

Capítulo 5 Propiedades estructurales y ópticas del TiO₂ usando extracto natural de Chamaecyparis Lawsoniana

Chapter 5 Structural and optical properties of TiO₂ using natural extract of Chamaecyparis Lawsoniana

LOPEZ-GONZALEZ, Karla Berenice†*¹, GAMBOA-SANCHEZ, Minerva¹ y GAMBOA-SANCHEZ, Sergio Alberto²

¹Universidad Politécnica de Chiapas. Carretera Tuxtla Gutiérrez - Portillo Zaragoza, Col. Las Brisas, Suchiapa, Chiapas, CP 29150.

²Instituto de Energías Renovables, Universidad Nacional Autónoma de México. Privada Xochicalco S/N, Centro, Temixco, Morelos, CP 62580.

ID 1^{er} Autor: *Karla Berenice, Lopez-Gonzalez* / **ORC ID:** 0000-0003-2112-4355, **CVU CONACYT ID:** 1006118

ID 1^{er} Coautor: *Minerva, Gamboa-Sanchez* / **ORC ID:** 0000-0002-7346-125X, **CVU CONACYT ID:** 35058

ID 2^{do} Coautor: *Sergio Alberto, Gamboa-Sanchez* / **ORC ID:** 0000-0003-4980-490X, **CVU CONACYT ID:** 30022

DOI: 10.35429/H.2021.13.36.48

K. Lopez, M. Gamboa y S. Gamboa

*193745@mer.upchiapas.edu.mx

J. Sierra, H. Mandujano, F. Anguebes y A. Mohamed (VV. AA.). Ingeniería y Ciencias Aplicadas. Handbooks-TII-©ECORFAN-Mexico, 2021.

Abstract

Due to the high demand in the use of non-renewable sources, as well as the requirements for water treatment and disinfection of surfaces to meet the needs of the population, new methods of obtaining materials have been investigated that allow both activities to be carried out without being transformed. at a source of contamination at the end of the process. For this reason, emphasis has been placed on the search for materials biosynthesis processes that can be photocatalytically efficient, such as is the case with Titanium Oxide. The synthesis of TiO_2 by green chemistry was carried out by reducing TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ and $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ as precursors. *Chamaecyparis lawsoniana* plant extract was used as a natural reducing agent. The experimental conditions were carried out at 1 atm and the temperature was the synthetic variable. The extract was obtained at 60 °C in a closed system. The synthesis of the semiconductors was carried out at 25 °C. The samples were dried at 60 °C and immediately heat treated at 500 °C. According to this, the proposal of the reaction mechanisms in the synthesis process mentioned was made according to the precursors used. The semiconductors obtained in powder were physically and optically characterized by XRD analysis and diffuse reflectance spectra. The results showed that the composition of the samples contained different proportions of TiO_2 anatase/rutile ratio due to the experimental conditions. The energy bandgap values ranged from 2.99 to 3.11 eV, and the mean crystal size was around 7 to 12 nm. Finally, it was concluded that the main cause of structural and optical variations depends on the precursors and the synthesis conditions. It is a fundamental result for future work aimed at optimizing the preparation of TiO_2 for novel and electrochemical applications.

TiO₂, Green chemistry, Heterogeneous photocatalysis, Artificial photosynthesis

1. Introducción

Acorde a la información emitida en el 2019 por la Agencia Internacional de Energía, es posible visualizar el incremento en la concentración de CO_2 el cual forma parte de los gases de efecto invernadero (GEI) (Margarita Caballero, Socorro Lozano, 2007) presentes en la atmósfera, siendo este incremento resultante de las actividades terciarias que brindan bienes y/o servicios a la sociedad (IEA, 2019), en las cuales, se utilizan combustibles fósiles como materia prima para la producción y consumo del producto obtenido (Beltrán Rodríguez *et al.*, 2018) y han sido utilizados para el desarrollo socioeconómico de los países (PROJECT, n.d.), por lo que, en las últimas décadas se han escrutado alternativas que permitan transformar la fuente de energía en productos terminados con los cuales se pueda obtener mayor eficiencia en los servicios requeridos a la vez de mitigar el impacto ambiental derivado del proceso de transformación empleado. En los procesos con mayor frecuencia utilizados se encuentran el tratamiento de aguas provenientes de industrias, obtención y quema de combustibles, desecho de envases de productos químicos e higiénicos entre otros, los cuales, al concluir el ciclo de vida útil, ellos se quedan en la naturaleza como desechos provocando con ello la contaminación de agua y suelo y a la vez requiera de productos y/o materiales para la remoción y descontaminación de los mismos.

En la búsqueda de estos materiales se ha enfatizado la necesidad de escudriñar el ámbito energético renovable y en el caso de México, de acuerdo al Balance Nacional de Energía del 2019 ((SENER), 2020), se observa un incremento en el uso de fuentes renovables para la producción de energía respecto al Balance Nacional de Energía del 2017 y 2018 (Beltrán Rodríguez *et al.*, 2018), (Nahle Garcia *et al.*, 2019), enfatizando el incremento en el área de energía solar y eólica, con la finalidad de aprovechar los recursos naturales con los que el país cuenta.

Entre los materiales con mayor auge para sustituir las fuentes de materia prima no renovables, se presta atención en los materiales semiconductores inorgánicos debido a la amplia capacidad que poseen de llevar a cabo reacciones de oxidación y/o reducción bajo irradiación y que con ello permitan realizar la conversión de moléculas contaminantes a fuentes de materia prima en actividades terciarias a la vez de mitigar la emisión de contaminantes a la atmósfera, así como la capacidad para utilizarse en celdas solares para producción de energía eléctrica. De los semiconductores existentes, el dióxido de titanio (TiO_2) se ha ocupado para llevar a cabo los procesos antes mencionados, siendo este semiconductor catalogado como fotocatalizador idóneo, gracias a que posee una gran estabilidad química y física bajo condiciones extremas tanto de pH como de temperatura, nula toxicidad, actividad oxidativa/reductiva de compuestos, abundancia en la corteza terrestre en comparación a otros fotocatalizadores aunado a la viabilidad económica que ello representa.

El TiO_2 , ha sido utilizado en diversas aplicaciones industriales, tales como: fabricación de celdas solares sensibilizadas por colorantes, degradación de compuestos por medio de fotocatalisis, fabricación de sensores químicos y reducción de compuestos por medio de celdas electroquímicas, entre otros, obteniéndose resultados prometedores que coadyuven a mejorar el bienestar de la sociedad al interconectar el ámbito económico, social y ambiental.

Tentu Nageswara Rao, *et al.* (Rao *et al.*, 2019) mencionan que realizaron la síntesis de Ag/TiO_2 utilizando extracto de Acacia nilótica, ocupando como precursor $\text{Ti}[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]_4$ 20 mM y agentes estabilizadores nitrato de plata 1 mM y ácido nítrico. El objetivo consistió en la obtención de un material con tamaño de cristal entre 9 y 17 nm por medio de Debye-Scherrer. Acorde a los resultados arrojados por SEM, se obtuvo un tamaño de partícula de 11.25 nm, obteniendo el pico preferencial de crecimiento (101) correspondiente a la fase anatasa, cuya aplicación consistió en la evaluación de la actividad antimicrobiana, como, por ejemplo, Gram negativas, Gram positivas, e. coli, entre otras. Así mismo, se realizó la evaluación de la actividad anticancerígena de dichas nanopartículas, obteniendo resultados satisfactorios.

Ahmed El Nemr, *et al.* (El Nemr *et al.*, 2019) mencionan que realizaron la síntesis de TiO_2 utilizando extracto de Eichhornia aqueous, ocupando como precursor $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ 20 mM y agente estabilizador hidróxido de amonio. El objetivo consistió en la obtención de un material que pueda ser ocupado en el tratamiento de aguas. Como resultado se obtuvo un material en fase anatasa con tamaño de cristal entre 30 y 35 nm por medio de Debye-Scherrer. Acorde a ello, presentó una brecha energética oscilando entre 2.8-3.16 eV. Se realizaron caracterizaciones por FTIR, EDS permitiendo comprobar la presencia de los elementos existentes en el extracto utilizado para la síntesis. Así mismo, la eficiencia en el tratamiento de aguas fue exitosa comprobando una vez más, la actividad fotocatalítica del material. A. Fall, I. Ngom, M. Bakayoko *et al.* (Fall *et al.*, 2020) mencionan que llevaron a cabo la síntesis de TiO_2 utilizando cáscara de naranja y $\text{LaTi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, se realizaron caracterizaciones por XRD, SEM obteniendo tamaños entre 57 y 393 nm, encontrándose únicamente en fase anatasa obtenidas a temperaturas de 700 a 900 °C. El material obtenido planteó caracterizarse a futuro de manera optoelectrónica y fotónica para evaluar las propiedades del mismo y con ello poder determinar la aplicación del mismo.

Kashale y col. (Kashale *et al.*, 2019) mencionan que realizaron la síntesis de Co/TiO_2 utilizando extracto de Cicer arietinum L, ocupando como precursor tetracloruro de titanio y agentes estabilizadores cloruro de cobalto di hidratado y amonio. El objetivo consistió en la obtención de un patrón de difracción de rayos X con presencia de TiO_2 en fase anatasa y Cobalto, así mismo un tamaño de cristal entre 8.7 y 9.2 nm. Posterior al análisis de reflectancia difusa, se encontró que acorde a las concentraciones de las impurezas, presentó valores de brecha energética entre 1.7 y 3.1 eV. Dichas partículas, fueron utilizadas para evaluar su actividad como ánodo en celdas de litio, así como evaluar la eficiencia entre las muestras sintetizadas acorde a la concentración de impurezas que posean.

Abisharani, Devikala, *et al.* (Abisharani *et al.*, 2019) mencionan que obtuvieron nanopartículas de TiO_2 utilizando extracto de semillas de Cucúrbita, utilizando como precursor tricloruro de titanio 1.0 N, se realizó la caracterización por XRD y FTIR, sin embargo no se menciona el tamaño de cristal obtenido, únicamente que se encuentra a escala nanométrica, así como presencia de varios grupos funcionales a través de FTIR, lo cual indica que se realizó la impurificación del material y con ello buscar plantear la metodología de aplicación del material que permita demostrar la eficiencia ahora adquirida.

T. Pushpamalini, M. Keerthana, R. Sangavi *et al.*, (Pushpamalini *et al.*, 2020) mencionan que realizaron síntesis de TiO_2 por distintos extractos, tales como Piper betel – *Ocimum tenuiflorum* – Moringa oleífera – *Coriandrum sativum*, utilizando $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ como precursor y agentes estabilizantes como acetonitrilo e hidróxido de amonio. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por FTIR, SEM, XRD y TEM, obteniéndose que los tamaños de cristal oscilaron entre 6.8 y 24 nm por Debye-Scherrer, así como presencia de fase rutilo en su mayoría, también se detectaron presencia de grupos funcionales que indican la impurificación del material. Así también, se evaluó la velocidad de degradación fotocatalítica de compuestos obteniéndose resultados satisfactorios.

S. Devikala, *et al.* (Devikala *et al.*, 2020) mencionan que llevaron a cabo la síntesis de TiO_2 utilizando como agente reductor el extracto de *Cardiospermum halibacacabum*; utilizando como precursor $\text{TiO}(\text{SO}_4)$, el material obtenido fue caracterizado por XRD, FTIR, SEM, TEM, EDS, de ello se obtuvo un material con mayor porcentaje en fase anatasa, tamaño de cristal de 5.84 nm acorde a la ecuación de Debye-Scherrer, pico máximo de absorbancia a 309 nm, es decir absorbiendo en el rango ultravioleta y una brecha energética superior a la del semiconductor intrínseco. Se detectaron los grupos funcionales provenientes del agente reductor lo cual indica que si se realizó la impurificación del material.

Shuhadah A. Yazid, *et al.* (Yazid *et al.*, 2019) mencionan que realizaron la obtención de películas delgadas de TiO_2 mediante el método sol-gel, utilizando como agente reductor Isopropóxido de Titanio y los reactivos HCl y H_2O DI, en los cuales se realizaron utilizando varias concentraciones del precursor para evaluar la influencia de la concentración sobre las propiedades del material, mismo que fue caracterizado por XRD y evaluación de la actividad fotocatalítica del mismo, observándose que la cristalinidad del material está ligada directamente proporcional a la concentración del precursor y ello conlleva a una alta degradación de Azul de metileno.

De los estudios realizados, respecto a la obtención de TiO_2 , no existe a la fecha un estudio que indique la variación de fases en la estructura cristalina del TiO_2 y ello conlleva a obtener cambios en las propiedades del material, es por ello que en el presente trabajo se realizó con los reactivos TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ y $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ con la metodología que permita mitigar el residuo de productos tóxicos no deseados, así como plantear las propuestas de las posibles aplicaciones del material acorde a los resultados de las caracterizaciones realizadas.

2. Desarrollo

El TiO_2 es un compuesto químico con enlace iónico (*Enlace Ionico*, n.d.) y entre las características que lo distinguen, destacan su nula toxicidad, resistencia a la corrosión, alta estabilidad química en soluciones altamente ácidos y/o alcalinos, alta fotoestabilidad y bajo costo de obtención (Sonane *et al.*, 2017). El TiO_2 , se encuentra en gran cantidad en la corteza terrestre, en la naturaleza se puede encontrar en tres formas cristalográficas: rutilo, anatasa y brookita. Bajo condiciones ambientales, el rutilo constituye la fase más estable termodinámicamente (Rathore *et al.*, 2020); sin embargo, se ha observado que cuando el tamaño de partícula se encuentra a escala nanométrica (Torres Cebada, 2002), la fase más estable es anatasa siendo ésta la que mayor cantidad de propiedades fotocatalíticas presenta. Aunado a la actividad fotocatalítica que exhibe, otra de las ventajas que posee, es la capacidad de sintetizarse fácilmente a temperaturas bajas o intermedias, mientras que la fase rutilo se obtiene con tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 600°C (Fagan *et al.*, 2016).

Debido al valor de su brecha energética, en presencia de radiación UV, los fotones se excitan provocando el efecto fotoeléctrico en las bandas de valencia y conducción, las cuales permitan generar especies como electrones (e^-) y huecos (h^+), que realicen reacciones de reducción y oxidación en la superficie del semiconductor. Las reacciones antes mencionadas, han sido de vital importancia en procesos de remediación ambiental y generación de energía; sin embargo, se requiere incrementar la eficiencia en los procesos de oxidación/reducción y por ello, los grupos de investigadores se han enfocado en la búsqueda de metodologías que permitan obtener nanopartículas de TiO_2 con diferentes propiedades y características. Un punto importante a considerar es la relación entre el costo de producción acorde a los diferentes tipos de síntesis existentes y la eficiencia obtenida al aplicar el material. Además, con la finalidad de aprovechar el espectro visible, se han desarrollado numerosas técnicas de modificación como la incorporación de especies impurificantes, la formación de hetero-estructuras mediante el acoplamiento de óxidos semiconductores o metales nobles y la sensibilización con colorantes.

Desde un punto de vista químico, la estabilidad de los compuestos es mayor para los semiconductores que tienen valores de la energía Gibbs de formación más grandes siendo el TiO_2 el que presenta la Δ_G mayor, con una diferencia de 540 KJ/mol aproximadamente respecto al ZnO. Es por eso que el TiO_2 es el semiconductor más ampliamente usado en fotocatalisis (Candal & Bilmes, n.d.).

Dado que el CO_2 es una molécula altamente estable, la conversión de CO_2 requiere un gran aporte de energía. Los electrones necesarios para la reducción de CO_2 son proporcionados por la generación de pares de electrones por absorción de luz de materiales fotocatalíticos (Kim & Kwon, 2019).

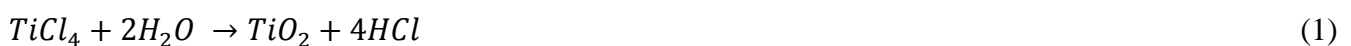
Ahora bien, existen 6 diferentes técnicas para activar y convertir al CO₂, tales como la conversión termoquímica tal y como su nombre lo indica, se lleva a cabo mediante altas condiciones de presión, temperatura y difícil de escalar a operación industrial, lo cual repercute en el ámbito económico. La conversión estequiométrica, consiste en el balance de materia que está regido por la cantidad de reactivo limitante existente en la reacción, lo cual condiciona en su totalidad, la cantidad de productos que se pueden obtener, así como el grado de conversión de los mismos. La conversión bioquímica es factible, ya que parte a través de la biomasa, siendo una alternativa tecnológica atractiva para la conversión de grandes cantidades de CO₂ en productos químicos utilizables. La técnica electroquímica se realiza sobre la superficie del electrodo de trabajo, la cual es directamente controlable mediante los potenciales eléctricos que se apliquen a la celda de trabajo.

En el caso del proceso fotoelectroquímico, los rendimientos reportados han sido bajos debido a la selectividad de los materiales utilizados y, por ende, no han sido considerados económicamente viables ya que, para incrementar la eficiencia, se ha observado que se requiere modificar los materiales y/o medios y, el costo del proceso se eleva de manera considerable. La técnica fotocatalítica, consiste en el proceso de conversión que se realiza sobre la superficie del semiconductor, considerando las posiciones de bandas de conducción y valencia de los materiales para aprovechar la capacidad redox que poseen, y con ello permitir la transformación en productos de valor agregado. Mientras que las técnicas fotocatalítica y electroquímica se consideran las más redituables en cuanto a costo de operación y eficiencia se refieren, aunado a lo antes mencionado, son métodos que pueden realizarse a escala laboratorio y a escala industrial.

De los puntos antes mencionados, se deriva la necesidad de reducción en costos de producción, de tal modo que, al utilizar el método de química verde, sea redituable para la producción y proporcione un impacto ambiental favorable a gran escala, ya que la materia prima, se encuentra a nuestro alrededor (Arenas Ramos, 2017). No obstante, investigaciones recientes han reportado y demostrado que el uso de materia prima renovable ha sido mediante la interacción de extractos vegetales en el proceso de síntesis (Salouti & Derakhshan, 2019) lo cual ha permitido realizar modificaciones en la metodología empleada, logrando con ello, aleaciones que conlleven a impurificaciones en la red cristalina de los semiconductores que permitan una mejora en las propiedades morfológicas y ópticas del material a obtener, así como una disminución en la cantidad de subproductos y desechos obtenidos en el proceso de síntesis, coadyuvando de esta manera con la sustentabilidad ambiental.

Por tanto, las propiedades del TiO₂ dependerán del método empleado para la realización de la síntesis (Zhu *et al.*, 2019), de los compuestos, precursores químicos y la proporción de fases en la que se obtendrá el TiO₂. Derivado de esta información, se presentó la propuesta para la obtención de TiO₂ utilizando el extracto de *Chamaecyparis lawsoniana*, conocida coloquialmente como Ciprés; teniendo la función de agente estabilizante y reductor en el proceso de síntesis además de contener el metal que se desea introducir a la red cristalina del TiO₂ para obtener un material con mejora en las propiedades fotoactivas y fotocatalíticas del mismo.

El proceso de síntesis y caracterización del material utilizado está basado en el proceso de “auto-ensamblaje”. La finalidad de esta técnica es que las moléculas se enlacen para formar estructuras más grandes, interviniendo únicamente los reactivos, a las condiciones requeridas para llevar a cabo la reacción de reducción de compuestos y con ello formar materiales electrocatalíticos y semiconductores, principalmente [29]–[32], partiendo de las reacciones generales mostradas a continuación (Ec. 1-3), las cuales partiendo de un estudio estadístico han demostrado que existe variación únicamente en base al uso del precursor:



El tamaño de cristal se calculó en base a la fórmula de Debye-Scherrer (Zenou & Bakardjieva, 2018) (Ec. 4), que expresa:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

Donde: d es el tamaño del cristal, en nm, k es una constante equivalente a 0.89, λ equivale a 0.154 nm, β es el ancho medio de los picos difractados y θ la posición angular. Así mismo, esta técnica permite determinar los parámetros de red de la estructura tetragonal del TiO₂ en fase anatasa, acorde a la siguiente ecuación (Ec. 5):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2+k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (5)$$

Donde: d es la distancia interplanar, h , k y l son los índices de Miller de los picos difractados.

Con la técnica de Reflectancia Difusa (UV-VIS) se determinó la brecha de energía del material, así como los valores de absorbancia y reflectancia; la técnica ofrece información sobre la absorción excitónica, con lo cual se obtiene información sobre la matriz cristalina del TiO₂. Se utilizaron las fórmulas de la teoría propuesta por Kubelka-Munk (Vargas, 2011) y considerando una brecha energética directa acorde a la fórmula siguiente (Ec. 6):

$$\alpha h\nu = C(h\nu - E_g)^n \quad (6)$$

En las reacciones estequiométricas se determinó que el precursor se convierte en su totalidad, quedando sin reaccionar 99.64 g de H₂O, equivalente a 99.64 ml de H₂O. Ahora bien, para determinar el porcentaje de conversión de la reacción, se realizó el cálculo estequiométrico en base al rendimiento teórico de la reacción, tal y como se expresa a continuación en la (Ec. 7):

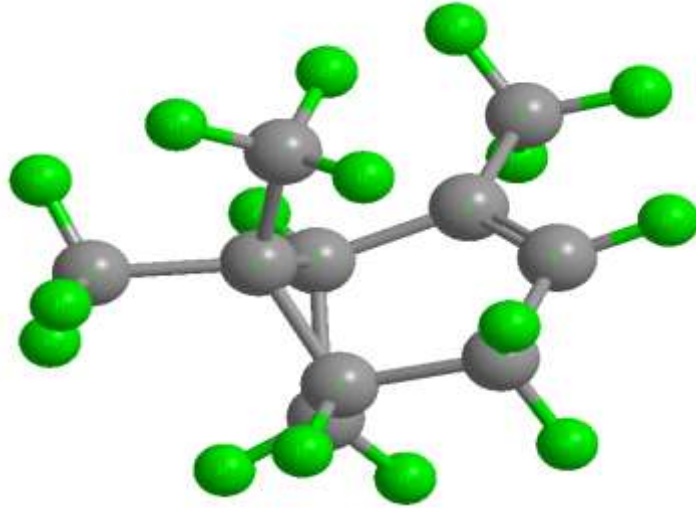
$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{R_r}{R_t} * 100 = \frac{\text{rendimiento real (g)}}{0.7986 \text{ g}} * 100 \quad (7)$$

3. Resultados

El ciprés es un árbol que se encuentra durante todo el año en la región de los Altos del estado de Chiapas, la muestra utilizada se encuentra en el municipio de Teopisca Chiapas. El pineno es un monoterpeno bicíclico ampliamente encontrado principalmente en la resina de un gran número de plantas, tanto de coníferas (pino, abeto, ciprés, etc.) como de plantas no coníferas, como la artemisa, la salvia, el romero, la heterotheca o el cannabis. En la naturaleza hallamos dos isómeros estructurales del pineno, llamados α -pineno y β -pineno, ambos presentes en sustancias como la resina de pino, el canfeno o la trementina, y a menudo utilizados en el sistema de comunicación de numerosos insectos.

El pineno es también común en muchas variedades de cannabis, y un buen número de usuarios lo prefieren por sus diversas propiedades medicinales. Entre las propiedades de dicha planta, destaca el alto contenido de β -pineno y sus propiedades medicinales fueron ya aprovechadas por la medicina china tradicional, concretamente para evaluar la actividad anticancerígena. Por ende, se ha demostrado la gran capacidad reductora del extracto, siendo la molécula con mayor proporción presente en el extracto 6,6-dimetil-2-metil bicicloheptano, la cual se puede visualizar en la Figura 5.1 (Kilinc *et al.*, 2015; Kritchevsky & Anderson, 1955).

Figura 5.1 Estructura de 6,6-dimetil-2-metilbicycloheptano



El extracto M_1 , se obtuvo colocando en un sistema con reflujo 10g de hojas de *Chamaecyparis lawsoniana* previamente lavadas y secadas en 100 mL de H_2O DI como solvente en un matraz Erlenmeyer sobre una parrilla de calentamiento a $60\text{ }^\circ\text{C}$ y 400 rpm durante 1 hora a sistema cerrado, posterior a ello, se dejó enfriar la infusión para su filtración sobre malla nylon de 3 mm de espesor y papel filtro de $40\text{ }\mu\text{m}$ con la finalidad de separar los sólidos del extracto para evitar contaminar el proceso de síntesis.

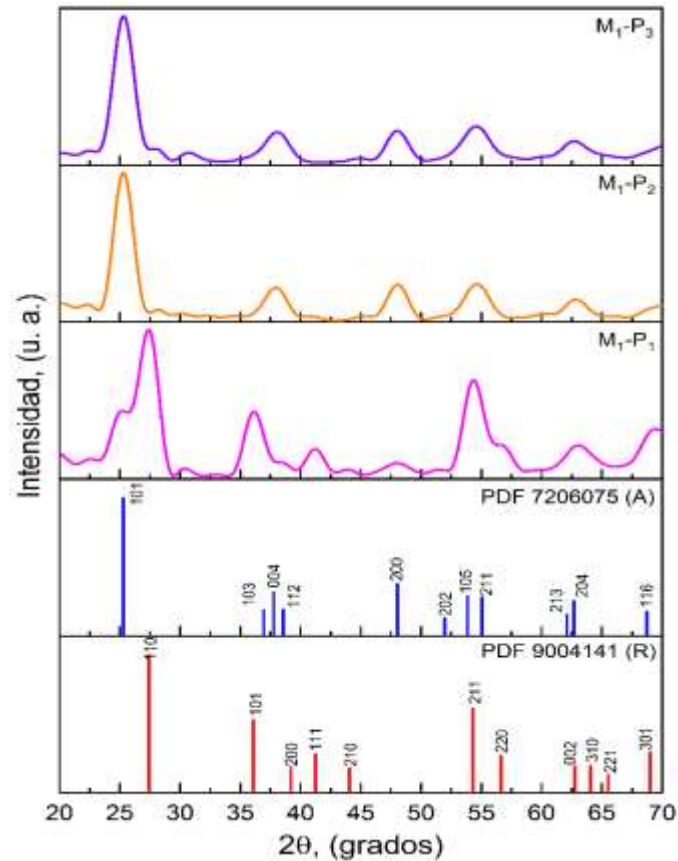
Se adicionaron 100 mL de P_1 0.1 M a 100 mL de M_1 previamente obtenido manteniéndose bajo agitación a 400 rpm a temperatura ambiente, se adicionó NH_4OH para alcanzar $pH=8$ y comenzaron a precipitarse partículas en la mezcla, posterior a ello, se dejó reposar la muestra durante 2 horas para la separación de fases, retirándose el exceso y colocando la fase sedimentada en la parrilla de calentamiento hasta el secado completo de la muestra, como último paso se realizó tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

Para la síntesis con los precursores P_2 y P_3 ; se adicionaron 100 mL de P_2 0.1 M y se adicionaron 100 mL de P_3 0.1 M a 100 mL de M_1 previamente obtenido respectivamente, manteniéndose bajo agitación a 400 rpm a temperatura ambiente, se adicionó CH_3COOH e NH_4OH para alcanzar $pH=8$ y comenzaron a precipitarse partículas en la mezcla, posterior a ello, se dejó reposar la muestra durante 2 horas para la separación de fases, retirándose el exceso y colocando la fase sedimentada en la parrilla de calentamiento hasta el secado completo de la muestra, se realizó tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas.

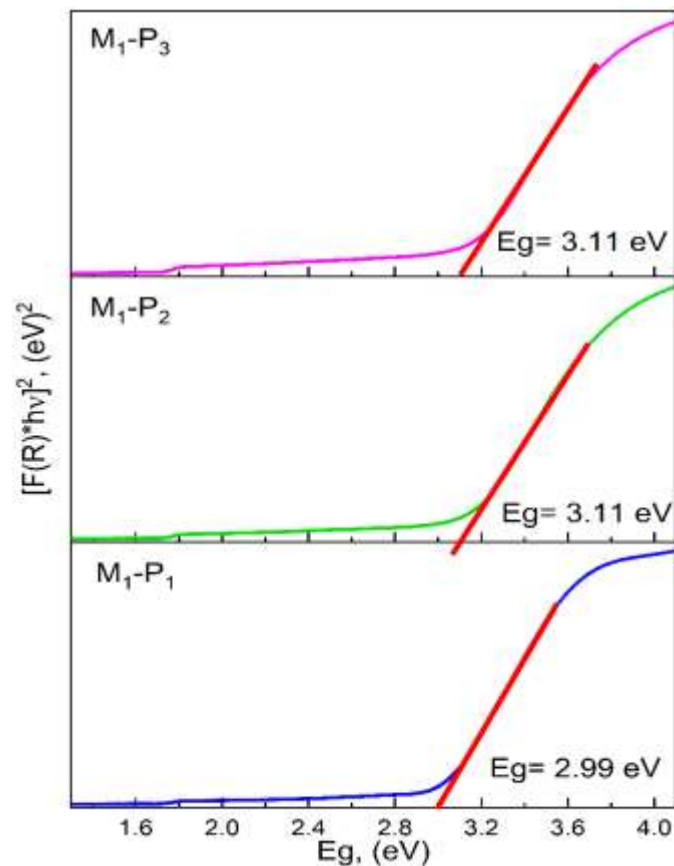
En el Gráfico 5. 1, se observan los picos difractados de la muestra M_1 - P_1 visualizando como pico preferencial de crecimiento el plano (110) en la posición angular 27.37° , con corrimiento en la posición angular, se tienen los parámetros $a=b= 4.59\text{ \AA}$, $c= 2.95\text{ \AA}$ y un volumen de celda= 62.45 \AA^3 , presentando 28% en fase anatasa y 72% en fase rutilo. El tamaño del cristalito acorde a la fórmula de Debye-Scherrer es de 12.2 nm.

Para la muestra M_1 - P_2 se presenta como pico preferencial de crecimiento el plano (101) en la posición angular 25.31° , así como el plano (200), se tienen los parámetros $a=b= 3.78\text{ \AA}$, $c= 9.47\text{ \AA}$ y un volumen de celda= 135.96 \AA^3 , presentando 93% en fase anatasa y 7% en fase rutilo. El tamaño del cristalito acorde a la fórmula de Debye-Scherrer es de 7.14 nm.

Para la muestra M_1 - P_3 se observa como pico preferencial de crecimiento el plano (101) en la posición angular 25.36° y observándose un ligero corrimiento en la posición angular de dicho plano y del plano (103), se tienen los parámetros $a=b= 3.78\text{ \AA}$, $c= 9.46\text{ \AA}$ y un volumen de celda= 135.86 \AA^3 , presentando 91% en fase anatasa y 9% en fase rutilo. El tamaño del cristalito acorde a la fórmula de Debye-Scherrer es de 7.28 nm.

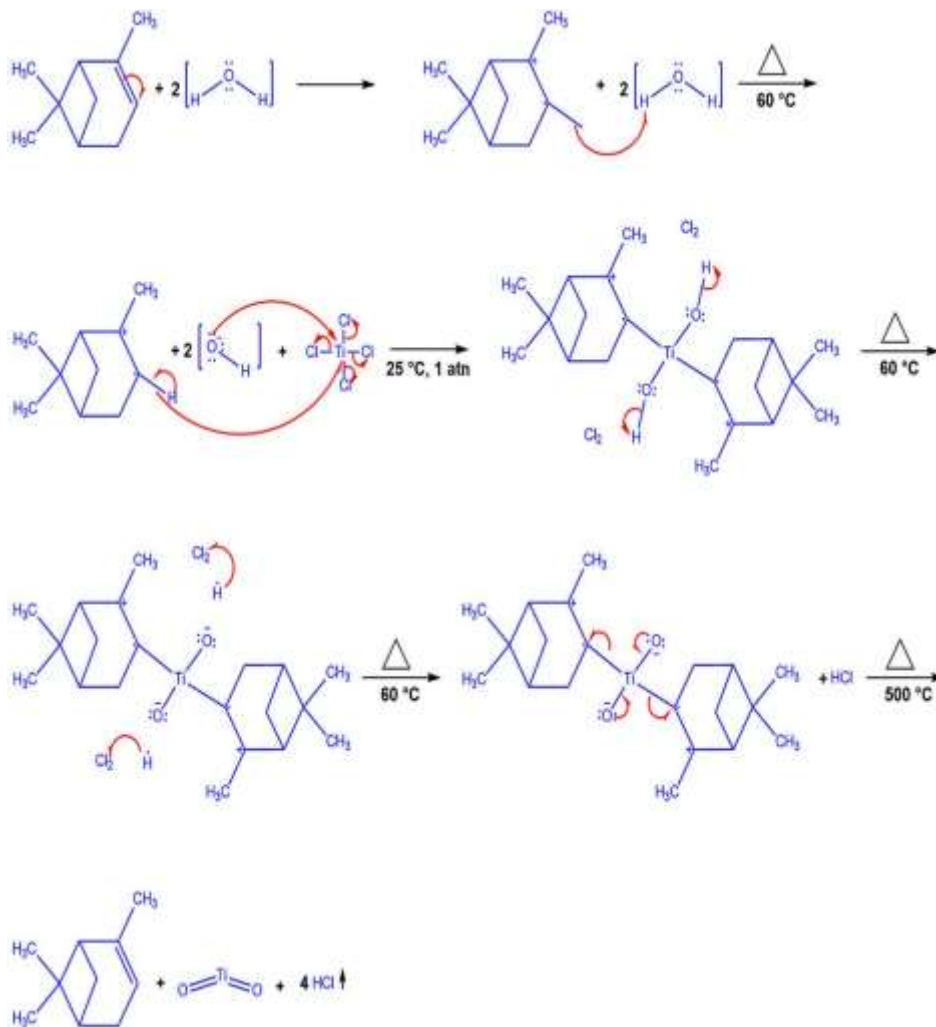
Gráfico 5. 1 Patrón de Difracción de rayos X en M_1 

En el Gráfico 5. 2 se observa el cálculo de ancho de banda prohibida de la muestra M_1-P_1 , siendo de 2.99 eV, equivalente a una longitud de onda de 413 nm. Para la muestra M_1-P_2 , se tiene una brecha energética de 3.11 eV, equivalente a una longitud de onda de 393 nm. Para la muestra M_1-P_3 , se obtiene una brecha prohibida de 3.11 eV, equivalente a una longitud de onda de 393 nm.

Gráfico 5. 2 Cálculo de brecha energética en M_1 

Con los resultados obtenidos, se realizó la propuesta del mecanismo de reacción, el cual se observa en la Figura 5. 2, en el cual se puede expresar que la molécula de β -pineno reacciona con la molécula de agua, produciendo una hidrogenación de la misma durante el proceso de obtención del extracto, posterior a ello se lleva a cabo la deshidrogenación de la molécula de β -pineno, el precursor P_1 reacciona con el radical OH a condiciones atmosféricas, para permitir la formación de un complejo de titanio y la formación de HCl, siendo este último retirado de la solución para permitir el secado de la misma y como punto final someterse a tratamiento térmico para la formación del enlace O-Ti-O estabilizada por acción de la molécula β -pineno inicialmente empleada, siendo el único producto obtenido ya que el subproducto fue retirado y evaporado en el paso anterior.

Figura 5. 2 Mecanismo de reacción propuesto para M_1 - P_1



En la Figura 5. 3 y Figura 5. 4, se observan las propuestas de mecanismos de reacción con los precursores P_2 y P_3 , observándose como variación únicamente la formación de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ y $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ respectivamente, acorde a la naturaleza del precursor empleado.

Figura 5.3 Mecanismo de reacción propuesto en M₁-P₂

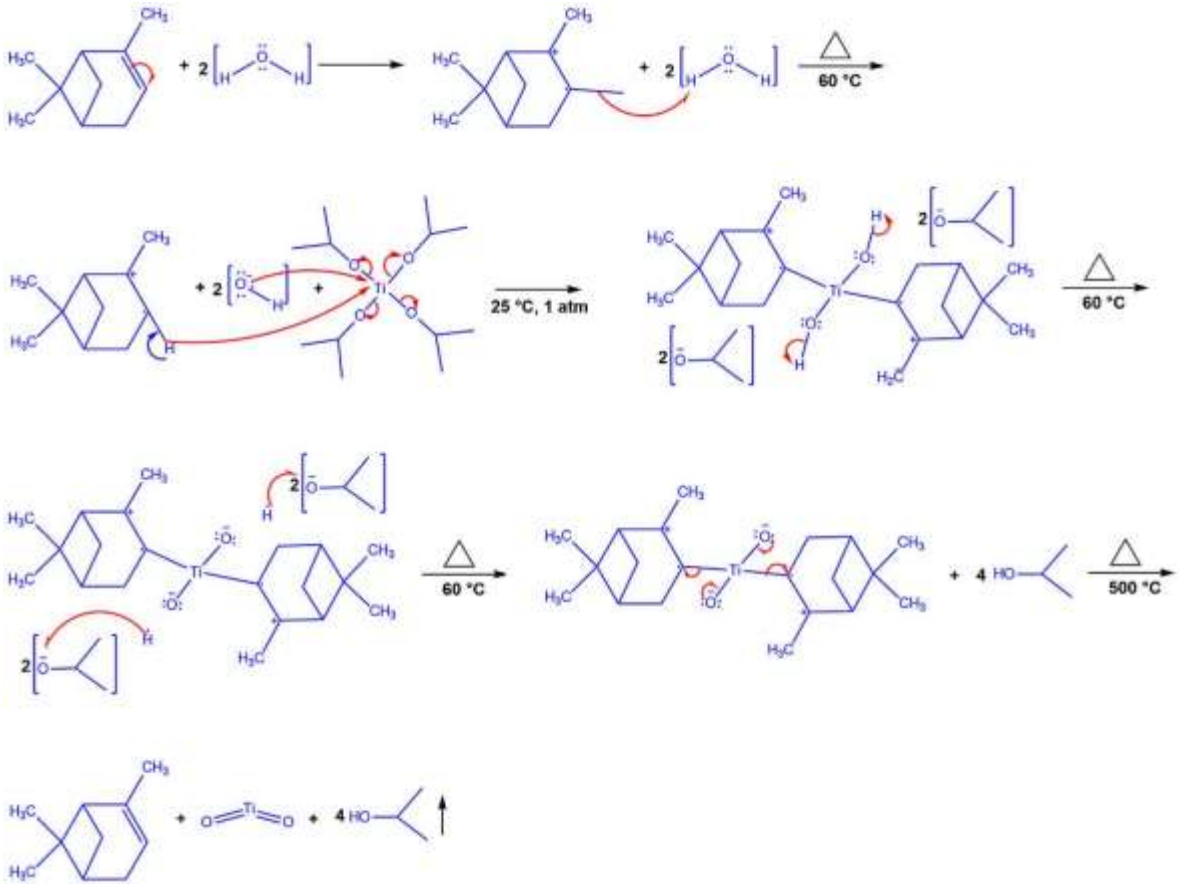
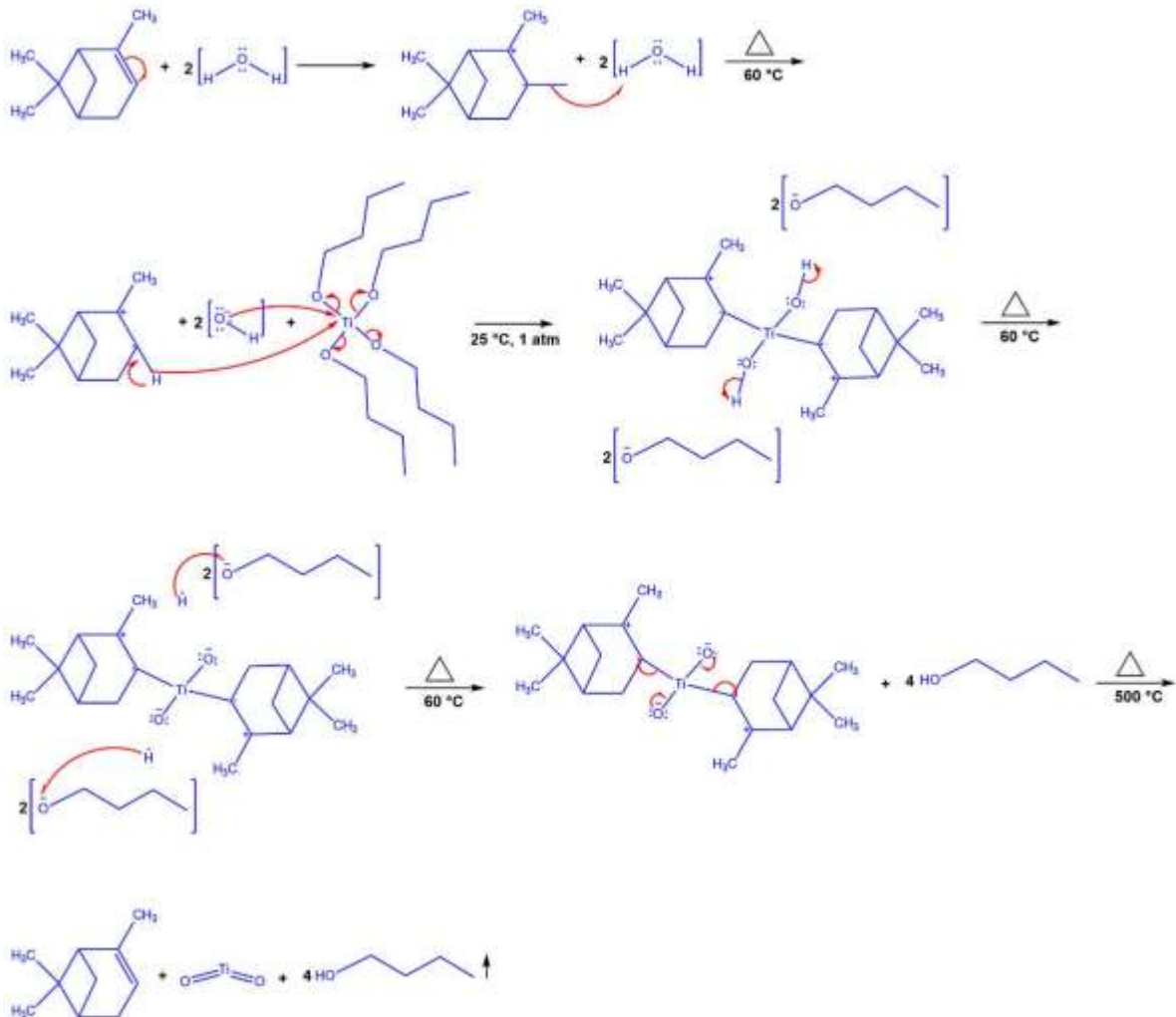


Figura 5.4 Mecanismo de reacción propuesto en M₁-P₃



4. Conclusiones

Tabla 5.1 Resultados de síntesis de TiO₂

Muestra	Precursor	Tamaño, nm	E _g , eV	Fase Anatasa, %
M ₂	P ₂	7.14	3.11	93
M ₂	P ₁	12.2	2.99	28
M ₂	P ₃	7.28	3.11	91

Se puede concluir que la síntesis por química verde, permite cumplir con los principios del método propuesto, ya que se reduce la obtención de subproductos los cuales pueden ser removidos por medio de evaporación o trampas de gases, con la finalidad de evitar la emisión a la atmósfera.

Los materiales obtenidos fueron nanopartículas de TiO₂ debido al tamaño de cristal calculado por el método de Debye-Scherrer en base a los parámetros arrojados por la Difracción de Rayos X, los cuales se encuentran oscilando en el rango de 7-12 nm.

La brecha energética del material está ligada directamente proporcional al porcentaje de fase anatasa presente en el cristal, observándose valores con un porcentaje del 28 al 93%.

El metabolito secundario presente en el extracto vegetal, ha formado parte importante en el proceso de síntesis al permitir formar complejos con el Titanio para posterior a ello formar los enlaces O-Ti-O.

El porcentaje de fase anatasa es directamente proporcional al tipo de precursor empleado, observándose que con el precursor TiCl₄ se obtiene el material en mayor proporción de fase rutilo y el precursor TiO (C₄H₉)₄ permite la obtención de material en fase anatasa de manera predominante; absorbiendo así mayoritariamente en el rango visible o ultravioleta como corresponde.

La elección del tipo de precursor acorde a la aplicación que se desee implementar para el TiO₂, puede realizarse con menor cantidad de tiempo, costo e impacto ambiental al determinar como primer punto si se desea obtener un material con mayor actividad fotocatalítica en el rango ultravioleta, tal y como es el caso de las celdas microbianas, actividad antimicrobiana, anticancerígena o degradación de contaminantes/colorantes para el tratamiento de agua o desinfección de superficies. O bien, si se desea que el material presente una mejora fotocatalítica en celdas electroquímicas las cuales utilizan radiación visible para conversión de energía en el proceso fotoeléctrico.

5. Agradecimiento

Los autores agradecen a la Mtra. Edith Ponce Recinos del CIDTER-UPCHIAPAS por su apoyo en la Difracción de Rayos-X y al Dr. Carlos Meza Avendaño de la UNICACH por el apoyo en la reflectancia difusa. También agradecemos al proyecto CONACYT 1006118 por el apoyo de beca de maestría de Karla Berenice López González en la Universidad Politécnica de Chiapas.

6. Referencias

Abisharani, J. M., Devikala, S., Dinesh Kumar, R., Arthanareeswari, M., & Kamaraj, P. (2019). Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using Cucurbita pepo seeds extract. *Materials Today: Proceedings*, 14, 302–307. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.04.151>

Arenas Ramos, C. (2017). *Síntesis De Nanopartículas Metálicas a Partir De Extractos De Raspo De Uva*. 79.

Beltrán Rodríguez, L., Alexandri Rionda, R., Herrera Romero, J., & et. al. (2018). Balance Nacional de Energía 2017. Secretaría de Energía, Subsecretaría de Planeación y Transición Energética. México., 15–20. https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/414843/Balance_Nacional_de_Energ_a_2017.pdf

Candal, R. J., & Bilmes, S. A. (n.d.). 4 Semiconductores Con Actividad Fotocatalítica.

- Devikala, S., Abisharani, J. M., & Rubavathi, P. (2020). Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticles using *Cardiospermum halibacacabum* leaves extract. *Materials Today: Proceedings*, xxxx, 4–6. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.582>
- El Nemr, A., Helmy, E. T., Gomaa, E. A., Eldafrawy, S., & Mousa, M. (2019). Photocatalytic and biological activities of undoped and doped TiO₂ prepared by Green method for water treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103385. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103385>
- Enlace ionico. (n.d.). Dakota Del Norte. Retrieved April 13, 2021, from <https://chem.libretexts.org/@go/page/53734>
- Fagan, R., Synnott, D. W., McCormack, D. E., & Pillai, S. C. (2016). An effective method for the preparation of high temperature stable anatase TiO₂ photocatalysts. *Applied Surface Science*, 371, 447–452. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.02.235>
- Fall, A., Ngom, I., Bakayoko, M., Sylla, N. F., Elsayed Ahmed Mohamed, H., Jadvi, K., Kaviyarasu, K., & Ngom, B. D. (2020). Biosynthesis of TiO₂ nanoparticles by using natural extract of *Citrus sinensis*. *Materials Today: Proceedings*, xxxx. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.04.131>
- IEA. (2019). *Global Energy & CO₂ Status Report*. París. <https://doi.org/10.4324/9781315252056>
- Kashale, A. A., Rasal, A. S., Kamble, G. P., Ingole, V. H., Dwivedi, P. K., Rajoba, S. J., Jadhav, L. D., Ling, Y. C., Chang, J. Y., & Ghule, A. V. (2019). Biosynthesized Co-doped TiO₂ nanoparticles based anode for lithium-ion battery application and investigating the influence of dopant concentrations on its performance. *Composites Part B: Engineering*, 167(2019), 44–50. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.001>
- Kilinc, M., Canbolat, S., Merdan, N., Dayioglu, H., & Akin, F. (2015). Investigation of the Color, Fastness and Antimicrobial Properties of Wool Fabrics Dyed with the Natural Dye Extracted from the Cone of *Chamaecyparis Lawsoniana*. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 195, 2152–2159. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2015.06.281>
- Kim, J., & Kwon, E. E. (2019). Photoconversion of carbon dioxide into fuels using semiconductors. *Journal of CO₂ Utilization*, 33(April), 72–82. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.05.012>
- Kritchevsky, G., & Anderson, A. B. (1955). Composition of the volatile oil from *Chamaecyparis lawsoniana* stump heartwood. *Journal of the American Pharmaceutical Association*. American Pharmaceutical Association, 44(9), 535–538. <https://doi.org/10.1002/jps.3030440906>
- Margarita Caballero, Socorro Lozano, B. O. (2007). Efecto invernadero, calentamiento global y cambio climático: una perspectiva desde las ciencias de la tierra. In *Revista Digital Universitaria* (Vol. 8, Issue 10, pp. 1083–1085). <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.04.002>
- Nahle Garcia, N. R., Martín del Campo, A. M., Maciel Torres, M. A., Saldaña Zorrilla, S. O., Vera Burgos, J., & González Núñez, G. (2019). “Balance Nacional de Energía 2018”. Subsecretaría de Planeación y Transición Energética. Dirección General de Planeación e Información Energéticas. México, 25(8). https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/528054/Balance_Nacional_de_Energ_a_2018.pdf
- Pal, G., Rai, P., & Pandey, A. (2019). Green synthesis of nanoparticles: A greener approach for a cleaner future. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102579-6.00001-0>
- PROJECT, G. C. (n.d.). GLOBAL CARBON ATLAS. FONDATION BNP PARIBAS. www.globalcarbonatlas.org
- Pushpamalini, T., Keerthana, M., Sangavi, R., Nagaraj, A., & Kamaraj, P. (2020). Comparative analysis of green synthesis of TiO₂ nanoparticles using four different leaf extract. *Materials Today: Proceedings*, xxxx, 2–6. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.438>

- Rao, T. N., Riyazuddin, Babji, P., Ahmad, N., Khan, R. A., Hassan, I., Shahzad, S. A., & Husain, F. M. (2019). Green synthesis and structural classification of *Acacia nilotica* mediated-silver doped titanium oxide (Ag/TiO₂) spherical nanoparticles: Assessment of its antimicrobial and anticancer activity. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 26(7), 1385–1391. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2019.09.005>
- Rathore, N., Kulshreshtha, A., Shukla, R. K., & Sharma, D. (2020). Study on morphological, structural and dielectric properties of sol-gel derived TiO₂ nanocrystals annealed at different temperatures. *Physica B: Condensed Matter*, 582. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2019.411969>
- Salouti, M., & Derakhshan, F. K. (2019). Phytosynthesis of Nanoscale Materials. In *Advances in Phytonanotechnology*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-815322-2.00003-1>
- (SENER), S. de E. (2020). *Balance Nacional de Energía 2019*. 145.
- Sonane, M., Moin, N., & Satish, A. (2017). The role of antioxidants in attenuation of *Caenorhabditis elegans* lethality on exposure to TiO₂ and ZnO nanoparticles. *Chemosphere*, 187, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.08.080>
- Torres Cebada, T. (2002). *Nanoquímica y Nanotecnología: Nuevos materiales, polímeros y máquinas moleculares*. *Encuentros Multidisciplinares*, 4(12), 20–25.
- V. Y. Zenou and S. Bakardjieva, “Microstructural analysis of undoped and moderately Sc-doped TiO₂ anatase nanoparticles using Scherrer equation and Debye function analysis,” *Mater. Charact.*, vol. 144, no. May, pp. 287–296, 2018, doi: 10.1016/j.matchar.2018.07.022.
- W. E. Vargas, “Light scattering and absorption by non homogeneous materials: The Kubelka-Munk model,” 2011. [Online]. Available: www.sedoptica.es.
- Yazid, S. A., Rosli, Z. M., & Juoi, J. M. (2019). Effect of titanium (IV) isopropoxide molarity on the crystallinity and photocatalytic activity of titanium dioxide thin film deposited via green sol-gel route. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 1434–1439. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.10.009>
- Zhu, X., Pathakoti, K., & Hwang, H.-M. (2019). Green synthesis of titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles and their usage for antimicrobial applications and environmental remediation. In *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102579-6.00010-1>