



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS  
*“Francisco García Salinas”*

Unidad Académica de Ciencias Químicas  
Maestría en Ciencia y Tecnología Química

TESIS

*“Evaluación de la eficiencia de conversión fotovoltaica de celdas solares tipo Grätzel usando betalainas extraídas y separadas de fuentes naturales”*

Presenta:

**Q.A. Paulina Vargas Rodríguez**

Directores:

Dr. en C. Gustavo Ríos Moreno

Dr. en C. Benito Serrano Rosales

Diciembre 2020



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS  
"Francisco García Salinas"



UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS

INGENIERÍA QUÍMICA

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

QUÍMICO EN ALIMENTOS

MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA



Q.A. PAULINA VARGAS RODRÍGUEZ  
PRESENTE

La Dirección de la Unidad Académica de Ciencias Químicas, le notifica que el Comité de Revisión de su Documento de Tesis de Maestría, integrada por los Docentes-Investigadores: Dra. en C. Leticia Lozada Rodríguez, Dr. en C. Gustavo Ríos Moreno, Dr. en C. Guillermo Quiñones Reyes, Dr. en C. Edgar Alonso Reynoso Soto, Dr. en C. Benito Serrano Rosales. Han concluido la revisión del mismo y han dado su aprobación para su respectiva presentación.

Por lo anterior, se le autoriza la impresión definitiva de su Tesis de Maestría, a fin de dar trámite a la sustentación de su Examen de Grado de Maestría en Ciencia y Tecnología Química.

ATENTAMENTE

Zacatecas, Zac; 18 de Noviembre del 2020

DR. EN C. JORGE LUIS AYALA LUJÁN  
DIRECTOR DE LA UNIDAD ACADÉMICA  
DE CIENCIAS QUÍMICAS

Unidad Académica  
Ciencias Químicas



MAESTRÍA  
EN CIENCIA Y  
TECNOLOGÍA  
QUÍMICA  
2016-2020





UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE ZACATECAS  
"Francisco García Salinas"



UNIDAD ACADÉMICA DE CIENCIAS QUÍMICAS

INGENIERÍA QUÍMICA

QUÍMICO FARMACÉUTICO BIÓLOGO

QUÍMICO EN ALIMENTOS

MAESTRÍA EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA QUÍMICA



CIRCULAR

Una vez revisado el DOCUMENTO DE TESIS titulado: "Evaluación de la eficiencia de conversión fotovoltaica de celdas solares tipo Grätzel usando betalainas extraídas y separadas de fuentes naturales", de la Q. A. Paulina Vargas Rodríguez con número de Matrícula 32130651. Se solicita a los Miembros del Jurado de Exámen que se citan al calce, tengan a bien aprobar la impresión del documento para continuar los trámites necesarios ante la Rectoría de la Universidad Autónoma de Zacatecas y programar la realización del Examen de Grado correspondiente.

ATENTAMENTE

Zacatecas, Zacatecas, a 13 de Noviembre de 2020.

Dr. en C. Sergio Miguel Durón Torres  
Responsable de la Maestría en Ciencia  
y Tecnología Química.

Unidad Académica  
Ciencias Químicas



MAESTRIA  
EN CIENCIA Y  
TECNOLOGIA  
QUIMICA  
2016-2020

Leticia Lozada Rodríguez

Dra. en C. Leticia Lozada Rodríguez

REVISÓ Y APROBÓ

Dr. en C. Gustavo Ríos Moreno

Dr. en C. Guillermo Quiñones Reyes

Edgar A. Reynoso Soto  
Dr. en C. Edgar Alonso Reynoso Soto

Dr. en C. Benito Serrano Rosaies



## **DEDICATORIA**

*Este trabajo está dedicado a mis padres:*

*Mercedes Rodríguez Frías y*

*Pablo Vargas Camilo.*

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma de Zacatecas, en particular a la Unidad Académica de Ciencias Químicas, de la cual estoy orgullosa de pertenecer, por brindarme los conocimientos y apoyo necesarios para formarme como Maestra en Ciencia y Tecnología Química.

A la Maestría en Ciencia y Tecnología Química y a todos sus profesores, especialmente a los que me impartieron clases, ya que de alguna u otra manera aportaron sus conocimientos, los cuales contribuyeron a mi formación, que hoy en día se ve reflejado en la culminación de mi paso por la universidad.

Al Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de México Campus Tijuana por haberme aceptado para realizar una estancia de investigación, especialmente al Dr. en C. Edgar Alonso Reynoso Soto por haberme recibido en el Laboratorio de Energías Renovables y con eso poder terminar gran parte experimental de este trabajo.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo económico a través de la beca de maestría con registro No. 936399.

Al Consejo Zacatecano de Ciencia, Tecnología e Innovación, por el apoyo económico para asistir y presentar resultados de este trabajo en 53° Congreso Mexicano de Química, al XL Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en ingeniería Química y al 14° Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos.

Al H. Ayuntamiento 2018-2021 del municipio de Tabasco, Zacatecas, por el apoyo económico para asistir y presentar resultados de este trabajo en el 14° Congreso Interamericano de Computación Aplicada a la Industria de Procesos.

A los miembros del comité de revisión de tesis, los doctores Benito Serrano Rosales, Leticia Lozada Rodríguez, Edgar Alonso Reynoso Soto, Guillermo Quiñones Reyes y Gustavo Ríos Moreno, quienes con sus comentarios, correcciones y observaciones ayudaron a que este trabajo sea mejor.

A Dios, por permitirme llegar hasta aquí, por darme fortaleza para seguir por buen camino, y tener a mis padres acompañándome siempre.

De manera muy especial al Dr. en C. Gustavo Ríos Moreno, por aceptarme nuevamente para realizar este trabajo bajo su dirección. Por su apoyo como profesor y amigo, por su confianza y paciencia, y su capacidad para guiarme, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como profesional y en varias circunstancias. Le agradezco también el haberme facilitado siempre los medios suficientes para llevar a cabo las actividades propuestas durante el desarrollo de este trabajo. Por cada detalle y momento dedicado para aclarar cualquier tipo de duda que me surgiera, tanto profesional como personal, siempre le estaré agradecida.

Al Dr. en C. Guillermo Quiñones Reyes, por su ánimo, paciencia y confianza, por el apoyo brindado como profesor y amigo. Por siempre tener disponibilidad y compartir sus conocimientos, para aclarar alguna duda y hacer un mejor trabajo a lo largo de la maestría, y también, gracias por los regaños.

A las muchas personas que conocí durante mi estancia por la maestría que ya sea de manera directa o indirecta aportaron algo, con su amistad, compañía, ánimo y apoyo, siempre hubo alguien, a Erika, Yessica, Miguel, Ivan y Abel.

A compañeros y amigos, con quienes compartí experiencias buenas y malas, siempre habrá algo que me haga recordarlos de manera especial a cada uno.

A mis familiares, de quienes siempre tuve su apoyo incondicional, estuvieron conmigo en las buenas y en las malas, con sus consejos y ánimo, por confiar en mí. En especial a mi tía Corín, siempre le estaré agradecida por todo lo que hizo por mí, especialmente estos últimos cinco años.

A mi hermana Andrea que, con su apoyo, paciencia y ánimo, pude salir adelante, gracias por compartir este momento tan importante en mi vida.

# ÍNDICE GENERAL

|   | Pág. |
|---|------|
| DEDICATORIA   | ii   |
| AGRADECIMIENTOS   | iii  |
| ÍNDICE GENERAL  | v    |
| ÍNDICE DE TABLAS  | vii  |
| ÍNDICE DE FIGURAS   | viii |
| GLOSARIO  | ix   |
| RESUMEN   | 1    |
| ABSTRACT  | 2    |
| 1. INTRODUCCIÓN   | 3    |
| 2. JUSTIFICACIÓN  | 8    |
| 3. HIPÓTESIS  | 9    |
| 4. OBJETIVOS  | 9    |
| 5. ANTECEDENTES   | 10   |
| 5.1. Dispositivos fotovoltaicos                             | 10   |
| 5.2. Celdas solares sensibilizadas con tinte (tipo Grätzel) | 13   |
| 5.2.1. Sustrato conductor transparente.                     | 14   |
| 5.2.2. Semiconductor mesoporoso.                            | 16   |
| 5.2.3. Electrolito.   | 17   |
| 5.2.4. Contraelectrodo.                                     | 19   |
| 5.2.5. Tinte (fotosensibilizador).                          | 20   |
| 5.3. Betalaínas como tintes                                 | 24   |
| 5.4. Funcionamiento de las celdas sensibilizadas con tinte  | 29   |
| 5.5. Parámetros de rendimiento de las CSST                  | 30   |
| 6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL                                 | 33   |

|      |  |    |
|------|--|----|
| 6.1. | Materiales y métodos   | 33 |
| 6.2. | Secado de pitaya   | 33 |
| 6.3. | Extracción y cuantificación de betalaínas                      | 34 |
| 6.4. | Preparación de los ánodos de $\text{TiO}_2$                    | 35 |
| 6.5. | Sensibilización de los ánodos                                  | 37 |
| 6.6. | Construcción del cátodo de Pt                                  | 38 |
| 6.7. | Ensamblado de la CSST y pruebas fotovoltaicas                  | 39 |
| 7.   | RESULTADOS Y DISCUSIÓN   | 41 |
| 7.1. | Secado y Cuantificación de betalaínas                          | 41 |
| 7.2. | Análisis termogravimétrico (TGA) de la pasta de $\text{TiO}_2$ | 43 |
| 7.3. | Morfología de la capa mesoporosa de $\text{TiO}_2$             | 44 |
| 7.4. | Evaluación de las celdas fotovoltaicas                         | 47 |
| 7.5. | Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)              | 62 |
| 8.   | CONCLUSIONES   | 66 |
| 9.   | PERSPECTIVAS   | 68 |
| 10.  | REFERENCIAS  | 69 |
| 11.  | APÉNDICE A. MODELADO MATEMÁTICO DEL PROCESO DE SECADO          | 83 |



## ÍNDICE DE TABLAS

|   | Pág. |
|---|------|
| Tabla 1. Ejemplos de eficiencias fotovoltaica de CSST sensibilizadas con betalaínas | 26   |
| Tabla 2. Características del sensibilizador en cada celda                           | 38   |
| Tabla 3. Contenido de betalaínas en las muestras fresca y secas (base fresca)       | 42   |
| Tabla 4. Parámetros fotovoltaicos para las Celdas A-E                               | 49   |
| Tabla 5. Parámetros fotovoltaicos de las Celdas 1-4                                 | 52   |
| Tabla 6. Parámetros fotovoltaicos de las Celdas 5 y 6                               | 56   |
| Tabla 7. Parámetros fotovoltaicos de las Celdas 7-9                                 | 58   |
| Tabla 8. Parámetros fotovoltaicos de las Celdas 10-12                               | 59   |
| Tabla 9. Parámetros fotovoltaicos de las Celdas 13 y 14                             | 61   |
| Tabla 10. Modelos matemáticos para el secado de frutas y verduras                   | 85   |
| Tabla 11. Parámetros empíricos y estadísticos de los mod. Mat. para pitaya roja     | 87   |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|  | Pág. |
|--|------|
| Figura 1. Representación esquemática de una CSST   | 14   |
| Figura 2. Estructura del complejo de rutenio $N3$  | 21   |
| Figura 3. Tinte N719 complejo metálico usado en CSST   | 22   |
| Figura 4. Estructura de la Cumarina-343  | 23   |
| Figura 5. Estructura química de las antocianinas   | 24   |
| Figura 6. Estructura general de las a) betalaínas, b) betacianinas y c) betaxantinas                               | 25   |
| Figura 7. Parámetros experimentales para rendimiento de la CSST  | 30   |
| Figura 8. Rampa de tratamiento térmico con $TiCl_4$  | 36   |
| Figura 9. Rampa del tratamiento térmico de la capa mesoporosa de $TiO_2$   | 37   |
| Figura 10. Rampa del tratamiento térmico cátodo de Pt  | 39   |
| Figura 11. Circuito eléctrico para las Celdas A-E  | 40   |
| Figura 12. Espectros de la región visible de los extractos de pitaya roja fresca y secas a diferentes temperaturas | 41   |
| Figura 13. Curva TGA de la pasta de $TiO_2$  | 44   |
| Figura 14. Micrografía SEM de la capa mesoporosa de $TiO_2$  | 45   |
| Figura 15. Mapeo por EDS de $TiO_2$ /FTO   | 46   |
| Figura 16. Espectro EDS $TiO_2$ /FTO   | 47   |
| Figura 17. Curvas de Densidad de Corriente vs Voltaje de las celdas A-E  | 48   |
| Figura 18. Curvas de Densidad de Corriente vs Voltaje celdas 1-4   | 51   |
| Figura 19. Espectro visible de los extractos metanólico y acuoso de pitaya roja                                    | 54   |
| Figura 20. Curvas de Densidad de Corriente vs Voltaje de las celdas 5 y 6  | 55   |
| Figura 21. Curvas de Densidad de Corriente vs Voltaje de celdas 7-9  | 57   |
| Figura 22. Curvas de Densidad de Corriente vs Voltaje de las celdas 10-12  | 58   |
| Figura 23. Curvas de Densidad de Corriente vs Voltaje de las celdas 13 y 14  | 60   |
| Figura 24. Curva de voltaje vs densidad de corriente de la CSST sensibilizada con N719                             | 62   |
| Figura 25. Gráfico de impedancia para CSST sensibilizada con N719  | 64   |
| Figura 26. Gráfico de impedancia para CSST sensibilizada con mezcla de betalaínas                                  | 65   |
| Figura 27. Variación de la relación de humedad vs tiempo a diferentes temperaturas                                 | 84   |
| Figura 28. Variación de la $MR$ experimental y calculada con el modelo propuesto en función del tiempo             | 90   |

## GLOSARIO

|                 |  |
|-----------------|--|
| <b>AM 1.5G</b>  | Radiación global a 1.5 masa de aire  |
| <b>BC</b>       | Banda de Conducción  |
| <b>Bc</b>       | Betacianinas   |
| <b>Bx</b>       | Betaxantinas   |
| <b>CE</b>       | Contraelectrodo  |
| <b>CSST</b>     | Celdas Solares Sensibilizadas con Tinte  |
| <b>EDS</b>      | Espectroscopia de dispersión de rayos X  |
| <b>EIS</b>      | Espectroscopia de Impedancia Electroquímica  |
| <b>FTO</b>      | Óxido de estaño dopado con flúor   |
| <b>HOMO</b>     | Orbital molecular ocupado más alto   |
| <b>ITO</b>      | Óxido de estaño dopado con indio   |
| <b>Jm</b>       | Densidad de corriente máxima   |
| <b>Jsc</b>      | Densidad de corriente de cortocircuito   |
| <b>LUMO</b>     | Orbital molecular desocupado más bajo  |
| $\eta$          | Porcentaje de eficiencia de conversión fotovoltaica  |
| <b>N3</b>       | <i>bis</i> -(2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxilato)- <i>cis</i> -di(tiocianato) rutenio (II)                 |
| <b>N719</b>     | <i>bis</i> -(2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxilato)- <i>cis</i> -di(tiocianato) rutenato (II) de butilamonio |
| <b>SEM</b>      | Microscopia electrónica de barrido   |
| <b>TCO</b>      | Oxido Conductor Transparente   |
| <b>TGA</b>      | Análisis termogravimétrico   |
| <b>Turnover</b> | Número de ciclos   |
| <b>Vm</b>       | Voltaje máximo   |
| <b>Voc</b>      | Voltaje de circuito abierto  |

## RESUMEN

En este trabajo se presenta la evaluación de la eficiencia de conversión fotovoltaica de celdas solares sensibilizadas con tinte (CSST) o tipo Grätzel. Las CSST constan de dos electrodos construidos sobre un vidrio conductor transparente separadas por un electrolito; el ánodo consiste en  $\text{TiO}_2$  sinterizado al vidrio, el cual, fue sensibilizado con betaxantinas, betacianinas o mezclas de ambas. Las betalaínas son compuestos que se encuentran de manera natural en diversas frutas y vegetales. Para este trabajo se emplearon betalaínas extraídas de pitayas deshidratadas de colores roja, rosa o anaranjada (*Stenocereus spp*). Las muestras de pitaya se secaron mediante radiación infrarroja a 40, 50, 60 y 70 °C, se extrajeron las betalaínas tanto de la pulpa de pitaya fresca como seca y se cuantificaron mediante el método de Nilsson, y se encontró que las muestras secadas a 70 °C durante 240 minutos mostraron el mayor contenido de betalaínas totales.

Para la construcción de los ánodos, se probaron dos composiciones de pasta de  $\text{TiO}_2$  encontrándose que la pasta preparada con  $\text{TiO}_2$ , etil-celulosa y terpineol que resultó más viscosa y apropiada para la fabricación de los ánodos. Mediante un análisis TGA de la pasta, se encontró que la temperatura optima de sinterización fue de 450 °C. Para la sensibilización de los ánodos de  $\text{TiO}_2$  se probaron diferentes condiciones de disolvente y pH. Al sensibilizar con extracto acuoso que contenía mezcla de betalaínas obtenido después de una primera extracción con metanol, aumenta la eficiencia de conversión fotovoltaica. Se estudió el efecto del pH de sensibilización, encontrándose que el ajuste de la solución sensibilizadora a pH 2 dio la mayor eficiencia de conversión fotovoltaica para la CSST. El cátodo se construyó de platino, mediante la sinterización a 450 °C de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en el vidrio conductor.

Las pruebas fotovoltaicas se realizaron en un simulador solar, encontrándose que independientemente del medio de extracción, si la sensibilización se realiza a pH = 2 en medio acuoso aumenta la corriente de corto circuito, y por consiguiente se obtiene la máxima eficiencia de conversión fotovoltaica, una mezcla de betalaínas mostró la mayor eficiencia de conversión ( $\eta = 0.112\%$ ) mientras que la eficiencia es menor cuando se sensibiliza sólo con betacianinas ( $\eta = 0.025\%$ ) o sólo con betaxantinas ( $\eta = 0.0415\%$ ) con lo que se concluye que las betalaínas son una buena alternativa para este tipo de tecnología.

## ABSTRACT

The evaluation of the photovoltaic conversion efficiency of dye sensitized solar cells (DSSC) or Grätzel-type is presented in this work. The DSSC consists of two electrodes built on a transparent conductive glass separated by an electrolyte; the anode consists of TiO<sub>2</sub> sintered into the glass sensitized with betaxanthins, betacyanins or mixtures of both. Betalains are compounds naturally found in various fruits and vegetables. For this work, betalains were extracted from red, pink, or orange dehydrated pitayas (*Stenocereus spp*). Pitaya samples were infrared dried at 40, 50, 60 and 70 °C, and betalains were extracted from both fresh and dried pitaya pulp and quantified by Nilsson's method. It was found that 70 °C dried sample for 240 minutes showed the highest content of total betalains.

For the construction of the anodes, two TiO<sub>2</sub> compositions of paste were tested, founding that the paste prepared with TiO<sub>2</sub>, ethyl-cellulose and terpineol was more viscous and suitable for the manufacture of the anodes. By means of a TGA analysis of the paste, it was determined that the optimum sintering temperature was 450 °C. Different solvent and pH conditions were tested for sensitization of the TiO<sub>2</sub> anodes. To the sensitizing with aqueous extract containing betalain mixture obtained after a first extraction with methanol, increases the efficiency of photovoltaic conversion. The effect of sensitizing pH was studied, and it was found that adjusting the sensitizing solution to pH 2 gave the highest photovoltaic conversion efficiency for DSSC. The cathode was constructed of platinum, by sintering at 450 °C H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>-6H<sub>2</sub>O in the conductive glass.

The photovoltaic tests were carried out in a solar simulator. It was found that regardless of the extraction medium, if sensitization is carried out at pH = 2 in an aqueous medium, the short circuit current increases, and consequently the maximum photovoltaic conversion efficiency is obtained, a mixture of betalains showed the highest conversion efficiency ( $\eta = 0.112\%$ ) while the efficiency is lower when sensitizing only with betacyanins ( $\eta = 0.025\%$ ) or only with betaxanthins ( $\eta = 0.0415\%$ ). It can be concluded that betalains are a good alternative for this type of technology.

# 1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe un interés creciente en sustituir los combustibles fósiles por fuentes de energía más sustentables debido a su inminente agotamiento, a las crisis energéticas asociadas y a una mayor conciencia sobre su efecto en el medio ambiente. El desarrollo de recursos energéticos sostenibles ha sido una de las mayores demandas en el siglo XXI, por lo que el impulso a las energías renovables ha sido el centro de atención en las últimas dos décadas. Algunas formas de energías han sido reconocidas como alternativas a las fuentes tradicionales, como la energía eólica, hidroeléctrica, maremotriz, geotérmica y solar.<sup>1</sup>

La energía solar es una de las energías obtenidas a partir de la radiación solar, un recurso energético natural que se considera no contaminante debido a que, durante la operación de una planta de energía solar no se requieren combustibles a base de carbono, por lo que no hay emisiones contaminantes de CO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub> y NO<sub>x</sub>. Es una fuente renovable, ya que mientras exista el sol, también existirá la energía solar. Al comparar las propiedades de este recurso con otras fuentes de energía, está claro que al haber un flujo masivo de fotones en la tierra desde el sol se produce una gran cantidad de energía: Aproximadamente 120,000 TW, que es mucho mayor que el rendimiento promedio (de 5 TW) del resto de los recursos renovables.<sup>1</sup>

Dentro del uso de la energía solar, se encuentra el aporte discontinuo de energía en el periodo nocturno del día. Adicionalmente, el aporte energético del sol también depende de las condiciones climáticas: En días nublados, la  *cosecha* energética se observa disminuida. Finalmente, la construcción de parques solares requiere de espacios amplios de terreno que en zonas urbanas pudiera estar comprometido. A diferencia de otras tecnologías de energía renovable, resulta conveniente utilizar la energía solar tanto por su abundancia como por su potencia energética, sobre todo cuando se trata de tecnología fotovoltaica, con la posibilidad de almacenar la energía eléctrica producida.

El principal interés por la radiación solar, es su transformación en energía eléctrica a través de dispositivos fotovoltaicos que sean económicos y eficientes.<sup>2</sup> Entre estos dispositivos, las celdas solares son los más destacados debido a la notable capacidad de

transformar la radiación solar en energía eléctrica por efecto fotovoltaico. El rendimiento de las celdas solares está directamente relacionado con la eficiencia de conversión de energía, la cual, es el porcentaje de radiación incidente en la celda que se transforma en energía eléctrica.

Las celdas solares están clasificadas hasta el momento en cuatro generaciones según su fabricación, en las cuales varía el tiempo y material usado para este fin; dentro de la primera generación se tiene a las celdas solares de silicio mono o multicristalino, en la segunda generación están las celdas solares de película delgada, en la tercera generación referida a las celdas solares orgánicas, se encuentran las celdas solares sensibilizadas con tinte (DSSC por sus siglas en inglés) o tipo Grätzel y las celdas solares Perovskita, y en la cuarta generación se tiene a las celdas solares en tándem.<sup>3</sup> A continuación, se describirán con más detalle a cada generación.

La primera generación de celdas solares fotovoltaicas son las celdas cristalinas basadas en el silicio, siendo las más distribuidas mundialmente debido a su mayor eficiencia de conversión respecto a otros tipos de celdas y a sus extraordinarias características de adaptabilidad. Sin embargo, la eficiencia de éstas está influenciada por pequeños cambios en la temperatura y sus altos costos de fabricación, por lo cual, se ha incrementado el interés por el desarrollo de las celdas solares de película delgada, tecnología que ha derivado en marcar la segunda generación en el desarrollo de celdas solares.<sup>1</sup>

Las celdas solares de película delgada de la segunda generación se pueden subclassificar en tres tipos: De telurio de cadmio (CdTe), de silicio amorfo (a-Si) y de CdS/Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> (CIGS). Dentro de este grupo de celdas solares, las que emplean silicio amorfo en lugar de las obleas de silicio convencionales presentan mejores características de portabilidad y adaptabilidad, aunque su baja eficiencia de conversión energética continúa siendo su principal problema.<sup>4</sup> En general, se puede decir que la tecnología basada en silicio tiene un costo de producción alto, motivo que ha afectado su expansión; no obstante, los aportes tecnológicos para solventar las deficiencias observadas no se han detenido y han motivado a presentar alternativas que promuevan mejorar la eficiencia energética de las celdas solares a la par que su costo de manufactura.

Debido a lo anterior, las celdas solares sensibilizadas con tintes (DSSC por sus siglas en inglés) o tipo Grätzel han demostrado ser una alternativa efectiva. Las CSST se han convertido en motivo de estudio intenso debido a que se fabrican de manera sencilla y a bajo precio.<sup>5</sup> El funcionamiento de las CSST es mejor en contraste con otro tipo de celdas fotovoltaicas, debido a que a diferencia de las anteriores, funcionan a temperaturas más altas y con luz difusa. Actualmente, la investigación está centrada en aumentar su durabilidad y eficiencia en general, además de disminuir su costo, lo que implica mejorar sus componentes principales, que incluyen al fotosensibilizador, el electrolito, el ánodo (generalmente TiO<sub>2</sub> como semiconductor) y contraelectrodo.<sup>6,7</sup> Es importante destacar que la parte más importante de las CSST es el fotosensibilizador, debido a que su papel principal es justamente absorber la luz solar, para luego convertirla en energía eléctrica.<sup>8</sup>

Para que un tinte se pueda usar como sensibilizador debe tener ciertas características, entre las que destacan: Debe absorber radiación solar en el intervalo del visible-IR cercano, la banda de conducción (BC) del semiconductor debe estar entre el LUMO y el HOMO del tinte (para que los electrones se transfieran del LUMO a la BC), se debe adsorber en la superficie del semiconductor por medio de enlaces covalentes a través de un grupo de anclaje, (como un grupo carboxilo o hidroxilo) y debe tener un potencial RedOx menor que el par RedOx del electrolito.

Hasta el día de hoy, la mayor eficiencia de conversión energética se ha logrado con sensibilizadores que consisten en complejos de rutenio con ligandos polipiridínicos, absorbidos en dióxido de titanio nanocrystalino.<sup>9</sup> Sin embargo, el uso de estos compuestos es muy costoso y su síntesis conduce a un daño ambiental relativamente importante; derivado de esto ha crecido el interés por tintes que estén disponibles de forma natural, con alta disponibilidad y que no contaminen, lo que disminuye el costo de los dispositivos y aumenta su sustentabilidad.<sup>10</sup>

Los tintes naturales se pueden extraer fácilmente de una gran variedad de hojas, raíces, flores, frutos, etc., por un proceso simple de extracción a base de agua, metanol o etanol lo que hace que sean rentables al compararlos con los tintes sintéticos comerciales.<sup>11</sup> Algunos tintes sintéticos (especialmente aquellos que presentan un metal de transición en su



composición) son de difícil acceso y debido a su naturaleza química y su incompatibilidad ambiental les posiciona en condición prohibitiva.<sup>12-14</sup>

Al comparar la eficiencia de conversión fotovoltaica, los tintes sintéticos han demostrado altas eficiencias, mientras que la de los tintes naturales son comparativamente bajas debido entre otras cosas, a su rápida degradación.<sup>15,16</sup> Los tintes naturales absorben en el rango de la región visible, mientras que los tintes sintéticos, en particular los que contienen Ru (como el complejo *bis*-2,2-bipiridin-4,4-dicarboxilato-*cis*-ditiocianatorutenio(II) también conocido como N<sub>3</sub>) absorben hasta longitudes de onda cercanas a los 800 nm del espectro electromagnético, es decir, hasta el IR cercano.<sup>11,14</sup>

Los colores de varias plantas, frutos, flores, etc., se deben a la presencia de varios tipos de compuestos, algunos de los cuales han demostrado actuar como tintes fotosensibilizadores eficientes, que aunado a una serie de características beneficiosas (como preparación simple, biodegradación completa, fácil acceso, alta disponibilidad, grado de alta pureza y respeto al medio ambiente) los convierte en una opción viable. Los fotosensibilizadores naturales, por su estructura, se clasifican en carotenoides, betalaínas, flavonoides y clorofilas.<sup>17,18</sup>

De entre este tipo de compuestos naturales usados como tintes sensibilizadores en CSST, las betalaínas tienen un gran potencial debido a que absorben en gran parte de la región visible; en la literatura se ha demostrado que estos compuestos son potenciales donadores de electrones, cuando están adsorbidos en la superficie de un semiconductor.<sup>19-22</sup> Se ha reportado el uso de diferentes tipos de betalaínas (betacianinas y betaxantinas) para sensibilizar CSST, por ejemplo la betanina, betanidina y vulgaxantina obtenidas de tunas (*Opuntia Ficus Índica*), con las que se obtuvieron eficiencias de 1.57%, 1.54% y 1.29%, respectivamente.<sup>23</sup>

Además de las tunas, las pitayas (*Stenocereus spp.*) contienen betalaínas, que les dan coloraciones violeta, rojo, naranja y amarillo. Nuestro interés por estos frutos se debe a que Zacatecas es una zona donde se producen; sin embargo, al sólo cosecharse de manera estacional, no es posible su aprovechamiento durante todo el año, especialmente si consideramos que se degradan al poco tiempo de cosecharse. De esta forma, su

comercialización sólo se limita a las localidades donde se cultivan. Por lo tanto, el desarrollo de nuevas tecnologías que permitan procesarlas o aprovechar los biocompuestos presentes resulta altamente atractivo y potencialmente útil.

## 2. JUSTIFICACIÓN

La transformación de la radiación solar en energía eléctrica a través de dispositivos fotovoltaicos que sean económicos y eficientes, es un área de interés creciente.<sup>2</sup> Entre estos dispositivos, las celdas solares son los más destacados debido a la notable capacidad de transformar la radiación solar en energía eléctrica por efecto fotovoltaico. El rendimiento de las celdas solares está directamente relacionado con la eficiencia de conversión de energía, la cual, es el porcentaje de radiación incidente en la celda que se transforma en electricidad.

Actualmente existe un interés creciente por el uso de dispositivos fabricados a partir de materiales que sean más amigables con el medio ambiente, como por ejemplo usando tintes naturales para sensibilizar semiconductores y generar energía eléctrica. Estos tintes se pueden obtener de frutos, hojas, flores, raíces, etc. Hasta ahora se han usado diversos tipos de tintes obtenidos de fuentes naturales a escala laboratorio que, si bien proporcionan eficiencias bajas al compararlas con los dispositivos comunes, esto se compensa al no impactar de manera importante al medio ambiente.

Las pitayas (*Stenocereus spp*), son frutos que se cosechan abundantemente en México y particularmente en ciertas regiones del estado de Zacatecas; sin embargo, su cosecha estacional limita su aprovechamiento. Por lo cual, es importante contribuir al aprovechamiento de los biocompuestos presentes en las pitayas, (específicamente las betalaínas) en aplicaciones tecnológicas que tengan impacto en la mejora del medio ambiente, contribuyendo a la investigación centrada en la reducción de gases de efecto invernadero.

Existen pocos reportes del uso de betalaínas como sensibilizadores en CSST, dentro de los cuales el uso de las betalaínas obtenidas de pitayas no se ha reportado en la literatura. En este trabajo se propone procesarlas y usarlas para sensibilizar celdas solares tipo Grätzel (o CSST) y así darle un valor añadido al fruto, y por ende dar una potencial alternativa de aprovechamiento a sus productores a la vez que se contribuya a la reducción del daño al medio ambiente.

### **3. HIPÓTESIS**

El uso de betacianinas como sensibilizadores en celdas solares tipo Grätzel extraídas de Pitayas permitirá obtener mayores eficiencias de conversión fotovoltaica que sólo con betaxantinas o con mezclas de ambas y superiores a 0.048 %, el valor máximo reportado previamente en la literatura para este tipo de compuestos.

### **4. OBJETIVOS**

#### **Objetivo general**

Evaluar la eficiencia de conversión fotovoltaica de las celdas solares tipo Grätzel usando como sensibilizadores betalaínas obtenidas de Pitayas (*Stenocereus spp*).

#### **Objetivos específicos:**

1. Encontrar la temperatura óptima de secado que permita obtener la mayor concentración de betalaínas, cuantificando mediante espectroscopia UV-vis usando el método de Nilsson
2. Determinar mediante análisis termogravimétrico (TGA) la temperatura optima de sinterizado de los ánodos de  $TiO_2$  y visualizar por microscopía electrónica de barrido (SEM) la superficie de la capa de  $TiO_2$  para comprobar su homogeneidad y el tamaño de partícula.
3. Probar dos diferentes disolventes para el electrolito en una usando sólo acetonitrilo y en otro usando mezcla de *terc*-butilpiridina (TBP) y yoduro de tetrabutilamonio y evaluar su efecto en la eficiencia de las CSST.
4. Caracterizar las CSST midiendo el voltaje a circuito abierto y la corriente de cortocircuito.
5. Evaluar el efecto de los diferentes tipos de betalaínas obtenidas de pitayas como sensibilizadores en la eficiencia de conversión fotovoltaica de las CSST.

## **5. ANTECEDENTES**

### **5.1. Dispositivos fotovoltaicos**

Hoy en día, aproximadamente el 80% de la energía obtenida a partir de los combustibles fósiles, se destina a la producción de energía eléctrica o calórica, lo cual, puede generar distintos tipos de contaminantes, como los gases de efecto invernadero que afectan a la atmósfera terrestre y promueven el calentamiento global. Debido a que los recursos son limitados, la dependencia de los combustibles fósiles está cerca de su fin. En la actualidad, el consumo mundial anual de energía es de 10 TW y para 2050 se estima que aumentará a aproximadamente 30 TW.<sup>2</sup>

Se estima que, a mediados de este siglo, el mundo necesitará alrededor de 20 TW de energía. Será necesario que dicha energía sea producida sin la emisión de CO<sub>2</sub>, con la finalidad de obtener niveles de concentración adecuados de esta especie en la atmósfera. El escenario más simple para estabilizar el CO<sub>2</sub> es que se utilice energía fotovoltaica (PV por sus siglas en inglés) y otras energías renovables para generar electricidad (10 TW), hidrógeno para transporte (10 TW) y combustibles fósiles para calefacción residencial e industrial (10 TW). Así, los sistemas fotovoltaicos tendrán un papel importante en el suministro mundial de energía en el futuro.<sup>24</sup>

En los últimos años se han instalado sistemas fotovoltaicos para proporcionar electricidad a los miles de millones de personas alrededor del mundo que no tienen acceso a la red eléctrica. Algunas de las aplicaciones más importantes en los últimos años de la energía fotovoltaica son: el suministro de energía a las casas o aldeas más remotas, el riego y el suministro de agua. En la última década, el sistema de energía fotovoltaica ha demostrado su enorme potencial y ha aumentado rápidamente; hoy en día, casi 70 GW de potencia fotovoltaica están instalados en todo el mundo siendo la aplicación más conocida la integración de celdas solares en los techos y fachadas de edificios.<sup>2</sup>

Los dispositivos fotovoltaicos están basados en la separación de carga en la interfaz de dos materiales con diferente mecanismo de conducción. Hasta hace algún tiempo este campo había sido dominado por dispositivos de unión de estado sólido inorgánico, fabricados de silicio, aunque este predominio de dispositivos ha sido desafiado por el surgimiento de

una tercera generación de celdas, basadas algunas de ellas por películas de óxido nanocrystalino y polímeros conductores. Estos ofrecen la posibilidad de fabricación a muy bajo costo y presentan características atractivas que facilitan la entrada al mercado.<sup>25</sup>

Actualmente existen cuatro generaciones de dispositivos fotovoltaicos: en la primera generación el material activo es silicio cristalino clasificándose en cuatro según su método de fabricación: silicio monocristalino, silicio policristalino, silicio amorfo y paneles híbridos; este tipo de celdas fotovoltaicas es el dominante en el mercado actual, debido a su alta eficiencia de conversión fotovoltaica ( $\eta =$  de 25 % dependiendo del silicio usado).<sup>4</sup> Sin embargo, estos dispositivos emplean silicio cristalino de alta pureza, haciendo que los procesos de fabricación sean extremadamente costosos. Debido a esto, su uso generalizado estará muy limitado en el futuro.<sup>2</sup>

La segunda generación incluye celdas solares de película delgada. Son más económicas que las celdas solares cristalinas de silicio, pero las eficiencias de conversión fotovoltaica son menores a las conocidas actualmente. En este tipo de celdas, una capa delgada de material fotovoltaico semiconductor se deposita sobre vidrio, un metal o una lámina de plástico. Debido a su estructura no monocristalina, las películas delgadas tienen poca eficiencia y también requieren áreas de matriz más grandes, por lo tanto, los costos relacionados, como los montajes, también aumentan.<sup>2</sup>

La capa semiconductor de CdTe absorbe fotones y los convierte en electricidad. Las principales ventajas de estas celdas incluyen el bajo costo de fabricación y el aumento de la eficiencia. Las celdas solares de CdTe son sensibles en la longitud de onda de 300 a 950 nm con su sensibilidad máxima dentro de los 700 a 800 nm. Las celdas de CdTe de laboratorio tienen una eficiencia del 16% y las comerciales de alrededor del 8%. La alta toxicidad del telurio y sus reservas naturales limitadas disminuyen el desarrollo y la aplicación prospectiva de estas celdas. Además, hasta ahora la eficiencia de las celdas solares de película delgada es menor que la de las celdas solares de primera generación, con valores de 10-20 %.<sup>26</sup>

Las tecnologías de conversión de energía generalmente operan cerca de su máxima eficiencia termodinámica, para la conversión de energía solar, la eficiencia está entre el 66% y el 87%, dependiendo de la concentración de luz y el espectro. Un gran desafío para la

energía fotovoltaica es el desarrollo de dispositivos fotovoltaicos de alta eficiencia y bajo costo que puedan alcanzar los límites de eficiencia termodinámica. Hasta ahora los dispositivos fotovoltaicos existentes basados principalmente en silicio, durante 50 años desde su desarrollo han logrado mejoras espectaculares, ya que hasta ahora se han alcanzado aproximadamente las tres cuartas partes del límite de eficiencia de Shockley-Queisser de ~ 32%.

El límite de Shockley-Queisser, se refiere a la eficiencia máxima teórica de una celda solar convencional que utiliza una sola unión p-n para recolectar energía. Fue calculado por primera vez por William Shockley y Hans-Joachim Queisser en 1961, dando una eficiencia máxima del 30 % a 1.1 eV. Sin embargo, este cálculo utilizó un modelo simplificado del espectro solar, y recientemente los cálculos han dado una eficiencia máxima del 33.7 % a 1.34 eV.<sup>27,28</sup>

El descubrir nuevas tecnologías, procesos y materiales que permitan que los dispositivos fotovoltaicos aumenten sustancialmente esta eficiencia y que mantengan un bajo costo, son objetivos de investigación críticos para la energía fotovoltaica. La viabilidad de alcanzar estos objetivos se ha incrementado dramáticamente en los últimos años debido a la combinación de avances teóricos y desarrollo de nuevos materiales, en particular, una mejor comprensión de los materiales y su interacción con el crecimiento y los defectos.

Algunos incluyen enfoques tales como uniones múltiples (tándems), desplazamiento óptico del espectro, generación múltiple de excitones, celdas solares de múltiples niveles de energía y celdas solares portadoras en caliente. Existen desafíos científicos sustanciales en cada uno de estos enfoques, relacionados con la comprensión, el modelado y el control de los mecanismos físicos básicos, así como la incorporación de estos fenómenos físicos en las celdas solares de alto rendimiento. El desarrollo de celdas solares basadas en dichos principios revolucionaría la energía fotovoltaica al permitir el uso de celdas solares rentables y de alta eficiencia de conversión fotovoltaica y con esto contribuir a los avances científicos.

Las celdas solares están basadas en materiales semiconductores, los cuales, son materiales que contienen elementos del grupo IV de la tabla periódica, o de una combinación de grupo III y grupo V, o de combinaciones del grupo II y grupo VI. El sol irradia en todas

las regiones del espectro, desde ondas de radio hasta rayos gamma. Nuestros ojos son sensibles a longitudes de onda que van desde 400 a 700 nm. En este rango estrecho, llamado rango visible, el sol emite aproximadamente el 45% de la energía total irradiada.

En la tercera generación de celdas solares se tiene a las celdas solares orgánicas que como ya se había mencionado se refiere a las CSST o tipo Grätzel. Estas celdas son muy distintas a las de la primera y segunda generación debido a que no se usan uniones p-n de semiconductores para la separación de los portadores de carga fotogenerados. Esta generación presenta un mayor número de ventajas debido a la posibilidad de la banda prohibida sintonizable, la capacidad de captar luz de varias partes del espectro solar, la fabricación de los dispositivos en sustratos flexibles y las interacciones molécula-molécula.

Dentro de la tercera generación también se encuentran las celdas solares perovskita, ya que la principal limitación de las CSST es la síntesis de colorantes orgánicos y la estabilidad química de los mismos. Por lo tanto, se introdujo una nueva clase de materiales denominados perovskitas y *quantum dots* (puntos cuánticos o QD por sus siglas en inglés), este tipo de material se ha probado como alternativas a los colorantes moleculares y han alcanzado récord de eficiencia superior al 20 % en un área muy pequeña.

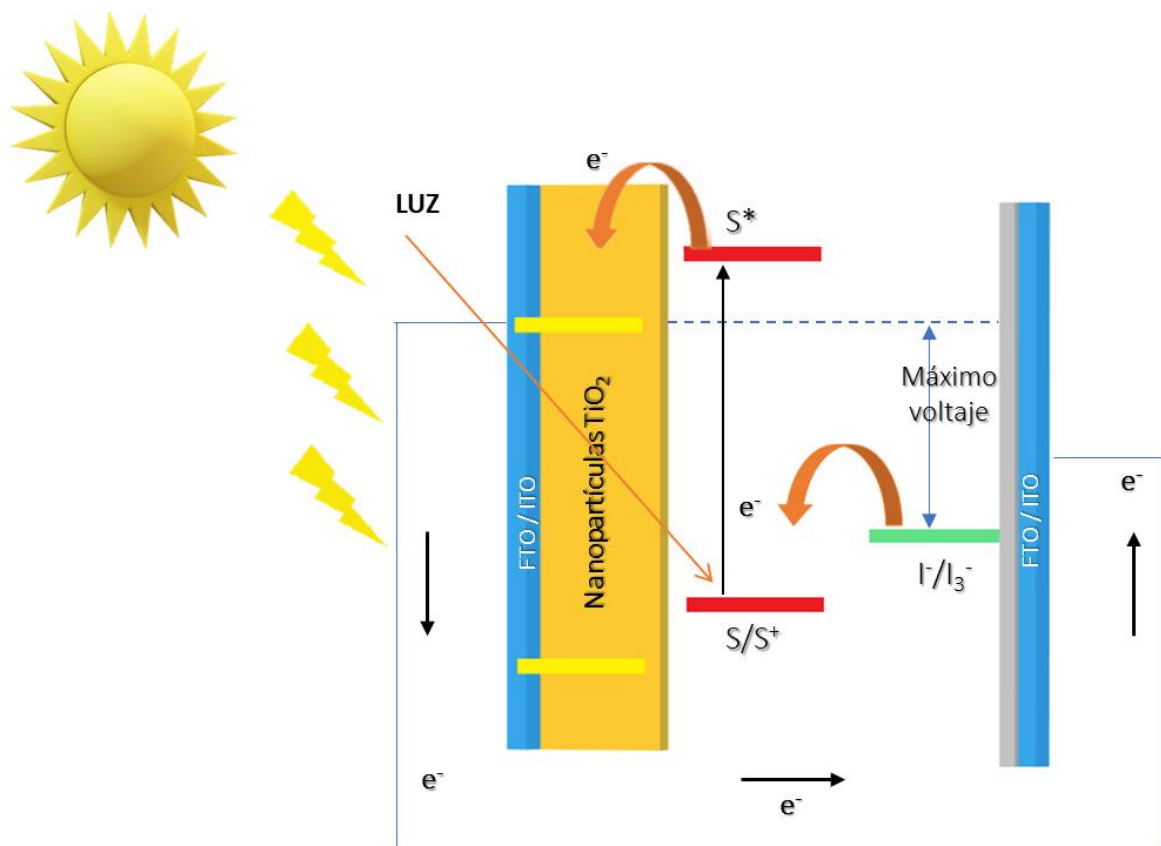
Actualmente se está desarrollando una cuarta generación de celdas solares donde se usaría compuestos están hechos de polímeros mezclados con nanopartículas para tener las propiedades de una sola capa absorbente. Estos pueden apilarse aún más para formar capas delgadas de múltiples espectros que son más baratas y eficientes que cualquier otra generación de celdas solares.<sup>29</sup> Para aumentar la eficiencia de la celda solar, el espectro solar se divide en diferentes secciones para la absorción de toda la región de longitud de onda.

## **5.2. Celdas solares sensibilizadas con tinte (tipo Grätzel)**

Las CSST son dispositivos fotovoltaicos que forman parte de la tercera generación de celdas solares y fueron desarrolladas por Michael Grätzel en 1991.<sup>25</sup> Estos dispositivos convierten directamente la radiación solar en energía eléctrica, a partir del uso de tintes fotosensibilizadores. El sistema, cuya estructura típica se muestra en la representación esquemática de la Figura 1, consta de: dos vidrios recubiertos con óxidos conductores



transparentes (FTO o ITO), una película de algún semiconductor (generalmente  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, debido a su estabilidad y naturaleza no toxica), un tinte sensibilizador adsorbido en la superficie del semiconductor, un electrolito que contenga un mediador RedOx (frecuentemente el par  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) y un contraelectrodo (el cátodo) capaz de regenerar el mediador RedOx.



**Figura 1.** Representación esquemática de una CSST

### 5.2.1. Sustrato conductor transparente.

Las CSST se construyen típicamente con dos vidrios hechos de materiales conductores transparentes, los que proporcionan un sustrato para la deposición del semiconductor y el catalizador, y que además actúan como colectores de corriente. Los sustratos deben ser altamente transparentes (transparencia  $> 80\%$ ) para que permita el paso de la luz solar máxima al área activa de la celda sin la absorción no deseada del espectro solar. La conductividad de los sustratos debe ser alta para una transferencia de carga eficiente y para minimizar la pérdida de energía, además la baja resistividad eléctrica facilita el proceso

de transferencia de electrones. Estas dos características promueven la eficiencia de las CSST.<sup>15</sup>

Generalmente, se utilizan como sustrato conductor vidrio de sosa y cal recubierto con óxido de estaño y flúor,  $\text{SnO}_2\text{:F}$  o con óxido de estaño e indio,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$  (FTO e ITO respectivamente, por sus siglas en inglés). Las películas de ITO tienen una transmitancia de más de 80% y una resistencia de la lámina de  $18 \Omega/\text{cm}^2$ , mientras que las películas de FTO exhiben una transmitancia de aproximadamente 75% en la región visible y una resistencia de la lámina de  $8.5 \Omega/\text{cm}^2$ .

En 2010, Sima y *colaboradores* realizaron un estudio para comparar las CSST usando FTO e ITO. Ellos reportaron fotoánodos basados en sustratos de vidrio FTO e ITO sinterizados a  $450^\circ\text{C}$  durante 2 h bajo atmósfera de oxígeno. Descubrieron que la resistencia laminar de FTO se mantuvo constante, mientras que la de ITO aumentó de  $18 \Omega/\text{cm}^2$  a  $52 \Omega/\text{cm}^2$  después de la sinterización. La eficiencia global ( $\eta$ ) de una CSST basada en FTO fue de 9.4%, mientras que para una celda idéntica basada en ITO fue de 2.4%. Por lo tanto, recomendaron el uso de FTO para CSST debido a su baja resistividad y estabilidad a la temperatura.<sup>30</sup>

Se cree que la baja resistividad eléctrica del vidrio FTO es el resultado de la gran densidad de portadores libres causadas por la sustitución del átomo de indio por un átomo de estaño que libera un electrón extra, y por las vacantes del oxígeno que actúan como dos donantes de electrones. Sin embargo, su propiedad de baja resistividad podría deteriorarse durante el proceso de calcinación en la fabricación de la CSST. La fabricación típica de los fotoelectrodos en CSST's implica el recubrimiento y la sinterización de la pasta de  $\text{TiO}_2$  en sustratos conductores a  $450^\circ\text{C}$  para mejorar el contacto electrónico.<sup>31</sup>

Cuando la película ITO se expone a temperaturas por encima de  $300^\circ\text{C}$ , la resistencia de la lámina aumenta drásticamente, lo que conduce a una baja eficiencia del dispositivo. Tal resistencia aumentada puede explicarse por la densidad de soporte reducida. Cuando las películas de ITO se recuecen a altas temperaturas, el oxígeno en la atmósfera comienza a llenar las vacantes de oxígeno en la superficie que funcionan como un proveedor de electrones. Para evitar la pérdida de los portadores de carga a altas temperaturas, se ha

utilizado una estructura de doble capa para lograr la estabilidad térmica de los sustratos a base de ITO. La sinterización a 450–500 °C cristaliza las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> mesoporosas y como la resistencia de la lámina de FTO es independiente de la temperatura hasta 500 °C, lo que la hace favorable para aplicaciones que utilizan el paso de sinterización.

### **5.2.2. Semiconductor mesoporoso.**

Éste proporciona una gran área superficial para la adsorción del tinte, acepta los electrones del tinte excitado y los conduce al circuito externo para producir una corriente eléctrica.<sup>32</sup> La velocidad de transporte de los electrones (que depende en gran medida de la cristalinidad, la morfología y el área de superficie de los semiconductores) afecta la eficiencia de las CSST. Los óxidos metálicos como el óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>), el óxido de zinc (ZnO) y el óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) se han utilizado extensamente como material semiconductor. Varios estudios han demostrado que las CSST basadas en el TiO<sub>2</sub> nanocristalino producen la mayor eficiencia de conversión fotovoltaica, particularmente si se comparan con el ZnO y el SnO<sub>2</sub>.<sup>32–35</sup>

El TiO<sub>2</sub> es considerado el semiconductor ideal para CSST debido a sus mejores propiedades morfológicas y fotovoltaicas en comparación con otros semiconductores.<sup>25</sup> De las dos formas cristalinas de TiO<sub>2</sub>, anatasa y rutilo, se prefiere la primera debido a su alta energía de banda prohibida de conducción (3.2 eV) en comparación con la del rutilo (~3 eV). La energía de la banda prohibida alta hace que la anatasa sea químicamente más estable.<sup>30</sup> Además, el proceso de transporte de electrones en la fase rutilo es lento en comparación con la anatasa debido a la alta densidad de empaquetamiento.<sup>36</sup>

Se han hecho heterouniones entre el TiO<sub>2</sub> con muchos óxidos metálicos como ZnO, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y SiO<sub>2</sub> estos se han utilizado como barrera energética para retardar la recombinación de la carga debido a sus propiedades aislantes. Estas capas aislantes reducen la interacción entre los electrones inyectados al semiconductor y la disolución del electrolito. Del mismo modo, el tratamiento de la superficie de TiO<sub>2</sub> con TiCl<sub>4</sub> también puede reducir el proceso de recombinación de carga al aumentar la resistencia de transferencia de carga interfacial de la interfaz TCO/electrolito.<sup>37</sup>

En 2019 Kabir y *colaboradores*, hicieron un tratamiento con  $\text{TiCl}_4$  0.05 M a el FTO/ $\text{TiO}_2$  antes y después de colocar el  $\text{TiO}_2$ , observaron un aumento notable en los parámetros de la celda, como la corriente de cortocircuito (mejoró alrededor de 9.1 a 15.4%), el factor de llenado (FF) (mejorando alrededor de 8.4 a 14.5%), y la eficiencia celular ( $\eta$ ) (entre 24 a 31.3% de mejora).<sup>37</sup> Además, el uso de un tratamiento posterior a  $\text{TiCl}_4$  en el sustrato FTO/ $\text{TiO}_2$  redujo la fuga del portador de carga de electrones y también disminuyó la cantidad de electrones confinados. Debido a lo anterior, la colección de electrones fotogenerados se incrementó significativamente y con esto aumentó el valor de la corriente de corto circuito. También señalaron, que el tratamiento post- $\text{TiCl}_4$  sobre el sustrato FTO/ $\text{TiO}_2$  aumenta la absorción de las moléculas de colorante en el ánodo.

### 5.2.3. Electrolito.

La función de éste es regenerar el tinte después de inyectar los electrones en la banda de conducción del semiconductor; también actúa como un medio de transporte de carga para transferir las cargas positivas hacia el contraelectrodo. La estabilidad a largo plazo de las CSST depende en gran medida de las propiedades del electrolito. Por lo tanto, el electrolito debe tener ciertas características indispensables además de alta conductividad eléctrica: Baja viscosidad (para una difusión más rápida de los electrones), buen contacto interfacial con el semiconductor nanocrystalino y el contraelectrodo, no causar la desorción del colorante de la superficie oxidada ni su degradación y finalmente que no absorba luz en la región visible.<sup>38,39</sup>

En términos de eficiencia de celda, el electrolito más utilizado es el par redox yoduro/triyoduro ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ ) en una matriz orgánica, generalmente acetonitrilo. La inyección de electrones en la BC de  $\text{TiO}_2$  ocurre en el intervalo de tiempo de femtosegundos, que es mucho más rápido que la recombinación de electrones con  $\text{I}_3^-$ , y el colorante oxidado reacciona con el  $\text{I}^-$  y no con los electrones inyectados. En el electrolito, el  $\text{I}_3^-$  se difunde del cátodo a electrones de recolección y, a su vez, produce  $\text{I}^-$  que se difunde en dirección opuesta hacia el electrodo de  $\text{TiO}_2$ , a regenerar las moléculas de tinte.<sup>39</sup>

Una cuestión importante para tener en cuenta cuando se usa la pareja redox  $\text{I}^-/\text{I}_3^-$  es su concentración. A bajas concentraciones de yodo, es difícil mantener una conductividad electrolítica suficiente y una reacción redox rápida. Por otro lado, cuando la concentración

de yodo es alta, la recombinación de electrones en la interfaz de TiO<sub>2</sub> deteriora el rendimiento de los CSST y, mientras tanto, la tasa de absorción de luz por pareja redox aumenta.<sup>40</sup>

La recombinación de electrones determina el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ) que depende de la concentración de triyoduro en el TiO<sub>2</sub>. Se encuentra que la recombinación se puede suprimir mediante la introducción de aditivos en el electrolito como la 4-*terc*-butilpiridina (4TBP), el tiocianato de guanidino y el metilbencimidazol (MBI).<sup>41</sup> Estos aditivos pueden mejorar la eficiencia y la estabilidad, aunque no participan en los procesos fotoelectroquímicos fundamentales. El mecanismo más probable es que cuando estos aditivos son absorbidos por la superficie de TiO<sub>2</sub> bloquean los sitios de reducción para mantener las moléculas receptoras de electrones alejadas del contacto. Los electrolitos para CSST se clasifican en tres tipos: electrolitos líquidos, electrolitos de estado sólido y electrolitos en estado de quasisólido.<sup>41-43</sup>

En la primer CSST nanoestructurado por Michael Grätzel, se usó un par redox LiI/I<sub>2</sub> disuelto en acetonitrilo (AcN) logrando  $\eta = 7.1\%$ .<sup>25</sup> El uso de AcN está intrínsecamente relacionado con su estabilidad química y baja viscosidad (0.361 mPa s).<sup>44</sup> Además, el AcN no absorbe la luz en las regiones ultravioleta y visible del espectro electromagnético es un disolvente polar conocido, una característica necesaria para los experimentos fotoquímicos y fotoelectroquímicos. Se sabe que la polaridad del disolvente afecta tanto la transferencia de electrones como la de energía, por esto el AcN convirtió en un disolvente común para aplicaciones CSST, principalmente a escala de laboratorio. Sin embargo, AcN también tiene algunos inconvenientes como su toxicidad y bajo punto de ebullición (78 °C), desventaja para la resistencia CSST a largo plazo debido a la fuga del disolvente debido a la volatilidad.

Para superar algunos de los factores críticos antes mencionados, líquidos de nitrilo alternativos como metoxiacetonitrilo (MAcN), 3-metoxipropionitrilo (MePN), glutarionitrilo (GN), etil y butil cianina, así como ésteres cíclicos (como el carbonato de propileno) se han investigado como líquidos iónicos caracterizados por estabilidad electroquímica junto con alta viscosidad y la presión de vapor baja han surgido como alternativas más prometedoras a los disolventes líquidos. Sin embargo, la alta viscosidad y la baja movilidad iónica de los líquidos iónicos afectan negativamente a la  $\eta$  de

las CSST basadas en líquido iónico porque las propiedades antes mencionadas limitan la velocidad de difusión del yoduro y del triyoduro.

En la última década, se han hecho investigaciones para reemplazar los electrolitos líquidos por electrolitos de estado sólido cuasi-sólido. Por lo general, un electrolito de estado cuasi-sólido está compuesto por una matriz polimérica orgánica que incorpora un electrolito líquido para formar una estructura de red de gel estable a través de interacciones físicas o químicas. Debido a este carácter sol-gel, los electrolitos de estado cuasi sólido poseen las propiedades cohesivas de los sólidos y las características de transporte difusivo de los líquidos, superando la desventaja de la volatilidad de los electrolitos líquidos. Esto favorece la humectación de la película nanocrystalina de  $\text{TiO}_2$  recubierta con colorante mesoporoso por el electrolito y también la regeneración de las moléculas de colorante oxidadas.

#### **5.2.4. Contraelectrodo.**

Se utiliza para la regeneración del electrolito, una vez que el electrolito oxidado se difunde hacia el contraelectrodo (CE), donde acepta electrones del circuito externo. Se requiere un catalizador para acelerar la reacción de reducción y el platino se considera el catalizador preferido debido a su alta densidad de corriente de intercambio, buena actividad catalítica y transparencia. El rendimiento del CE depende del método de deposición del Pt sobre el sustrato de TCO. Entre los métodos de deposición están la descomposición térmica del ácido hexacloroplatínico en isopropanol, la electrodeposición, la pulverización catódica, la deposición de vapor y la serigrafía.

Se ha encontrado que la actividad del catalizador de Pt disminuye con el tiempo en presencia del par RedOx yoduro/triyoduro. Algunos experimentos han mostrado que dos factores principales son los responsables de la desactivación del contraelectrodo de Pt: La alteración de sus propiedades electrocatalíticas y la eliminación del Pt del sustrato. Aunque el catalizador de Pt posee una alta actividad catalítica, el alto costo de Pt es una desventaja. Por lo tanto, grafeno y polímeros conductores también se han utilizado como materiales alternativos para contraelectrodo. Pero sus eficiencias eléctricas son muy bajas en comparación con el catalizador de Pt.<sup>45-48</sup>

### 5.2.5. Tinte (fotosensibilizador).

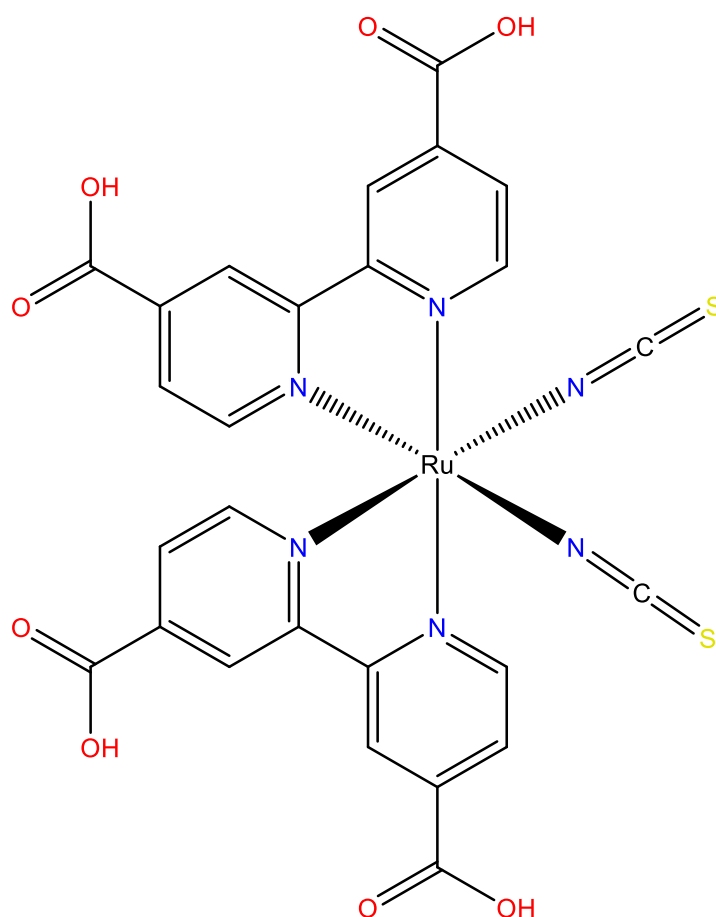
Su función es absorber los fotones de luz mediante excitación electrónica y transferir los electrones excitados a la banda de conducción del semiconductor. Está unido químicamente a la superficie porosa del semiconductor. Un fotosensibilizador eficiente debe: Mostrar una absorción intensa en la región visible, adsorberse fuertemente en la superficie del semiconductor, poseer un alto coeficiente de absorptividad molar, ser estable en su forma oxidada (lo que le permite ser reducido por un electrolito), ser lo suficientemente estable como para llevar a cabo  $\sim 10^8$  ciclos ó *turnovers* (que normalmente corresponderá a 20 años de operación de la celda) y poseer LUMO más negativo que la CB del semiconductor y HOMO más positivo que el potencial RedOx del electrólito.

Además, el rendimiento de las CSST depende en gran medida de la estructura molecular de los sensibilizadores. Muchos compuestos químicos, como las ftalocianinas, la cumarina-343, algunos derivados carboxilados del antraceno y las porfirinas se han utilizado para la sensibilización de semiconductores. Sin embargo, se ha demostrado que los fotosensibilizadores a base de metales de transición son los mejores hasta el momento.<sup>49</sup> Hay tres clases de fotosensibilizadores: Sensibilizadores de complejos metálicos, sensibilizadores orgánicos sintéticos y sensibilizadores naturales.

Se han probado algunos sensibilizadores de tinte orgánicos, inorgánicos y naturales en un intento por reducir el costo, mejorar el rendimiento y hacer que la tecnología de celdas solares sensibilizadas por tinte (CSST) sea amigable con el medio ambiente. Hasta ahora, a pesar de sus desventajas, los complejos a base de Ru son, con mucho, los sensibilizadores de tinte más eficientes y se encuentran disponibles comercialmente para investigación en la tecnología CSST; ya que han logrado eficiencias de conversión de entre 12 y 14 % con estos complejos.

**Tintes basados en complejos metálicos.** Los sensibilizadores basados en complejos metálicos generalmente consisten en complejos con ligandos de tipo bipyridínicos o tetrapiridínicos que contienen grupos de anclaje. La estructura de los ligandos anclados puede modificarse para ajustar las propiedades fotovoltaicas. Particularmente los complejos de rutenio han demostrado excelentes propiedades fotovoltaicas, como amplios perfiles de

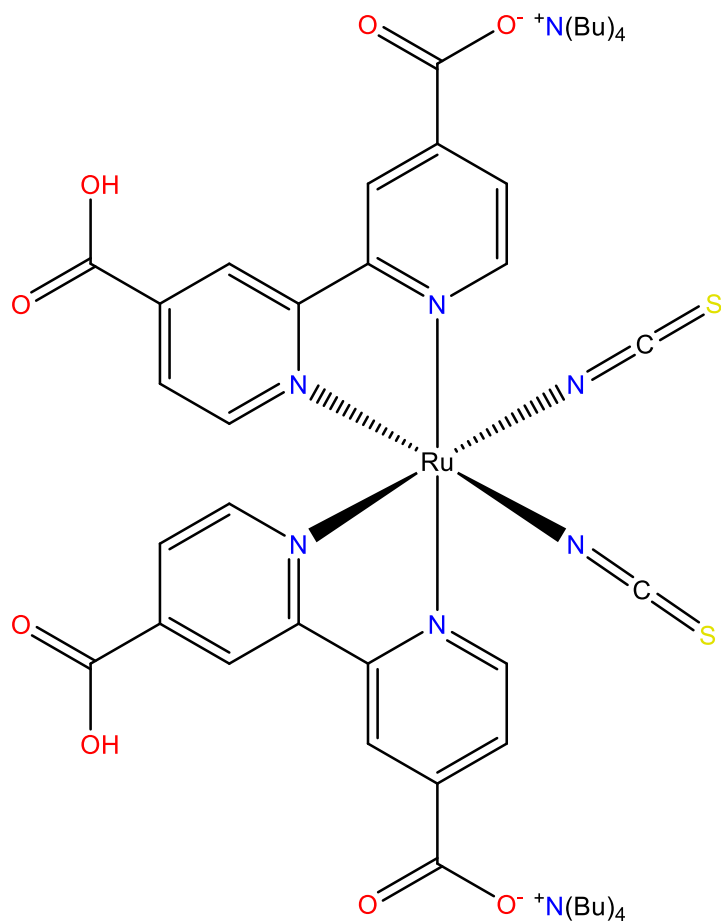
absorbancia y niveles de energía bien ajustados. Estos factores, combinados con la estabilidad electroquímica, hacen que los complejos de Ru sean los más eficientes en términos de eficiencia de conversión. Un sensibilizador representativo basado en Ru es el compuesto *N3*, cuya eficiencia de conversión informada es superior al 10%. En la Figura 2 se muestra su estructura, en donde se pueden ver los dos ligandos bidentados bipyridínicos.



**Figura 2.** Estructura del complejo de rutenio *N3*

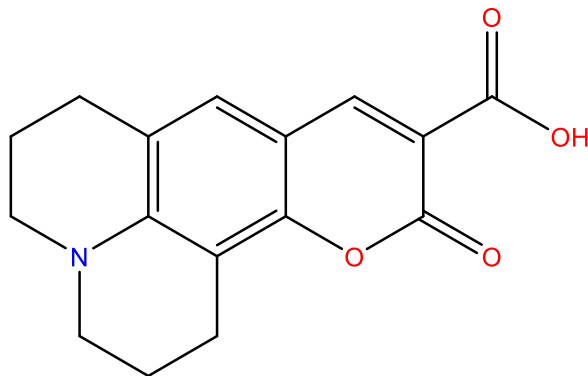
Otro es el tinte N719 o también conocido como *tinte negro*, que consiste en un complejo de rutenio con ligandos bidentados bipyridínicos cuya estructura se muestra en la Figura 3. Con este tinte se han logrado eficiencias de hasta 10.4%.





**Figura 3.** Tinte N719 complejo metálico usado en CSST

**Tintes orgánicos.** Los tintes orgánicos sintéticos también son relativamente fáciles de diseñar y sintetizar. Por ejemplo, un tinte que se ha utilizado es la cumarina-343, cuya estructura se muestra en la Figura 4. Funciona como una plantilla básica para diseñar nuevas moléculas de tinte ajustando el grupo funcional o el resto completo del donante, el puente pi o el aceptor de un tinte existente.

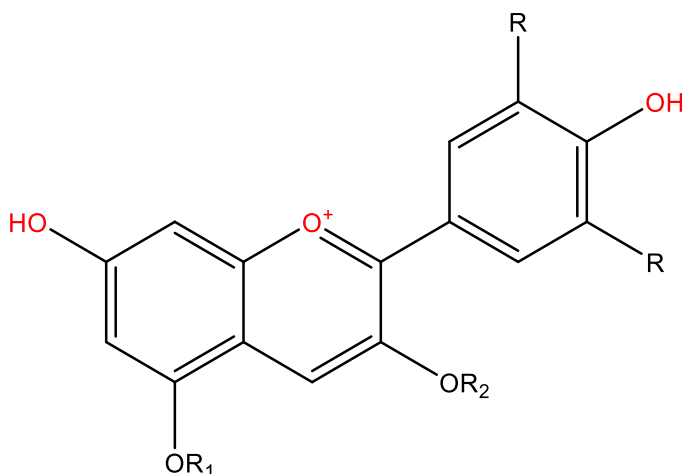


**Figura 4.** Estructura de la Cumarina-343

Los sensibilizadores orgánicos ganaron interés recientemente debido a la relativa facilidad para modificar su estructura y al alto coeficiente de absorptividad molar en comparación con los complejos basados en Ru. Los diseños generales para los sensibilizadores orgánicos consiste en tener compuestos con transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  y  $\pi \rightarrow \pi^*$ .

**Tintes naturales.** Una alternativa para sensibilizadores de tinte no tóxicos y rentables es a través de la extracción de tintes de fuentes naturales en plantas. Estos tintes se están convirtiendo en una nueva área de estudio en el campo de las CSST, debido a su extracción de bajo costo y su naturaleza amigable con el medio ambiente.

Estos sensibilizadores de origen natural, que se pueden clasificar como clorofilas, betalaínas, carotenoides, antocianinas y taninos son extraídos de flores, hojas, tallos y raíces de plantas con agua, acetona y/o alcoholes; por ejemplo, en la Figura 5 se muestra la estructura de las antocianinas. Actualmente, las eficiencias con los sensibilizadores de tinte naturales son bajas en comparación con los tintes a base de rutenio debido a la absorción selectiva de la luz. La mayor eficiencia registrada ha sido de 2% utilizando una mezcla de tintes naturales extraídos de las flores. Se han hecho intentos para mejorar este rendimiento haciendo mezclas y/o utilizando una variedad de disolventes para la extracción de las moléculas de colorantes.



**Figura 5.** Estructura química de las antocianinas

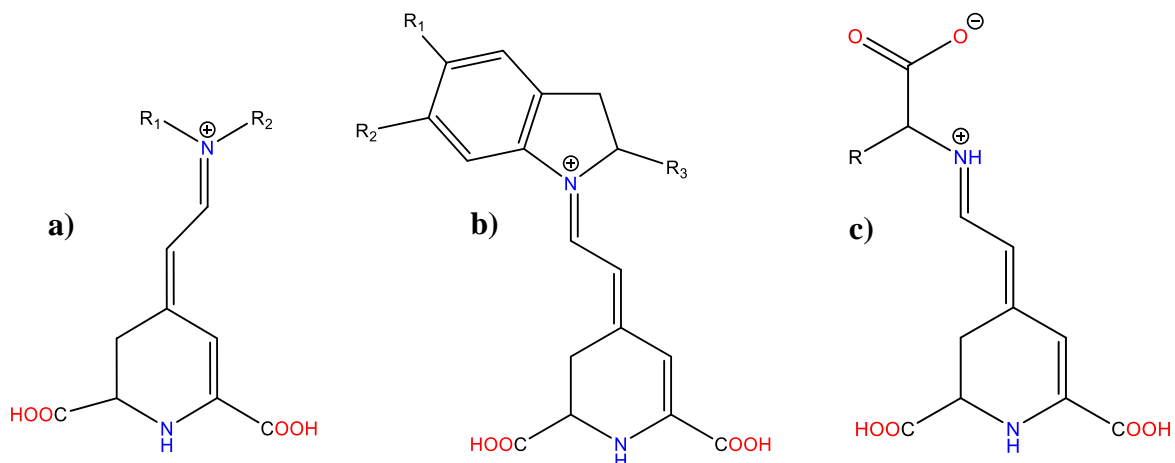
Los sensibilizadores de tinte naturales y sintético se pueden comparar utilizando diferentes parámetros, como el costo de la celda, el problema de durabilidad, la eficiencia de la CSST, absorbancia máxima, accesibilidad de recursos junto con las técnicas de fabricación. Los sensibilizadores naturales pueden extraerse fácilmente de las hojas, raíces, flores, etc. utilizando un proceso simple de extracción de agua, metanol o etanol, por lo que son rentables cuando se comparan con los tintes fabricados.<sup>10</sup>

En los tintes sintéticos, los compuestos utilizados generan daño sobre el medio ambiente debido a su naturaleza química. En cambio, los tintes naturales son muy abundantes y no son dañinos ni causan ninguna contaminación. Al comparar la eficiencia de estos tintes, la eficiencia más alta de la CSST se ha reportado mediante el uso de tintes sintéticos, en cambio la eficiencia con tintes naturales es baja.<sup>12,17,19,50</sup>

### 5.3. Betaláinas como tintes

Una opción de tintes naturales son las betaláinas, compuestos derivados del ácido betalámico, cuya estructura general se muestra en la Figura 6a. Estos compuestos se pueden clasificar en dos grupos estructurales: las betacianinas (Bc) de color rojo-violeta (Figura 6b) con  $\lambda_{m\acute{a}x} = 540$  nm y las betaxantinas (Bx) (Figura 6c) de color amarillo-naranja con  $\lambda_{m\acute{a}x} = 480$  nm. Son conocidas más de 50 betaláinas y todas ellas tienen la misma estructura básica, en las que el color puede ser atribuido a la doble conjugación de sus enlaces, por lo que se

produce absorción debido a transiciones electrónicas  $\pi \rightarrow \pi^*$  en el intervalo correspondiente a la radiación visible.<sup>51-53</sup>



**Figura 6.** Estructura general de las a) betalaínas, b) betacianinas y c) betaxantinas

La cuantificación de betalaínas se puede hacer mediante espectrometría UV-vis. Nilsson desarrolló un método espectrofotométrico para determinar directamente las betacianinas y betaxantinas en extractos de betabel sin necesidad de purificación previa.<sup>54</sup> Este consiste en usar valores promedio para los coeficientes de absorptividad molar y para los pesos moleculares para ambos tipos de betalaínas:  $\epsilon \approx 60,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , y  $PM \approx 550 \text{ g mol}^{-1}$  para las betacianinas y  $\epsilon \approx 48,000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , y  $PM \approx 308 \text{ g mol}^{-1}$  para las betaxantinas. Este es el método generalmente aceptado en la literatura para la determinación de ambas betalaínas en extractos.<sup>55-60</sup>

Las betalaínas se pueden obtener de diferentes cultivos y frutos como: betabel, garambullo, pitayas, tunas, semillas de amaranto, algunas flores (por ejemplo, buganvilia), algunos hongos (como el *Amanita muscaria*), etc. En este trabajo se plantea obtener betalaínas de pitayas, ya que presentan una gran concentración de betalaínas (hasta 347.3 mg/100 g en muestra de pitaya seca<sup>61</sup>) en cuanto el betabel (que contiene entre 40 y 200 mg de betalaínas/ 100 g de betabel fresco).

Debido a su capacidad de absorber la radiación visible y a la presencia de grupos carboxilo (-COOH) necesarios para unirse mejor a las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , las betalaínas se pueden usar como sensibilizador de CSST y en la literatura ya existen algunos reportes

casos sobre su uso.<sup>20–23,62</sup> Por ejemplo, Calogero y colaboradores reportaron que la eficiencia de la CSST al utilizar el extracto de rábano rojo (*Beta vulgaris rubra*) l fue de 1.7%, la mayor eficiencia reportada hasta la fecha usando betalaínas.<sup>21</sup> Estos compuestos están presentes en plantas del orden *Caryophyllales*, tienen un alto coeficiente de absorción molar en la región del visible. En la Tabla 1 se muestra un resumen de algunos resultados obtenidos usando betalaínas como sensibilizadores reportadas en la literatura. Si bien es común encontrar reportadas la densidad de corriente de corto circuito ( $J_{sc}$ ) y el voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ), la eficiencia de conversión ( $\eta$ ) es el parámetro más importante de todos.

**Tabla 1.** Ejemplos de eficiencias fotovoltaica de CSST sensibilizadas con betalaínas

| Fuente   | Tinte                | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $V_{oc}$ (V) | $\eta$ (%)  | Ref. |
|--|----------------------|--------------------------------|--------------|-------------|------|
| <i>Bougainvillea glabra</i> roja   | Betacianina          | 2.33                           | 0.26         | <b>0.49</b> | 20   |
| <i>Bougainvillea spectabilis</i> violeta                                   | Betacianina          | 1.86                           | 0.23         | <b>0.31</b> | 20   |
| Tuna siciliana salvaje ( <i>Opuntia engelmannii</i> )                      | Mezcla de betalaínas | 8.2                            | 0.38         | <b>1.19</b> | 21   |
| Betabel ( <i>Beta vulgaris</i> ) En nanotubos de TiO <sub>2</sub>          | Mezcla de betalaínas | 2.30                           | 0.20         | <b>0.28</b> | 22   |
| Betabel ( <i>Beta vulgaris</i> ) En nanopartículas de TiO <sub>2</sub>     | Mezcla de betalaínas | 1.7                            | 0.46         | <b>1.3</b>  | 63   |
| Hojas de amaranto rojo ( <i>Amaranthus tricolour</i> L.) (Extracto acuoso) | Mezcla de betalaínas | 0.87                           | 0.486        | <b>0.23</b> | 64   |
| Hojas amaranto rojo ( <i>Amaranthus tricolour</i> L.) (Extracto etanólico) | Mezcla de betalaínas | 1.31                           | 0.582        | <b>0.53</b> | 64   |
| Extracto de betabel ( <i>Beta vulgaris</i> )                               | Betaxantina          | 2.00                           | 0.22         | <b>0.19</b> | 62   |
|  | Betanina             | 0.51                           | 0.27         | <b>0.07</b> |      |
| Tuna ( <i>Opuntia ficus-indica</i> L.)                                     | Betanina             | 5.57                           | 0.485        | <b>1.57</b> | 23   |
|  | Vulgaxantina         | 4.75                           | 0.445        | <b>1.29</b> |      |
|  | Betanidina           | 5.56                           | 0.520        | <b>1.54</b> |      |
| Tuna ( <i>Opuntia dillenii</i> )   | Mezcla de betalaínas | 1.09                           | 0.521        | <b>0.47</b> | 65   |
| Rábano rojo ( <i>Beta vulgaris rubra</i> )                                 | Mezcla de betalaínas | 9.5                            | 0.425        | <b>1.7</b>  | 21   |

Las betalaínas (en particular del extracto de betabel) se usaron por primera vez como sensibilizadores en CSST en 2002, logrando eficiencias de conversión fotovoltaica de 0.44 % usando TiO<sub>2</sub>. Para la sensibilización del TiO<sub>2</sub> los grupos carboxilato de las betalaínas se unen a la superficie de TiO<sub>2</sub>; el orbital  $\pi_p$  del -COOH determina la inyección de electrones en la CB del TiO<sub>2</sub>. De hecho, la CB del TiO<sub>2</sub> consiste principalmente de orbitales d vacíos. Por lo tanto, la superposición del orbital p extendido de las betalaínas es más eficiente con el orbital 3d titanio.<sup>66</sup>

En 2008, McHale y col. publicaron sobre sensibilizadores extraídos de betabel, es decir, betanina, betanidina y betaxantina. La CSST basada en betaxantina mostró la mejor eficiencia ( $\eta = 0.19$  %), mientras que con la betanina obtuvo la eficiencia más baja ( $\eta = 0.07$  %). En el mismo trabajo, se logró una  $\eta = 0.67\%$  para las CSST sensibilizadas con betanina. La diferencia en la eficiencia entre estos extractos se explicó teniendo en cuenta las diferentes estructuras moleculares de estos compuestos: La betanina que es una molécula más grande que la betaxantina (debido a la presencia tanto del ciclo-DOPA como del glucósido) lo que implica un mayor impedimento estérico entre las moléculas de betanina al depositarse en la superficie del TiO<sub>2</sub> si se comparan con las de betaxantina. Como consecuencia, se adsorbe un menor número de moléculas de betanina en la superficie del TiO<sub>2</sub>. El pretratamiento ácido del ánodo permite una mayor carga de colorante en el semiconductor y hace que disminuya el efecto de recombinación en la superficie de TiO<sub>2</sub>.<sup>62,67</sup>

En la literatura como se observa en la Tabla 1 se han usado diferentes frutos, vegetales y flores, de las cuales se obtuvieron betalaínas, otra opción y de la que aún no se ha reportado su uso en la literatura es usar betalaínas obtenidas de pitayas (*Stenocereus spp.*), las cuales son frutos silvestres estacionales que se producen en grandes cantidades en gran parte del occidente de México. Sin embargo, tienen una vida útil corta ya que su cosecha se debe realizar en el momento de la maduración y a partir de ese momento se descomponen en unos cuantos días incluso a baja temperatura, lo que hace imposible su aprovechamiento como frutas frescas. Una alternativa de uso podría ser su deshidratación, con el propósito de aprovechar las betalaínas como colorantes en la industria alimentaria.

La selección del método de secado óptimo está determinada por los requisitos de calidad, las características de la materia prima y los factores económicos.<sup>68</sup> El secado al sol es un método común utilizado para conservar los productos alimenticios, sin embargo, esta técnica depende en gran medida del clima y tiene problemas de contaminación con polvo, tierra e insectos.<sup>69</sup> En el secado por convección, los gases calientes en tambores, cintas o secadores de lecho fluidizado evaporan la humedad contenida en los alimentos.<sup>70</sup> Esta técnica es de baja eficiencia energética y largo tiempo de secado durante la tasa de caída.

Para lograr un procesamiento térmico rápido y efectivo, y para evitar una pérdida significativa de calidad en los productos alimenticios secos (y por lo tanto de los biocompuestos presentes) se puede usar el secado por infrarrojo.<sup>68</sup> Cuando la radiación infrarroja se usa para secar materiales húmedos, la radiación incide en el material expuesto, penetra y lo calienta intensamente desde el interior, por lo que el gradiente de temperatura en el material se reduce en un período corto y el consumo de energía es relativamente menor debido a que la energía infrarroja se transfiere de la fuente de radiación a la muestra sin calentar el aire circundante, las capas internas de la muestra son más altas en temperatura que el aire circundante, el secado de la muestra se lleva a cabo de capas internas a externas a través de fenómenos térmicos de radiación y convección, lo que lleva a una alta tasa de transferencia de calor con respecto al secado convencional.<sup>70</sup>

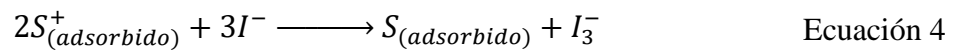
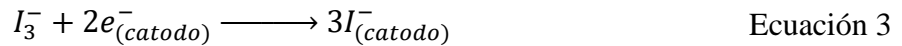
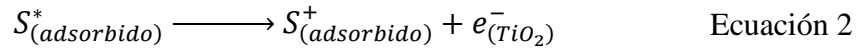
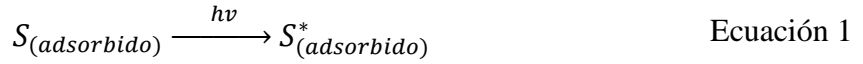
Por lo tanto, el calentamiento por infrarrojo ofrece muchas ventajas, que incluyen una disminución del tiempo de secado, una alta eficiencia energética, una temperatura uniforme en el producto durante el secado y productos terminados de alta calidad.<sup>68</sup> El secado por infrarrojo se ha investigado como un método potencial para obtener frutas, verduras y granos secos de alta calidad. Para diseñar adecuadamente cualquier dispositivo de secado, y para la selección de su régimen de trabajo apropiado, se vuelve significativamente relevante tener un conocimiento experimental previo del comportamiento del material de muestra durante el proceso de secado.<sup>70</sup>

Matemáticamente, la cinética de secado de los alimentos puede describirse mediante modelos teóricos, semi-teóricos o empíricos, que con frecuencia son específicos para ciertos cultivos y condiciones. En particular, los modelos semi-teóricos y empíricos, que sólo consideran la resistencia externa a la transferencia de humedad entre el producto y el aire,

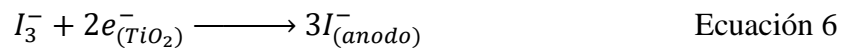
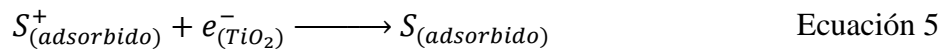
son los más ampliamente utilizados y reportados en la literatura debido a su simplicidad y efectividad.<sup>71-73</sup> El desarrollo de nuevos modelos matemáticos que describan adecuadamente la cinética de secado de alimentos podría ayudar a mejorar el diseño de nuevos secadores y promover el uso más eficiente de los existentes.

#### 5.4. Funcionamiento de las celdas sensibilizadas con tinte

El primer paso en una celda sensibilizada por tinte es la absorción de un fotón por el tinte sensibilizador  $S$  adsorbido en la superficie del semiconductor que produce el sensibilizador excitado  $S^*$  (ecuación 1); éste *inyecta* un electrón en la banda de conducción del semiconductor, dejando al sensibilizador oxidado  $S^+$  (ecuación 2). El electrón *inyectado* en el semiconductor fluye a través de éste para llegar al contacto posterior y luego, a través de la carga externa hasta el cátodo, en donde reduce al triyoduro que actúa como mediador RedOx (ecuación 3), que a su vez regenera el sensibilizador a su forma reducida original (ecuación 4) y con esto se completa el circuito. Así pues, bajo iluminación el dispositivo constituye un sistema de conversión de energía fotovoltaica regenerativa y estable, la representación esquemática se muestra en la Figura 1.



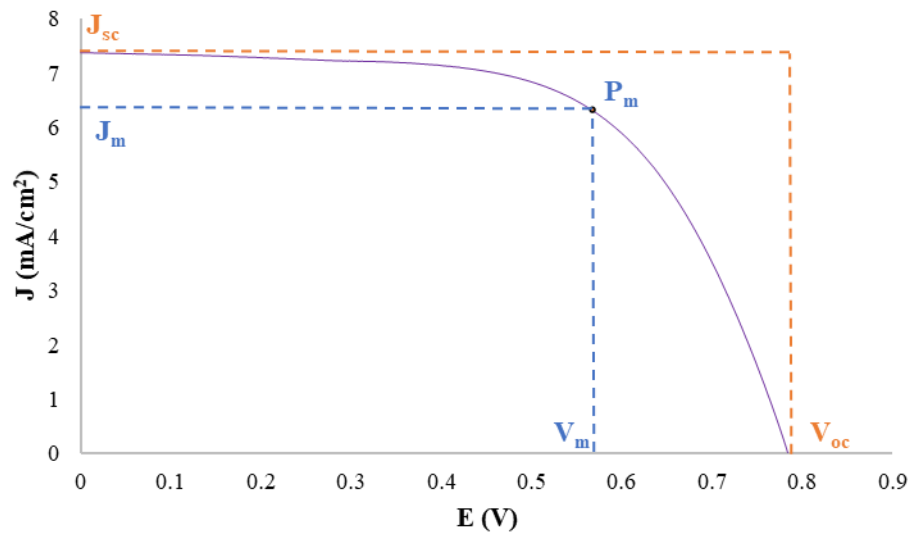
A lo largo del sistema se pueden producir algunas reacciones secundarias indeseables, que pueden resultar en disminución de la eficiencia de la celda. Una de éstas puede ser la recombinación de los electrones inyectados en el semiconductor con el sensibilizador oxidado (ecuación 5) o con la forma oxidada del mediador RedOx en la superficie de  $TiO_2$  (ecuación 6).<sup>74</sup>





## 5.5. Parámetros de rendimiento de las CSST

La efectividad de las CSST se evalúa mediante varios parámetros distintivos de la celda; a continuación, se discuten en detalle: En la celda los terminales abiertos generan el voltaje de circuito abierto ( $V_{oc}$ ), el cual se puede obtener de una gráfica de voltaje vs corriente (una curva de descarga) cuando la corriente es cero, como se muestran en la Figura 7. Además del voltaje a circuito abierto, de la gráfica se obtiene la densidad de corriente a cortocircuito ( $J_{sc}$ ), el voltaje máximo ( $V_m$ ) y la potencia máxima ( $P_m$ ), a partir de los cuales se pueden calcular los parámetros de la celda: El factor de llenado y la eficiencia de conversión.



**Figura 7.** Parámetros experimentales para rendimiento de la CSST

El voltaje de circuito abierto,  $V_{oc}$  de la celda se expresa mediante la ecuación 7,<sup>50,75-77</sup> y representa la diferencia de potencial en circuito abierto, es decir, sin flujo de corriente entre el ánodo y el contraelectrodo cuando la celda esta iluminada. El valor máximo de  $V_{oc}$  de una CSST corresponde a la diferencia entre el nivel quasi-Fermi del semiconductor y el potencial redox del mediador de carga para el par redox  $\Gamma_3 / \Gamma$ .<sup>78</sup> Sin embargo, el  $V_{oc}$  real es más bajo que los valores teóricos dependiendo de la recombinación de los electrones inyectados con el colorante oxidado y la corriente oscura.

$$V_{oc} = V_t \ln \left[ \left( \frac{I_{sc}}{I_0} \right) + 1 \right] \quad \text{Ecuación 7}$$

El factor de llenado ( $FF$ ) de la celda solar se puede definir como la relación entre la potencia real (producto de la máxima tensión;  $V_m$  y máxima corriente;  $I_m$ ) y la potencia simulada (producto de  $V_{oc}$  e  $I_{sc}$ ). Se puede escribir como en la ecuación 8.

$$FF = \frac{V_m I_m}{V_{oc} I_{sc}} \quad \text{Ecuación 8}$$

La corriente de cortocircuito ( $I_{sc}$ ) se puede encontrar en las terminales de cortocircuito de la celda, es decir la corriente medida a voltaje cero. La ecuación 9 muestra el  $I_{sc}$ , donde  $V_t$  se refiere al voltaje del terminal de la celda,  $V_m$  es el voltaje máximo de e  $I_m$  para la corriente máxima.

$$I_{sc} = I + I_o \left( \exp \frac{V}{V_t} - 1 \right) \quad \text{Ecuación 9}$$

La densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) es la corriente generada bajo la irradiancia de  $1000 \text{ W/m}^2$  equivalente a  $1 \text{ sol}$  (es decir, a un AM (Air Mass) de 1.5G (Global), esto significa que el Sol se encuentra a una elevación de  $48^\circ$  con respecto a la horizontal) que representa la corriente por unidad de área de la celda cuando, bajo irradiación hace corto circuito. Entre más alto sea su valor mayor será la capacidad del sensibilizador para absorber la luz solar en una región amplia del espectro solar y así inyectar electrones a la BC del semiconductor. Adicionalmente, un valor alto de  $J_{sc}$  se relaciona con la tasa de reducción del colorante oxidado: mientras más rápida sea la reducción del tinte oxidado, menor será la corriente oscura, ocasionando una reducción en  $J_{sc}$ .<sup>78</sup>

La eficiencia de conversión fotovoltaica de la celda solar se puede definir como la relación entre la potencia eléctrica y la potencia óptica que cae directamente sobre la superficie de la celda. Se puede expresar mediante las ecuaciones 10 y 11, donde  $P_{in}$  es la densidad de potencia de la luz incidente.<sup>79</sup>

$$\eta = \frac{I_m V_m}{P_{in}} \quad \text{Ecuación 10}$$

$$\eta = \frac{FF \cdot V_{oc} \cdot I_{sc}}{P_{in}} \quad \text{Ecuación 11}$$

Idealmente, la densidad de potencia de las *CSST* es el producto de  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ . La densidad de potencia máxima es el producto de  $J_m$  y  $V_m$ , y la diferencia entre los dos proviene de las resistencias de la celda, el electrolito, el electrodo y otros componentes. La eficiencia de conversión de energía de las *CSST* está relacionada con la densidad de potencia ideal y la densidad de potencia máxima. Cuando el *FF* es igual a 1, y son los mismos que  $J_{sc}$  y  $V_{oc}$ .

La resistencia en serie incluye la celda, electrolito, electrodo y resistencia de interfaz. El aumento significa que se pierden electrones, por lo que el voltaje disminuye antes. La resistencia de derivación resulta de la recombinación de electrones que se transfieren de otra manera o quedan atrapados por algo. La disminución significa que hay pocos sitios de recombinación, por lo que los electrones se transfieren a cada capa.

## **6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

### **6.1. Materiales y métodos**

Los experimentos se realizaron en el Laboratorio de Química Aplicada de la Unidad Académica de Ciencias Químicas de la UAZ y en el Laboratorio de Energías Renovables del Centro de Graduados e Investigación en Química del Instituto Tecnológico de Tijuana. Los frutos utilizados para este trabajo fueron de tres variedades de pitaya (Rojas, anaranjadas y violetas). Las pitayas se obtuvieron del municipio de Tabasco, Zacatecas, en el mes de mayo de 2019, se deshidrataron a 60 °C y se guardaron a 4 °C en viales hasta su uso.

Todos los reactivos y disolventes fueron de la marca Sigma-Aldrich Co. grado espectrofotométrico y se usaron sin purificación posterior. El secado se realizó por Infrarrojo en una termobalanza marca Sartorius modelo MA160. Para la determinación de la temperatura final de tratamiento a la pasta de TiO<sub>2</sub> se usó un instrumento para análisis termogravimétrico Q500. Para obtener la morfología del ánodo de TiO<sub>2</sub> se usó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JSM-7800F Prime.

Los espectros visibles se obtuvieron mediante un espectrofotómetro Varian modelo Cary 100. Para medir el pH de las soluciones se usó un potenciómetro Ohaus Starter300. Para la evaporación de disolventes se usó un rotavapor Buchi R-100. Para el tratamiento térmico del ánodo y el cátodo se usó una mufla Thermo Scientific Thermolyne FD1535M. La evaluación de las celdas solares se hizo en un simulador solar Oriol LCS-100 calibrado con una celda solar de silicio monocristalino usando una potencia incidente ( $P_{in}$ ) de 1000 W/m<sup>2</sup> equivalente a AM 1.5G.

### **6.2. Secado de pitaya**

Las muestras para el secado se obtuvieron del mesocarpio de pitaya; se tomaron aproximadamente 1.2 g y se colocaron en forma de cubo de 1 cm<sup>3</sup> en la bandeja de la termobalanza y las muestras fueron secadas a 40, 50, 60 y 70 °C registrando el peso cada 5 min hasta que se obtuvo peso constante. Las muestras deshidratadas se guardaron en viales ámbar a 4 °C hasta el momento de la extracción de las betalaínas. Con los datos de secado se

pudo obtener la cinética de secado a cada temperatura, así como un modelo matemático del proceso de secado. Estos resultados se presentan en el apéndice A.

### **6.3. Extracción y cuantificación de betalaínas**

Las betalaínas se extrajeron de la pulpa de pitaya tanto fresca como seca y se cuantificaron mediante el método de Nilsson.<sup>54</sup> Para esto se tomó 1 g de pulpa de pitaya fresca o su masa equivalente de la muestra seca, se agregaron 20 ml de una disolución de EtOH: H<sub>2</sub>O 1:1 (v/v) y se agitó vigorosamente durante 5 minutos. El extracto se filtró a través de tierra de diatomeas, se lavó con 10 ml de agua destilada y el filtrado se ajustó a 50 mL con agua.

El contenido de betaxantina (Bx) y betacianina (Bc) se determinó usando coeficientes molares ( $\epsilon$ ) de 48,000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> (PM  $\approx$  308 g mol<sup>-1</sup>) y 60,000 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> (PM  $\approx$  550 g mol<sup>-1</sup>) respectivamente. La cantidad total de betalaínas resulta de la suma de los contenidos de betaxantina y betacianina. Los resultados se presentan como mg de betalaína/100 g de muestra. Las mediciones se realizaron por triplicado.

Se probaron tres métodos de extracción de betalaínas: para el Método 1 se pesó alrededor de 0.5 g de muestra seca de pitaya y se añadieron 2 mL de un buffer de citratos/ácido cítrico de pH 5.8; la emulsión se agitó por 5 minutos y se filtró por gravedad usando papel Whatman 40. Las disoluciones de betalaínas (el filtrado) se guardaron en viales a 4 °C y protegidos de la luz hasta su uso.

En el Método 2 se pesaron 0.5 g de muestra de pitaya roja seca, y se extrajo con 20 mL de una disolución de MeOH:H<sub>2</sub>O 1:1 (v/v); la emulsión se agitó por 15 minutos, se filtró usando papel Whatman 40 y se lavó con otros 5 ml de la disolución de extracción. El extracto (el filtrado y las aguas de lavado) se guardó en viales a 4 °C protegido de la luz hasta su uso. Para el Método 3 de extracción se pesaron 0.5 g de muestra y primero se extrajo con 20 mL de MeOH y posteriormente con 20 mL de H<sub>2</sub>O; en ambos casos la emulsión se agitó por 15 min, se filtró usando papel Whatman 40 y se lavó con 5 mL de MeOH o H<sub>2</sub>O según fuera el caso y los extractos (el filtrado) se guardaron en viales a 4 °C protegidos de la luz hasta su uso. En todos los casos, previo a su utilización los extractos se concentraron eliminando los

disolventes a presión reducida y se ajustó el volumen a 20 mL con H<sub>2</sub>O destilada acidificada a pH 2 con HCl.

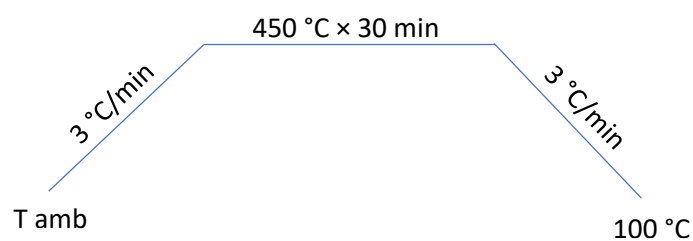
#### **6.4. Preparación de los ánodos de TiO<sub>2</sub>**

Se prepararon dos pastas de TiO<sub>2</sub>. La Pasta 1 se preparó mezclando 1 g de TiO<sub>2</sub> (nanopolvo con un tamaño de partícula de 21 nm) con 0.4 g de polietilenglicol como aglutinante y 4 ml de HNO<sub>3</sub> hasta formar una pasta homogénea. A continuación, se añadieron tres gotas de TritonX-100 como dispersante y se agitó en baño ultrasónico durante 30 minutos. Con esta pasta 1 se construyeron 7 celdas (etiquetadas con letras A-E) usando rectángulos de 2×3 cm<sup>2</sup> de vidrio conductor FTO con resistividad eléctrica de 7 Ω/cm<sup>2</sup>. El vidrio se lavó con detergente, se enjuagó con agua desionizada y acetona en ultrasonido por 10 min. Al vidrio se le colocó cinta invisible Scotch® 3M, formando un área de 1 cm<sup>2</sup> del lado conductor del vidrio, se colocaron dos gotas de la Pasta 1 y usando la técnica Doctor Blade se esparció, se retiró la cinta y se sinterizó por 30 min a 450 °C en una mufla.<sup>80</sup>

Para la Pasta 2 se pesaron 0.1 g de TiO<sub>2</sub> (nanopolvo con un tamaño de partícula de 21 nm) se agregaron 15 µL de HNO<sub>3</sub> al 70 %, y 2.5 ml de H<sub>2</sub>O destilada; la mezcla se dispersó en ultrasonido por 40 min. A continuación, se evaporó el H<sub>2</sub>O usando el rotavapor, se añadieron entre 2.5-5 ml de EtOH, y se dispersó por 15 min en un baño de ultrasonido; pasado este tiempo se evaporó el disolvente. Finalmente se agregaron 2.5 ml de EtOH y una mezcla de 0.028 g de etilcelulosa (de viscosidad 7-15), 0.022 g de etilcelulosa (con viscosidad de 30-70), 5 ml de EtOH y 0.3568 ml de terpineol. Esta se mezcla se dispersó en el baño de ultrasonido hasta una mezcla homogénea, se eliminó el EtOH en rotavapor a presión reducida obteniéndose una mezcla viscosa.

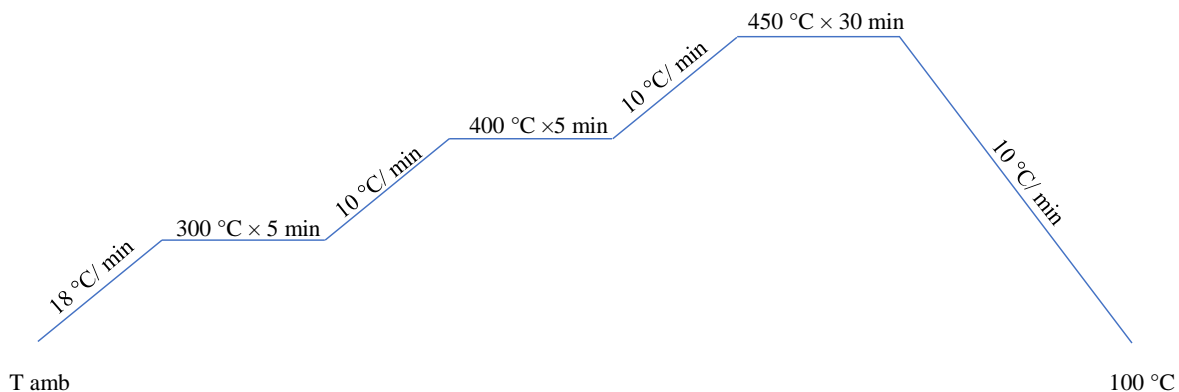
La pasta 2 se usó para las celdas 1-14 usando vidrio conductor FTO con resistividad eléctrica de 30 Ω/cm<sup>2</sup>. Se cortaron rectángulos de 1.5×2.5 cm<sup>2</sup>, se lavaron en el baño de ultrasonido primero con agua y detergente al 1 % por 10 min, luego con agua destilada por 10 min, y con EtOH por 10 min. Finalmente se sumergieron en una disolución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 5 % y se trató con luz ultravioleta por 10 min; transcurrido ese tiempo se enjuagaron con H<sub>2</sub>O y EtOH.

La unión entre el vidrio FTO y la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$  se mejoró bloqueando la recombinación de carga en la interfaz con el FTO tratando con una disolución 40 mM de  $\text{TiCl}_4$  antes y después de aplicar la capa de  $\text{TiO}_2$  (para celdas 1-14). Para aplicar el  $\text{TiCl}_4$  a los vidrios limpios y secos se protegió el lado no conductor (con cinta adhesiva), se sumergieron en la disolución de  $\text{TiCl}_4$  y se calentaron en la estufa a  $70\text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min. Transcurrido ese tiempo, se enjuagaron con agua y EtOH, y se sometieron al tratamiento térmico descrito mediante la rampa de calentamiento mostrada en la Figura 8.



**Figura 8.** Rampa de tratamiento térmico con  $\text{TiCl}_4$

Después del tratamiento térmico los vidrios se sacaron, se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se les colocó en los extremos del lado conductor cinta adhesiva Scotch dejando un espacio de 0.5 cm entre ambos pedazos de cinta y se aplicó la pasta de  $\text{TiO}_2$  por el método Doctor Blade. Luego de esto, se retiró la cinta y con la ayuda de un hisopo e isopropanol se retiró el excedente de pasta para obtener un rectángulo de  $0.5 \times 0.4\text{ cm}^2$ . Finalmente se dejó secar por algunos minutos y se sometió al tratamiento térmico descrito mediante la rampa de calentamiento mostrada en la Figura 9.



**Figura 9.** Rampa del tratamiento térmico de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$

Finalmente se repitió el tratamiento con  $\text{TiCl}_4$  40 mM y se sometió al tratamiento térmico descrito en la Figura 8. La estabilidad térmica de las pastas de  $\text{TiO}_2$  y su contenido final, se analizaron por análisis termogravimétrico en una atmosfera de aire, desde temperatura ambiente hasta 500 °C.

### 6.5. Sensibilización de los ánodos

Para las celdas A-E se prepararon las disoluciones saturadas de sensibilizador (betalaínas) usando el Método 1 de extracción. Los ánodos de  $\text{TiO}_2$  de las celdas A-E se sensibilizaron por 24 h sumergiéndolos en la disolución de betalaínas, luego de lo cual la superficie se lavó con etanol anhidro y se dejó secar en desecador obteniendo una coloración rosa. Las Celdas A- E se sensibilizaron con muestra de pitaya.

Para las celdas 1-14 se hicieron variaciones usando tres distintos disolventes de extracción por lo cual se obtuvieron distintos concentrados de betalaínas y también se varió el pH para determinar su efecto en la eficiencia de conversión. En la Tabla 2 se muestran las condiciones particulares y el pH para cada disolución sensibilizadora. Para disolver los extractos concentrados se aforó con  $\text{H}_2\text{O}$  acidificada con HCl al pH que se indica, para las Celdas 1-6 el ánodo se sensibilizó por 24 h sumergiendo en la disolución de betalaínas, y en las Celdas 7-14 por 18 h.



Pasado el tiempo de sensibilización los ánodos se sacaron de la disolución, se les retiró el exceso de sensibilizador, y se dejaron secar a temperatura ambiente cubiertos de la luz. Luego de que estuvieron secos se observó que al comparar los ánodos sensibilizados con los distintos extractos de betalaínas no tenían la misma coloración, unos cuantos no tenían gran tonalidad, sin embargo, los ánodos sensibilizados con el extracto acuso obtenido con el Método 3 fueron los más coloreados, observándose de color rojo-vino intenso, seguido del ánodo sensibilizado con el extracto metanólico con un color mucho menos intenso.

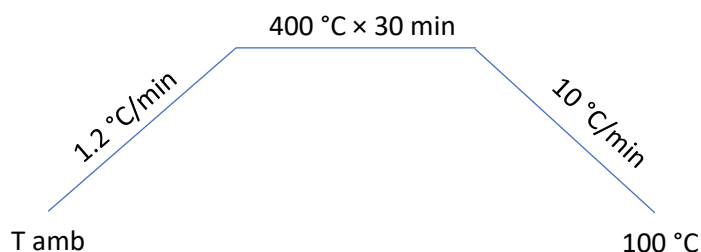
**Tabla 2.** Características del sensibilizador en cada celda

| <i>Celda</i> | <b>Color de Pitaya</b> | <b>Betalaínas</b> | <b>Disolvente para la extracción</b> | <b>pH</b> |
|--------------|------------------------|-------------------|--------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>     | Rosa                   | Bc                | MeOH:H <sub>2</sub> O                | 1         |
| <b>2</b>     | Rosa                   | Bc                | MeOH:H <sub>2</sub> O                | 2         |
| <b>3</b>     | Rosa                   | Bc                | MeOH:H <sub>2</sub> O                | 3         |
| <b>4</b>     | Rosa                   | Bc                | MeOH:H <sub>2</sub> O                | 4         |
| <b>5</b>     | Roja                   | Bx                | MeOH                                 | 2         |
| <b>6</b>     |                        | Bx + Bc           | H <sub>2</sub> O                     |           |
| <b>7</b>     | Roja                   | Bx + Bc           | MeOH:H <sub>2</sub> O                |           |
| <b>8</b>     | Roja                   | Bx                | MeOH                                 |           |
| <b>9</b>     |                        | Bx + Bc           | H <sub>2</sub> O                     |           |
| <b>10</b>    | Roja                   | Bx + Bc           | MeOH:H <sub>2</sub> O                |           |
| <b>11</b>    | Roja                   | Bx                | MeOH                                 |           |
| <b>12</b>    |                        | Bx + Bc           | H <sub>2</sub> O                     |           |
| <b>13</b>    | Anaranjada             | Bx                | MeOH:H <sub>2</sub> O                |           |
| <b>14</b>    | Rosa                   | Bc                | MeOH:H <sub>2</sub> O                |           |

## 6.6. Construcción del cátodo de Pt

Se probaron dos técnicas para la construcción del cátodo. Para las Celdas A-E se cortaron rectángulos de  $2 \times 3 \text{ cm}^2$  de vidrio conductor FTO de  $7 \Omega$ , se lavaron con agua y detergente, se enjuagaron con agua desionizada por 10 min y luego con acetona en ultrasonido por 10 min. Por otro lado, se preparó una disolución 10 mM de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en isopropanol, se colocaron 20  $\mu\text{L}$  en el lado conductor del vidrio limpio, se dejó evaporar el disolvente en un desecador y se sinterizó a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  por 30 min, luego de lo cual se dejó enfriar en desecador a temperatura ambiente hasta su uso.

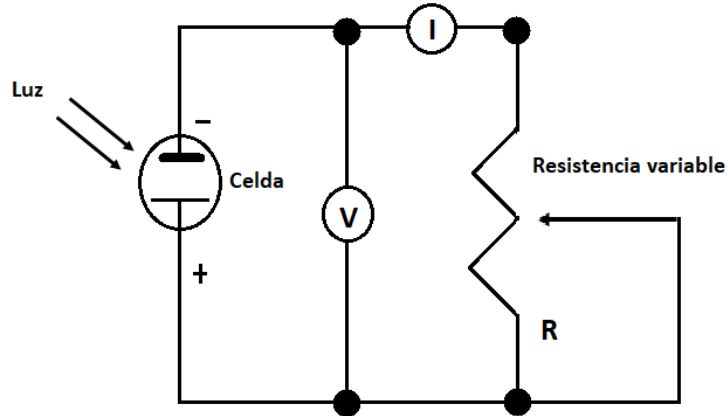
Para las Celdas 1-14, se cortaron rectángulos de  $1.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$  de vidrio conductor FTO de  $30 \Omega$  y mediante un perforador se hicieron dos orificios dentro de un área de  $0.2 \text{ cm}^2$  para inyectar el electrolito a la celda (se usó una broca de diamante de  $0.5 \text{ mm}$  de diámetro). Al lado conductor se le aplicó una disolución  $10 \text{ mM}$  de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en isopropanol, se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente y finalmente se sometió al tratamiento térmico descrito en la rampa de calentamiento mostrada en la Figura 10.



**Figura 10.** Rampa del tratamiento térmico cátodo de Pt

### 6.7. Ensamblado de la CSST y pruebas fotovoltaicas

Se probaron dos electrolitos y dos formas de ensamblado de las celdas, en seguida se muestran a detalle. El electrolito 1 se preparó mezclando  $0.5 \text{ M}$  de KI y  $0.05 \text{ M}$  de  $\text{I}_2$  en carbonato de propileno. Para el armado de las celdas A-E se colocó un empaque de cinta adhesiva de doble cara alrededor del ánodo, se agregaron dos gotas del electrolito y se colocó encima el cátodo (obtenido mediante la técnica 1). Los dos electrodos se mantuvieron unidos mediante pinzas sujetas documentos. Las curvas I-V (Corriente vs Voltaje) se obtuvieron empleando una resistencia variable de  $50 \text{ k}\Omega$  conectada a dos multímetros: uno conectado en serie a la celda para medir la corriente y el otro conectado en paralelo para medir el voltaje, como se muestra en el circuito mostrado en la Figura 11. Los experimentos se llevaron a cabo, irradiando con una lámpara de halógeno de  $50 \text{ W}$  MR-16 y recolectando manualmente el voltaje y la corriente, que se obtuvieron al variar la resistencia del circuito.



**Figura 11.** Circuito eléctrico para las Celdas A-E

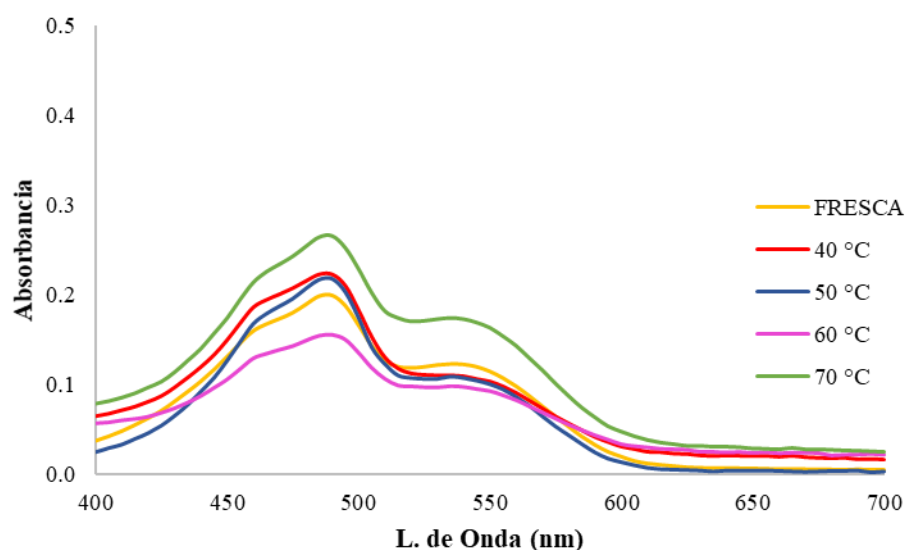
El electrolito 2 se preparó con una mezcla 0.1 M de LiI, 0.05 M de I<sub>2</sub>, 0.5 M TBP (*terc*-butilpiridina) y 0.6 M de TBAI (yoduro de tetrabutilamonio) en una mezcla de 3-metoxypionitrilo:acetonitrilo en una relación 1:1 en volumen. El ensamblado de las celdas 1-14 se hizo colocando el ánodo sobre el cátodo (obtenido con la Técnica 2) y entre ellos un empaque de termoplástico de 60  $\mu$ ml. Los dos electrodos se mantuvieron unidas con pinzas sujeta documentos y se metieron a la estufa por 5 min a una temperatura de 110 °C para sellar el empaque. A continuación, se inyectó el electrolito por los orificios en el cátodo, se pusieron en una cámara de vacío para eliminar burbujas, se retiró el exceso de electrolito y se cubrió con cinta de doble cara.

Las curvas I-V se obtuvieron en el simulador solar. Para la evaluación de las celdas primero se obtuvo la curva I-V (sin irradiar luz) y luego se hicieron las mediciones de corriente y voltaje irradiando luz. Finalmente se hicieron estudios de impedancia para las celdas 1-14 y así ver la resistencia de sus componentes.

## 7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 7.1. Secado y Cuantificación de betalaínas

Los espectros de la región visible de las muestras de pitaya roja fresca y secas a las diferentes temperaturas se muestran en la Figura 12. En todos los casos se pueden ver tres picos principales de absorbancia a 465, 485 y 535 nm, correspondientes a betaxantinas 1 ( $Bx_1$ ), betaxantinas 2 ( $Bx_2$ ) y betacianinas (Bc), respectivamente.<sup>81</sup> En la literatura se ha determinado que la absorbancia a 465 nm podría corresponder a la indicaxantina, mientras que el compuesto que absorbe a alrededor de 485 nm podría corresponder a la vulgaxantina I, la absorbancia a 535 nm corresponde a la betanidina y a 540 nm correspondería a la betanina, sin embargo, sin un estudio adecuado no se descarta la posibilidad de la existencia de otras variedades de betalaínas.<sup>82</sup>



**Figura 12.** Espectros de la región visible de los extractos de pitaya roja fresca y secas a diferentes temperaturas

Con las absorbancias máximas a las 3 longitudes de onda, se determinó el contenido de betalaínas, es decir, de los dos tipos de betaxantinas y de betacianinas de la pulpa de pitaya roja fresca y seca mediante el método de Nilsson el cual ya ha sido descrito anteriormente en la literatura;<sup>54</sup> los resultados se presentan en la Tabla 3, donde se puede observar el tiempo de secado para cada temperatura (estos datos se muestran en la Figura 27 del Apéndice A), y

además de la concentración de betalaína en mg de por 100 g de muestra fresca o su equivalente.

**Tabla 3.** Contenido de betalaínas en las muestras fresca y secas (base fresca)

| <i>Muestra</i> | <b>Tiempo de secado (min)</b> | <b>Concentración (mg/100 g muestra)</b> |                                     |                        |
|----------------|-------------------------------|---|-------------------------------------|------------------------|
|                |                               | Bx <sub>1</sub> ( $\lambda=465$ nm)     | Bx <sub>2</sub> ( $\lambda=485$ nm) | Bc ( $\lambda=535$ nm) |
| <i>Fresca</i>  | 0                             | 20.549                                  | 25.667                              | 22.585                 |
| 40 °C          | 625                           | 23.867                                  | 28.569                              | 20.154                 |
| 50 °C          | 435                           | 21.519                                  | 27.956                              | 19.924                 |
| 60 °C          | 265                           | 16.586                                  | 19.966                              | 18.009                 |
| 70 °C          | 240                           | 27.424                                  | 34.082                              | 31.924                 |

Las betalaínas son pigmentos susceptibles al calor que se degradan a temperaturas elevadas y la velocidad de degradación se acelera con el aumento de la temperatura de secado y/o el tiempo de calentamiento.<sup>83</sup> Por lo tanto, al comparar el contenido de betalaínas en pitaya fresca, se podría explicar que después del período de secado más largo (625 min a 40 °C), el contenido de betaxantinas 1 y 2 (Bx<sub>1</sub> y Bx<sub>2</sub>) fue mayor, mientras que la betacianina fue menor, lo que podría coincidir con la transformación de betacianinas a betaxantinas estudio previamente reportado en la literatura por Herbach y colaboradores en 2006.<sup>84</sup>

Después de 435 min a 50 °C y 280 min a 60 °C, el contenido de betaxantinas y betacianinas disminuye; esto se debe a que a medida que las betacianinas se someten a tratamiento térmico los pigmentos experimentarán degradación y estabilidad cromática fluctuante, es decir que hay una variación en el color de las muestras.<sup>85</sup> Los estudios reportados en la literatura informaron un aumento de las tasas de degradación de la betanina como resultado del aumento de la temperatura de secado, mientras que se descubrió que las betaxantinas son incluso menos estables al calor que las betacianinas.<sup>86,87</sup>

Las muestras secadas a 70 °C durante 240 minutos mostraron el mayor contenido de betalaínas totales. Esto puede explicarse por dos hechos: durante un período corto de calentamiento, la betacianina tiene la capacidad de regenerarse mediante la condensación de los productos de hidrólisis asociados con la recuperación del color, y se ha descubierto que

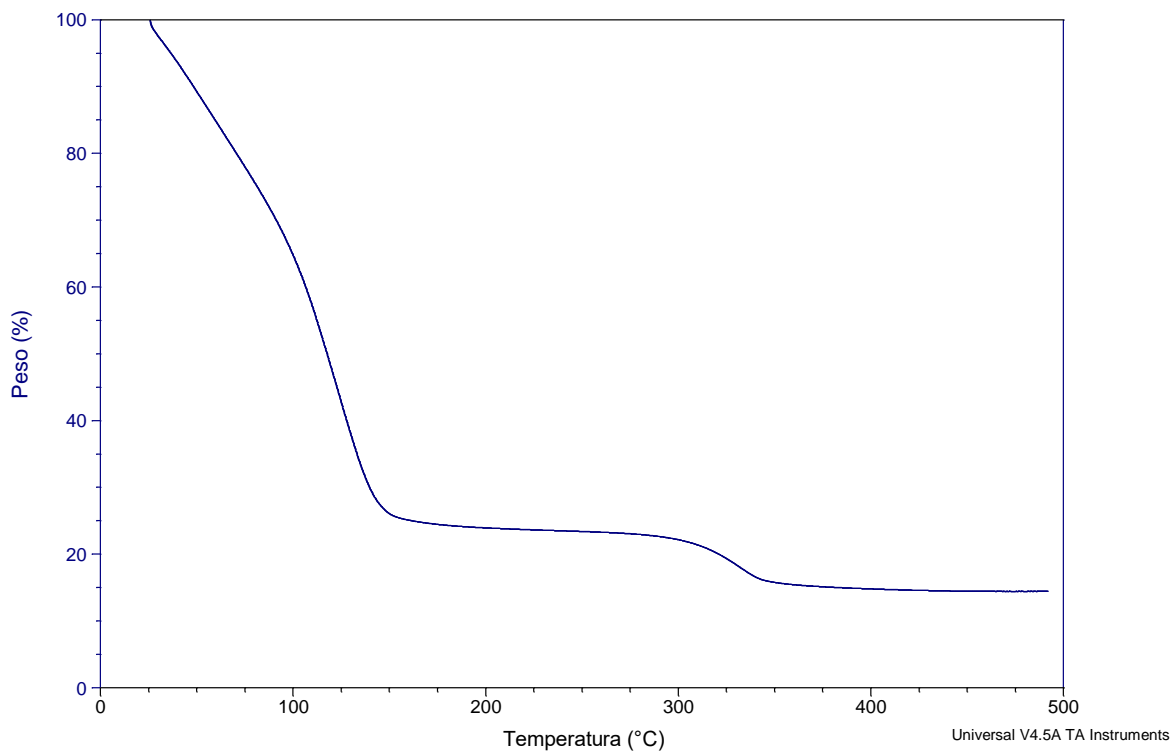
algunas betalaínas son los productos de degradación térmica de betacianina.<sup>88,89</sup> Como resultado, debido al tratamiento térmico durante el período más corto, ambas betalaínas aumentan.

## **7.2. Análisis termogravimétrico (TGA) de la pasta de TiO<sub>2</sub>**

Para obtener una película porosa del TiO<sub>2</sub> sobre la superficie del vidrio conductor, es necesario preparar una pasta de éste junto con otros aglomerantes, los cuales se eliminarán posteriormente mediante un proceso de sinterización; este proceso, además de calcinar a los compuestos orgánicos, que permiten mejorar el contacto eléctrico entre el TiO<sub>2</sub> y el vidrio conductor.<sup>25</sup> Inicialmente se realizaron pruebas con una primera pasta (celdas A-E) preparada con TiO<sub>2</sub>, polietilenglicol y Triton-X100, obteniéndose una consistencia poco viscosa y más líquida, por lo que resultó difícil de aplicar al vidrio conductor. Debido a lo anterior se usó una segunda formulación (celdas 1-14) agregando además del TiO<sub>2</sub>, etil-celulosa y terpineol para aumentar la viscosidad y facilitar su aplicación.

Para determinar la temperatura óptima de sinterización se realizó el análisis termogravimétrico de la pasta 2. En la Figura 13 se muestra el termograma obtenido, donde se puede observar una primera pérdida de masa hasta aproximadamente 100 °C correspondiente a la pérdida de etanol (aproximadamente el 35.5 % de la masa inicial), seguida de una segunda pérdida desde 100 °C hasta aproximadamente 144 °C (correspondiente al 37.1 %) debido a la pérdida de terpineol, luego una meseta hasta aproximadamente 300 °C, donde comienza una tercera pérdida de masa hasta aproximadamente 340 °C (correspondiente al 10.8 %), que según la literatura está asociada con la combustión de la etilcelulosa y el terpineol.

A partir de los 340 °C, hubo poca pérdida de peso (aproximadamente 1-2 %) hasta peso constante, quedando el 14.45 % a 450 °C lo que corresponde sólo al TiO<sub>2</sub>; esta última pérdida pudo deberse a la combustión de compuestos orgánicos residuales. En base a estos resultados se determinó 450 °C como la temperatura óptima para la sinterización de película, la cual coincide con los resultados obtenidos por otros autores que mencionan que puede haber una transición de fase de anatasa a rutilo.<sup>90</sup>

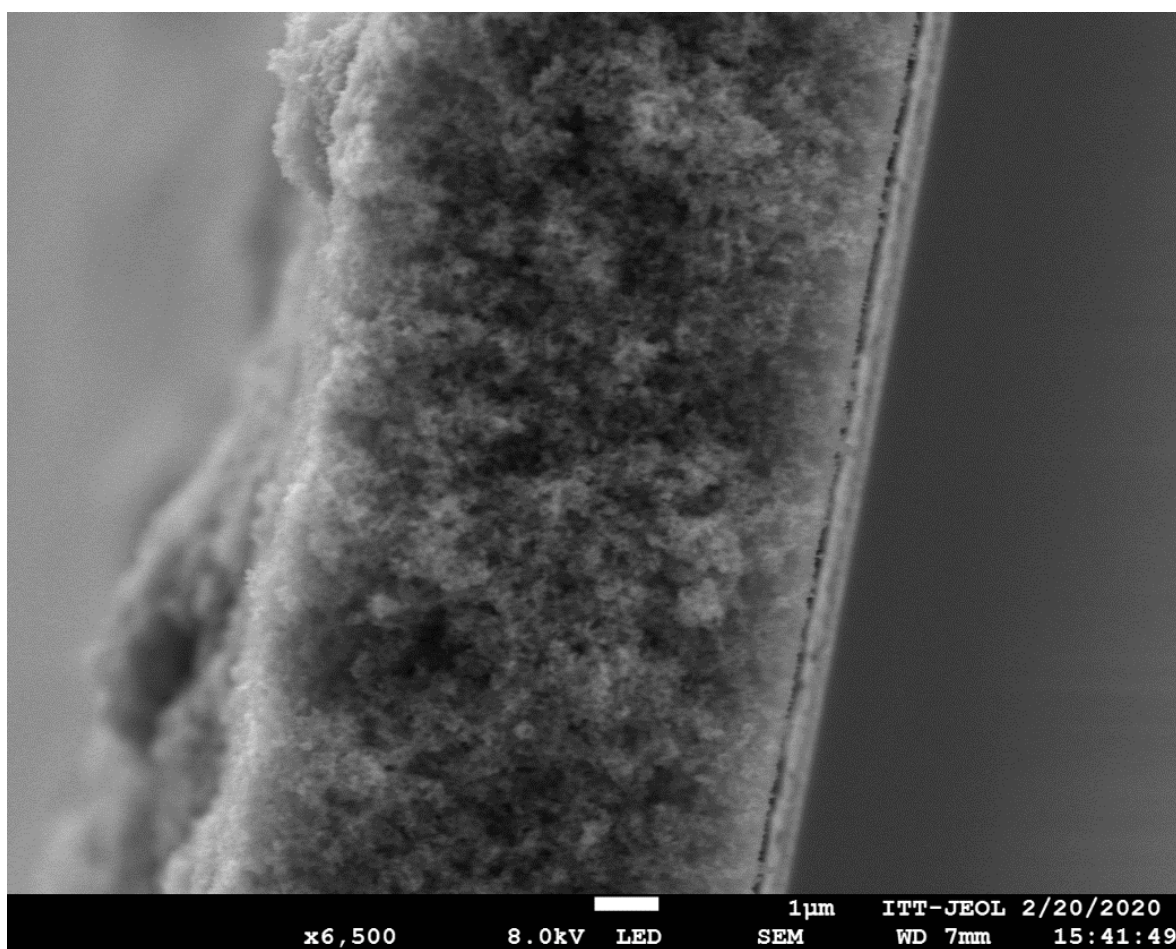


**Figura 13.** Curva TGA de la pasta de TiO<sub>2</sub>

### 7.3.Morfología de la capa mesoporosa de TiO<sub>2</sub>

Con el propósito de visualizar el resultado del sinterizado del TiO<sub>2</sub> en el vidrio FTO, se estudió la morfología de la superficie, grosor y estructura de la película de TiO<sub>2</sub> fabricada con la Pasta 2 mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). En la Figura 14 se muestra la imagen SEM de la película de TiO<sub>2</sub> obtenida a partir de la pasta 2, usada en las Celdas 1-14. En la micrografía SEM se puede apreciar un espesor de aproximadamente 8 μm, así como una forma esponjosa homogénea y muy porosa, ya que, las nanopartículas se unen a través del proceso de sinterización, creando una superficie mesoporosa lo que puede favorecer la adsorción del tinte y el transporte de electrones.<sup>91</sup> El tamaño medio de las partículas del nanopolvo de TiO<sub>2</sub> es de 21 nm, esto según lo indicado por el proveedor Sigma Aldrich. Se ha reportado previamente en la literatura que las partículas de la película de TiO<sub>2</sub> tienen un área de superficie grande y, por consecuencia, se podrían adsorber más moléculas de tinte y esto podría conducir a una mejor eficiencia de la CSST. La medida sobre espesor se obtuvo a partir de la escala de la micrografía usando las herramientas digitales del mismo microscopio.

Las capas mesoporosas son las más adecuadas para inmovilizar compuestos electroactivos, ya que el área de superficie disponible para la sensibilización y la electroquímica se puede aumentar en más de dos órdenes de magnitud con respecto a un electrodo plano, al tiempo que se garantiza un acceso satisfactorio a los poros.



**Figura 14.** Micrografía SEM de la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$

El microscopio SEM tiene acoplada una sonda que además permite realizar análisis químico elemental por dispersión de Rayos X (EDS) lo que permite ver a detalle los elementos del  $\text{TiO}_2$  y del FTO. En la Figura 15 se observa a colores la micrografía EDS del  $\text{TiO}_2$  en FTO sinterizado a  $450\text{ }^\circ\text{C}$  donde ilustrativamente se observa en color azul el Ti del semiconductor, en rojo el Sn y en amarillo el Si del vidrio conductor, confirmando la

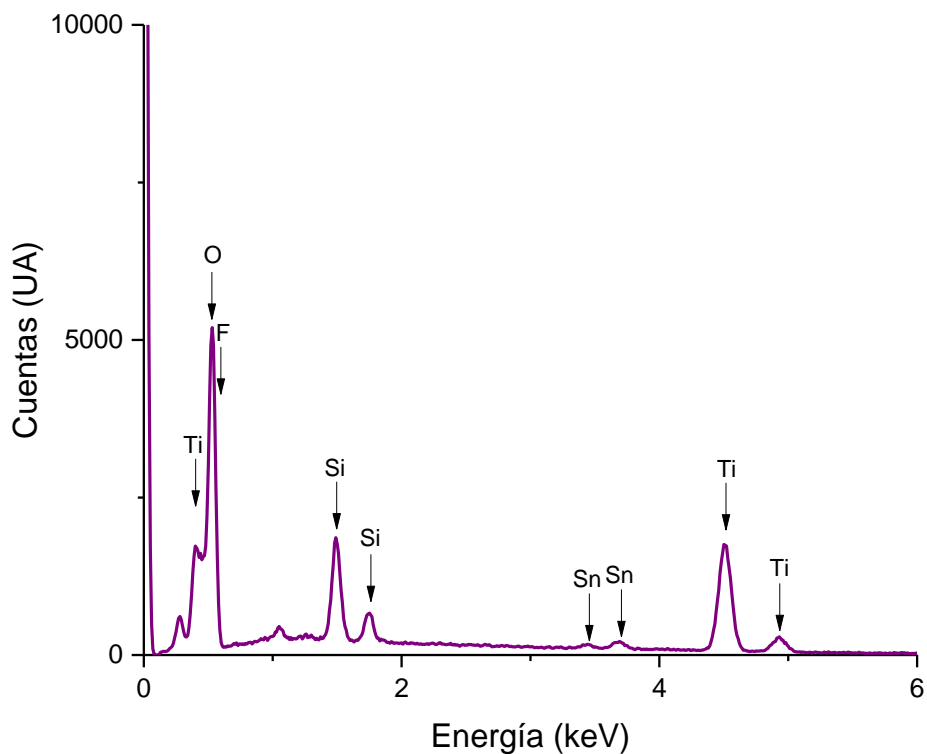


presencia de estos elementos con una gran cantidad de Ti, lo que indica una cobertura correcta del semiconductor en el FTO.



**Figura 15.** Mapeo por EDS de TiO<sub>2</sub>/FTO

A partir del análisis elemental por EDS se obtuvo el espectro de la Figura 16, donde se muestran los picos correspondientes a cada elemento del TiO<sub>2</sub> sinterizado en FTO, como lo es el Ti, el O, el F, el Si y el Sn.<sup>92</sup> El Ti y el O del semiconductor, el Si del vidrio, y el F, O y Sn de la cubierta conductora del vidrio (SnO<sub>2</sub> dopado con F), correspondientes a cada elemento del TiO<sub>2</sub> sinterizado en FTO, como lo es el Ti, el O, el F, el Si y el Sn, según el tamaño de los picos es la cantidad de cada elemento señalado. Por lo tanto de los 5 elementos que se encuentran en el ánodo sinterizado se puede decir que hay mayor cantidad de oxígeno, ya que de que este elemento se encuentra en el TiO<sub>2</sub> y en el SnO<sub>2</sub>, seguido en cantidad por el Ti que por la cantidad de pasta de TiO<sub>2</sub> sinterizada en el vidrio FTO.<sup>92</sup>



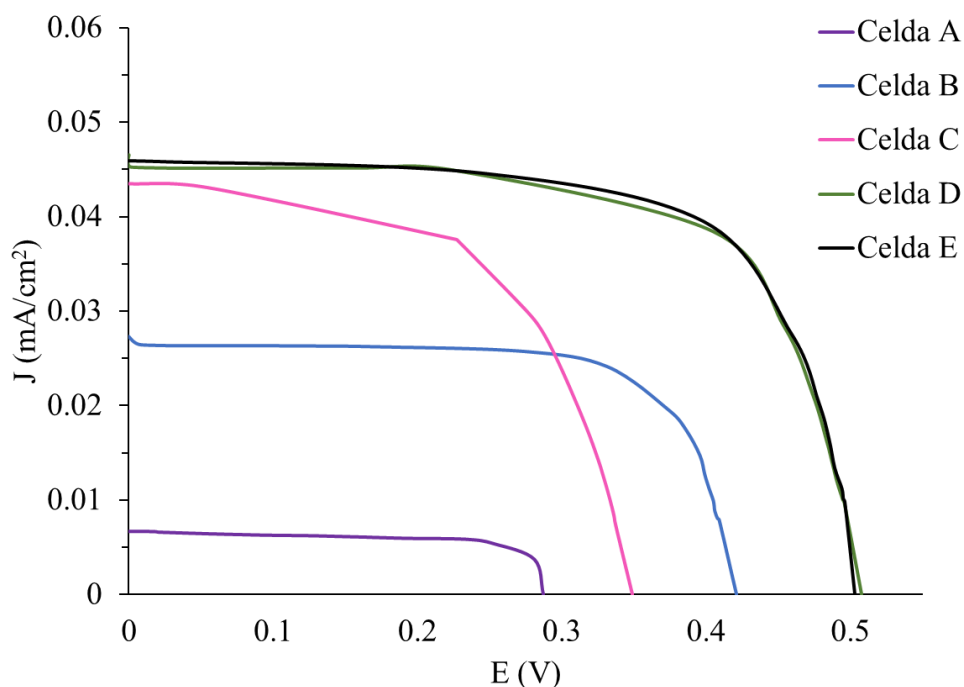
**Figura 16.** Espectro EDS TiO<sub>2</sub>/FTO

#### 7.4. Evaluación de las celdas fotovoltaicas

Los resultados de la evaluación de las *CSST*'s construidas se obtuvieron como curvas de Voltaje vs Corriente, sin embargo, para visualizar mejor el rendimiento de la celda se hizo el cambio de corriente (I, mA) a densidad de corriente (J, mA/cm<sup>2</sup>), esto se hizo solo dividiendo la corriente obtenida entre el área de la película de TiO<sub>2</sub>. Las celdas A-E se usaron como pruebas preliminares para la sensibilización, construcción, armado y evaluación fotovoltaica de las *CSST*'s. Para el caso de las celdas A-E los datos se graficaron y se procesaron manualmente usando el programa de Excel de Office.

En la Figura 17 se muestran las curvas de Voltaje vs Densidad de corriente de las Celdas A-E, obtenidas de la Evaluación 1 usando la lámpara de 50 W; como se mencionó en el apartado anterior se usó el extracto de muestra de pitaya rosa seca a 60 °C, se observa

que hay variación tanto en el voltaje como en la corriente, la corriente se ve afectada por la débil sensibilización del ánodo, aunque también la construcción del ánodo o el ensamblado de la celda afectarían los parámetros de la celda, para analizar mejor estos parámetros se muestran en la Tabla 4.



**Figura 17.** Curvas de Densidad de Corriente vs Voltaje de las celdas A-E

Para las Celdas A, B y C, se obtuvo un promedio de los parámetros fotovoltaicos debido a que estas tres celdas se sensibilizaron bajo las mismas condiciones, es decir, cada una en una disolución que contenía una mezcla de Bx y Bc. Para las celdas D y E se hizo un promedio de los parámetros fotovoltaicos ya que estas dos celdas se sensibilizaron en la misma disolución de mezcla de Bx y Bc. en tres soluciones hubo una variación en todos los parámetros fotovoltaicos como se observa en la Tabla 4, la densidad de corriente de cortocircuito fue muy baja para estas tres celdas sobre todo en la celda A, por lo que se traduciría en una baja eficiencia de conversión fotovoltaica, ya que, aunque se obtuvieron valores de voltaje de circuito abierto parecidos a los obtenidos en la literatura de 0.380-0.520 V para compuestos similares, al aplicar la Ecuación 11, se obtendrían valores muy bajos de

eficiencia.<sup>21,23</sup> Los valores de voltaje de circuito abierto podrían mejorar al usar otro electrolito que facilite la reducción del tinte. La baja corriente de cortocircuito se puede deber a que no hay adsorción suficiente del tinte al semiconductor, ya sea porque el ánodo no es lo suficientemente poroso, y homogéneo o por que la disolución sensibilizadora no tiene las condiciones para permitir el anclaje al TiO<sub>2</sub>.

Para las Celdas D y E, se obtuvieron los valores más altos de densidad de corriente de cortocircuito, por lo que las mejores eficiencias de conversión se pudieron haber obtenido con estas celdas. Estos resultados nos muestran que, hubo sensibilización del ánodo ya que se produjo corriente, sin embargo, haría falta algunas modificaciones para mejorar la generación de corriente y voltaje.

**Tabla 4.** Parámetros fotovoltaicos para las Celdas A-E

| <b>Celda</b>   | <b><math>J_{sc}</math> (mA/cm<sup>2</sup>)</b> | <b><math>E_{oc}</math> (V)</b> | <b><math>FF</math> (%)</b> |
|----------------|--|--------------------------------|----------------------------|
| <i>Celda A</i> | 0.0068   | 0.343                          | 69.01                      |
| <i>Celda B</i> | 0.0273   | 0.421                          | 69.51                      |
| <i>Celda C</i> | 0.0435   | 0.349                          | 56.54                      |
| <i>Celda D</i> | 0.0465   | 0.508                          | 67.46                      |
| <i>Celda E</i> | 0.0459   | 0.503                          | 65.8                       |

Con base en los resultados de los parámetros fotovoltaicos obtenidos de las Celdas A-E, se construyeron más celdas para mejorar la eficiencia de conversión; para lograrlo se hicieron varios cambios en los componentes de las celdas, como la forma de construcción de los electrodos, el electrolito, evaluación y la sensibilización esto para aumentar los valores de los parámetros fotovoltaicos y por consiguiente de la eficiencia de conversión.

En las Figuras 18 y 20-23 se presentan las curvas de Voltaje (V) vs Densidad de Corriente (J) obtenidas con el simulador solar de las CSST. Se agruparon dependiendo el tipo de muestra, variación de pH, variación de color, tiempo de sellado y tiempo de sensibilización del ánodo de TiO<sub>2</sub>. En las Tablas 5-9 se muestran los resultados de los parámetros fotovoltaicos para cada celda. La densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) se obtuvo experimentalmente a partir de los valores de la curva de voltaje vs densidad de corriente cuando el voltaje de la celda fue igual a cero. El valor del voltaje a circuito abierto ( $V_{oc}$ ) se obtiene cuando la corriente cae a cero. A partir de los resultados de las curvas de V

vs J fue posible obtener los parámetros fotovoltaicos que nos permitieron interpretar el funcionamiento de cada celda.

Se sensibilizaron tres celdas con el extracto de pitaya roja, en MeOH:H<sub>2</sub>O (mezcla de Bc y Bx), MeOH (Bx) y H<sub>2</sub>O (mezcla de Bc y Bx), por 24 h después de este tiempo se sacaron de la disolución sensibilizadora, se les retiró el exceso de tinte y se dejaron secar en un desecador, preferentemente cubierto de la luz; luego se procedió a ensamblar como se ha descrito anteriormente. Con los resultados de corriente de corto circuito y densidad de corriente obtenidos se calcularon los demás parámetros fotovoltaicos.

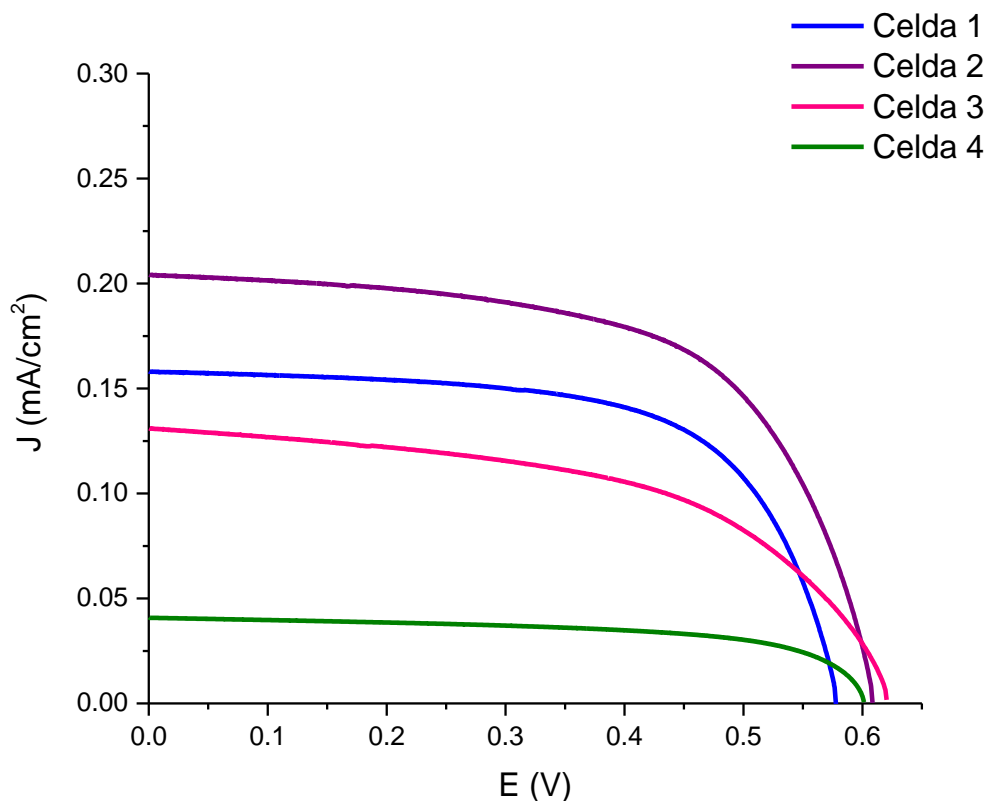
A partir de las ecuaciones 8 y 11 el programa EC-lab V10-40 calcula los valores de factor de llenado ( $FF$ ), potencia máxima ( $P_m$ ) y eficiencia de conversión fotovoltaica ( $\eta$ ). Este programa permite obtener directamente los parámetros de cada celda, aunque también podrían calcularse manualmente; por ejemplo, de la curva de voltaje vs densidad de corriente de la Figura 18 se pueden leer los valores para la celda 1 (sensibilizada con Bc)  $I_{sc} = 0.032$  mA y  $V_{oc} = 0.563$  V, sustituyendo éstos en la ecuación 8 se puede obtener el factor de llenado ( $FF = 0.659$ ), que a su vez se puede sustituir en la ecuación 11 con una potencia de luz incidente  $P_{in} = 100$  mW/m<sup>2</sup> para obtener el porcentaje de eficiencia de conversión ( $\eta = 0.0587$  %).

Se evaluó el efecto del pH en el rendimiento de los extractos de betalaínas como fotosensibilizadores para las capas mesoporosas de TiO<sub>2</sub>. Se obtuvo el extracto de pitaya rosa (Bc) y se usó HCl para variar el pH del H<sub>2</sub>O con la que se disolvieron los concentrados de los extractos. Con estas disoluciones se sensibilizaron 4 celdas a pH = 1, 2, 3 y 4, respectivamente, algo similar a lo que hizo Uthman *y colaboradores*, además de Dumbravă *y colaboradores*. También se ha reportado que las betalaínas mantienen su apariencia en un amplio rango de pH de 3 a 7, pero se degradan por debajo de pH 2 y por encima de pH 9.<sup>93-95,96</sup>

Las curvas de voltaje vs densidad de corriente se muestran en la Figura 18, se observa diferencias notables en la densidad de corriente de cortocircuito, para el caso de la Celda 2 que se sensibilizó a pH 2 es la que muestra mayor densidad de corriente que las tres celdas

restantes, sin embargo, para visualizar mejor los parametros fotovoltaicos estos se presentan en la Tabla 5.

El pH original de los extractos de betalaínas fue de alrededor de 5.6. Se varió este pH del extracto de Bc de su valor inicial de 5.6 hasta 1, usando HCl. Se ha reportado que a pH alcalino los extractos tienden a un color marrón y no colorearon las capas de  $\text{TiO}_2$ , por lo que sugieren que podría ser debido a una muy baja adherencia al semiconductor.<sup>96</sup> El pH del extracto probablemente influye en la solubilidad de las diversas betalaínas, lo que lleva a los extractos con diferentes composiciones. Las variaciones de color pueden correlacionarse con las relaciones cambiantes de betaxantina y contenido de betacianina.<sup>96</sup>



**Figura 18.** Curvas de Densidad de Corriente vs Voltaje celdas 1-4

Como se observa en la Tabla 5, la Celda 2 (sensibilizada con Bc a pH = 2) presentó la mayor eficiencia de conversión, mientras que la Celda 4 (sensibilizada con Bc a pH = 4) presentó la menor eficiencia de conversión. Se ha reportado en la literatura que los electrodos de TiO<sub>2</sub> sensibilizados con extractos naturales a pH = 2 se tornan de una coloración rojo-violeta; esta observación probablemente esté relacionada con la capacidad tampón del sistema TiO<sub>2</sub>/ H<sup>+</sup> / tinte, que a menudo es ignorado en el caso de colorantes naturales dependientes del pH.<sup>97</sup>

La reducción en la densidad de corriente observada a pH = 4 (celda 4, sensibilizada con Bc) en comparación con la sensibilizada a pH = 2 (celda 2, sensibilizada con Bc) puede ser el resultado de que, al pH más alto, las betacianinas se absorben muy poco en el TiO<sub>2</sub> debido a su inhibición por las betaxantinas que compite con las betacianinas por los sitios de adsorción, en contraste con la protonación que ocurre a pH más bajo del grupo del ácido carboxílico betalámico de su forma aniónica ocurre promoviendo su adsorción en el TiO<sub>2</sub>.<sup>62</sup>

**Tabla 5.** Parámetros fotovoltaicos de las Celdas 1-4

| <b>Celda</b>   | <b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>Eoc (V)</b> | <b>FF (%)</b> | <b>η (%)</b> |
|----------------|--------------------------------|----------------|---------------|--------------|
| <i>Celda 1</i> | 0.158                          | 0.563          | 65.9          | 0.0587       |
| <i>Celda 2</i> | 0.205                          | 0.59           | 63.1          | 0.0761       |
| <i>Celda 3</i> | 0.13                           | 0.591          | 56.3          | 0.043        |
| <i>Celda 4</i> | 0.041                          | 0.549          | 67.5          | 0.015        |

A pH = 1 (celda 1, sensibilizada con Bc), la CSST tuvo los parámetros fotovoltaicos más bajos; esto concuerda con resultados previos sobre la degradación de las betalainas en un entorno muy ácido y la lixiviación del tinte de la superficie de TiO<sub>2</sub>.<sup>98</sup> La CSST sensibilizada a pH 2 (celda 2) mostró la densidad de corto circuito más alta de 0.0761 mA/cm<sup>2</sup>, un factor de llenado de 63.1 y el voltaje a circuito abierto más alto de 0.59 V.

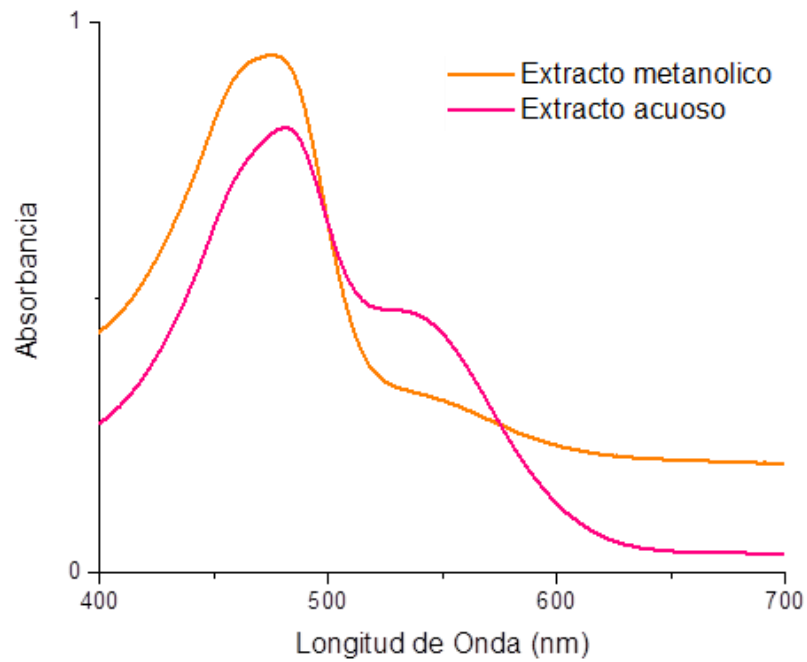
Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura, que indica que el pH de la disolución del tinte tiene un efecto significativo en el rendimiento de los CSST, la eficiencia aumenta con la disminución del pH.<sup>95</sup> Se obtiene una eficiencia máxima al pH óptimo de 2. Este resultado podría deberse a hecho de que a pH 2, el ánodo sensibilizado con extracto acuoso de pitaya rosa puede absorber más luz. Incluso el aumento del pH en una unidad (pH = 3) tiene como consecuencia la disminución de la J<sub>sc</sub> y por consecuente la η.

Las betalaínas son relativamente estables en el rango de pH 3-7, sin embargo, está reportado que a pH inferior a 3.5 la absorción máxima se desplaza a menores longitudes de onda. Se sabe que las condiciones ácidas inducen la recondensación del ácido betalámico con el grupo amina del residuo de adición y favorece la sensibilización de los ánodos con betalaínas ya que ayudan a la absorción completa en el rango visible de 400–600 nm.<sup>99,100</sup>

Si se analiza el factor de llenado de las celdas, están en un rango entre 56.3 y 67.5 %, valores dentro del rango de los que ya han sido reportados anteriormente en la literatura donde usan este tipo de sensibilizadores, ya que se han reportado valores que van del 34 al 64 %, en este caso hay valores superiores a los previamente reportados esto indica que el potencial de la celda dio buenos resultados. Con estos se prueba que el pH juega un papel importante en la sensibilización del TiO<sub>2</sub>.

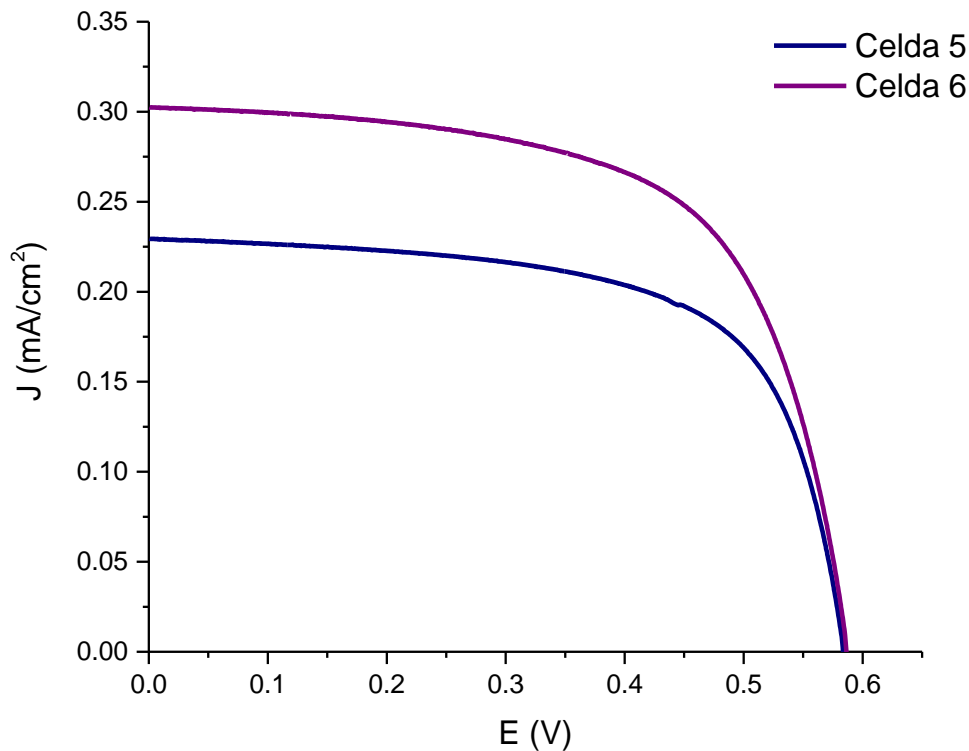
Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con las celdas 1-4 se obtuvieron dos tintes para sensibilizar: los extractos metanólico que contenía Bx y acuoso que contenía mezcla de Bx y Bc de una muestra de pitaya roja (Celdas 5 y 6, respectivamente). En la Figura 19 se muestran el espectro visible de estos extractos, donde se puede observar que el extracto acuoso presenta dos picos a 480 y 540 nm correspondientes a las betaxantinas y las betacianinas, respectivamente; mientras que el extracto metanólico presenta un pico a 480 nm correspondiente a las betaxantinas (el pico a 540 nm es muy pequeño). Esto significa que la celda 5 se sensibilizó sólo con betaxantinas, mientras que la celda 6 con una mezcla de betaxantinas y betacianinas.





**Figura 19.** Espectro visible de los extractos metanólico y acuoso de pitaya roja

En la Figura 20, se muestran las curvas de voltaje vs densidad de corriente de las celdas 5 y 6. La curva de la Celda 6 (sensibilizada con una mezcla de Bx y Bc) es más grande por una densidad de corriente de cortocircuito mayor que para la Celda 5 (sensibilizada sólo con Bx); esto significa que separando y usando sólo las betaxantinas para sensibilizar no se logra mejor eficiencia de conversión fotovoltaica que cuando se usa una mezcla de ambas en agua ajustada a pH 2 (los valores calculados de los parámetros obtenidos de esta gráfica se reportan en la Tabla 6).



**Figura 20.** Curvas de Densidad de Corriente vs Voltaje de las celdas 5 y 6

La densidad de corriente generada por la Celda 6 fue de  $0.3 \text{ mA/cm}^2$ , que en conjunto con voltaje a circuito abierto de  $0.577 \text{ V}$  dio una eficiencia de conversión fotovoltaica de  $0.112$ . Aunque el factor de llenado de la Celda 5 es mayor que el de la Celda 6, es evidente que una densidad de corriente mayor para este caso nos resulta en una mejor  $\eta$ .

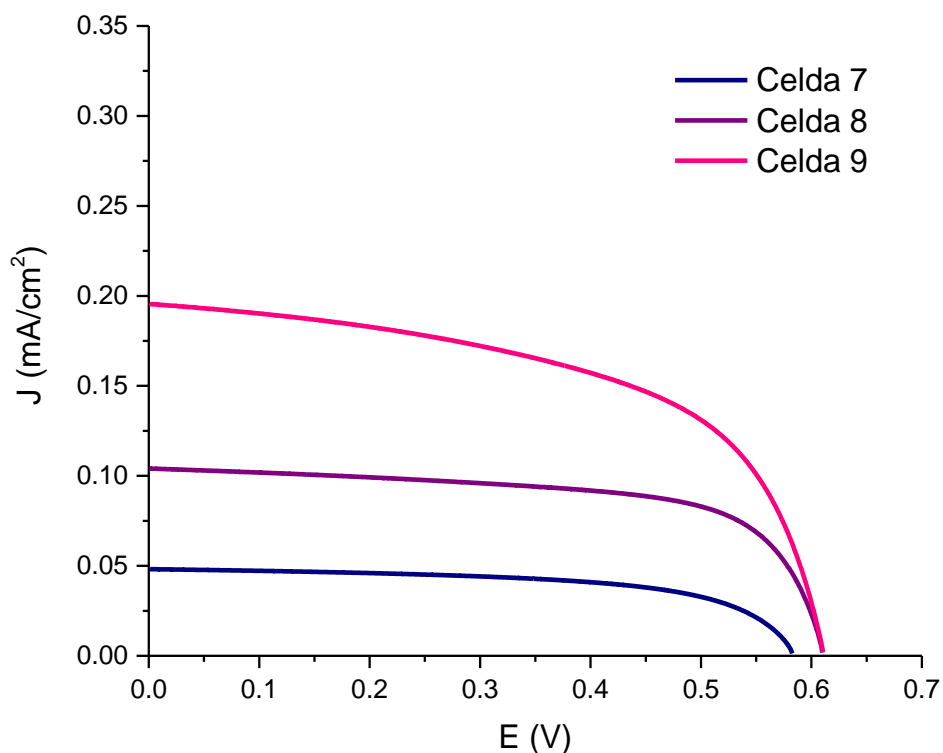
La Celda 6 que fue sensibilizada con mezcla de Bx y Bc en  $\text{H}_2\text{O}$  después de haber extraído la Bx con metanol, fue la que mayor  $\eta$  obtuvo, mejor que las que se obtuvieron anteriormente con el extracto completo de los compuestos, de igual manera si se observa el porcentaje de eficiencia de conversión de la Celda 5 aunque es menor que el de la Celda 6 al compararla con las eficiencias de las celdas anteriores es mayor, por lo que con estos resultados se puede decir que es mejor sensibilizar con los extractos de la mezcla de betalaínas con una extracción previa.

**Tabla 6.** Parámetros fotovoltaicos de las Celdas 5 y 6

| <b>Celda</b>   | <b>J<sub>sc</sub> (mA/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>V<sub>oc</sub> (V)</b> | <b>FF (%)</b> | <b>η (%)</b> |
|----------------|---|---------------------------|---------------|--------------|
| <i>Celda 5</i> | 0.23                                      | 0.573                     | 66.1          | 0.087        |
| <i>Celda 6</i> | 0.3                                       | 0.577                     | 64.1          | 0.112        |

En condiciones idénticas de pH = 2, los mejores resultados se registraron para el extracto acuoso con una  $\eta = 0.112\%$  (Celda 6). También se observó que la eficiencia disminuyó con el aumento del volumen del disolvente de extracción y con la disminución de la polaridad. La polaridad del disolvente puede estar correlacionada, además de la solubilidad, con la polarización del grupo carboxilo y con la posibilidad de deprotonación, lo que posiblemente conduzca a un mejor enlace con el semiconductor. Las celdas sensibilizadas con extractos naturales, incluso en forma acidificada (pH = 2) tienen bajas eficiencias; esto podría ser debido a su composición, ya que contienen varios otros compuestos, diferentes de los colorantes betalámicos. Las moléculas disueltas en la superficie del ánodo pueden actuar como un filtro, restringiendo el acceso de las moléculas de tinte al TiO<sub>2</sub>, proceso que también influye en los rangos de color de los ánodos.

Con base en los resultados anteriores se evaluaron tres celdas nuevas, las cuales se sensibilizaron con extractos de muestra de pitaya roja seca a 60 °C, al intentar aumentar el porcentaje de eficiencia de conversión fotovoltaica se hicieron ciertas modificaciones a partir de estas celdas, las variantes fueron: disminuir el tiempo de sensibilización a 18 h y también se probó disminuir la temperatura de sellado de la celda a 100 °C. En la Figura 21 se muestran las curvas de V vs J, las características del sensibilizador para cada celda se muestran en la Tabla 2, las curvas muestran que la Celda 9 (sensibilizada con mezcla de Bx y Bc en H<sub>2</sub>O) tuvo mejor eficiencia seguida de la Celda 8 (sensibilizada con Bx) y finalmente la Celda 7 (sensibilizada con la mezcla de Bx y Bc en H<sub>2</sub>O:MeOH), esta última sensibilizada con el extracto completo de la pitaya roja. Los parámetros se muestran en la Tabla 7 para poder hacer una mejor evaluación de los resultados.



**Figura 21.** Curvas de Densidad de Corriente vs Voltaje de celdas 7-9

Al comparar las eficiencias de conversión se observa que en la Celda 9 (sensibilizada con mezcla de Bx y Bc en H<sub>2</sub>O), se obtuvo la mayor eficiencia de 0.0665 %, mientras que la Celda 7 que se sensibilizó con mezcla de Bx y Bc extraídas con H<sub>2</sub>O:MeOH, dio la menor eficiencia de conversión con 0.0172 % estos nuevos resultados coincidieron con los resultados de las Celdas 5 y 6.

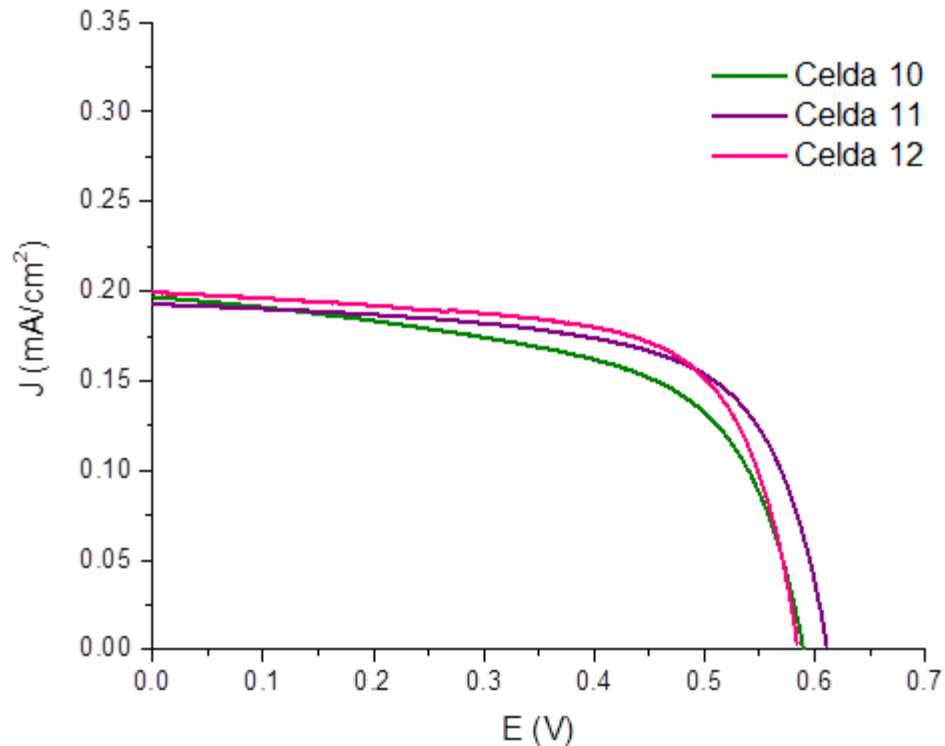
Ahora al tener la comparativa con el extracto completo, resultó evidente que fue mejor no sensibilizar las *CSST* con mezcla de betalaínas en extracto acuoso, el voltaje de circuito abierto exhibió valores dentro del rango que se obtuvo anteriormente con las celdas evaluadas, lo que siguió confirmando que hay una buena reducción del tinte gracias al electrolito. Aunque los valores de factor de llenado son mayores al 57 %, la celda con mayor eficiencia fue la que obtuvo el menor factor de llenado esto podría deberse a que la potencia

generada por la celda se ve afectada por la pérdida de corriente, esto podría compararse con otros resultados de la literatura.

**Tabla 7.** Parámetros fotovoltaicos de las Celdas 7-9

| Celda   | $J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> ) | $E_{oc}$ (V) | FF (%) | $\eta$ (%) |
|---------|--------------------------------|--------------|--------|------------|
| Celda 7 | 0.0482                         | 0.542        | 65.5   | 0.0171     |
| Celda 8 | 0.105                          | 0.585        | 68.2   | 0.0415     |
| Celda 9 | 0.195                          | 0.597        | 57     | 0.0665     |

Para observar si hay alguna variación en la sensibilización del TiO<sub>2</sub> si se usa extracto de una muestra seca a 70 °C en vez de usar la muestra seca a 60 °C, se sensibilizaron, armaron y evaluaron 3 nuevas celdas, con el mismo procedimiento de las Celdas 7-9, solo variando la muestra, las curvas resultantes de la evaluación de las celdas se muestran en la Figura 22, las curvas a simple vista resultaron similares para estas celdas, variando muy poco en la densidad de corriente de cortocircuito, y notándose un poco más a variación de voltaje a circuito abierto, los parámetros obtenidos están contenidos en la Tabla 8 para así analizar mejor los resultados.



**Figura 22.** Curvas de Densidad de Corriente vs Voltaje de las celdas 10-12

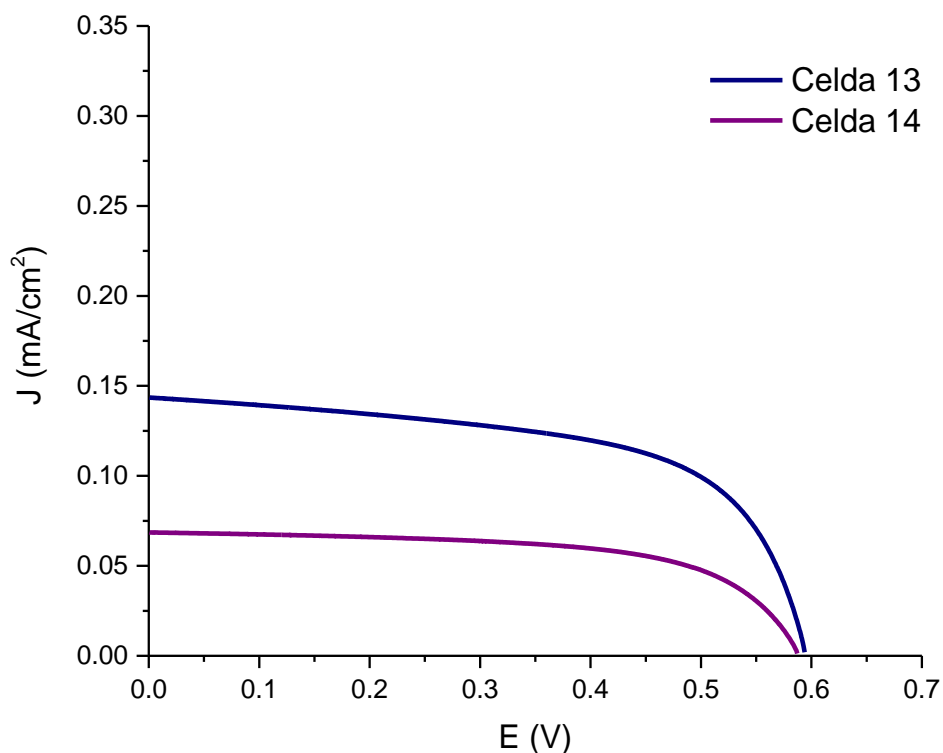
El porcentaje de la eficiencia de conversión resultó con la misma tendencia de las celdas que se hicieron, es decir, la sensibilización con mezcla de Bx y Bc en H<sub>2</sub>O (Celda 12) resultó mejor que extraer con la mezcla de Bx y Bc en MeOH:H<sub>2</sub>O (Celda 10), sin embargo, al comparar los resultados de eficiencia de conversión con los de las celdas 10, 11 y 12, se observó que este parámetro aumento en las tres celdas independientemente del disolvente de extracción usado, como en la Celda 9 que es la sensibilizada con mezcla de Bx y Bc en H<sub>2</sub>O, tiene un valor de 0.0665 %, al compararla con la Celda 12 que se sensibilizó con la misma mezcla resultó con un valor de 0.0779 %.

El *FF* siguió dando resultados por arriba del 60 %, dentro del rango de las celdas anteriormente descritas, siendo la Celda 12 la que mayor valor dio. Ya si se compara la densidad de corriente de corto circuito de las tres celdas en un rango muy corto de entre 0.193 y 0.2 mA/cm<sup>2</sup>, en este caso los valores de voltaje a circuito abierto y factor de llenado fueron los que determinaron a la diferencia de eficiencia de conversión para estas 3 celdas.

**Tabla 8.** Parámetros fotovoltaicos de las Celdas 10-12

| <b>Celda</b>    | <b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>Eoc (V)</b> | <b>FF (%)</b> | <b>η (%)</b> |
|-----------------|--------------------------------|----------------|---------------|--------------|
| <i>Celda 10</i> | 0.195                          | 0.575          | 60.4          | 0.0685       |
| <i>Celda 11</i> | 0.193                          | 0.596          | 67            | 0.0769       |
| <i>Celda 12</i> | 0.2                            | 0.567          | 69            | 0.0779       |

Para asegurar que la separación de compuestos (es decir extraer previamente con MeOH) influye en que haya un aumento en la eficiencia de conversión fotovoltaica de la *CSST*, se probó evaluar dos celdas usando extractos de muestras secas de pitaya anaranjada (Celda 13) y rosa (Celda 14) que contenían Bx y Bc, respectivamente en MeOH:H<sub>2</sub>O y sensibilizando por 18 h se siguió el mismo procedimiento de armado, sellado y evaluación de las celdas descritas previamente, en la Figura 23 se muestra la curva de V vs J de las celdas. El voltaje a circuito abierto fue similar en ambas celdas, sin embargo, la diferencia es notoria con la densidad de corriente corto circuito ya que la Celda 13 (pitaya anaranjada) da un valor mayor, esto se observa mejor en la Tabla 9.



**Figura 23.** Curvas de Densidad de Corriente vs Voltaje de las celdas 13 y 14

El voltaje a circuito abierto continuó dentro de los mismos valores obtenidos con las celdas anteriores, al igual que el factor de llenado, sin embargo, los valores de densidad de corriente de cortocircuito fueron bajos en comparación a las demás celdas, podría esperarse que comparando los resultados de ambas celdas, la Celda 14 sensibilizada con pitaya rosa tendría los valores más altos de eficiencia de conversión, por lo que se esperaría que al igual que separar los compuestos las Bc daban mayor eficiencia de conversión, esto no fue así debido a que sigue habiendo gran cantidad de ambos compuestos que impide la absorción de uno u otro en el  $\text{TiO}_2$ , en cambio, la Celda 13 sensibilizada con extracto de pitaya anaranjada mostró la más alta eficiencia de conversión, ya que en este fruto no hay cantidad significativa de Bc, por lo que las Bx son libres de unirse al  $\text{TiO}_2$ . Aunque se exhibe una baja eficiencia de conversión comparándola con la de las celdas sensibilizadas con mezcla de betalaínas después de una previa extracción con MeOH.

**Tabla 9.** Parámetros fotovoltaicos de las Celdas 13 y 14

| <b>Celda</b>    | <b>Jsc (mA/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>Eoc (V)</b> | <b>FF (%)</b> | <b>η (%)</b> |
|-----------------|--------------------------------|----------------|---------------|--------------|
| <i>Celda 13</i> | 0.144                          | 0.573          | 61.9          | 0.0509       |
| <i>Celda 14</i> | 0.068                          | 0.559          | 65.1          | 0.0250       |

Una explicación de estos resultados puede deberse a las diferencias entre las composiciones de los extractos. En el extracto acuoso, se espera que la concentración de betacianinas sea mayor que en el extracto metanólico, probablemente debido a una mayor solubilidad. Además, la posibilidad de hidrólisis de betanina en agua conduce a un aumento relativo en el contenido de betanidina. En el sustrato, la betanidina es un mejor ligando, debido a que tiene además de los tres grupos carboxílicos, dos grupos hidroxilo más en posición orto, a través de los cuales puede actuar como un agente quelante.<sup>62</sup>

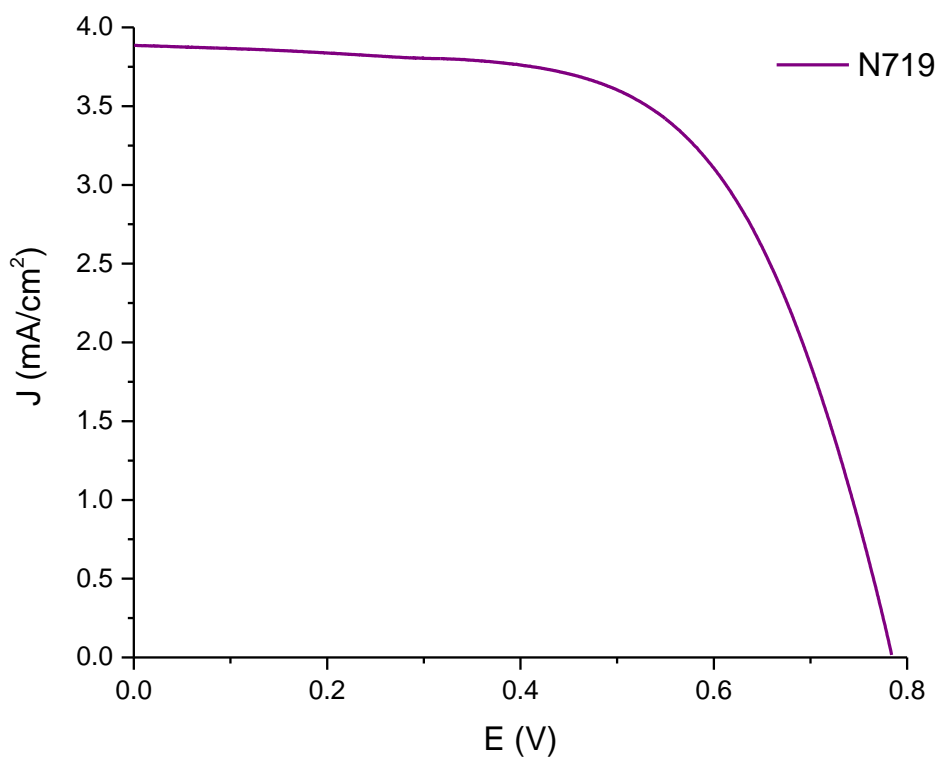
Además, la betanidina es una molécula más pequeña, con un impedimento estérico menor en comparación con la betanina. Otra explicación puede ser que los alcoholes también se adsorben en la superficie de TiO<sub>2</sub> y el proceso puede interferir con la adsorción de los pigmentos de betalaína.<sup>101</sup> En consecuencia, aunque los espectros visibles de los extractos indicaron como pigmento más adecuado el extracto metanólico, los espectros de las capas de TiO<sub>2</sub> sensibilizadas sugirieron que el ánodo apropiado es el obtenido del extracto acuoso.

A través de la transformación de los glucósidos de betanidina en sus respectivos aglicones, se observa un efecto batocromático de 4 a 6 nm. Sin embargo, estos aglicones son químicamente más lábiles y propensos a una mayor oxidación, lo que puede provocar la pérdida de color rojo y el posterior *pardeamiento*, esto último enmascarando el tono de la pitaya rosa.<sup>96</sup> Por lo tanto, es posible que a valores de pH más bajos, en extractos acuosos la betanina se hidrolice y la betacianina principal en los extractos siga siendo la betanidina. Sin embargo, este comportamiento es característico usando agua como disolvente y, probablemente, no ocurre en disolventes alcohólicos.

En la Figura 24, se muestra la curva de voltaje vs densidad de corriente de la celda sensibilizada por el tinte N719 por 24 h. A partir de la evaluación de esta celda se obtuvo una eficiencia de conversión de 1.89 %, con un factor de llenado de 62 %, el voltaje a cortocircuito fue de 0.784 V, estos valores se obtuvieron al sensibilizar por 24 h en una



disolución 0.3 mM, bajo las condiciones de armado y evaluación descritas en este trabajo. Estos resultados concuerdan con lo reportado en 2017 por Nabeel y colaboradores,<sup>102</sup> donde sensibilizaron, ensamblaron y evaluaron en condiciones similares usando N719 con una concentración 0.25 mM, ellos reportaron una eficiencia de conversión de 1.343 %, sin embargo, obtuvieron un factor de llenado de 36.6 %.



**Figura 24.** Curva de voltaje vs densidad de corriente de la CSST sensibilizada con N719

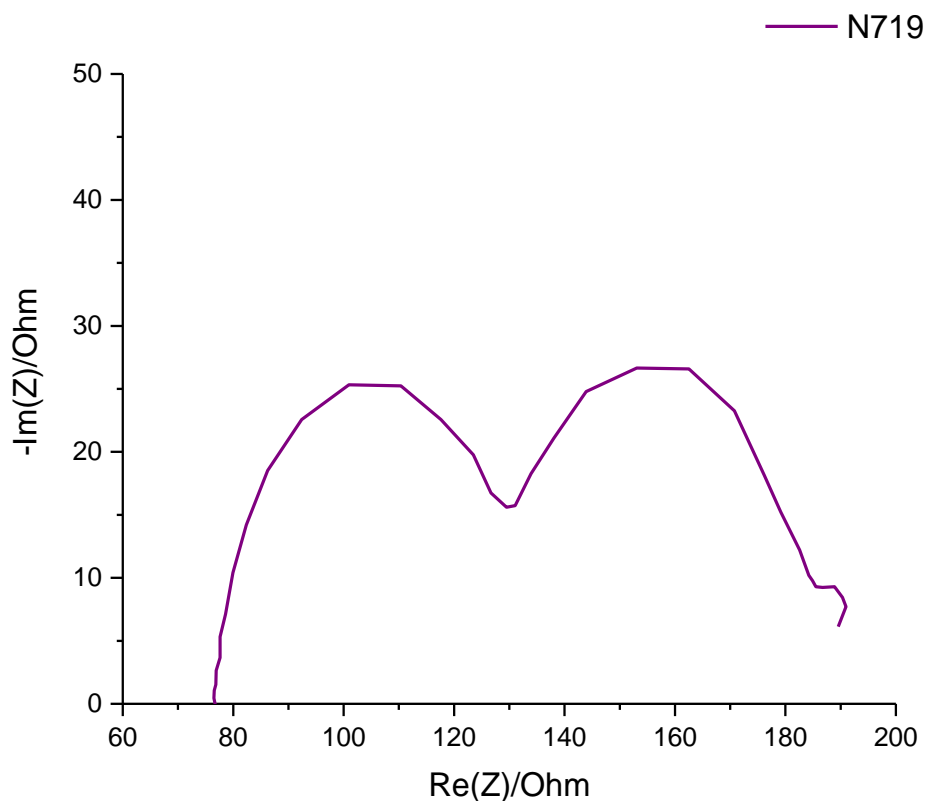
### 7.5. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

El *EIS* es un método informativo y no destructivo para estudiar la cinética de los procesos electroquímicos y fotoelectroquímicos, incluida la aclaración de los procesos electrónicos e iónicos más importantes que ocurren en la *CSST*. Además de las curvas de *V* vs *J* se obtuvieron gráficos de impedancia para ver la resistividad de las *CSST* a la transferencia de electrones representados con un diagrama de Nyquist.

La intercepción de alta frecuencia en el eje real (eje x) se puede atribuir a la resistencia del vidrio de TCO; los tres semicírculos del diagrama de Nyquist representan la impedancia de la resistencia de transferencia de carga en el contraelectrodo de Pt en la región de alta frecuencia, la resistencia de transporte de carga en la interfaz del  $\text{TiO}_2$  / tinte / electrolito en la región de frecuencia media, y difusión en electrolito en la región de baja frecuencia, respectivamente. Por lo tanto, la resistencia total en serie de un CSST debe estar compuesta por cuatro valores de resistencia.<sup>103</sup>

En la Figura 25 se muestra el gráfico de impedancia de la celda sensibilizada con N719. En este se observan los tres semicírculos característicos en este tipo de análisis. El primer semicírculo referido a la resistencia del cátodo muestra un valor de aproximadamente  $52 \Omega$ , mientras que, para el segundo semicírculo correspondiente a la interacción entre el semiconductor, el tinte y el electrolito, exhibe una resistencia de alrededor de  $50 \Omega$ , lo cual implica una mejor transferencia de electrones entre estos componentes.

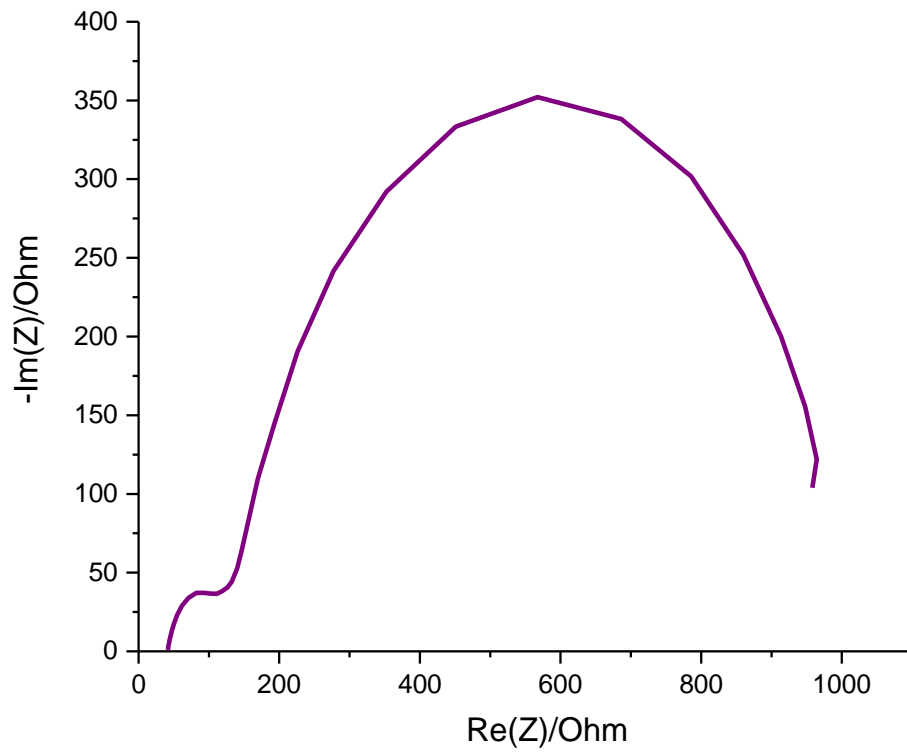
Al comparar estos resultados con los de la Figura 26 para la Celda 6, es notoria la diferencia de resistencias, esto se evidencia en las eficiencias de conversión, la resistencia en la celda 6 para el cátodo es de casi el doble que en la celda con N719, en la resistencia entre el semiconductor, el tinte y el electrolito hay menos resistencia a la transferencia de electrones, esto podría ser debido a que hay una buena adsorción del N719 al semiconductor lo cual haría que disminuyera la recombinación de electrones. Estos valores de resistencia se pudieran comparar con los ya reportados en la literatura.



**Figura 25.** Gráfico de impedancia para CSST sensibilizada con N719

Dado que se utilizan los mismos electrodos de Pt en todos los experimentos, se deduce que la resistencia se debe a la interfaz  $\text{TiO}_2$ /tinte/electrolito. Como se muestra en la Figura 26, el espectro EIS de la Celda 10 exhibió una intercepción debido al vidrio de  $40 \Omega$  y sólo dos semicírculos, debido a que el semicírculo de la difusión del electrolito no se nota y se superpone con el del ánodo.

Como se observa el segundo semicírculo tiene una resistencia ( $\text{Re } Z$ ) de aproximadamente  $800 \Omega$ , este valor es muy grande e indica que hay una fuerte resistencia a la transferencia de electrones entre el tinte y el ánodo, esto podría ser a causa de una adsorción deficiente del sensibilizador lo que provocaría una recombinación de electrones de la banda de conducción hacia el tinte reduciéndolo nuevamente o bien hacia el electrolito oxidándolo.



**Figura 26.** Gráfico de impedancia para CSST sensibilizada con mezcla de betalaínas

## 8. CONCLUSIONES

Se encontró que la temperatura óptima de secado para las muestras de pitaya fue a 70 °C, puesto que a esa temperatura hubo una mayor concentración de betalaínas que a las otras temperaturas. Sin embargo, se optó por usar muestras secas a 60 °C debido a una mayor manejabilidad de la muestra y buena concentración de compuestas. Se descartó el uso de la muestra seca a 70 °C ya que se observó que después del secado comenzó a tener un color marrón, lo que podría atribuirse a la caramelización de los azúcares de la muestra.

La porosidad de la superficie del ánodo de TiO<sub>2</sub> después del sinterizado, caracterizada por Microscopia Electrónica de Barrido, fue alta ya que se resultó una forma esponjosa homogénea, con tamaño de partícula de 21 nm. Esto pudo haber permitido una mayor adsorción del tinte en el semiconductor, debido a una mayor área superficial disponible. El uso del acetonitrilo como disolvente para el par redox ocasionó un aumento en el voltaje de circuito abierto, en comparación a la combinación de *terc*-butilpiridina y yoduro de tetrabutylamonio. Eso indica que hubo un buen transporte de electrones entre el cátodo y el ánodo por el electrolito.

La mayor eficiencia de conversión fotovoltaica se obtuvo al sensibilizar el ánodo con la mezcla de ambos tipos de betalaínas extraídas de pitayas en medio acuoso a pH 2. Esto puede deberse a que las betacianinas son moléculas más grandes que la betaxantinas lo que implica un mayor impedimento estérico al depositarse en la superficie del TiO<sub>2</sub> si se comparan con las moléculas de betaxantina. Como consecuencia, se adsorbe un menor número de moléculas de betacianina en la superficie del TiO<sub>2</sub>, sin embargo, absorben a mayor longitud de onda visible lo que hace que aumente la transferencia de electrones.

Se comprobó la eficiencia del uso de betalaínas extraídas de pitayas, obteniéndose una eficiencia de conversión fotovoltaica de 0.112 %, que al compararse con resultados previos reportados en la literatura para betalaínas obtenidas de fuentes naturales, resulta mayor al 0.048 %, el máximo reportado. Sin embargo, respecto al uso de mezclas de ambas betalaínas vs sólo un tipo de compuestos, se encontró que al sensibilizar con el extracto que contenía la mezcla de ambos tipos de compuestos se obtuvo mayor eficiencia de conversión fotovoltaica ( $\eta = 0.112\%$ ) que al sensibilizar con el extracto que contenía sólo betaxantinas ( $\eta = 0.0415\%$ ) o sólo betacianinas ( $\eta = 0.025\%$ ) por lo que se rechaza la hipótesis, ya que

sensibilizar las celdas solares sólo betacianinas arroja menor eficiencia; sin embargo, con la mezcla de betacianinas y betaxantinas en medio acuoso y el ajuste a  $\text{pH} = 2$  se obtuvo la mayor eficiencia de conversión fotovoltaica.

## 9. PERSPECTIVAS

A partir de los resultados obtenidos en este trabajo, se pueden proponer posibles líneas de investigación en relación con el uso de betalaínas obtenidas de fuentes naturales. Por un lado, se puede mejorar respecto a la conservación de éstas, empleando métodos de conservación menos agresivos, como por ejemplo liofilizando las muestras de pitaya y así podría haber menor degradación de los compuestos, y esto no sea un factor que afecte a la sensibilización del  $\text{TiO}_2$ .

También son necesarios estudios sobre técnicas novedosas para esparcir la pasta de  $\text{TiO}_2$ , por ejemplo, usando serigrafía para obtener un ánodo con extremos mejor definidos y más uniformes. Por otro lado, también se podría probar el uso de la co-sensibilización; esto consiste en hacer una primera sensibilización con una mezcla betalaínas y luego sensibilizar con mezcla de otro tipo de compuesto natural como las antocianinas, una estrategia que ha comenzado a explorarse. Podría funcionar co-sensibilizar con betalaínas y con un tinte a base de Rutenio; otra opción que se tuvo en mente fue formar un complejo de rutenio y los ligandos sean las betalaínas. Lo anterior podría aumentar la eficiencia de conversión fotovoltaica.

Respecto a los otros componentes de la celda, se pueden hacer variaciones en la construcción del cátodo, ya sea en la deposición del ácido hexacloroplatínico, los disolventes de la disolución de platino, o bien probar el efecto del uso de grafito o nanotubos de carbono como lo han hecho otros autores en la variación de corriente. La variación y posibilidades de modificar los componentes de la celda son variados y se están investigando actualmente.

Con toda la investigación futura, se espera poder aumentar la eficiencia de conversión fotovoltaica, sin dejar de lado el objetivo principal de este tipo de celdas, que es disminuir el impacto hacia el medio ambiente y con esto evitar la generación de gases de efecto invernadero. Finalmente se están considerando celdas híbridas, combinando los mecanismos de conversión de la energía solar con las demás generaciones de celdas solar, como usar *quantum dots* de grafeno como co-sensibilizadores.<sup>104</sup>

## 10. REFERENCIAS

- (1) Lewis, N. S.; Crabtree, G. *Basic Research Needs For Solar Energy Utilization*; 2005.
- (2) Sharma, A.; Kumar, S.; Editors, K. *Green Energy and Technology Energy Sustainability Through Green Energy*; 2015.
- (3) Simya, O. K.; Radhakrishnan, P.; Ashok, A.; Kavitha, K.; Althaf, R. Engineered Nanomaterials for Energy Applications. In *Handbook of Nanomaterials for Industrial Applications*; 2018; pp 751–767. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813351-4.00043-2>.
- (4) Green, M. A. Thin-Film Solar Cells: Review of Materials, Technologies and Commercial Status. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2007**, *18* (SUPPL. 1), 15–19. <https://doi.org/10.1007/s10854-007-9177-9>.
- (5) Lü, X.; Mou, X.; Wu, J.; Zhang, D.; Zhang, L.; Huang, F.; Xu, F.; Huang, S. Improved-Performance Dye-Sensitized Solar Cells Using Nb-Doped TiO<sub>2</sub> Electrodes: Efficient Electron Injection and Transfer. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20* (3), 509–515. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901292>.
- (6) U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissörtel, J. Salbeck, H. Spreitzer Grätzel, M. Solid-State Dye-Sensitized MesoporousTiO<sub>2</sub> Solar Cells with Highphoton-to-Electron Conversionefficiencie. *Nature* **1998**, *395* (October), 583–585. <https://doi.org/10.1002/9780470638859.conrr518>.
- (7) Zhang, J.; Bai, Y.; Cao, Y.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Li, R.; Wang, P.; Wang, M. High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells Based on Solvent-Free Electrolytes Produced from Eutectic Melts. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (8), 626–630. <https://doi.org/10.1038/nmat2224>.
- (8) Chiba, Y.; Islam, A.; Watanabe, Y.; Komiya, R.; Koide, N.; Han, L. Dye-Sensitized Solar Cells with Conversion Efficiency of 11.1%. *Japanese J. Appl. Physics, Part 2 Lett.* **2006**, *45* (24–28), 23–26. <https://doi.org/10.1143/JJAP.45.L638>.
- (9) Buscaino, R.; Baiocchi, C.; Barolo, C.; Medana, C.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K.; Viscardi, G. A Mass Spectrometric Analysis of Sensitizer Solution Used for Dye-



- Sensitized Solar Cell. *Inorganica Chim. Acta* **2008**, *361* (3), 798–805. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2007.07.016>.
- (10) Reijnders, L. Design Issues for Improved Environmental Performance of Dye-Sensitized and Organic Nanoparticulate Solar Cells. *J. Clean. Prod.* **2010**, *18* (4), 307–312. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.10.021>.
- (11) Wongcharee, K.; Meeyoo, V.; Chavadej, S. Dye-Sensitized Solar Cell Using Natural Dyes Extracted from Rosella and Blue Pea Flowers. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91* (7), 566–571. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2006.11.005>.
- (12) Ludin, N. A.; Mahmoud, A. M. A.; Bakar, A.; Amir, A.; Kadhum, H.; Sopian, K.; Shazlinah, N.; Karim, A. Review on the Development of Natural Dye Photosensitizer for Dye-Sensitized Solar Cells. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2014**, *31*, 386–396. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.12.001>.
- (13) Chien, C. Y.; Hsu, B. D. Optimization of the Dye-Sensitized Solar Cell with Anthocyanin as Photosensitizer. *Sol. Energy* **2013**, *98* (PC), 203–211. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2013.09.035>.
- (14) Gao, Y.-Q.; Hu, K.; Guo, J.; Chu, D.-K.; Chen, G.-L.; Huang, Y.-S.; Deng, X.-T.; Gong, Y.-S.; Zhong, N.-J. Antioxidant Capacities and Total Polyphenol Content of Nine Commercially Available Tea Juices Measured by an in Vitro Digestion Model. *Eur. Food Res. Technol.* **2012**, *236* (2), 303–310. <https://doi.org/10.1007/s00217-012-1897-2>.
- (15) Mehmood, U.; Rahman, S.; Harrabi, K.; Hussein, I. A.; Reddy, B. V. S. Corrigendum to “Recent Advances in Dye Sensitized Solar Cells.” *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, *2014*, 1–12. <https://doi.org/10.1155/2015/403585>.
- (16) Gong, J.; Liang, J.; Sumathy, K. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Fundamental Concepts and Novel Materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, *16* (8), 5848–5860. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.04.044>.
- (17) Mathew, S.; Yella, A.; Gao, P.; Humphry-Baker, R.; Curchod, B. F. E.; Ashari-Astani, N.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U.; Nazeeruddin, M. K.; Grätzel, M. Dye-Sensitized

- Solar Cells with 13% Efficiency Achieved through the Molecular Engineering of Porphyrin Sensitizers. *Nat. Chem.* **2014**, *6* (3), 242–247. <https://doi.org/10.1038/nchem.1861>.
- (18) Shalini, S.; Balasundara Prabhu, R.; Prasanna, S.; Mallick, T. K.; Senthilarasu, S. Review on Natural Dye Sensitized Solar Cells: Operation, Materials and Methods. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2015**, *51*, 1306–1325. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.07.052>.
- (19) Iqbal, M. Z.; Ali, S. R.; Khan, S. Progress in Dye Sensitized Solar Cell by Incorporating Natural Photosensitizers. *Sol. Energy* **2019**, *181* (February), 490–509. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.02.023>.
- (20) Hernandez-Martinez, A. R.; Estevez, M.; Vargas, S.; Quintanilla, F.; Rodriguez, R. New Dye-Sensitized Solar Cells Obtained from Extracted Bracts of Bougainvillea Glabra and Spectabilis Betalain Pigments by Different Purification Processes. *Int. J. Mol. Sci.* **2011**, *12* (9), 5565–5576. <https://doi.org/10.3390/ijms12095565>.
- (21) Calogero, G.; Di Marco, G.; Cazzanti, S.; Caramori, S.; Argazzi, R.; Di Carlo, A.; Bignozzi, C. A. Efficient Dye-Sensitized Solar Cells Using Red Turnip and Purple Wild Sicilian Prickly Pear Fruits. *Int. J. Mol. Sci.* **2010**, *11* (1), 254–267. <https://doi.org/10.3390/ijms11010254>.
- (22) Thambidurai, M.; Muthukumarasamy, N.; Dhayalan Velauthapillai; Sabari Arul, N.; Agilan, S.; Balasundaraprabhu, R. Dye-Sensitized ZnO Nanorod Based Photoelectrochemical Solar Cells with Natural Dyes Extracted from Ixora Coccinea, Mulberry and Beetroot. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2011**, *22* (11), 1662–1666. <https://doi.org/10.1007/s10854-011-0342-9>.
- (23) Wendel, M.; Kumorkiewicz, A.; Wybraniec, S.; Ziólek, M.; Burdziński, G. Impact of S<sub>1</sub>→S<sub>0</sub> internal Conversion in Betalain-Based Dye Sensitized Solar Cells. *Dye. Pigment.* **2017**, *141*, 306–315. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.02.026>.
- (24) Zweibel, K. The Terawatt Challenge for Thin-Film PV. *Contract* **2005**, No. August.

- (25) Brian O'Regan, M. G. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-Sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films. *Nature* **1991**, 353, 56–58. <https://doi.org/10.1038/350055a0>.
- (26) Pavlović, T.; Milosavljević, D.; Radonjić, I.; Pantić, L.; Radivojević, A. Application of Solar Cells Made of Different Materials in 1 Mw Pv Solar Plants in Banja Luka. *Contemp. Mater.* **2011**, 2 (2), 155–163. <https://doi.org/10.5767/anurs.cmat.110202.en.155p>.
- (27) Shockley, W.; Queisser, H. J. Detailed Balance Limit of Efficiency of P-n Junction Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **1961**, 32 (3), 510–519. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- (28) Rühle, S. Tabulated Values of the Shockley-Queisser Limit for Single Junction Solar Cells. *Sol. Energy* **2016**, 130, 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>.
- (29) Kulow-ensign, K. S.; Navy, U. S.; States, U.; Academy, N.; Papoulias, F. A. Master of Science in Mechanical Engineering. **2000**, 1–4.
- (30) Sima, C.; Grigoriu, C.; Antohe, S. Comparison of the Dye-Sensitized Solar Cells Performances Based on Transparent Conductive ITO and FTO. *Thin Solid Films* **2010**, 519 (2), 595–597. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.07.002>.
- (31) Gao, F.; Wang, Y.; Shi, D.; Zhang, J.; Wang, M.; Jing, X.; Humphry-Baker, R.; Wang, P.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M. Enhance the Optical Absorptivity of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Film with High Molar Extinction Coefficient Ruthenium Sensitizers for High Performance Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (32), 10720–10728. <https://doi.org/10.1021/ja801942j>.
- (32) Hoffmann, M. R.; Martin, S. T.; Choi, W.; Bahnemannt, D. W. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *chem. Rev.* **1995**, 95, 69–96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- (33) Han, Deok-Woo;Heo, Jong-Hyun;Kwak, Dong-Joo;Han, Chi-Hwan;Sung, Y.-M. Texture, Morphology and Photovoltaic Characteristics of Nanoporous F:SnO<sub>2</sub> Films. *J. Electr. Eng. Technol.* **2009**, 4, 93–97. <https://doi.org/https://doi.org/10.5370/JEET.2009.4.1.093>.

- (34) Fukai, Y.; Kondo, Y.; Mori, S.; Suzuki, E. Highly Efficient Dye-Sensitized SnO<sub>2</sub> Solar Cells Having Sufficient Electron Diffusion Length. *Electrochem. commun.* **2007**, *9* (7), 1439–1443. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.054>.
- (35) Bauer, C.; Boschloo, G.; Mukhtar, E.; Hagfeldt, A. Ultrafast Studies of Electron Injection in Ru Dye Sensitized SnO<sub>2</sub> Nanocrystalline Thin Film. *Int. J. Photoenergy* **2002**, *4* (1), 17–20. <https://doi.org/10.1155/S1110662X0200003X>.
- (36) Park, N.-G.; Lagemaat, J. Van De; Frank, A. J. Comparison of Dye-Sensitized Rutile- and Anatase-Based TiO<sub>2</sub> Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8989–8994.
- (37) Kabir, F.; Bhuiyan, M. M. H.; Hossain, M. R.; Bashar, H.; Rahaman, M. S.; Manir, M. S.; Khan, R. A.; Ikegami, T. Effect of Combination of Natural Dyes and Post-TiCl<sub>4</sub> Treatment in Improving the Photovoltaic Performance of Dye-Sensitized Solar Cells. *Comptes Rendus Chim.* **2019**, *22* (9–10), 659–666. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2019.08.002>.
- (38) Nogueira, A. F.; Longo, C.; De Paoli, M. A. Polymers in Dye Sensitized Solar Cells: Overview and Perspectives. *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248* (13–14), 1455–1468. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2004.05.018>.
- (39) Shelke, R. S.; Thombre, S. B.; Patrikar, S. R. Comparative Performance of Dye Sensitized Solar Cells Using Two Electrolytes. *Int. J. Res. Sci. Adv. Technol.* **2013**, *3* (2), 131–136.
- (40) Huang, S. Y.; Schlichthörl, G.; Nozik, A. J.; Grätzel, M.; Frank, A. J. Charge Recombination in Dye-Sensitized Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (14), 2576–2582. <https://doi.org/10.1021/jp962377q>.
- (41) Zanni, M. T.; Greenblatt, B. J.; Davis, A. V.; Neumark, D. M. Photodissociation of Gas Phase I<sub>3</sub><sup>-</sup> Using Femtosecond Photoelectron Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111* (7), 2991–3003. <https://doi.org/10.1063/1.479660>.
- (42) Boschloo, G.; Häggman, L.; Hagfeldt, A. Quantification of the Effect of 4-Tert-Butylpyridine Addition to I<sup>-</sup>/I<sub>3</sub><sup>-</sup> Redox Electrolytes in Dye-Sensitized Nanostructured TiO<sub>2</sub> Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (26), 13144–13150.

<https://doi.org/10.1021/jp0619641>.

- (43) Papageorgiou, N.; Maier, W. F.; Grätzel, M.; Soc, J. E. An Iodine / Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media An Iodine / Triiodide Reduction Electrocatalyst for Aqueous and Organic Media. **1997**, *144* (3), 876–884. <https://doi.org/10.1149/1.1837502>.
- (44) Aminabhavi, T. M.; Gopalakrishna, B. Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in Aqueous Mixtures of N,N-Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylacetamide, Acetonitrile, Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, 1,4-Dioxane, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, and 2-Ethox. *J. Chem. Eng. Data* **1995**, *40* (4), 856–861. <https://doi.org/10.1021/je00020a026>.
- (45) Tsekouras, G.; Mozer, A. J.; Wallace, G. G. Enhanced Performance of Dye Sensitized Solar Cells Utilizing Platinum Electrodeposit Counter Electrodes. **2008**, 124–128. <https://doi.org/10.1149/1.2919107>.
- (46) Fang, X.; Ma, T.; Guan, G.; Akiyama, M.; Abe, E. Performances Characteristics of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Counter Electrodes with Pt Films of Different Thickness. **2004**, *164*, 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2003.12.024>.
- (47) Khelashvili, G.; Behrens, S.; Weidenthaler, C.; Vetter, C.; Hinsch, A.; Kern, R.; Skupien, K.; Dinjus, E.; Bo, H. Catalytic Platinum Layers for Dye Solar Cells : A Comparative Study. **2006**, *512*, 342–348. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.12.059>.
- (48) Syrokostas, G.; Siokou, A.; Leftheriotis, G.; Yianoulis, P. Solar Energy Materials & Solar Cells Degradation Mechanisms of Pt Counter Electrodes for Dye Sensitized Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2012**, *103*, 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.04.021>.
- (49) Kalyanasundaram, edited by K. Dye-Sensitized Solar Cells. **2010**, 604.
- (50) Gong, J.; Sumathy, K.; Qiao, Q.; Zhou, Z. Review on Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): Advanced Techniques and Research Trends. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *68* (July 2016), 234–246. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.097>.
- (51) Strack, D., Steglich, W., Wray, V. *Methods in Plant Biochemistry*; 1993.

- (52) Lock Sing de Ugaz, O. *Colorantes Naturales*; 1997.
- (53) Skoog, D. A.; Holler, F. J.; Nieman, T. A. *Principios de Análisis Instrumental*; 1992. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- (54) Nilsson, T. Studies into the Pigments in Beetroot (*Beta Vulgaris* L. Ssp. *Vulgaris* Var. *Rubra* L.). *Lantbrukshögskolans Ann.* **1970**, *36*, 179–178.
- (55) Nemzer, B.; Pietrkowski, Z.; Spórna, A.; Stalica, P.; Thresher, W.; Michałowski, T.; Wybraniec, S. Betalainic and Nutritional Profiles of Pigment-Enriched Red Beet Root (*Beta Vulgaris* L.) Dried Extracts. *Food Chem.* **2011**, *127* (1), 42–53. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.12.081>.
- (56) Goncalves, L. C. P.; Trassi, M. A. D. S.; Lopes, N. B.; Dörr, F. A.; Santos, M. T. Dos; Baader, W. J.; Oliveira, V. X.; Bastos, E. L. A Comparative Study of the Purification of Betanin. *Food Chem.* **2012**, *131* (1), 231–238. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.08.067>.
- (57) Xu, H.; Peng, Q.; Yuan, F.; Gao, Y. Mathematical Modeling of Betanin Extraction from Red Beet (*Beta Vulgaris* L.) by Solid-Liquid Method. *Int. J. Food Eng.* **2015**, *11* (1), 17–22. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2014-0098>.
- (58) López, N.; Puértolas, E.; Condón, S.; Raso, J.; Alvarez, I. Enhancement of the Extraction of Betanin from Red Beetroot by Pulsed Electric Fields. *J. Food Eng.* **2009**, *90* (1), 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2008.06.002>.
- (59) Chethana, S.; Nayak, C. A.; Raghavarao, K. S. M. S. Aqueous Two Phase Extraction for Purification and Concentration of Betalains. *J. Food Eng.* **2007**, *81* (4), 679–687. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2006.12.021>.
- (60) Chandran, J.; Nisha, P.; Singhal, R. S.; Pandit, A. B. Degradation of Colour in Beetroot (*Beta Vulgaris* L.): A Kinetics Study. *J. Food Sci. Technol.* **2014**, *51* (10), 2678–2684. <https://doi.org/10.1007/s13197-012-0741-9>.
- (61) García-Cruz, L.; Valle-Guadarrama, S.; Salinas-Moreno, Y.; Joaquín-Cruz, E. Physical, Chemical, and Antioxidant Activity Characterization of Pitaya (*Stenocereus Prinosus*) Fruits. *Plant Foods Hum. Nutr.* **2013**, *68* (4), 403–410.

<https://doi.org/10.1007/s11130-013-0391-8>.

- (62) Zhang, D.; Lanier, S. M.; Downing, J. A.; Avent, J. L.; Lum, J.; McHale, J. L. Betalain Pigments for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2008**, *195* (1), 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.07.038>.
- (63) Sathyajothi, S.; Jayavel, R.; Dhanemozhi, A. C. The Fabrication of Natural Dye Sensitized Solar Cell (Dssc) Based on TiO<sub>2</sub> Using Henna and Beetroot Dye Extracts. *Mater. Today Proc.* **2017**, *4* (2), 668–676. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.01.071>.
- (64) Ramanarayanan, R.; Nijisha, P.; Niveditha, C. V.; Sindhu, S. Natural Dyes from Red Amaranth Leaves as Light-Harvesting Pigments for Dye-Sensitized Solar Cells. *Mater. Res. Bull.* **2017**, *90*, 156–161. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.02.037>.
- (65) Ramamoorthy, R.; Radha, N.; Maheswari, G.; Anandan, S.; Manoharan, S.; Victor Williams, R. Betalain and Anthocyanin Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Appl. Electrochem.* **2016**, *46* (9), 929–941. <https://doi.org/10.1007/s10800-016-0974-9>.
- (66) D. Zhang, N. Yamamoto, T. Yoshida, H. M. Natural Dye Sensitized Solar Cells. *Trans. MRS J.* **2002**, *27*, 811–814.
- (67) Stintzing, F. C.; Carle, R. Betalains - Emerging Prospects for Food Scientists. *Trends Food Sci. Technol.* **2007**, *18* (10), 514–525. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2007.04.012>.
- (68) Toğrul, H. Simple Modeling of Infrared Drying of Fresh Apple Slices. *J. Food Eng.* **2005**, *71* (3), 311–323. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.03.031>.
- (69) Midilli, A.; Kucuk, H. Mathematical Modeling of Thin Layer Drying of Pistachio by Using Solar Energy. *Energy Convers. Manag.* **2003**, *44* (7), 1111–1122. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(02\)00099-7](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(02)00099-7).
- (70) Ruiz Celma, A.; Cuadros, F.; López-Rodríguez, F. Characterisation of Industrial Tomato By-Products from Infrared Drying Process. *Food Bioprod. Process.* **2009**, *87* (4), 282–291. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2008.12.003>.

- (71) Lewis, W. K. The Rate of Drying of Solid Materials. *J. Ind. Eng. Chem.* **1921**, *13* (5), 427–432. <https://doi.org/10.1021/ie50137a021>.
- (72) Madhiyanon, T.; Phila, A.; Soponronnarit, S. Models of Fluidized Bed Drying for Thin-Layer Chopped Coconut. *Appl. Therm. Eng.* **2009**, *29* (14–15), 2849–2854. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2009.02.003>.
- (73) Midilli, A.; Kucuk, H.; Yapar, Z. A NEW MODEL FOR SINGLE-LAYER DRYING. *Dry. Technol.* **2002**, *20* (7), 1503–1513. <https://doi.org/10.1081/DRT-120005864>.
- (74) Kong, F. T.; Dai, S. Y.; Wang, K. J. Review of Recent Progress in Dye-Sensitized Solar Cells. *Adv. Optoelectron.* **2007**, *2007*. <https://doi.org/10.1155/2007/75384>.
- (75) Mbonyiryivuze, A.; Omollo, I.; Ngom, B. D.; Mwakikunga, B.; Dhlamini, S. M.; Park, E.; Maaza, M. Natural Dye Sensitizer for Grätzel Cells: Sepia Melanin. *Phys. Mater. Chem. Vol. 3, 2015, Pages 1-6* **2015**, *3* (1), 1–6. <https://doi.org/10.12691/pmc-3-1-1>.
- (76) Zhou, W.; Yang, H.; Fang, Z. A Novel Model for Photovoltaic Array Performance Prediction. *Appl. Energy* **2007**, *84* (12), 1187–1198. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2007.04.006>.
- (77) Kumara, N. T. R. N.; Lim, A.; Lim, C. M.; Petra, M. I.; Ekanayake, P. Recent Progress and Utilization of Natural Pigments in Dye Sensitized Solar Cells: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *78* (April), 301–317. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.075>.
- (78) Gray, J. L. *The Physics of the Solar Cell*; 2003.
- (79) Richhariya, G.; Kumar, A.; Tekasakul, P.; Gupta, B. Natural Dyes for Dye Sensitized Solar Cell: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2017**, *69* (April 2015), 705–718. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.198>.
- (80) Berni, A.; Menning, M.; Schmidt, H. Doctor Blade. In *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and User*; 2004; pp 89–92.
- (81) Sandate-Flores, L.; Rodríguez-Rodríguez, J.; Calvo-Segura, S.; Mayorga-Martínez, A.; Parra-Saldívar, R.; Chuck-Hernández, C. Evaluation of Different Methods for



- Betanin Quantification in Pitaya (*Stenocereus* Spp.). *Agro Food Ind. Hi. Tech.* **2016**, 27 (1), 20–24. <https://doi.org/10.1126/science.1251428>.
- (82) Jackman, R. L.; Smith, J. L. Anthocyanins and Betalains BT - Natural Food Colorants. *Nat. Food Color.* **1996**, 244–309. [https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2155-6\\_8](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-2155-6_8).
- (83) Saguy, I.; Kopelman, I. J.; Mizrahi, S. Thermal Kinetic Degradation of Betanin and Betalamic Acid. *J. Agric. Food Chem.* **1978**, 26 (2), 360–362. <https://doi.org/10.1021/jf60216a052>.
- (84) Stintzing, F. C.; Herbach, M. K.; Carle, R. Impact of Thermal Treatment on Color and Pigment Pattern of Red Beet (*Beta Vulgaris* L.) Preparations. *J. Food Sci.* **2004**, 69 (6), 491–499.
- (85) Herbach, K. M.; Rohe, M.; Stintzing, F. C.; Carle, R. Structural and Chromatic Stability of Purple Pitaya (*Hylocereus Polyrhizus* [Weber] Britton & Rose) Betacyanins as Affected by the Juice Matrix and Selected Additives. *Food Res. Int.* **2006**, 39 (6), 667–677. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2006.01.004>.
- (86) Barrera, F. A. G.; Reynoso, C. R.; González de Mejía, E. Estabilidad de Las Betalaínas Extraídas Del Garambullo (*Myrtillocactus Geometrizans*) / Stability of Betalains Extracted from Garambullo (*Myrtillocactus Geometrizans*). *Food Sci. Technol. Int.* **2007**, 4 (2), 115–120. <https://doi.org/10.1177/108201329800400206>.
- (87) SINGER, J. W.; von ELBE, J. H. Degradation Rates of Vulgaxanthine I. *J. Food Sci.* **1980**, 45 (3), 489–491. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1980.tb04082.x>.
- (88) Herbach, M. K.; Stintzing, F. C.; Carle, R. Thermal Degradation of Betacyanins in Juices from Purple Pitaya [*Hylocereus Polyrhizus* (Weber) Britton & Rose] Monitored by High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometric Analyses. *Eur. Food Res. Technol.* **2004**, 219 (4), 377–385. <https://doi.org/10.1007/s00217-004-0948-8>.
- (89) Herbach, K. M.; Maier, C.; Stintzing, F. C.; Carle, R. Effects of Processing and Storage on Juice Colour and Betacyanin Stability of Purple Pitaya (*Hylocereus Polyrhizus*) Juice. *Eur. Food Res. Technol.* **2007**, 224 (5), 649–658.

<https://doi.org/10.1007/s00217-006-0354-5>.

- (90) Muniz, E. C.; Góes, M. S.; Silva, J. J.; Varela, J. A.; Joanni, E.; Parra, R.; Bueno, P. R. Synthesis and Characterization of Mesoporous TiO<sub>2</sub> Nanostructured Films Prepared by a Modified Sol-Gel Method for Application in Dye Solar Cells. *Ceram. Int.* **2011**, *37* (3), 1017–1024. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2010.11.014>.
- (91) Wu, H.; Wang, Y. Effects of Annealing Temperature on the Structure and Properties of TiO<sub>2</sub> Nanofilm Materials. *Adv. Mater. Res.* **2012**, *531*, 203–206. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.531.203>.
- (92) Supriyono; Krisnandi, Y. K.; Gunlazuardi, J. Electrodeposition of Gold Nanoparticles on Mesoporous TiO<sub>2</sub> Photoelectrode to Enhance Visible Region Photocurrent. *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1729* (April). <https://doi.org/10.1063/1.4946952>.
- (93) Isah, K. U.; Ahmadu, U.; Idris, A.; Kimpa, M. I.; Uno, U. E.; Ndamitso, M. M.; Alu, N. Betalain Pigments as Natural Photosensitizers for Dye-Sensitized Solar Cells: The Effect of Dye PH on the Photoelectric Parameters. *Mater. Renew. Sustain. Energy* **2015**, *4* (1), 5–9. <https://doi.org/10.1007/s40243-014-0039-0>.
- (94) Enache, I.; Oprea, C. I.; Georgescu, A.; Cells, D. S. TOWARD A MORE EFFICIENT UTILISATION OF BETALAINS AS PIGMENTS FOR DYE-SENSITIZED SOLAR CELLS. **2012**, *7* (1), 339–351.
- (95) Oprea, C. I.; Dumbrava, A.; Enache, I.; Georgescu, A.; Gîrțu, M. A. A Combined Experimental and Theoretical Study of Natural Betalain Pigments Used in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2012**, *240*, 5–13. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.05.003>.
- (96) Stintzing, F. C.; Carle, R. Functional Properties of Anthocyanins and Betalains in Plants, Food, and in Human Nutrition. *Trends Food Sci. Technol.* **2004**, *15* (1), 19–38. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2003.07.004>.
- (97) Dai, Q.; Rabani, J. Unusually Efficient Photosensitization of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Films by Pomegranate Pigments in Aqueous Medium. **2002**, *2*, 421–426. <https://doi.org/10.1039/b108390b>.

- (98) Pedreño, M. A.; Escribano, J. Correlation between Antiradical Activity and Stability of Betanine from Beta Vulgaris L Roots under Different PH, Temperature and Light Conditions. *J. Sci. Food Agric.* **2001**, *81* (7), 627–631. <https://doi.org/10.1002/jsfa.851>.
- (99) Herbach, K. M.; Mosshammer, M. R.; Felker, P.; Yi, W.; Carle, R.; Stintzing, F. C.; Sellappan, S.; Bunch, R.; Akoh, C. C. Color, Betalain Pattern, and Antioxidant Properties of Cactus Pear (Opuntia Spp.) Clones. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, 442–451. <https://doi.org/10.1021/jf048751y>.
- (100) Calogero, G.; Yum, J. H.; Sinopoli, A.; Di Marco, G.; Grätzel, M.; Nazeeruddin, M. K. Anthocyanins and Betalains as Light-Harvesting Pigments for Dye-Sensitized Solar Cells. *Sol. Energy* **2012**, *86* (5), 1563–1575. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2012.02.018>.
- (101) Bates, S. P.; Gillan, M. J.; V, K. U.; St, S. Adsorption of Methanol on TiO<sub>2</sub> (110): A First-Principles Investigation. **2017**, 2 (110), 2017–2026.
- (102) Bakr, N. A.; Ali, A. K.; Jassim, S. M.; Hasoon, K. I. Effect of N719 Dye Concentration on the Conversion Efficiency of Dye Sensitized Solar Cells. **2017**, No. February 2018.
- (103) Lim, A.; Kumara, N. T. R. N.; Tan, A. L.; Mirza, A. H.; Chandrakanthi, R. L. N.; Petra, M. I.; Ming, L. C.; Senadeera, G. K. R.; Ekanayake, P. Potential Natural Sensitizers Extracted from the Skin of Canarium Odontophyllum Fruits for Dye-Sensitized Solar Cells. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *138*, 596–602. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2014.11.102>.
- (104) Jahantigh, F.; Ghorashi, S. M. B.; Bayat, A. Hybrid Dye Sensitized Solar Cell Based on Single Layer Graphene Quantum Dots. *Dye. Pigment.* **2020**, *175*, 108118. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108118>.
- (105) Celma, A. R.; Cuadros, F.; López-Rodríguez, F. Convective Drying Characteristics of Sludge from Treatment Plants in Tomato Processing Industries. *Food Bioprod. Process.* **2012**, *90* (2), 224–234. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2011.04.003>.
- (106) Diamante, L. M.; Munro, P. A. Mathematical Modelling of the Thin Layer Solar

- Drying of Sweet Potato Slices. *Sol. Energy* **1993**, 51 (4), 271–276. [https://doi.org/10.1016/0038-092X\(93\)90122-5](https://doi.org/10.1016/0038-092X(93)90122-5).
- (107) Gokhale, S. V.; Lele, S. S. Optimization of Convective Dehydration of Beta Vulgaris for Color Retention. *Food Bioprocess Technol.* **2012**, 5 (3), 868–878. <https://doi.org/10.1007/s11947-010-0359-8>.
- (108) Lalit R. Verma; R. A. Bucklin; J. B. Endan; F. T. Wratten. Effects of Drying Air Parameters on Rice Drying Models. *Trans. ASAE* **1985**, 28 (1), 296–301. <https://doi.org/10.13031/2013.32245>.
- (109) Ruiz Celma, A.; Rojas, S.; Lopez-Rodríguez, F. Mathematical Modelling of Thin-Layer Infrared Drying of Wet Olive Husk. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2008**, 47 (9–10), 1810–1818. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.10.003>.
- (110) Page, G. E. Factors Influencing the Maximum Rates of Air Drying Shelled Corn in Thin Layers., Purdue University, USA, 1949.
- (111) Henderson, S. M.; Pabis, S. Grain Drying Theory. I. Temperature Effect on Drying Coefficient. *J. Agric. Eng. Res.* **1961**, 6 (3), 169–174.
- (112) S. M. Henderson. Progress in Developing the Thin Layer Drying Equation. *Trans. ASAE* **1974**, 17 (6), 1167–1168. <https://doi.org/10.13031/2013.37052>.
- (113) Yagcioglu, A. K.; Degirmencioglu, A.; Cagatay, F. Drying Characteristics of Laurel Leaves Under Different Drying Conditions. *Proc. 7th Int Congr. Agric. Mech. Energy* **1999**, 565–569.
- (114) Valderrama, J. O.; Campusano, R. A. Para La Versión Corregida Uso y Mal-Uso Del Coeficiente de Regresión R 2 En Modelos de Correlación y Predicción. 2011, pp 313–319.
- (115) Corrêa, P. C.; Botelho, F. M.; Oliveira, G. H. H.; Goneli, A. L. D.; Resende, O.; Campos, S. D. C. Mathematical Modeling of the Drying Process of Corn Ears. *Acta Sci. Agron.* **2011**, 33 (4), 575–581. <https://doi.org/10.4025/actasciagron.v33i4.7079>.
- (116) Midilli, A.; Kucuk, H.; Yapar, Z. Drying Technology : An International Journal a New

Model for Single-Layer Drying. **2002**, No. May 2012, 1503–15013.

- (117) Corrêa, P. C.; Resende, O.; Ribeiro, D. M. Ear Corn Equilibrium Moisture Content :  
Obtention and Modeling. *Rev. Bras. Milho e Sorgo* **2005**, 4 (1), 126–134.

## 11. APÉNDICE A. MODELADO MATEMÁTICO DEL PROCESO DE SECADO

Con los datos de secado, se calculó el contenido de humedad al tiempo  $t$  ( $M_t$ ) mediante la ecuación 12, en donde  $M_t$  es el contenido de humedad [*masa de agua (g)/masa de sólido seco (g)*],  $w_0$  es el peso inicial de la muestra (g),  $w$  es la cantidad de humedad evaporada de la muestra (g) y  $w_1$  es el peso de la muestra seca (g).

$$M_t = \frac{(w_0 - w) - w_1}{w_1} \quad \text{Ecuación 12}$$

Con los valores de la relación de humedad (MR) se calculó el contenido de humedad mediante la Ecuación 13, en donde  $M_0$  es el contenido de humedad inicial,  $M_t$  es el contenido de humedad en cualquier momento y  $M_e$  es el contenido de humedad en equilibrio.

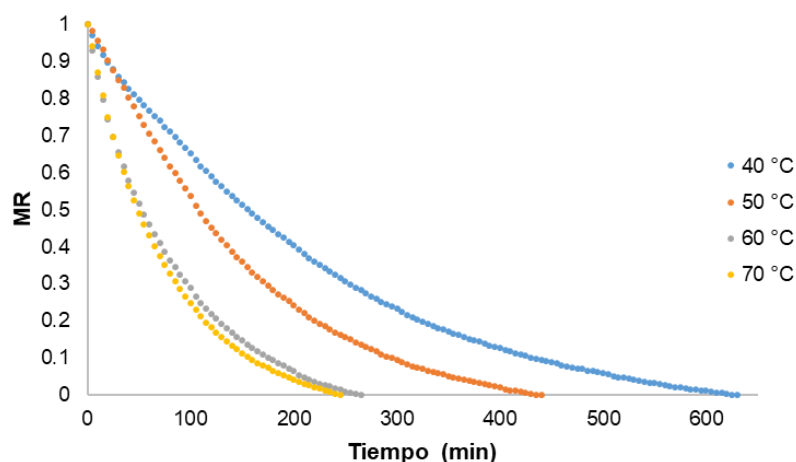
$$MR = \frac{M_t - M_e}{M_0 - M_e} \quad \text{Ecuación 13}$$

Debido a la dificultad de determinar la  $M_e$  la Ecuación 13 se puede simplificar a la Ecuación 14, dado que la humedad en equilibrio es un valor relativamente pequeño en comparación a  $M_t$  y  $M_0$ , por lo que el error involucrado en la simplificación es insignificante.<sup>105,106</sup> La relación de humedad experimental se calculó mediante la ecuación 14 con los contenidos de humedad obtenidos en los experimentos de secado a 40, 50, 60 y 70 °C.

$$MR = \frac{M_t}{M_0} \quad \text{Ecuación 14}$$

En la figura 27 se muestra la gráfica de  $MR$  vs tiempo para las 4 temperaturas de secado. Se puede observar que la proporción de humedad disminuye a medida que transcurre el tiempo, describiendo una disminución exponencial que resulta en una curva de secado típica.<sup>68</sup> Al comienzo del proceso de secado, la abundancia de agua libre en la superficie de la pulpa de pitaya roja facilita su evaporación. Sin embargo, a medida que la muestra se seca y la superficie se vuelve más difícil debido a la contracción, se hace más difícil expulsar el agua.<sup>72</sup>

Debe tenerse en cuenta que, en el secado por infrarrojo, este comportamiento es mucho menos pronunciado en comparación con el secado convectivo típico, donde se encuentra con frecuencia que la relación de humedad disminuye lentamente en las últimas etapas de secado.<sup>107</sup> Dado que en el secado por infrarrojos la muestra se calienta intensamente muy rápido, el gradiente de temperatura se reduce en un corto período, promoviendo la evaporación del agua en las primeras etapas de secado. Como se esperaba, el tiempo total de secado se redujo a medida que se aumentó la temperatura de secado.



**Figura 27.** Variación de la relación de humedad vs tiempo a diferentes temperaturas

Los resultados experimentales de la relación de humedad en función del tiempo de secado se ajustaron a los modelos semi-teóricos reportados previamente en la literatura que describen la cinética de los procesos de secado de productos agrícolas y se muestran en la tabla 10. Las constantes de cada uno de los modelos se obtuvieron minimizando la sumatoria de los residuos al cuadrado entre la relación de humedad experimental y calculada  $\sum(M_{R\ exp} - M_{R\ cal})^2$ . La minimización se llevó a cabo utilizando la herramienta Solver de la hoja de cálculo Excel® de Microsoft Office.

**Tabla 10.** Modelos matemáticos para el secado de frutas y verduras

| Nombre del modelo          | Modelo                             | Referencia |
|----------------------------|------------------------------------|------------|
| Midilli-Kucuk              | $MR = ae^{-kt^n} + bt$             | 73         |
| Verma et al.               | $MR = a e^{-kt} + (1 - a)e^{-gt}$  | 108        |
| Two term exponentials      | $MR = a e^{-kt} + (1 - a)e^{-kat}$ | 109        |
| Page                       | $MR = e^{-kt^n}$                   | 110        |
| Henderson and Pabis        | $MR = a e^{-kt}$                   | 111        |
| Two term                   | $MR = a e^{-k_0t} + b e^{-k_1t}$   | 112        |
| Logarithmic                | $MR = a e^{-kt} + b$               | 113        |
| Newton or Lewis            | $MR = e^{-kt}$                     | 71         |
| Approximation of diffusion | $MR = a e^{-kt} + (1 - a)e^{-kbt}$ | 105        |

Estos nueve modelos matemáticos reportados previamente, así como un nuevo modelo empírico propuesto en este trabajo y que se muestra en la ecuación 15, se ajustaron a los valores experimentales de la  $MR$  como una función de tiempo. Estos modelos fueron probados para describir las curvas de secado.

$$MR = ne^{-kt^n+an} - a \quad \text{Ecuación 15}$$

La efectividad del ajuste del modelo se evaluó mediante criterios estadísticos como el coeficiente de correlación ( $R^2$ ), la chi-cuadrada reducida ( $X^2$ ), la raíz cuadrada del error medio ( $RMSE$ ) y el promedio del porcentaje del error relativo medio ( $P$ ). Se ha establecido en la literatura que aun cuando el  $R^2$  sea cercano a la unidad, no necesariamente implica que el modelo de regresión producirá predicciones precisas de observaciones futuras.<sup>114</sup> En su lugar, un criterio generalmente aceptado, es usar otros parámetros estadísticos: cuanto mayor sea el  $R^2$  y menores los valores de  $X^2$ , la  $RMSE$  y el  $P$ , se considera mejor el ajuste del modelo.<sup>115</sup>

Los estadísticos se calcularon mediante las ecuaciones 16 a la 18, en donde  $MR_{exp}$  y  $MR_{cal}$  son la relación de humedad experimental y calculada, respectivamente;  $N$  es el número de observaciones y  $p$  es el número de constantes en el modelo de secado.<sup>108,116,117</sup>



$$X^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (MR_{exp} - MR_{cal})^2}{N - p} \quad \text{Ecuación 16}$$

$$RMSE = \left[ \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (MR_{cal} - MR_{exp})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 17}$$

$$\% \text{ error}_{relativo} = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|MR_{exp} - MR_{cal}|}{MR_{exp}} \quad \text{Ecuación 18}$$

Bajo el contexto anterior y tal como se puede apreciar en la tabla 11 la cual muestra las constantes de los modelos ajustados y sus respectivos parámetros estadísticos para el secado de pitaya roja, se encontró que el modelo propuesto exhibió los mejores valores:  $R^2 = 0.9994$ ,  $X^2 = 4.5 \times 10^{-5}$ ,  $P = 8.6718$  y  $RMSE = 0.0065$ . Se puede observar que, en otros modelos analizados como el de Midilli-Kucuk y el del grupo de Verma, presentaron un  $R^2$  promedio, superior a 0.998, sin embargo, los valores de los otros parámetros estadísticos no fueron tan buenos como los del modelo propuesto, siendo el más cercano el de Midilli-Kucuk, con valores de  $X^2 = 1.04 \times 10^{-4}$ ,  $P = 37.66$  y  $RMSE = 0.0107$ .

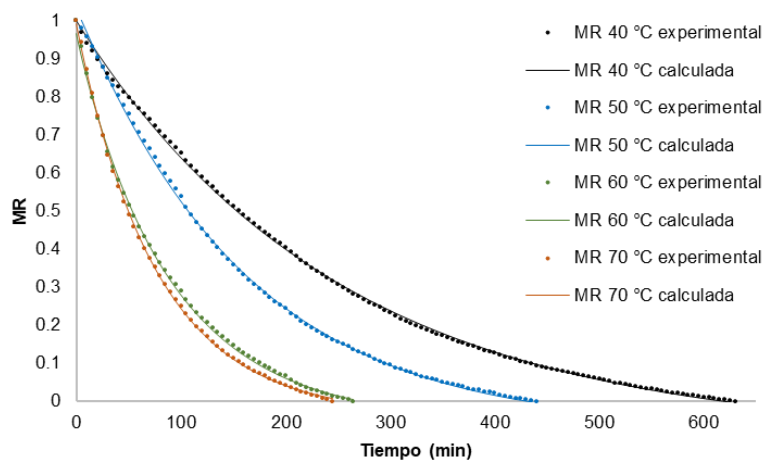
**Tabla 11.** Parámetros empíricos y estadísticos de los mod. Mat. para pitaya roja

| Modelos               | Constantes  |          |          |          |          | Parámetros estadísticos |                      |                      |               |               |
|-----------------------|-------------|----------|----------|----------|----------|-------------------------|----------------------|----------------------|---------------|---------------|
| <b>Modelo</b>         | <b>T °C</b> | <b>k</b> | <b>a</b> | <b>b</b> |          |                         | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>χ<sup>2</sup></b> | <b>P</b>      | <b>RMSE</b>   |
| <b>Propuesto</b>      | <b>40</b>   | 0.0041   | 0.0947   | 0.9960   |          |                         | 0.9995               | 0.000038             | 8.8526        | 0.0061        |
|                       | <b>50</b>   | 0.0054   | 0.0690   | 1.0266   |          |                         | 0.9994               | 0.000049             | 6.4884        | 0.0069        |
|                       | <b>60</b>   | 0.0129   | 0.0516   | 0.9701   |          |                         | 0.9991               | 0.000067             | 10.4760       | 0.0080        |
|                       | <b>70</b>   | 0.0135   | 0.0365   | 0.9914   |          |                         | 0.9997               | 0.000027             | 8.8703        | 0.0051        |
|                       |             |          |          |          |          | <b>Promedio</b>         | <b>0.9994</b>        | <b>0.000045</b>      | <b>8.6718</b> | <b>0.0065</b> |
|                       |             |          |          |          |          |                         |                      |                      |               |               |
| <b>Midilli- Kucuk</b> | <b>T °C</b> | <b>k</b> | <b>a</b> | <b>b</b> | <b>n</b> |                         | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>χ<sup>2</sup></b> | <b>P</b>      | <b>RMSE</b>   |
|                       | <b>40</b>   | 0.0012   | 0.9490   | 0        | 1.2371   |                         | 0.9986               | 0.000019             | 44.9620       | 0.0106        |
|                       | <b>50</b>   | 0.0022   | 0.9875   | 0        | 1.2268   |                         | 0.9993               | 0.000061             | 23.6873       | 0.0076        |
|                       | <b>60</b>   | 0.0111   | 0.9720   | 0        | 1.0306   |                         | 0.9971               | 0.000224             | 46.7546       | 0.0144        |
|                       | <b>70</b>   | 0.0115   | 0.9897   | 0        | 1.0473   |                         | 0.9986               | 0.000113             | 35.2431       | 0.0102        |
|                       |             |          |          |          |          | <b>Promedio</b>         | 0.9984               | 0.000104             | 37.6617       | 0.0107        |
| <b>Verma et al.</b>   | <b>T °C</b> | <b>k</b> | <b>a</b> | <b>g</b> |          |                         | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>χ<sup>2</sup></b> | <b>P</b>      | <b>RMSE</b>   |
|                       | <b>40</b>   | 0.0074   | 12.3529  | 0.0077   |          |                         | 0.9979               | 0.000168             | 53.6721       | 0.0128        |
|                       | <b>50</b>   | 0.0114   | 10.2636  | 0.0122   |          |                         | 0.9992               | 0.000070             | 52.9260       | 0.0082        |
|                       | <b>60</b>   | 0.0147   | 4.4836   | 0.0152   |          |                         | 0.9967               | 0.000245             | 45.8476       | 0.0152        |
|                       | <b>70</b>   | 0.0177   | 4.9648   | 0.0188   |          |                         | 0.9988               | 0.000098             | 33.6268       | 0.0096        |
|                       |             |          |          |          |          | <b>Promedio</b>         | 0.9981               | 0.000145             | 46.5181       | 0.0115        |

|                                 |             |                      |                      |          |          |  |                      |                      |          |             |
|---------------------------------|-------------|----------------------|----------------------|----------|----------|--|----------------------|----------------------|----------|-------------|
| <b>Two term<br/>exponential</b> | <b>T °C</b> | <b>k</b>             | <b>a</b>             |          |          |  | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>χ<sup>2</sup></b> | <b>P</b> | <b>RMSE</b> |
|                                 | <b>40</b>   | 0.0062               | 1.6463               |          |          |  | 0.9975               | 0.000193             | 57.5338  | 0.0138      |
|                                 | <b>50</b>   | 0.0095               | 1.7478               |          |          |  | 0.9990               | 0.000088             | 58.5044  | 0.0093      |
|                                 | <b>60</b>   | 0.0138               | 1.2488               |          |          |  | 0.9967               | 0.000242             | 46.4626  | 0.0153      |
|                                 | <b>70</b>   | 0.0161               | 1.4007               |          |          |  | 0.9987               | 0.000100             | 34.5798  | 0.0098      |
|                                 |             |                      |                      |          |          |  | <b>Promedio</b>      | 0.9980               | 0.000156 | 49.2702     |
| <b>Page</b>                     | <b>T °C</b> | <b>k</b>             | <b>n</b>             |          |          |  | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>χ<sup>2</sup></b> | <b>P</b> | <b>RMSE</b> |
|                                 | <b>40</b>   | 0.0022               | 1.1414               |          |          |  | 0.9972               | 0.000221             | 55.6282  | 0.0147      |
|                                 | <b>50</b>   | 0.0024               | 1.2055               |          |          |  | 0.9992               | 0.000072             | 52.0629  | 0.0084      |
|                                 | <b>60</b>   | 0.0136               | 0.9912               |          |          |  | 0.9967               | 0.000244             | 50.7140  | 0.0153      |
|                                 | <b>70</b>   | 0.0124               | 1.0328               |          |          |  | 0.9985               | 0.000112             | 36.5503  | 0.0104      |
|                                 |             |                      |                      |          |          |  | <b>Promedio</b>      | 0.9979               | 0.000162 | 48.7388     |
| <b>Henderson and<br/>Pabis</b>  | <b>T °C</b> | <b>k</b>             | <b>a</b>             |          |          |  | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>χ<sup>2</sup></b> | <b>P</b> | <b>RMSE</b> |
|                                 | <b>40</b>   | 0.0050               | 1.0356               |          |          |  | 0.9926               | 0.000582             | 86.9836  | 0.0239      |
|                                 | <b>50</b>   | 1.0725               | 0.0075               |          |          |  | 0.9933               | 0.000575             | 98.1431  | 0.0237      |
|                                 | <b>60</b>   | 0.0129               | 0.9846               |          |          |  | 0.9969               | 0.000225             | 51.1115  | 0.0147      |
|                                 | <b>70</b>   | 0.0145               | 1.0088               |          |          |  | 0.9983               | 0.000133             | 41.9124  | 0.0113      |
|                                 |             |                      |                      |          |          |  | <b>Promedio</b>      | 0.9953               | 0.000379 | 69.5376     |
| <b>Two term</b>                 | <b>T °C</b> | <b>k<sub>0</sub></b> | <b>k<sub>1</sub></b> | <b>a</b> | <b>b</b> |  | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>χ<sup>2</sup></b> | <b>P</b> | <b>RMSE</b> |
|                                 | <b>40</b>   | 0.0050               | 0.0050               | 0.3539   | 0.6818   |  | 0.9926               | 0.000591             | 86.9842  | 0.0239      |
|                                 | <b>50</b>   | 0.0075               | 0.0075               | 0.3664   | 0.7061   |  | 0.9933               | 0.000589             | 98.1421  | 0.0237      |

|                                   |             |          |          |          |        |                 |                      |                      |          |             |
|-----------------------------------|-------------|----------|----------|----------|--------|-----------------|----------------------|----------------------|----------|-------------|
|                                   | <b>60</b>   | 0.0129   | 0.0129   | 0.3451   | 0.6395 |                 | 0.9969               | 0.000234             | 51.1119  | 0.0147      |
|                                   | <b>70</b>   | 0.0145   | 0.0145   | 0.3468   | 0.6619 |                 | 0.9983               | 0.000139             | 41.9124  | 0.0113      |
|                                   |             |          |          |          |        | <b>Promedio</b> | 0.9953               | 0.000388             | 69.5377  | 0.0184      |
| <b>Logarithmic</b>                | <b>T °C</b> | <b>k</b> | <b>a</b> | <b>b</b> |        |                 | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>χ<sup>2</sup></b> | <b>P</b> | <b>RMSE</b> |
|                                   | <b>40</b>   | 0.0050   | 1.0356   | 0        |        |                 | 0.9926               | 0.000587             | 86.9847  | 0.0254      |
|                                   | <b>50</b>   | 0.0075   | 1.0725   | 0        |        |                 | 0.9933               | 0.000582             | 98.1434  | 0.0237      |
|                                   | <b>60</b>   | 0.0129   | 0.9846   | 0        |        |                 | 0.9969               | 0.000230             | 51.1116  | 0.0147      |
|                                   | <b>70</b>   | 0.0145   | 1.0088   | 0        |        |                 | 0.9983               | 0.000136             | 41.9121  | 0.0113      |
|                                   |             |          |          |          |        | <b>Promedio</b> | 0.9953               | 0.000384             | 69.5379  | 0.0188      |
| <b>Newton or Lewis</b>            | <b>T °C</b> | <b>k</b> |          |          |        |                 | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>χ<sup>2</sup></b> | <b>P</b> | <b>RMSE</b> |
|                                   | <b>40</b>   | 0.0049   |          |          |        |                 | 0.9912               | 0.000647             | 95.2173  | 0.0250      |
|                                   | <b>50</b>   | 0.0070   |          |          |        |                 | 0.9880               | 0.001022             | 117.7771 | 0.0318      |
|                                   | <b>60</b>   | 0.0131   |          |          |        |                 | 0.9966               | 0.000241             | 48.8921  | 0.0154      |
|                                   | <b>70</b>   | 0.0143   |          |          |        |                 | 0.9982               | 0.000137             | 43.2491  | 0.0116      |
|                                   |             |          |          |          |        | <b>Promedio</b> | 0.9935               | 0.000512             | 76.2839  | 0.0209      |
| <b>Approximation of Diffusion</b> | <b>T °C</b> | <b>k</b> | <b>a</b> | <b>b</b> |        |                 | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>χ<sup>2</sup></b> | <b>P</b> | <b>RMSE</b> |
|                                   | <b>40</b>   | 0.0049   | 0.8062   | 1.0000   |        |                 | 0.9912               | 0.000698             | 95.2177  | 0.0261      |
|                                   | <b>50</b>   | 0.0070   | 0.8073   | 1.0000   |        |                 | 0.9536               | 0.001046             | 117.7774 | 0.0318      |
|                                   | <b>60</b>   | 0.0131   | 0.8060   | 1.0001   |        |                 | 0.9966               | 0.000251             | 48.8922  | 0.0154      |
|                                   | <b>70</b>   | 0.0143   | 0.8154   | 1.0000   |        |                 | 0.9982               | 0.000143             | 43.2491  | 0.0116      |
|                                   |             |          |          |          |        | <b>Promedio</b> | 0.9849               | 0.000534             | 76.2841  | 0.0212      |

En la figura 28 se muestra la variación de la  $MR$  experimental y calculada con el modelo propuesto en función del tiempo a las diferentes temperaturas de secado. Se puede observar que el modelo propuesto, esquematizado con líneas continuas, proporciona buena predicción de los datos experimentales, que se muestran como puntos en los gráficos, debido a la excelente correlación entre ambos. En base a ello, se puede afirmar que el modelo describe adecuadamente el proceso de secado por infrarrojo para pitaya roja.



**Figura 28.** Variación de la  $MR$  experimental y calculada con el modelo propuesto en función del tiempo