



Sensor Electroquímico Basado en Nanoflores de TiO₂ para la Determinación de Nitrobenceno

Electrochemical Sensor Based on TiO₂ Nanoflowers for the Determination of Nitrobenzene

Ruiz-Ramírez Mirza Mariela, Hinostroza-Mojarro Juan José, Silva-Carrillo Carolina ,
Trujillo-Navarrete Balter , Félix-Navarro Rosa María , Reynoso-Soto Edgar Alonso 

Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Mesa de Otay, Tijuana, Baja California CP 22510, México.

Autor de correspondencia: Balter Trujillo Navarrete, Centro de Graduados e Investigación en Química, Instituto Tecnológico de Tijuana, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Mesa de Otay, Tijuana, B. C. CP 22510, México. E mail: balter.trujillo@tectijuana.mx. ORCID: 0000-0002-0196-1001

Recibido: 30 de Junio del 2017 **Aceptado:** 12 de Diciembre del 2017 **Publicado:** 27 de Septiembre del 2018

Resumen. - El Nitrobenceno (NB) es un compuesto orgánico volátil (COV) que se produce en grandes cantidades para uso industrial, es altamente tóxico y a exposición repetida puede causar daños severos a la salud humana. Los métodos tradicionales para la determinación del NB alcanzan concentraciones en partes por millón, pero este contaminante en agua está por debajo de estas concentraciones. Debido a esto es importante desarrollar nuevos sensores para la determinación de NB en agua. En este trabajo, un sensor electroquímico fue desarrollado para la determinación de NB con nanovarillas de TiO₂ mono cristalinas en fase rutilo. Los parámetros de síntesis fueron modificados para obtener las morfologías deseadas y se caracterizaron por espectroscopia Raman, SEM, EDS y técnicas electroquímicas. La cuantificación de NB se realizó por voltamperometría cíclica (VC). La sensibilidad y el intervalo de detección de las sondas incrementaron con el aumento de la apertura de las nanoflores de TiO₂, alcanzando concentraciones debajo de partes por billón. Como conclusión de este trabajo es que las propiedades electroquímicas de detección de NB por nanoflores de TiO₂ están directamente relacionadas con las condiciones de síntesis que se usaron. Los hallazgos de este estudio tienen una serie de implicaciones valiosas para estudios futuros de monitoreos de COV.

Palabras clave: TiO₂; Nanoflores; Sensor; Electroquímico; Nitrobenceno.

Abstract. - Nitrobenzene (NB) is a volatile organic compound (VOCs) produced in large quantities for industrial use, is highly toxic and repeated exposure can cause severe damage to human health. The traditional methods for the determination of NB reach concentrations of parts per million, but this pollutant in water is below these concentrations. Due to this it is important the development of new sensors for the determination of NB in water. In this work an electrochemical sensor was developed for the determination of NB with single crystal rutile TiO₂ nanorods. Synthesis parameters were modified to obtain desired morphologies and were characterized by Raman spectroscopy, SEM, EDS and electrochemical techniques. Quantification of NB was performed by cyclic voltammetry (VC). The sensitivity and detection interval of the probes increase with increasing the opening of the TiO₂ nanoflowers, reaching concentrations below the parts per billion. As conclusion of this work is that the electrochemical properties in the detection of NB by TiO₂ nanoflowers are directly related to the conditions of synthesis used. The findings of this study have a number of valuable implications for future studies of VOC monitoring.

Keywords: TiO₂, Nanoflower; Sensor; Electrochemical; Nitrobenzene.



1. Introducción

Nitrobenceno (NB) es un compuesto orgánico aromático volátil, ampliamente utilizado en la producción de anilina y en la manufactura de medicinas y pinturas. El cual es un compuesto tóxico, fácilmente absorbido a través de la piel o por inhalación, donde su exposición periódica puede causar daños severos a la salud humana [1]. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de América (EPA USA) establece que las aguas residuales (AR) con NB son declaradas como residuos peligrosos, si la concentración es mayor a 2 ppm [2]. Es por esto la importancia de realizar el monitoreo descargas AR.

Una solución es la utilización de un sensor. Los sensores electroquímicos son una opción viable en la detección de COV, ya que pueden trabajar en soluciones concentradas o diluidas y detectar analitos en diferentes estados (sólido, líquido o gaseoso) [3]. El óxido de titanio (TiO_2) es uno de los soportes más versátiles e ideales debido a su estabilidad química, durabilidad, resistencia a la corrosión y rentabilidad [4].

En el presente trabajo investigación, nanovarillas prismáticas alongadas de TiO_2 fase rutilo fueron sintetizadas por el método hidrotérmico. Los parámetros de síntesis fueron modificados para obtener diferentes morfologías de nanoflores altamente abiertas o cerradas. Las cuales fueron caracterizados por espectroscopia Raman, SEM y EDS. Los materiales sintetizados fueron evaluados como un sensor electroquímico para la determinación de NB.

2. Metodología

2.1 Síntesis de nanomateriales

Todos los productos químicos se usaron tal como se recibieron sin purificación adicional y se compraron a Sigma-Aldrich: isopropóxido de titanio (IV) ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 99.9%) conocido como TIP, ácido clorhídrico (HCl, 37%) y óxido de titanio (IV) fase rutilo (TiO_2 , 99.9%) como material de referencia. Los soportes de vidrio recubierto con película de conductor transparente de óxido de estaño (SnO_2) dopado con flúor (FTO) fueron comprados a

Solaronix®. Todas las disoluciones se prepararon usando agua MilliQ® (18 M Ω , Millipore).

La síntesis de los materiales de TiO_2 se llevó a cabo por el método hidrotérmico. Se varió la proporción agua/HCl (v/v) para obtener mediciones de pH negativo, i.e., condiciones súper ácidas. A la solución se agregó TIP a temperatura ambiente con agitación magnética constante durante 30 minutos. La mezcla se transfirió a un vial de teflón colocado dentro de una autoclave de acero inoxidable a 150°C durante 3 h. Previamente, se colocó un vidrio FTO (5x5 cm). El material obtenido fue lavado para eliminar los residuos de Cl. Los materiales fueron etiquetados como TiO_2 -1.0, TiO_2 -0.75, TiO_2 -0.50 y TiO_2 -0.25 acorde a la razón de HCl, respectivamente.

2.2 Caracterización fisicoquímica

La estructura e identificación de la fase cristalina fue analizada por espectroscopia Raman (Thermo Scientific, SMART DXR) con una longitud de onda de excitación de láser de diodo de 780 nm. Los espectros fueron colectados desde 50 a 1000 cm^{-1} y normalizado utilizando el pico mayor. La morfología de los materiales de TiO_2 fue estudiada por SEM (Tescan, Vega) modo alta resolución, operando a 15 kV. La composición química elemental fue determinada por espectroscopia de energía dispersiva (EDS) utilizando un detector de silicio Quantax (Bruker, Nano GmbH).

2.3 Caracterización electroquímica

Las mediciones electroquímicas se realizaron en un potenciostato/galvanostato (Epsilon, EC). La celda consta de tres electrodos: un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo con un área geométrica de 0.33 cm^2 , un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un espiral de Pt como contra- electrodo. El área fue modificada utilizando 120 μL de una tinta catalítica del polvo de TiO_2 en Nafion®/etanol/agua (0.02:1:1 v/v/v). Los experimentos se realizaron en una solución acuosa de Na_2SO_4 a 0.1 M. desaireada.

3. Resultados

Los modos activos de TiO_2 fase rutilo son $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$. La Figura 1 muestra espectros por espectroscopia Raman de los polvos sintetizados. Los cuales están en línea con el material de referencia. Donde se observa un abatimiento de los modos A_{1g} y B_{1g} , esto puede ser atribuido a la morfología del nanocristal.

La Figura 2 exhibe las micrografías SEM de los materiales sintetizados. Se puede observar claramente los diferentes grados de empaquetamiento de las nanoflores que van desde altamente cerradas a totalmente abiertas. Así mismo, el diámetro de las nanoflores incrementó desde 3 hasta 9 μm aumentando el área de superficie expuesta de los planos (110) y (111) de la nanovarilla [5].

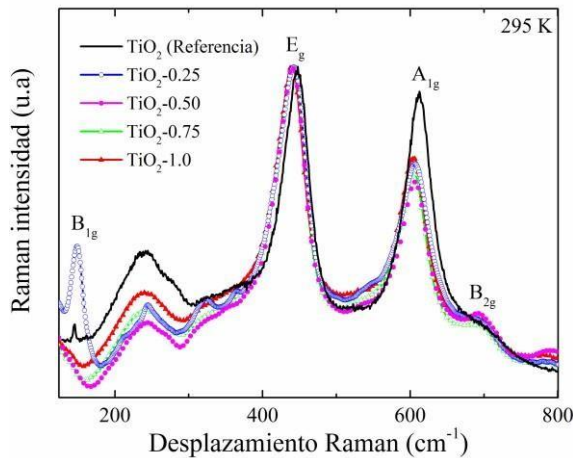


Figura 1. Espectro Raman con los modos vibracionales característicos de TiO_2 fase rutilo.

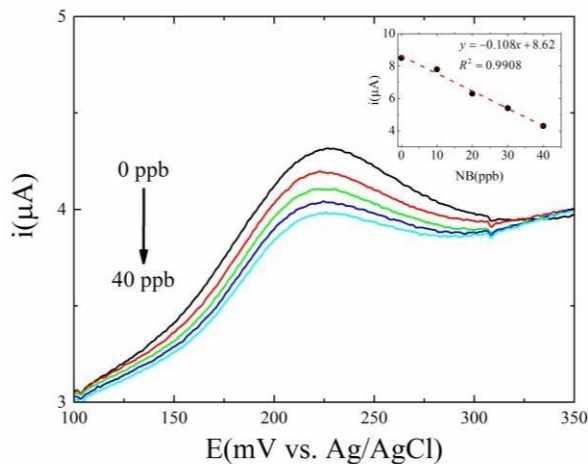


Figura 3. VC de nanovarillas de TiO_2 -1.0 en presencia de diferentes concentraciones de NB a 260 mVs^{-1} en Na_2SO_4 .

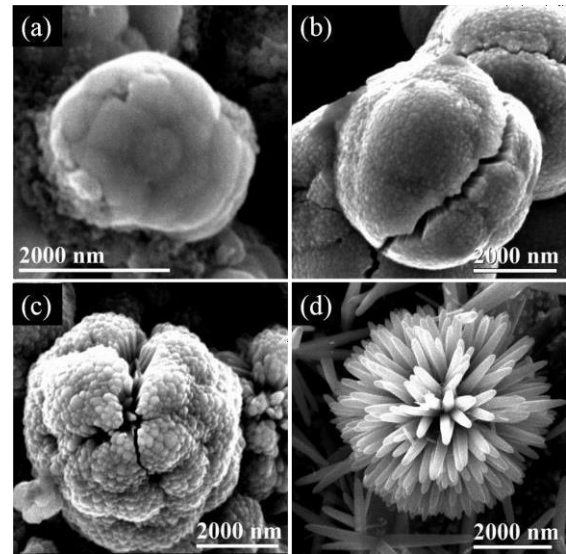


Figura 2. Micrografías SEM de nanovarillas de TiO_2 fase rutilo. (a) TiO_2 -0.25, (b) TiO_2 -0.50, (c) TiO_2 -0.75 y (d) TiO_2 -1.0.

En la Tabla 1 se puede observar que la sensibilidad de las sondas incrementó con el aumento de la apertura de las nanoflores de TiO_2 , alcanzando concentraciones debajo de partes por billón. El R^2 fue mayor a 0.98 para todos. En la figura 3 se muestra la magnificación de la VC de TiO_2 -1.0, y se observa un decremento en la corriente al incrementar la concentración de NB. El inserto de la Figura 3 muestra la curva de calibración de este nanomaterial como sensor de NB.

Tabla 1. Valores de sensibilidad de los materiales.

Material	Intervalo de detección (ppb)	Sensibilidad ($\mu\text{A/ppb}$)
TiO_2 -0.25	30-60	0.0174
TiO_2 -0.50	10-100	0.0112
TiO_2 -0.75	10-40	0.0240
TiO_2 -1.0	0-40	0.1080



4. Conclusiones

Este estudio presenta una investigación detallada de la detección de nitrobenzeno por nanovarillas prismáticas alongadas de TiO₂ fase rutilo. El arreglo de nanoflores con el menor grado de empaquetamiento presenta la mayor sensibilidad. Esto puede ser atribuido a la exposición mayor del plano (110) que interactúa con el nitrobenzeno generando una mayor señal eléctrica. Los hallazgos de este estudio tienen una serie de implicaciones importantes para estudios futuros de monitoreo de COV's.

Referencia

- [1] Pérez S. y col. "Photochemical degradation of nitrobenzene by S₂O₈²⁻ ions and UV radiation" *Rev. Int. Contam. Ambient.* Vol. 32, 2, pp. 227-236, 2016.. <https://doi.org/10.20937/RICA.2016.32.02.08>
- [2] EPA, *Nitroorganic and Nitroamines by High Performance Liquid Chromatography (HPLC), 8300 Method*, USA, 1994. <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/8330a.pdf>
- [3] Lara A. y col. "Critical comparison of automated purge and trap and solid-phase microextraction for routine determination of volatile organic compounds in drinking waters by GC-MS", *Talanta*. ELSEVIER, Vol. 74, 5, pp. 1455-1462, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.09.036>
- [4] Sedghi R. y col. "Synthesis, characterization and application of poly (acrylamide-co-methylbisacrylamide nanocomposite as a colorimetric chemosensor for visual detection of trace levels of Hg and Pb ions", *J. Hazard. Mater.* ELSEVIER, 285, pp. 109-116, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.049>
- [5] Liu Gang y col. "Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets", *Chemical Reviews. ACS Publications*, vol. 114, 19, 9559-9612, 2014 <https://doi.org/10.1021/cr400621z>



Este texto está protegido por una licencia [Creative Commons 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

Usted es libre para Compartir —copiar y redistribuir el material en cualquier medio o formato— y Adaptar el documento —remezclar, transformar y crear a partir del material— para cualquier propósito, incluso para fines comerciales, siempre que cumpla la condición de:

Atribución: Usted debe dar crédito a la obra original de manera adecuada, proporcionar un enlace a la licencia, e indicar si se han realizado cambios. Puede hacerlo en cualquier forma razonable, pero no de forma tal que sugiera que tiene el apoyo del licenciante o lo recibe por el uso que hace de la obra.

[Resumen de licencia](#) - [Texto completo de la licencia](#)