sol. Energy* **2010**, *84*, 1833.
17. Enrique Gómez, J. M.; *Tesis Doctoral*, Universidad de Huelva, España, 2011.
18. Cano Lasso, A. P.; *Tesis de Grado*, Escuela Politécnica del Ejército, Ecuador, 2011.
19. Fernández-López, J. A.; Almela, L.; *J. Chromatogr. A* **2001**, *913*, 415
20. Enríquez Machado, C. A.; *Tesis de Grado*, Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Ecuador, 2005.
21. Hou, Z.; Qin, P.; Zhang, Y.; Cui, S.; Ren, G.; *Food Res. Int.* **2013**, *50*, 691.
22. Dumbravă, A.; Enache, I.; Oprea, C.; Georgescu, A.; Gîrțu, M.; *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* **2012**, *7*, 339.
23. Soriano-Santos, J.; Franco-Zavaleta, M.; Pelayo-Zaldívar, C.; Armella-Villalpando, M.; Yáñez-López, M.; Guerrero-Legarreta, I.; *Rev. Mex. Ing. Quim.* **2007**, *6*, 19.
24. <http://grupoorion.unex.es/media/pdf/Fundamento.pdf>, visitada en octubre 2016.