

SEP

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA



“DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE
NITROBENCENO MEDIANTE MICROESFERAS DE
NANOVARILLAS DE TiO_2 ”

TITULACIÓN INTEGRAL
TESIS PROFESIONAL

QUE PRESENTA:
RUIZ RAMIREZ MIRZA MARIELA

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA AMBIENTAL

TIJUANA, B.C.

ABRIL 2018

Liberación De Proyecto Para Titulación Integral

Tijuana, B.C., 9/abril/2018
Asunto: Liberación de Proyecto
Titulación Integral

Lic. Marco Antonio Rodríguez Moreno
Jefe de la División de Estudios Profesionales
Presente

Por este medio le informo que ha sido liberado el siguiente proyecto para la Titulación Integral:

Nombre del Egresado: Mirza Mariela Ruiz Ramirez
Carrera: Ingeniería Ambiental
No. de Control: 13210872
Nombre del Proyecto: "Determinación electroquímica de nitrobenzeno mediante microesferas de nanovarillas de TiO ₂ "
Producto: Tesis Profesional

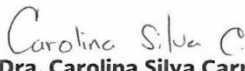
Agradezco de antemano su valioso apoyo en esta importante actividad para la formación profesional de nuestros egresados.

Atentamente


M.C. Jorge Carlos Ríos
Jefe del Centro de Graduados e Inv. en Química




Dr. Balder Trujillo Navarrete
Asesor


Dra. Carolina Silva Carrillo
Revisor


Dra. Rosa María Félix Navarro
Revisor

c.p. expediente

Calzada Tecnológico S/N, entre Calle Cuauhtémoc y Ave. Castillo de Chapultepec. Fracc. Tomás Aquino.

C.P. 22414, Tijuana, Baja California. Tels. (664)6078405. Conmutador:(664)6078400 Ext. 101.

e-mail: direccion@tectijuana.mx. www.tectijuana.edu.mx



DEDICATORIA

A los compañeros y amigos de la carrera de Ingeniería Ambiental. No se dejen menospreciar y menos por aquellos que se creen mejor, cuando no lo son. Ustedes son libres de decidir qué tan alto quieren llegar, sin importar de donde provengas.

“Nadie puede hacerte sentir inferior sin tu consentimiento”

-Eleanor Roosevelt.

Agradecimientos

A mis padres por haberme tenido, en especial a mi mamá por estar siempre allí, a pesar de los percances seguir adelante. A mi abuela Bertha, que eres como una segunda madre, gracias por apoyarnos en todo momento. A mi tío Pablo, que has sido un padre para mí. A los Frías por alentarme a ser mejor. A la familia Arias Arcadia, gracias por abrirme las puertas de su casa y hacerme sentir parte de ustedes. Familia y amigos, lamento haberme apartado de ustedes, y gracias por seguir apoyándome en cada paso que doy.

Agradezco enormemente mi pareja, José Hinostraza por haberme invitado a participar con él en el laboratorio. Para así poder descubrir el gusto por algo más, y a lo cual puedo dedicarme. A su vez, el estar apoyándome a lo largo de la carrera, ha sido un gran soporte.

Al Dr. Balter Trujillo por aceptarme en el grupo, y darme la oportunidad de volver a ser un niño, un científico. Además por la paciencia que me tuvo -a veces-, los regaños, las lecciones.

A la Dra. Carolina Silva por admitirme en el grupo de trabajo. Por sus enseñanzas, consejos, y apoyo.

Al Dr. Edgar Reynoso, a la Dra. Rosa María Félix, al Dr. Zizumbo y a la Dra. Teresita Oropeza por prestarnos su área de trabajo y equipos. Al Dr. Francisco Paraguay por las facilidades que nos ha proporcionado para los análisis TEM de los materiales obtenidos.

A los amigos y compañeros de laboratorios, Mauricio, Aline, Henry, Daniel, Victor, Itzel, Karla y Alejandra, gracias por sus consejos, ayuda en todo tiempo, y permitirme ser parte del grupo.

Reconocimiento Institucional

El presente trabajo se desarrolló en los del Centro de Graduados e Investigación del Instituto Tecnológico de Tijuana, bajo la dirección del Dr. Balter Trujillo Navarrete, como co-directora la Dra. Carolina Silva Carrillo.

Agradecemos el apoyo del Tecnológico Nacional de México por el financiamiento del proyecto 6190.17-P.

Asimismo, se agradece al Instituto Tecnológico de Tijuana por el apoyo brindado para la realización de estos estudios.

Agradecemos al CIMAV por las aportaciones en la caracterización de los materiales preparados en este trabajo.

CONTENIDO

	Página
Hoja de aprobación	ii
DEDICATORIA	iii
Agradecimientos	iv
Reconocimiento Institucional	v
CONTENIDO	vi
Lista de Esquemas	viii
Lista de Tablas	viii
Lista de Figuras	viii
Abreviaturas	ix
Resumen de la tesis	xi
I. INTRODUCCIÓN	1
II. JUSTIFICACION Y OBJETIVOS	3
2.1 Justificación	3
2.2 Objetivo general	3
2.2.1 Objetivos específicos	3
III. ANTECEDENTES	4
3.1 Sensores	4
3.1.1 Clasificación de sensores	5
3.1.2 Sensores electroquímicos	5
3.2 Óxido de Titanio	7
3.2.1 Métodos de síntesis del TiO ₂	7
3.2.2 Propiedades de TiO ₂	8
3.2.3 Propiedades de TiO ₂ como sensor electroquímico	9
3.3 Determinación EQ de NB	10
3.4 Hipótesis	11
IV. EXPERIMENTACIÓN	12
4.1 Equipos y reactivos	12

4.2 Síntesis de microesferas de TiO ₂	13
4.3 Caracterización fisicoquímica	13
4.4 Modificación de electrodos y cuantificación EQ de NB	14
4.4.1 Soporte de grafito modificado con tinta de TiO ₂	14
4.4.2 Soporte de vidrio conductor modificado con microesferas de TiO ₂	14
V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	15
5.1 Síntesis de nanomateriales	15
5.2 Caracterización fisicoquímica	16
5.2.1 Espectroscopia Raman	16
5.2.2 Espectroscopia Infrarroja	17
5.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido y Transmisión	17
5.2.4 Espectroscopia de Energía Dispersiva	20
5.2.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa	21
5.3 Caracterización y Determinación electroquímica de NB	22
5.3.1 VC de electrodos de grafito modificado con tinta de TiO ₂	22
5.3.1.1 Caracterización electroquímica de NB	22
5.3.1.2 Determinación EQ de NB	23
5.3.1 VC de vidrio conductor modificado con microesferas de TiO ₂	27
5.3.1.1 Caracterización EQ de NB	27
5.3.2.2 Determinación EQ de NB	28
VI. CONCLUSIONES	32
VII. REFERENCIAS	33

Lista de Esquemas

Esquema 1.	Partes del sensor	4
Esquema 2.	Mecanismo de reacción de TiO ₂	15
Esquema 3.	Diagrama esquemático del crecimiento de nanovarillas de TiO ₂ fase rutilo	20
Esquema 4.	Mecanismo de interacción entre NB y TiO ₂	31

Lista de Tablas

Tabla 1.	Clasificación de sensores químicos por el principio de funcionamiento del transductor	5
Tabla 2.	Valores de sensibilidad e intervalo de detección de NB de los materiales en tinta	27
Tabla 3.	Valores de sensibilidad e intervalos de detección de NB de los materiales en soporte	30

Lista de Figuras

Figura 1.	Representación de las formas de TiO ₂ anatasa, rutilo y brookita	7
Figura 2.	Micrografías SEM (a) nanocables de TiO ₂ , (b) nanovarillas de TiO ₂ ramificadas y (c) nanocinturones de TiO ₂	8
Figura 3.	Espectro Raman con los modos vibracionales característicos de TiO ₂ fase rutilo	16
Figura 4.	IR de nanovarillas de TiO ₂ fase rutilo	17
Figura 5.	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}	18
Figura 6.	Magnificación de 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}	19
Figura 7.	Micrografías HRTEM de nanovarillas de TiO _{2-0.75} , (a) 500 k, (b) 2.5 M y (c) 5 M	19
Figura 8.	Espectroscopia de energía dispersiva de nanovarillas de TiO ₂ fase rutilo	21
Figura 9.	Espectros de nanovarillas de TiO ₂ fase rutilo. a) Reflectancia y b) $F(R)hv^{1/2}$	22
Figura 10.	VC de nanovarillas PTiO _{2-1.00} , PTiO _{2-0.75} , PTiO _{2-0.50} y PTiO _{2-0.25} , a 50 mVs ⁻¹ en 0.1M de Na ₂ SO ₄	23
Figura 11.	VC de nanovarillas de PTiO _{2-0.25} en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs ⁻¹ en 0.1M de Na ₂ SO ₄ . Inserto: curva de calibración	24

Figura 12	VC de nanovarillas de $\text{PTiO}_{2-0.50}$ en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 . Inseto: curva de calibración	24
Figura 13.	VC de nanovarillas de $\text{PTiO}_{2-0.75}$ en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 . Inseto: curva de calibración	25
Figura 14.	VC de nanovarillas de $\text{PTiO}_{2-1.00}$ en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 . Inseto: curva de calibración	26
Figura 15.	VC de nanovarillas de PRutilo-STD en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 . Inseto: curva de calibración	26
Figura 16.	VC de nanovarillas de TiO_2 de $\text{STiO}_{2-0.50}$, $\text{STiO}_{2-0.75}$ y $\text{STiO}_{2-1.00}$ a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4	28
Figura 17.	VC de películas de nanovarillas de $\text{STiO}_{2-0.50}$ en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 . Inseto: curva de calibración	29
Figura 18.	VC de películas de nanovarillas de $\text{STiO}_{2-0.75}$ en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 . Inseto: curva de calibración	29
Figura 19.	VC de películas de nanovarillas de $\text{STiO}_{2-1.00}$ en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 . Inseto: curva de calibración	30

Abreviaturas

COV	Compuesto Orgánico Volátil
NB	Nitrobeneno
US EPA	Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de América
DBO	Demanda Biológica de Oxígeno
DQO	Demanda Química de Oxígeno
TiO₂	Óxido de titanio
TTIP	Isopropóxido de titanio (IV)
FTO	Óxido de Estaño dopado con Flúor
ITO	Óxido de Indio y Estaño
S_N2	Sustitución nucleófila bimolecular

UV-VIS	Ultravioleta- Visible
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido
DRS	Espectroscopia de Reflectancia Difusa
EDS	Espectroscopia de Energía Dispersiva
TEM	Microscopia Electrónica de Transmisión
IR	Espectroscopia Infrarrojo
VC	Voltamperometría Cíclica
REDOX	Reducción-Oxidación
PS	Silicio Poroso
EQ	Electroquímica
Eg	Banda Prohibida

Resumen de la tesis

“Sensor electroquímico de óxido de titanio nanoestructurado para detección de contaminantes orgánicos persistentes en solución acuosa”

Por:

Ruiz Ramirez Mirza Mariela

Licenciatura en Ingeniería ambiental

Instituto Tecnológico de Tijuana, 2018

Dr. Balter Trujillo Navarrete

Director de tesis

Dra. Carolina Silva Carrillo

Co-Director de tesis

El Nitrobenceno (NB) es un compuesto orgánico volátil (COV) que se produce para uso industrial en grandes cantidades, es altamente tóxico y su exposición prolongada puede causar daños severos a la salud humana. Los métodos tradicionales para la determinación de NB alcanzan concentraciones en partes por millón. Sin embargo, este contaminante está por debajo de estas concentraciones en los cuerpos receptores de agua. Debido a esto se requiere contar con sistemas de monitoreo confiables, una solución viable de bajo costo es el uso de sensores. En este trabajo, un sensor electroquímico fue desarrollado para la determinación de NB en solución acuosa basado en microesferas de óxido de titanio (TiO₂) estructuradas jerárquicamente de nanovarillas cristalinas en fase rutilo/anatasa. Los parámetros de síntesis fueron modificados para obtener las morfologías deseadas. Los materiales sintetizados se caracterizaron por espectroscopía Raman, espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier (FT-IR), microscopia electrónica de barrido y transmisión (SEM/TEM), espectroscopia de energía

dispersiva (EDS), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y técnicas electroquímicas (EQ). La cuantificación de NB se realizó por voltamperometría cíclica (VC) usando electrodos de trabajo del material soportados en grafito y vidrio conductor. La sensibilidad y el intervalo de detección de la sonda incrementaron con el aumento de la ruptura de las microesferas de TiO_2 hasta obtenerse formas similares a flores alcanzándose concentraciones de partes por billón. Finalmente, se concluye que la interacción entre NB y los planos cristalinos $\{110\}$ de las nanovarillas de TiO_2 está directamente relacionado con la capacidad de detección de los materiales sintetizados. Los hallazgos de este estudio tienen una serie de implicaciones valiosas para estudios futuros de monitoreo de COV's basados en semiconductores de TiO_2 .

I. INTRODUCCIÓN

En el mercado existen sistemas diversos para la medición de los contaminantes en agua residual (i.e., aquellos contaminantes comunes en un medio definido), p.ej., demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO), metales pesados, grasas y aceites, pH y temperatura. Sin embargo, los contaminantes emergentes (i.e., todo aquel contaminante previamente desconocido o no reconocido como tal, cuya presencia en el ambiente no es necesariamente nueva, pero sí la preocupación por los potenciales resultados de la misma) carecen de opciones de medición y monitoreo confiables, p. ej., hormonas, surfactantes, tensoactivo, fertilizantes y COV's.¹

Los COV's abarcan aquellos compuestos químicos a base de carbono, los cuales están presentes en la naturaleza, éstos son utilizados en la industria, p. ej., limoneno, benceno, xileno y nitrobenceno.² La denominación alusiva a su volatilidad es debido a su facilidad de transformarse de líquido a gas. Recientemente, los COV's de compuestos aromático han llamado la atención de la comunidad científica debido a su toxicidad que puede ser bastante alta. Donde NB es uno de los COV's, el cual es utilizado principalmente por la industria química, p. ej., producción de anilina, elaboración de aceites de lubricación, disolvente industrial en pulidores, manufactura de medicinas y pinturas. Este compuesto químico puede ser fácilmente absorbido por vía cutánea e inhalación. La exposición prolongada puede causar dolor de cabeza, vértigo, y metahemoglobinemia, esta última puede inducir un estado de coma y en algunos casos la muerte.³

Asimismo, las aguas residuales de las industrias pueden contener residuos de NB. Esto altera la composición de cuerpos receptores de agua y suelo generando impactos negativos al ambiente. Un dato relevante es el estatus dado por la agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos (US EPA, por sus siglas en inglés) que declara las aguas residuales con trazas de NB como residuos peligrosos, si la concentración es mayor a 2 ppm.⁴ Por lo que se requiere un monitoreo continuo de sitios potenciales de contaminación por NB. Una solución factible es la utilización de sensores que permitan la detección de NB en las descargas de aguas residuales.

Dentro de la gran variedad de métodos de detección, los sensores electroquímicos son una opción viable en la determinación de COV's, ya que pueden trabajar en soluciones concentradas o diluidas y detectar analitos en diferentes estados (sólido, líquido o gaseoso) y no se ven afectados por bajas temperaturas, entre otras características.⁵ Estos pueden estar hechos de diversos materiales dependiendo del propósito al cual sirven. Asimismo, estos cumplen los requisitos óptimos de un sensor como son tener alta sensibilidad de respuesta, materiales de fabricación de bajos costos e implementación sencilla.⁶

El TiO₂ es un material que ha revolucionado diversas áreas de aplicación de la química. Las propiedades de TiO₂ como estabilidad química, durabilidad, resistencia a la corrosión y costo de producción bajo, lo convierten en un material idóneo como sensor.⁷ Recientemente, el uso como soporte y material activo del sensor se ha comenzado explorar en la detección de diversos analitos en la literatura. En el presente trabajo de investigación, se plantea el desarrollo de un sensor electroquímico basado en microesferas de TiO₂ estructuradas jerárquicamente de nanovarillas cristalinas en fase rutilo/anatasa para la determinación de trazas de NB en soluciones acuosas.

II. JUSTIFICACION Y OBJETIVOS

2.1 Justificación

El NB es un COV que se desecha por las industrias farmacéuticas y petroquímicas. El cual puede ser altamente tóxico donde la exposición reiterada puede causar un daño severo al ambiente y la salud humana. El agua y suelo contaminado con NB están catalogados como residuos peligrosos en la Legislación Mexicana. Por ello es importante el monitoreo y la vigilancia de las descargas de aguas residuales por parte de las autoridades responsables. El uso de dispositivos de medición de NB que sean sencillos, exactos y portátiles, es requerido para poder realizar esta actividad.

2.2 Objetivo general

Desarrollar un sensor electroquímico para la determinación de NB en solución acuosa basado en microesferas de TiO_2 estructuradas jerárquicamente de nanovarillas cristalinas en fase rutilo/anatasa.

2.2.1 Objetivos específicos

1. Sintetizar microesferas de nanovarillas de TiO_2 depositadas sobre vidrio conductor por el método hidrotérmico.
2. Realizar la caracterización fisicoquímica de los materiales sintetizados usando técnicas como espectroscopia Raman, FT-IR, SEM, TEM, EDS y DRS.
3. Caracterizar los electrodos modificados con los nanomateriales sintetizados mediante técnicas electroquímicas.
4. Evaluar los electrodos modificados como sensores de NB por VC.

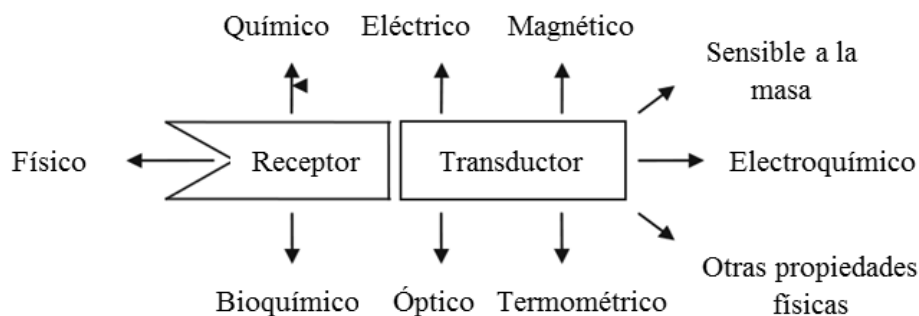
III. ANTECEDENTES

3.1 Sensores

Un sensor es un dispositivo de entrada que provee una salida manipulable de la variable física medida. Hoy en día, los sensores entregan señales eléctricas a la salida, ya sean analógicas o digitales, debido a que este tipo de dominio físico es el más utilizado en los sistemas de medida actuales.⁸

Los sensores se han vuelto cada vez más indispensables, en un mundo donde los avances tecnológicos exigen información precisa de numerosas categorías. Los cuales se han aplicado ampliamente en campos como la fabricación industrial, aeroespacial, exploración oceánica, protección ambiental, investigación de recursos, diagnóstico médico y bioingeniería. Estos deben poseer como requisitos generales una sensibilidad de respuesta alta y selectividad y para aplicaciones a gran escala, también se requieren bajos costos de materiales y elaboración fácil.⁶

Los sensores contienen dos unidades funcionales básicas: un receptor, en el que la información química se transforma en una forma de energía que puede ser medida por el transductor, que es capaz de transformar la energía que transporta la información química de la muestra en una señal analítica útil (Esquema 1). El transductor no muestra selectividad; por lo tanto, para aumentar esta propiedad, se necesita una modificación del receptor.⁸



Esquema 1. Partes del sensor.

3.1.1 Clasificación de sensores

Una de las clasificaciones de los sensores es por el tipo de transductor utilizado para su implementación.⁸ Conforme al principio de funcionamiento, los sensores químicos se pueden clasificar en sensores ópticos, electroquímicos, eléctricos, sensibles al cambio de masa, magnéticos, térmicos y aquellos que usan la radiactividad, como se muestra en la Tabla 1. Donde el elemento transductor es responsable de la sensibilidad del dispositivo.⁹

Tabla 1. Clasificación de los sensores químicos por el principio de funcionamiento del transductor.

Sensor	Descripción
Óptico	Transforman los cambios de los fenómenos ópticos, que son el resultado de una interacción del analito con la parte receptora.
Electroquímico	Transforman el efecto de la interacción electroquímica que tiene lugar entre el analito y el electrodo en una señal eléctrica explotable.
Eléctricos	En mediciones, donde no tienen lugar procesos electroquímicos, pero la señal surge del cambio de las propiedades eléctricas causado por la interacción con el analito.
Sensibles a la masa	Transforman el cambio de masa en una superficie especialmente modificada en un cambio de una propiedad del material de soporte.
Magnéticos	En el cambio de las propiedades paramagnéticas de un gas que se analiza.
Termométricos	En la medición de los efectos térmicos de una reacción química específica o adsorción que involucra al analito.
Radiación X, β o I	Pueden formar la base para un sensor químico en caso de que se utilicen para la determinación de la composición química.

3.1.2 Sensores electroquímicos

Los sensores electroquímicos son adecuados para monitorear contaminantes dispersos en el ambiente. Estos son el complemento idóneo de técnicas analíticas estándar de análisis ambiental atmosférico, de aguas subterráneas y superficiales, el monitoreo de los océanos, de suelos y la agricultura, la alimentación e incluso el control de productos farmacéuticos. Entre sus principales características: pueden trabajar en soluciones concentradas o diluidas, detectar

analitos en diferentes estados (sólido, líquido o gaseoso), no se ven afectadas por bajas temperaturas, los tiempos de respuesta son cortos y precisos. Conjuntamente, ellos ofrecen la ventaja de la simplicidad y portabilidad combinada con un bajo costo y fácil instrumentación.^{5, 9}

Los sensores electroquímicos se pueden distinguir los siguientes subgrupos:

1. **Sensores voltamétricos**, incluidos dispositivos amperométricos, en los que se mide una corriente en modo de corriente continua o alterna.
2. **Sensores potenciométricos**, se mide el potencial del electrodo indicador (electrodo selectivo de iones, electrodo redox (reducción-oxidación), electrodo de metal / óxido de metal) contra un electrodo de referencia.
3. **Transistor de efecto de campo químicamente sensibilizado**, el efecto de la interacción entre el analito y el recubrimiento activo se transforma en un cambio de la corriente fuente-drenaje.
4. **Sensores de gas electrolítico sólido potenciométrico**, que difieren de los sensores potenciométricos clásicos porque funcionan con electrolitos sólidos de alta temperatura y generalmente se aplican para mediciones de detección de gas.⁹

Los electrodos de medida pueden estar hechos de materiales diversos según los propósitos que sirven. Los electrodos de trabajo usualmente están hechos de materiales conductores que exhiben propiedades de polarización ideales sobre una amplia ventana de potencial (es decir, aseguran bajas corrientes en una solución electrolítica, libre de cualquier especie redox, sobre varios voltios de potencial aplicado). Las principales clases de materiales que ofrecen a priori, tales cualidades son: (1) mercurio y metales nobles (Pt, Pd, Au), (2) algunas formas alotrópicas de carbono (grafito, carbono vítreo, fibras de carbono o negro de carbón), y (3) algunos óxidos metálicos (P.ej., óxido de indio y estaño, ITO) o (4) diamante dopado con boro. Un semiconductor conocido ampliamente es el TiO₂ nanoestructurado para aplicaciones de sensores electroquímicos al área de superficie mayor y transferencia de electrones facilitada, lo que conlleva a una alta sensibilidad, amplios intervalos de determinación del analito y detección de multi-analitos.^{6, 8, 10}

3.2 Óxido de Titanio

El semiconductor TiO_2 pertenece a la familia de óxidos de metales de transición, el cual tiene tres formas alotrópicas principales que se encuentran en la naturaleza: anatasa (tetragonal), brookita (ortorrómbica) y rutilo (tetragonal), como se muestra en la Figura 1. Los grupos espaciales a los que pertenecen son rutilo ($P4_2/mnm$), anatasa ($I4_1/amd$) y brookita ($Pbca$). Todas sus estructuras se basan en espacios llenos y vacíos de octaedros de TiO_6 .^{6, 10} Donde cada arreglo estructural posee diferentes propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, la banda prohibida (E_g), i.e., la energía requerida para el paso de un electrón de su banda de valencia a la banda de conducción, difiere significativamente entre fases en un rango que va desde 2.96 eV para brookita a 3.2 eV para anatasa. Estas fases pueden ser manipuladas para obtener geometrías diversas, p. ej., 0-dimensiones (D): puntos cuánticos y nanopartículas esféricas; 1-D: nanotubos, nanoalambres, y nanovarillas; 2-D: nanopartículas de capa delgada, nanopartículas de plaquetas, y láminas; y 3-D: nanopartículas poliméricas, nanocristales y dendrímeros.¹¹⁻¹³

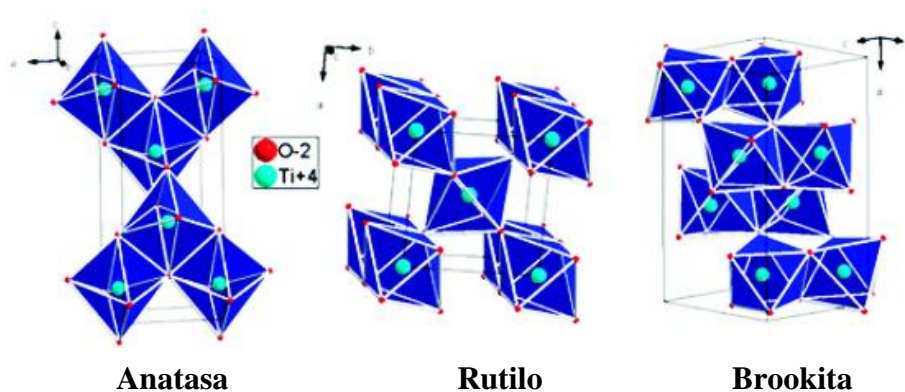


Figura 1. Representación de las formas de TiO_2 anatasa, rutilo y brookita.

3.2.1 Métodos de síntesis del TiO_2

La síntesis de nanomateriales de TiO_2 se ha reportado mediante métodos diversos en la literatura, los cuales incluyen desde sol-gel, electrodeposición, micelas y micelas inversas, deposición química de vapor, deposición de vapor física, oxidación directa hasta hidrotérmico (solvotérmico) e incluyendo el uso de métodos combinados. Las estructuras cristalinas son

generalmente rutilo o anatasa. Estas requieren de cierta temperatura y presión para crear una estructura específica. Igualmente, se pueden preparar a gran escala usando temperaturas y presiones accesibles, lo que facilita la fabricación a bajo costo.⁶

Los métodos hidrotérmico y solvotérmico son los más utilizados para sintetizar TiO_2 en tamaños que varían desde varios nanómetros hasta varios micrómetros. En ambos métodos se puede controlar el crecimiento de los planos de los cristales, lo cual modifica la superficie química del material.⁶ Lui B. y colaboradores sintetizaron nanocables de TiO_2 monocristalino alineados verticalmente, cultivados directamente sobre sustrato de óxidos conductores transparentes mediante un proceso hidrotérmico, como se muestra en la Figura 2a.¹⁴ Asimismo, Zheng X. y colaboradores agregaron sobre la base de nanovarillas de TiO_2 , un crecimiento hidrotérmico adicional de TiO_2 dando como resultado las nanovarillas de TiO_2 ramificadas (véase la Figura 2b).¹⁵ Finalmente, Wu N. Q. y colaboradores prepararon nanocinturones de TiO_2 fase anatasa monocristalino por medio de un proceso hidrotérmico en condiciones alcalinas (véase la Figura 2c).¹⁶

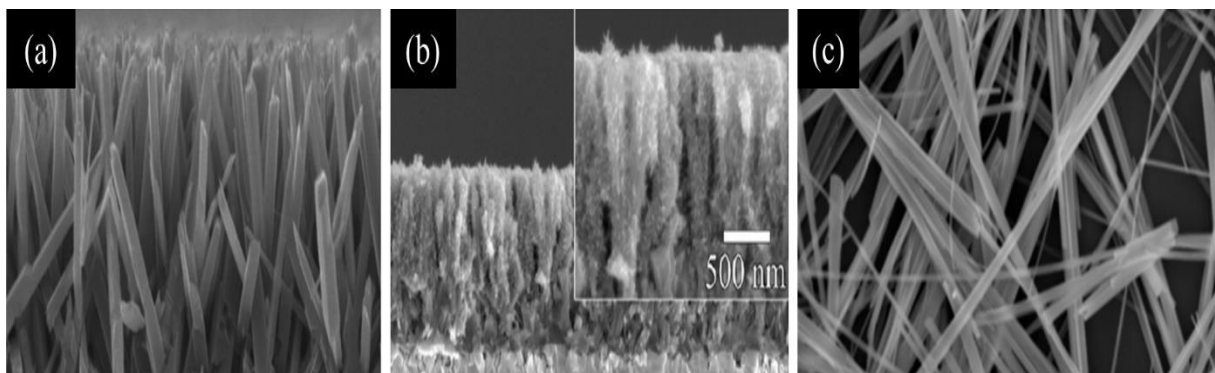


Figura 2. Micrograffías SEM (a) nanocables de TiO_2 , (b) nanovarillas de TiO_2 ramificadas y (c) nanocinturones de TiO_2 .¹⁴⁻¹⁶

3.2.2 Propiedades de TiO_2

En la actualidad, TiO_2 nanoestructurado es usado por sus propiedades térmicas, eléctricas, mecánicas y ópticas, en muchos campos, como biomedicina, celdas solares, seguridad,

almacenamiento de energía y en muchas otras aplicaciones.¹⁷ Conjuntamente, estos nanomateriales son apreciados en química analítica debido a su bio-compatibilidad, abundancia, alta estabilidad química, durabilidad, resistencia a la corrosión, no toxicidad y bajo costo de producción. Al mismo tiempo, la disponibilidad de una variedad de nanoestructuras les permite tener una superficie extraordinariamente grande que le confiere propiedades únicas químicas, físicas y electrónicas para ser usadas como sensores. Esto ha generado un gran interés en la comunidad científica enfocándose en el estudio de su principio de transducción y las funciones de simulación del sistema para aplicaciones de sensores.^{6, 7, 10}

3.2.3 Propiedades de TiO₂ como sensor electroquímico

Entre los estudios que se han realizado de TiO₂ empleado como sensor electroquímico se encuentran el sistema SnO₂-TiO₂ para la determinación EQ lográndose detectar concentraciones de hasta 20 ppm de H₂ en aire;¹⁸ Jeon y colaboradores reportaron el manejo de nanocomposito de nanocubos de Pd/TiO₂ para la determinación de hidrogeno;¹⁹ Wang y colaboradores también reportaron el uso de nanopartículas huecas de Ag y Pt soportadas en nanotubos de TiO₂ para la determinación EQ de glucosa mediante voltametría cíclica, este material exhibió una excelente actividad electrocatalítica y una velocidad de transferencia de electrones veloz, con una sensibilidad de 3.99 $\mu\text{A cm}^{-2} \text{mM}^{-1}$, la linealidad aumentó a 180 mM y el límite de detección fue de 22.6 μM ;²⁰ Daneekar y colaboradores a su vez reportaron el empleo de nanotubos de TiO₂ hetero-unido con silicio poroso (PS) dopado para la determinación selectiva de etanol a nivel sub-ppm con una temperatura de operación baja.²¹ Es evidente que el uso de TiO₂ o su combinación con otros materiales ha probado ser altamente selectivo y sensible como sensor electroquímico. Sin embargo, aún falta por entender en su totalidad los mecanismos químicos y físicos de la interacción con el analito, así como descubrir nuevas potenciales aplicaciones ambientales. Por ejemplo, la exposición de planos cristalinos de ciertas morfologías podría incrementar su capacidad de respuesta, selectividad y sensibilidad dotándole de un rol principal en la determinación de analitos.

3.3 Determinación EQ de NB

NB es una materia prima y solvente importante de los más utilizados por la industria, p.ej., la producción de anilina, la elaboración de aceites de lubricación, pesticidas, explosivos, disolvente industrial en pulidores, manufactura de medicinas y pinturas. Es un compuesto el cual puede ser fácilmente absorbido por vía cutánea e inhalación. La exposición prolongada puede causar dolor de cabeza, vértigo, y metahemoglobinemia, esta última puede inducir un estado de coma y en algunos casos la muerte. Incluso en bajas concentraciones, NB vertido al medio ambiente puede representar una gran amenaza para la salud humana.^{2, 3, 22} Por lo tanto, es necesaria la detección rápida y precisa de NB. Hasta ahora se han utilizado diferentes métodos analíticos para la detección de NB, donde los métodos electroquímicos se consideran más simples y más sensibles que los métodos de cromatografía, espectrofotométricos, colorimétricos y de fluorescencia disponibles. Asimismo, la detección EQ es distintiva por su alta sensibilidad, bajo costo, operación fácil y detección en tiempo real.²²⁻²³

Hasta la fecha, muchos investigadores han fabricado diferentes electrodos modificados para la detección EQ de NB, un claro ejemplo es uso de nano-compuestos híbridos de nanopartículas de Pt/carbono macroporoso sintetizado por microondas. Los cuales evaluaron la determinación de NB por voltamperometría de pulso diferencial identificando un rango lineal amplio, límite de detección bajo, alta sensibilidad, excelente capacidad anti-interferente y buena estabilidad.²⁴ Luo y colaboradores reportaron el empleo de un electrodo de pasta de carbono modificada con película de bismuto para la determinación de NB mediante voltamperometría de onda cuadrada, dando una estabilidad y reproducibilidad alta, además de generar un electrodo con una superficie simple, sensible y renovable electroquímicamente.²⁵ Otros materiales empleados como sensores electroquímicos de NB que han resultado altamente eficientes son materiales de sílice mesoporosa,²⁶ nanotubos de carbono de pared múltiple,²⁷ ciclodextrina de silicato de calcio con nanopartículas de oro incrustado.²⁸ Es claro que los materiales utilizados han mostrado limitaciones para la determinación de NB, lo cual se puede resumir en la necesidad de utilizar potenciales de reducción negativos, sin selectividad, baja sensibilidad, rango de calibración lineal estrecho y límite de detección alto.^{17, 29} Por lo que es esencial explorar nuevos materiales para utilizarse como electrodos y métodos electroquímicos para realizar su determinación a bajo

potencial de sobre reducción con una selectividad y sensibilidad superior, amplio lineal rango de calibración y límite de detección menores.²⁹

3.4 Hipótesis

El uso de nanoarquitecturas de TiO_2 del tipo microesferas estructuradas jerárquicamente de nanovarillas cristalinas en fase rutilo/anatasa favorecerá la selectividad y selección de un sensor electroquímico con respecto a uno similar de TiO_2 nanocristalinos en la detección de NB.

IV. EXPERIMENTACIÓN

4.1 Equipos y reactivos

- Cortadora (MT-4 Saw)
- Horno de convección (Memmert®)
- Reactor fotoquímico (Rayonet®, RPR-100)
- Ultrasonido (Branson®, 2800)
- Autoclave de acero inoxidable (Parr Instrument Company®)
- Potenciostato/galvanostato (Epsilon®, EC)
- Espectrofotómetro de UV-VIS (Cary® 100 Varian, UV 1002 M 151) acoplada una esfera de integración
- Espectrómetro Raman SMART DXR (Thermo Scientific®)
- Espectrómetro FT-IR/FT-NIR Spectrum™ 400 (PerkinElmer®)
- SEM (Tescan®, Vega) empleando un detector estado sólido de silicio Quantax (Bruker®, Nano GmbH)
- TEM (JEOL® JEM 2200FS+CS)

Todos los reactivos químicos se usaron tal como se recibieron sin purificación adicional y se compraron a Sigma-Aldrich® y Solaronix®, los gases fueron adquiridos de Grupo INFRA®:

- Isopropóxido de titanio (IV) ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 97%)
- Ácido clorhídrico (HCl, 37%)
- Óxido de titanio (IV) fase rutilo (TiO_2 , 99.9%)
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2 , 30%)
- Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 98%)
- Sulfato de sodio Anh. (Na_2SO_4 , 99%)
- Nafion®
- Vidrio conductor de óxido de estaño dopado con flúor (FTO)
- Nitrógeno (N_2 , Ultra alta pureza)

El agua utilizada en todas las soluciones fue de calidad MilliQ® (18 MΩ, Millipore®), la cual fue obtenida operando un desionizador (Thermo Scientific®).

4.2 Síntesis de microesferas de TiO₂

La síntesis de los materiales de TiO₂ se realizó por el método hidrotérmico. Se varió la proporción agua/HCl (v/v) para obtener nanoarquitecturas diferentes. 8 ml de TTIP se agregaron a la solución acidulada a temperatura ambiente con agitación magnética constante manteniéndose por 15 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 (2.5 x 2.5 cm para Tinta, 2.5 x 0.6 cm para Soporte). El material obtenido fue lavado con etanol para eliminar los residuos de iones Cl⁻. Cada uno de los materiales fue etiquetado en función del contenido de HCl.

4.3 Caracterización fisicoquímica

La estructura e identificación de la fase cristalina de los materiales sintetizados de TiO₂ 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 125 a 800 cm⁻¹ y normalizado utilizando el pico mayor. Para investigar los modos activos complementarios, se usó FT-IR (PerkinElmer®, Spectrum 400). La morfología de estos materiales fue estudiada por SEM (Tescan®, Vega) modo alta resolución, operando a 15 kV. La composición química elemental fue determinada por EDS empleando un detector estado sólido de silicio Quantax (Bruker®, Nano GmbH). El análisis del cuerpo y puntas de los materiales fueron analizados por TEM (JEOL JEM 2200FS+CS) modo alta resolución, operando a 200 kV. Las propiedades ópticas del material fueron determinadas por DRS usando un Espectrofotómetro de UV-VIS (Cary®, Varian 100), el cual cuenta con una esfera de integración. Los espectros de reflectancia fueron adquiridos de un rango de 800 nm a 250 nm. El equipo fue calibrado usando un Spectralon® (SR-60). La banda prohibida fue determinada usando la teoría de Kubelka Munk.

4.4 Modificación de electrodos y cuantificación EQ de NB

4.4.1 Soporte de grafito modificado con tinta de TiO₂

Las mediciones EQ se realizaron en un potencióstato/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 cm², un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un espiral de Pt como contra-electrodo. El área fue modificada utilizando una tinta catalítica del polvo de TiO₂ en Nafion®/etanol/agua (0.02:1:1 v/v/v). Los experimentos se realizaron en una solución acuosa de Na₂SO₄ a 0.1 M. desaireada con N₂.

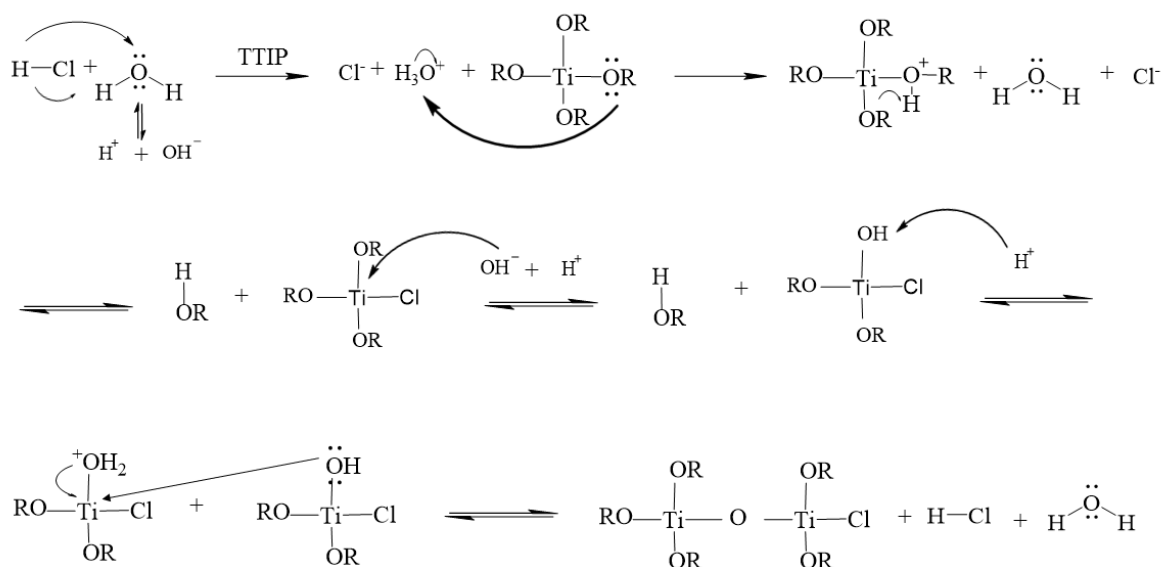
4.4.2 Soporte de vidrio conductor modificado con microesferas de TiO₂

Las mediciones EQ se realizaron en un potencióstato/galvanostato (Epsilon®, EC). La celda consta de tres electrodos: un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un espiral de Pt como contra-electrodo y un vidrio conductor como electrodo de trabajo con un área geométrica de 0.25 cm². El área de trabajo se delimitó utilizando cinta no conductora. Los experimentos se realizaron en una solución acuosa de Na₂SO₄ a 0.1 M. desaireada con N₂.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis de nanomateriales

En el Esquema 2 se observa el diagrama del mecanismo de reacción para la obtención de TiO_2 en medio ácido. Por la teoría ácido-base de Bronsted-Lowry, se crean H_3O^+ y Cl^- , el ion hidronio reacciona rápidamente con la molécula de TTIP cediendo un protón. El ion Cl^- forma un ligando en la matriz de iones Ti^{4+} , limitándolo. Posteriormente se produce una hidrólisis ocasionando que los protones favorezcan la condensación de alcoholes, donde se van formando las cadenas Ti-O-Ti . Por último se da una sustitución nucleofílica bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$) con el halógeno, para que se puedan seguir formando las cadenas.



Esquema 2. Mecanismo de reacción de TiO_2 .

5.2 Caracterización fisicoquímica

5.2.1 Espectroscopia Raman

Esta técnica se utilizó para corroborar que los materiales sintetizados son TiO_2 en fase rutilo y anatasa. La Figura 3 muestra los espectros por espectroscopía Raman de los polvos sintetizados. Se puede observar claramente la presencia de cinco picos, de los cuales cuatro pertenecen a los modos activos de TiO_2 fase rutilo, que son $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$. Los cuales están en línea con el material de referencia (TiO_2 fase rutilo comercial). A su vez, existen dispersiones de segundo orden presentadas en un pico de 241 cm^{-1} (E_g); una característica del rutilo TiO_2 , la cual es más débil y está ligeramente desplazada en los materiales sintetizados. Esta naturaleza se debe al efecto de confinamiento del fonón en el que la disminución de las dimensiones de las partículas a la escala nanométrica puede causar un desplazamiento del número de onda azul y la ampliación de los picos Raman.³⁰ Conjuntamente, se observa un abatimiento de los modos A_{1g} y B_{1g} . El primero a 620 cm^{-1} puede ser atribuido a la morfología del nanocrystal dado por el efecto del pH.³¹ Mientras que el segundo es por su fase, ya que, la banda a 144 cm^{-1} es más fuerte para la fase anatasa, como se observa en el material $\text{TiO}_{2-0.25}$ y la banda a 143 cm^{-1} es más débil para la fase rutilo.³²

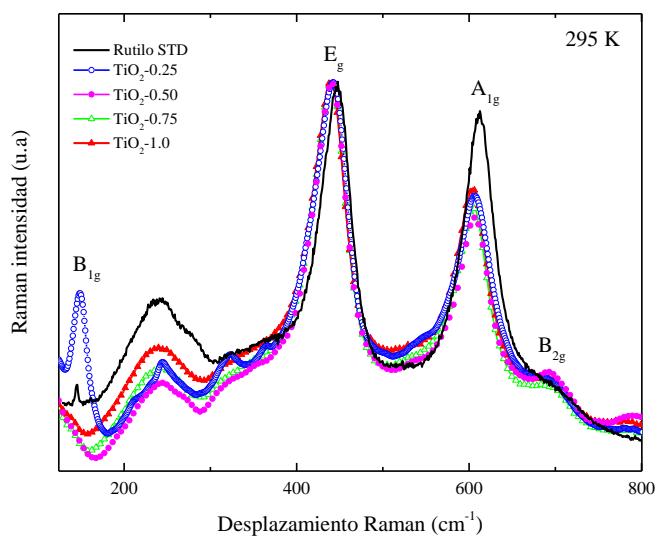


Figura 3. Espectro Raman con los modos vibracionales característicos de TiO_2 fase rutilo.

5.2.2 Espectroscopia Infrarroja

Para identificar la composición de las muestras y complementar la información colectada por espectroscopía Raman, se utilizó la espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier. En la Figura 4 se muestran los espectros de los materiales de TiO_2 sintetizados y de los comerciales (rutilo, anatasa y P25). Las señales que aparecen alrededor de los 3400 cm^{-1} son atribuidas a estiramientos vibracionales de grupos $-\text{OH}$, se puede influir que el material $\text{TiO}_{2-0.25}$ tiende a estar en fase anatasa por la panza característica, comprobando el resultado de la espectroscopia Raman. Las señales localizadas a 1630 cm^{-1} son asignadas a vibraciones de deformación de tipo tijera de los protones del agua adsorbida.³³

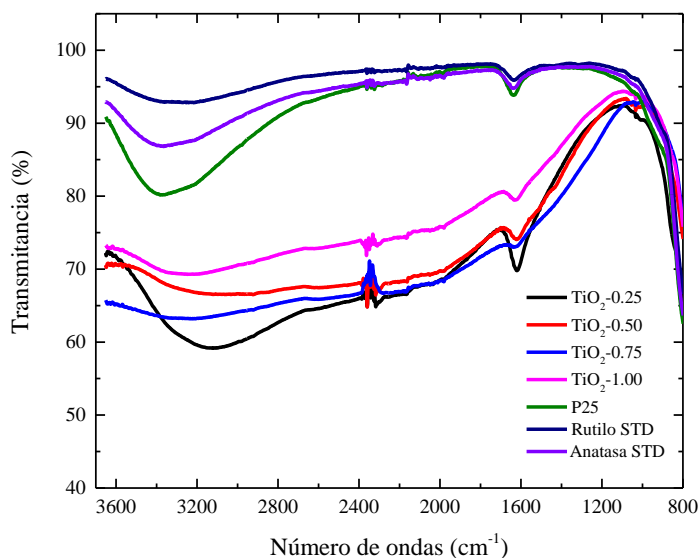


Figura 4. IR de nanovarillas de TiO_2 fase rutilo

5.2.3 Microscopia Electrónica de Barrido y Transmisión

Para observar los cambios en la forma de los materiales sintetizados, se utilizó la técnica de SEM. La Figura 5, exhibe las micrografías SEM de los nanomateriales, a escala de 35 kX. En la Figura 5a se ve claramente que el material es una microesfera, en la Figura 5b se puede ver como la microesfera está fragmentada, además de que cambió su forma relativamente lisa por ondulaciones. La Figura 5c muestra una microesfera fraccionada compuesta de nanovarillas

unidas entre sí, mientras que en la Figura 5d se pueden apreciar notoriamente las nanovarillas separadas que se asemejan a una flor. Con esto se comprueba el resultado obtenido por espectroscopía Raman y FT-IR, el cambio en el material por el cambio de pH. Además, el diámetro de las microesferas incrementó desde 3 hasta 9 μm aumentando el área de superficie expuesta de los planos $\{110\}$ y $\{111\}$ de la nanovarilla, estos atribuidos por efecto de la concentración de iones Cl^- .³⁴

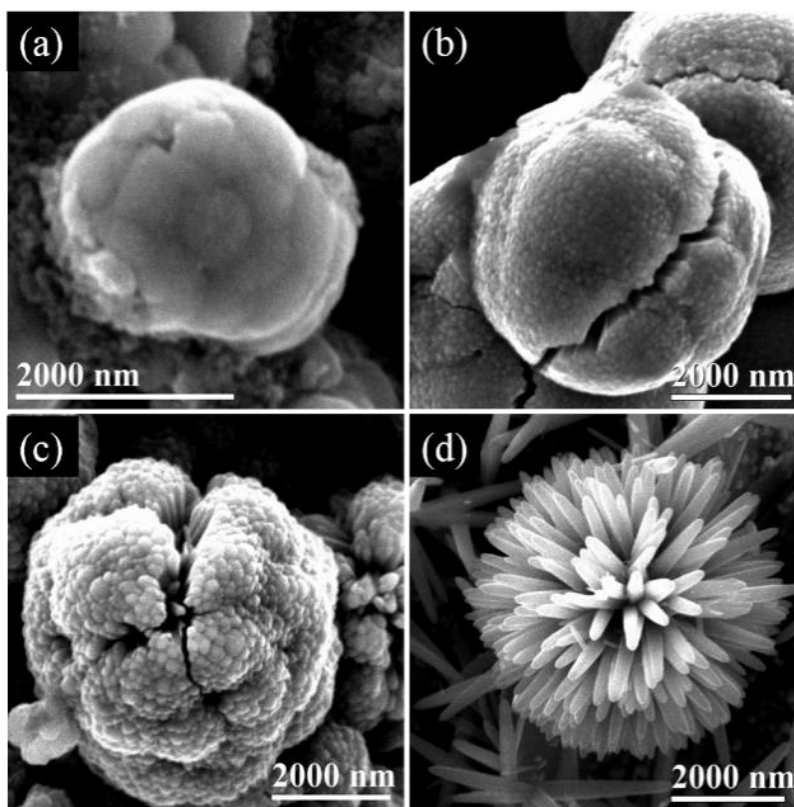


Figura 5. Micrografías SEM de nanovarillas de TiO_2 fase rutilo. (a) $\text{TiO}_{2-0.25}$, (b) $\text{TiO}_{2-0.50}$, (c) $\text{TiO}_{2-0.75}$ y (d) $\text{TiO}_{2-1.0}$.

En la Figura 6 se observa una magnificación a las puntas de los materiales sintetizados. Donde en la Figura 6a se observa una parte de la sección transversal de la microesfera y se aprecian varillas finamente apiladas. Por otra parte, en la Figura 6b las nanovarillas se muestran una forma similar a un abanico, en la Figura 6c se ve que las nanovarillas se definen individualmente y en la Figura 6d se distingue una nanovarilla alargada y expuesta.

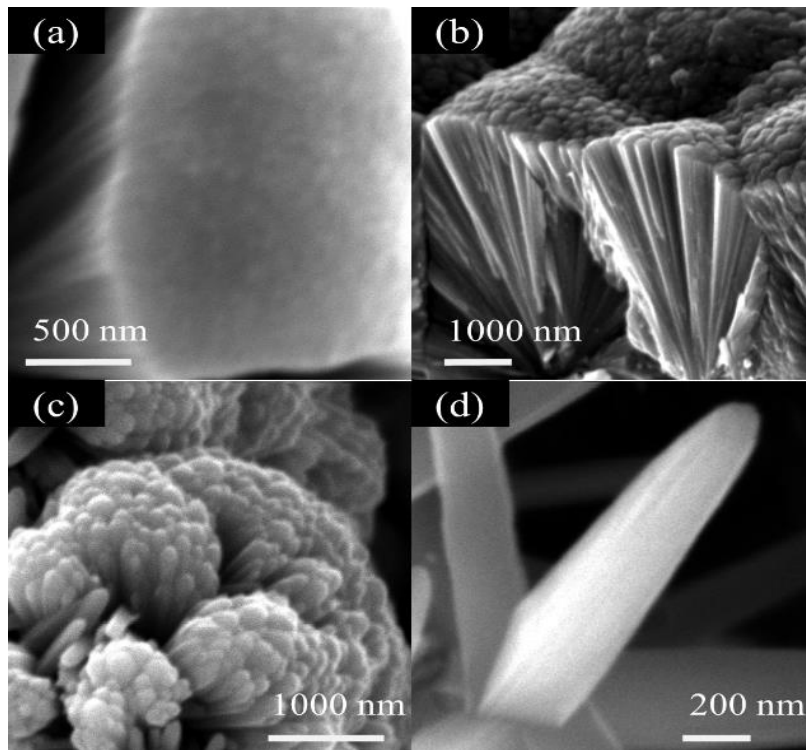


Figura 6. Magnificación de Micrografías SEM de nanovarillas de TiO_2 fase rutilo. (a) $\text{TiO}_{2-0.25}$, (b) $\text{TiO}_{2-0.50}$, (c) $\text{TiO}_{2-0.75}$ y (d) $\text{TiO}_{2-1.0}$.

En la Figura 7 se observa el cambio del cuerpo y puntas de las nanovarillas de $\text{TiO}_{2-0.75}$ adquiridas por HRTEM. La Figura 7a muestra un acercamiento a una sección de la microsfera, donde se ve el apilamiento de las nanovarillas, la Figura 7b exhibe una nanovarilla, mostrando el plano $\{110\}$ y en la Figura 7c se pueden apreciar el arreglo atómico.

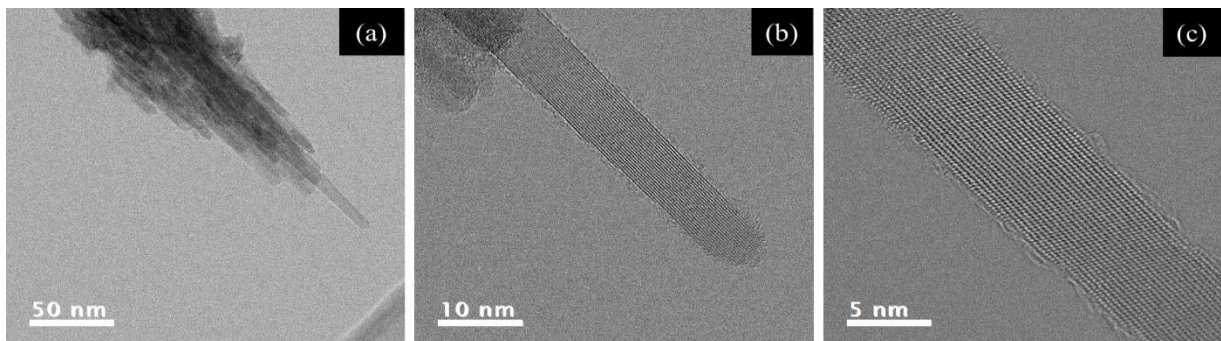
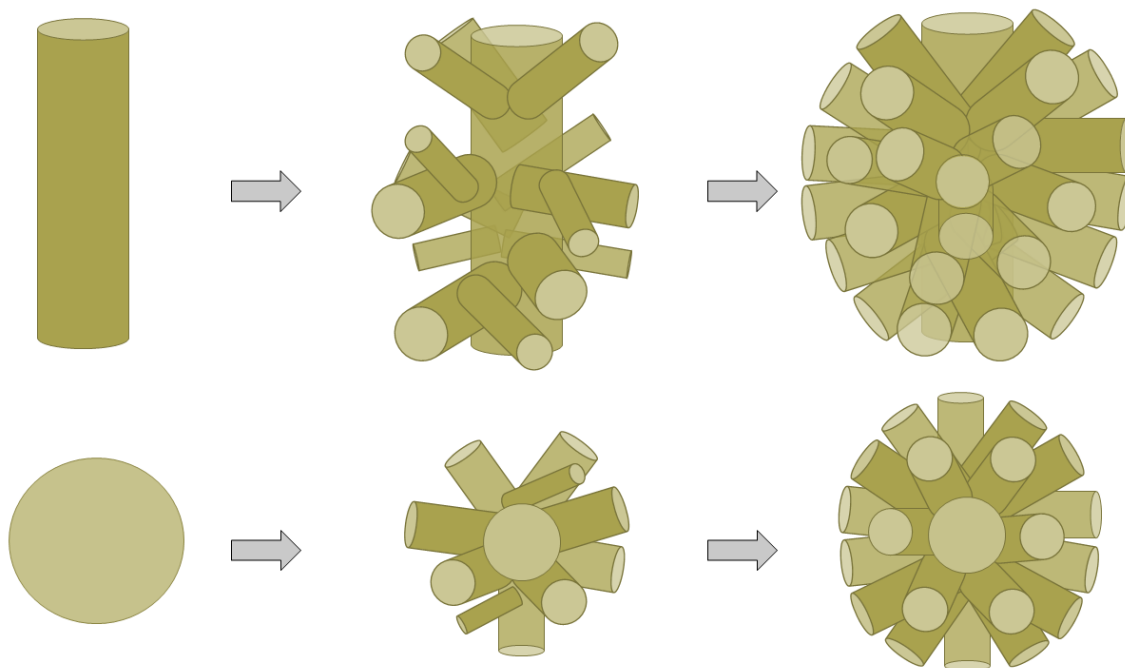


Figura 7. Micrografías HRTEM de nanovarillas de $\text{TiO}_{2-0.75}$, (a) 500 k, (b) 2.5 M y (c) 5 M

En el Esquema 3 se muestra el crecimiento de las nanovarillas de TiO_2 , donde a partir de una semilla se crea un núcleo principal formando una nanovarilla alargada, en la cual crecen ramificaciones originando lo que se asemeja a flores.



Esquema 3. Diagrama esquemático del crecimiento de nanovarillas de TiO_2 fase rutilo.

5.2.4 Espectroscopia de Energía Dispersiva

La composición química elemental por EDS se realizó para corroborar la pureza de los materiales. Se puede observar en la Figura 8 el espectro de uno de los materiales sintetizados ($\text{TiO}_{2-1.0}$) contiene Ti y O_2 , y no muestra presencia de Cl. Esto prueba que el material sintetizado está libre de impurezas. En la figura, se presenta el gráfico de solamente un material, ya que los demás poseen un comportamiento similar, libres de impurezas.

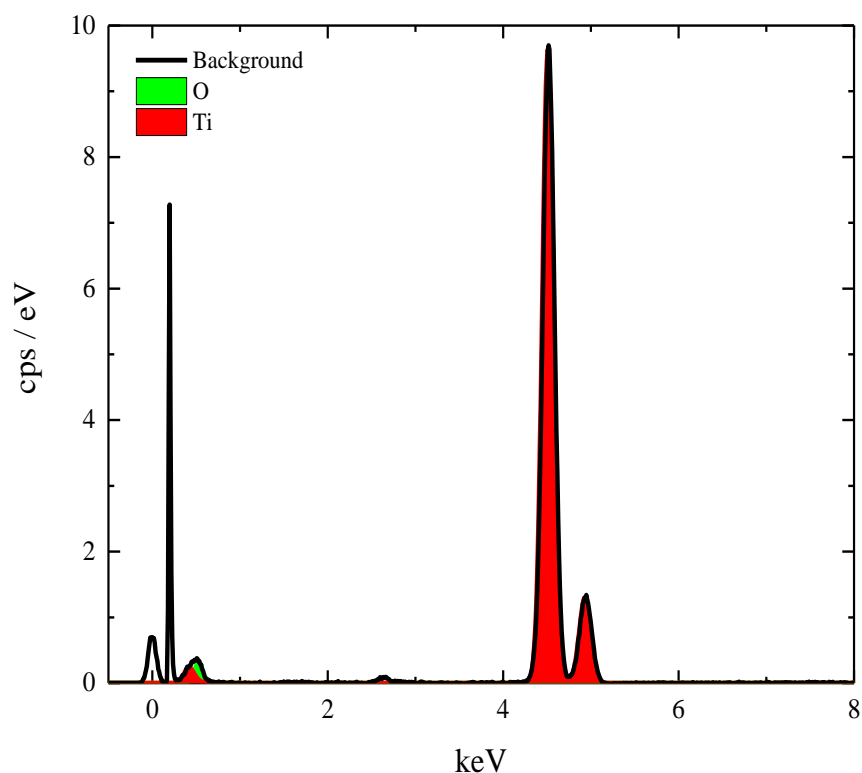


Figura 8. Espectroscopia de energía dispersiva de nanovarillas de TiO_2 fase rutilo.

5.2.5 Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Fueron determinadas las propiedades ópticas de los materiales por DRS (Figura 9), excepto $\text{TiO}_{2-0.25}$ debido a que se desprendió la película. En la Figura 9a, se puede observar que los espectros de los materiales sintetizados están alineados alrededor de los 400 nm en la región conocida como ajuste-rojo (red-shift) al igual que el rutilo de referencia. Se puede inferir que el abatimiento en la reflectancia es por la interferencia con el FTO. A su vez entre los materiales sintetizados se encuentran leves diferencias, que podrían ser por la variación de la relación de proporción de HCl y H_2O .

En la Figura 9b se muestran los espectros en $F(R)h\nu^{1/2}$ los valores obtenidos de E_g fueron 2.990 eV para $\text{TiO}_{2-0.50}$, 2.967 eV para $\text{TiO}_{2-0.75}$, 2.937 eV para $\text{TiO}_{2-1.00}$, 2.992 para la anatasa de referencia (Anatasa-STD), y 2.923 para el rutilo de referencia (Rutilo-STD). La banda prohibida

de los materiales sintetizados está entre las fases rutilo y anatasa, como se ha observado en las técnicas anteriores, siendo $\text{TiO}_2\text{-1.00}$ el más cercano a rutilo.

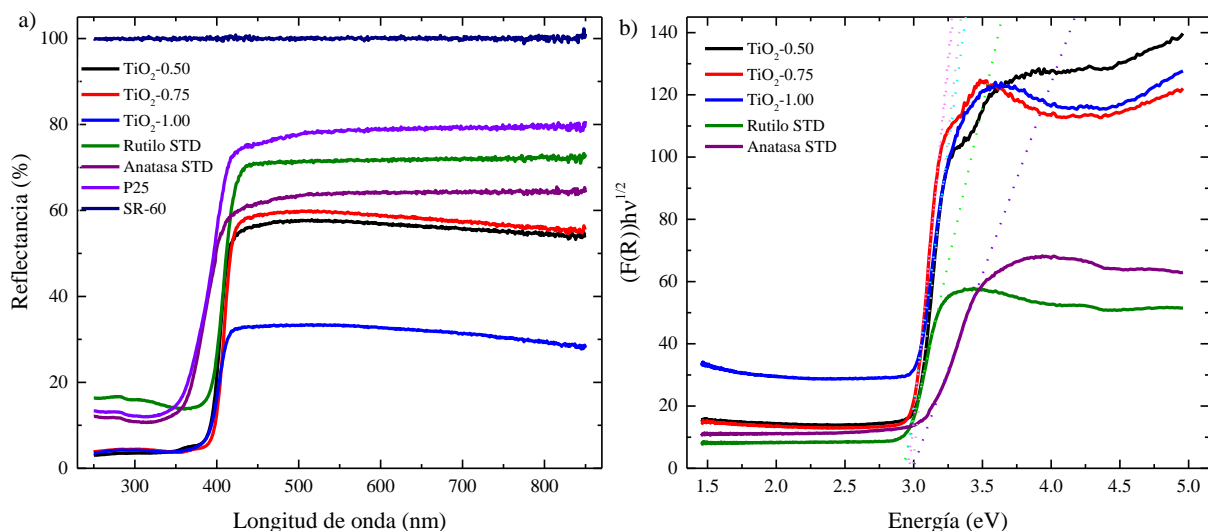


Figura 9. Espectros de nanovarillas de TiO_2 fase rutilo. a) Reflectancia y b) $F(R)hv^{1/2}$.

5.3 Caracterización y Determinación electroquímica de NB

En esta sección se presentan los resultados de caracterización y determinación EQ de NB utilizando nanomateriales de nanovarillas de TiO_2 mediante VC. Esta sección se divide en dos: los resultados obtenidos de los electrodos de grafito modificado con las tintas de nanovarillas de TiO_2 y los electrodos de vidrio conductor con películas de nanovarillas de TiO_2 .

5.3.1 VC de electrodos de grafito modificado con tinta de TiO_2

5.3.1.1 Caracterización electroquímica de NB

La caracterización EQ se llevó a cabo mediante VC en una solución de Na_2SO_4 0.1M como se muestra en la Figura 10. Los VC presentan dos zonas relevantes, una entre -1.20 a -0.25 V vs Ag/AgCl en el sentido catódico que representa la reducción de $\text{TiO}_2 + 1e^- \rightarrow \text{TiO}$. La otra zona

entre 0.00 a 1.0 V vs Ag/AgCl en el sentido anódico que representa la oxidación de $\text{TiO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 1\text{e}^-$. El material $\text{PTiO}_{2-0.50}$ muestra un aumento de la corriente en la zona de reducción de TiO_2 , que podría referirse a una contaminación de traza de cloro residual de la síntesis.

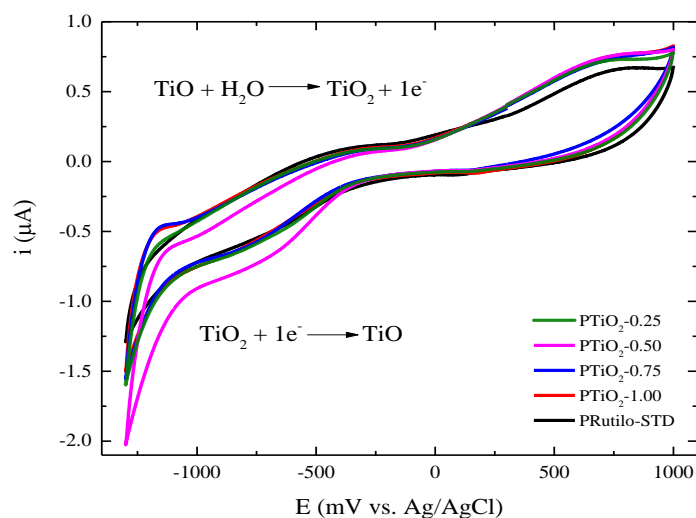


Figura 10. VC de nanovarillas $\text{PTiO}_{2-0.25}$, $\text{PTiO}_{2-0.50}$, $\text{PTiO}_{2-0.75}$, $\text{PTiO}_{2-1.00}$ y PRutilo-STD , a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 .

5.3.1.2 Determinación EQ de NB

Para la determinación EQ de NB con los electrodos de grafito modificados con la tinta de nanovarillas de TiO_2 , se utilizó la técnica VC. En la Figura 11a se muestra los VC del electrodo de grafito modificado con $\text{TiO}_{2-0.25}$, se observa una disminución de las corrientes anódicas y catódicas conforme aumenta la concentración de NB. La magnificación en la Figura 11b, tomada de la zona catódica del VC 11a evidencia la disminución de corriente en presencia de diferentes concentraciones de NB. El inserto de la Figura 11b muestra la curva de calibración de este nanomaterial como sensor de NB, tomando los datos de la magnificación de la Figura 11b, con la cual se puede inferir que la sensibilidad es de $8.283 \mu\text{A/ppb}$ en un intervalo de detección lineal de 5 a 10 ppb de NB con una $R^2 = 0.993$.

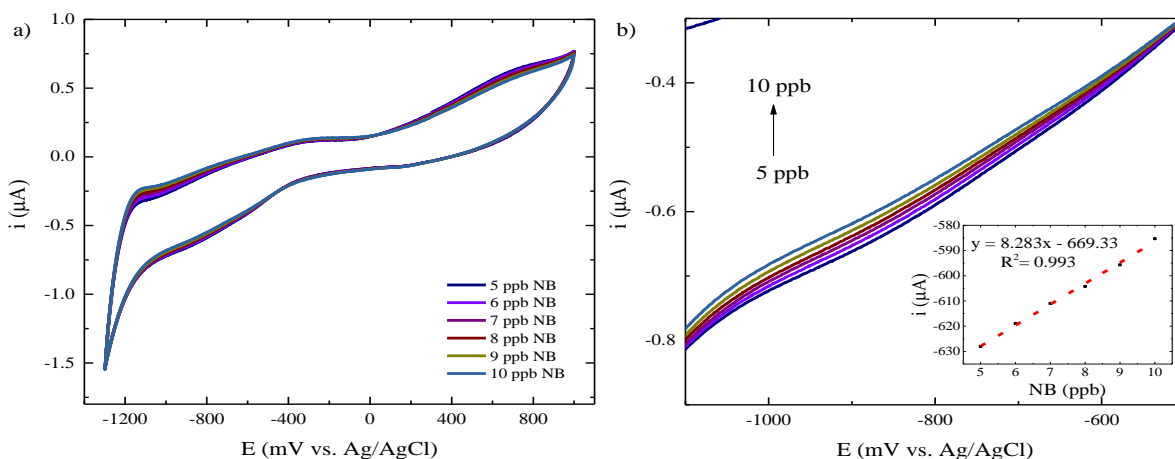


Figura 11. VC de nanovarillas de $\text{PTiO}_{2-0.25}$ en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 . Inseto: curva de calibración.

En la Figura 12a se exhibe la VC de $\text{PTiO}_{2-0.50}$, y en la Figura 12b se muestra la magnificación de la VC de $\text{PTiO}_{2-0.50}$, y se observa una disminución en la corriente al incrementar la concentración de NB. El inserto de la Figura 12b muestra la curva de calibración de este nanomaterial como sensor de NB, con la cual se puede inferir que la sensibilidad es de $12.338 \mu\text{A/ppb}$ en un intervalo de detección lineal de 1 a 7 ppb de NB con una $R^2=0.992$.

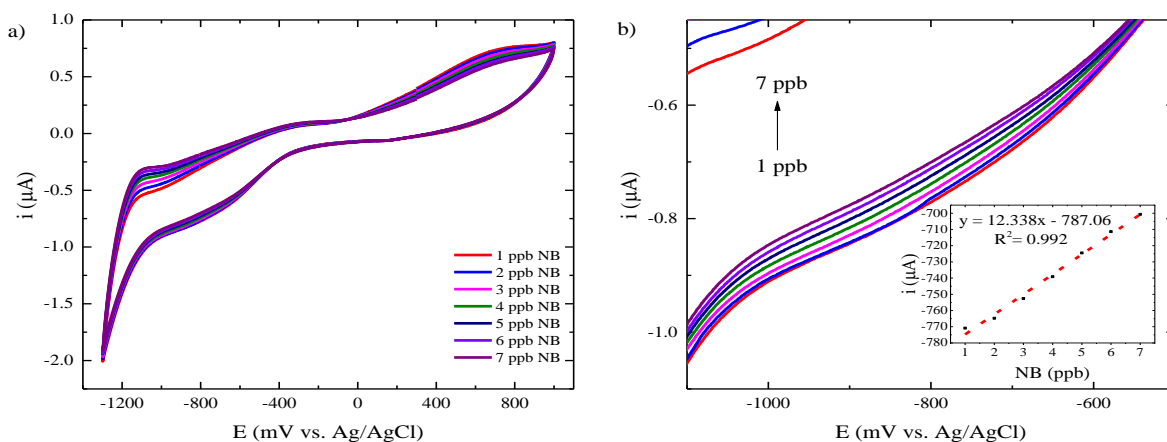


Figura 12. VC de nanovarillas de $\text{PTiO}_{2-0.50}$ en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 . Inseto: curva de calibración.

En la Figura 13a se exhibe la VC de $\text{PTiO}_{2-0.75}$, en la Figura 13b se muestra la magnificación de la VC de $\text{PTiO}_{2-0.75}$, y se observa una disminución en la corriente al incrementar la concentración de NB. El inserto de la Figura 13b muestra la curva de calibración de este nanomaterial como sensor de NB, con la cual se puede inferir que la sensibilidad es de $10.576 \mu\text{A/ppb}$ en un intervalo de detección lineal de 3 a 10 ppb de NB con una $R^2 = 0.987$.

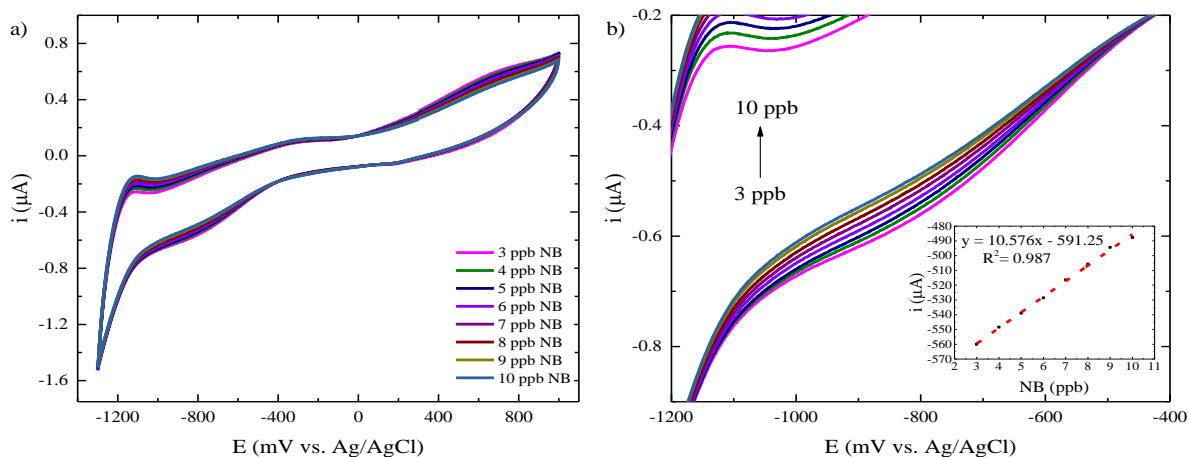


Figura 13. VC de nanovarillas de $\text{PTiO}_{2-0.75}$ en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 . Inserto: curva de calibración.

La Figura 14a exhibe la VC de $\text{PTiO}_{2-1.00}$, y en la Figura 14b se muestra la magnificación de la VC de $\text{PTiO}_{2-1.00}$, y se observa una disminución en la corriente al incrementar la concentración de NB. El inserto de la Figura 14b muestra la curva de calibración de este nanomaterial como sensor de NB, con la cual se puede inferir que la sensibilidad es de $14.699 \mu\text{A/ppb}$ en un intervalo de detección lineal de 1 a 9 ppb de NB con una $R^2=0.993$.

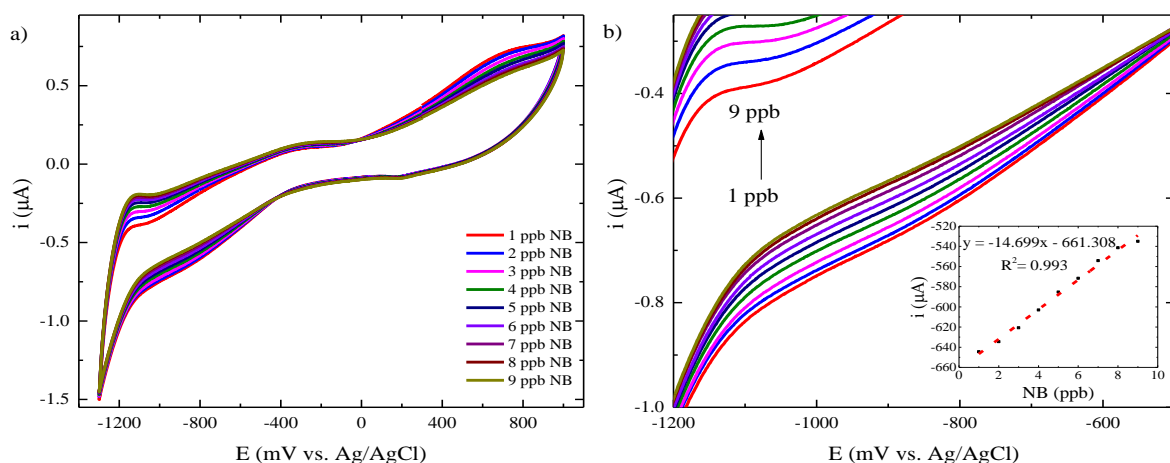


Figura 14. VC de nanovarillas de $\text{PTiO}_{2-1.00}$ en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 . Inseto: curva de calibración.

La Figura 15a exhibe la VC de PRutilo-STD, y en la Figura 15b se muestra la magnificación de la VC de PRutilo-STD, y se observa un decremento en la corriente al incrementar la concentración de NB. El inserto de la Figura 15b muestra la curva de calibración de este nanomaterial como sensor de NB, con la cual se puede inferir que la sensibilidad es de $2.3 \mu\text{A/ppb}$ en un intervalo de detección lineal de 7 a 10 ppb de NB con una $R^2=0.9888$.

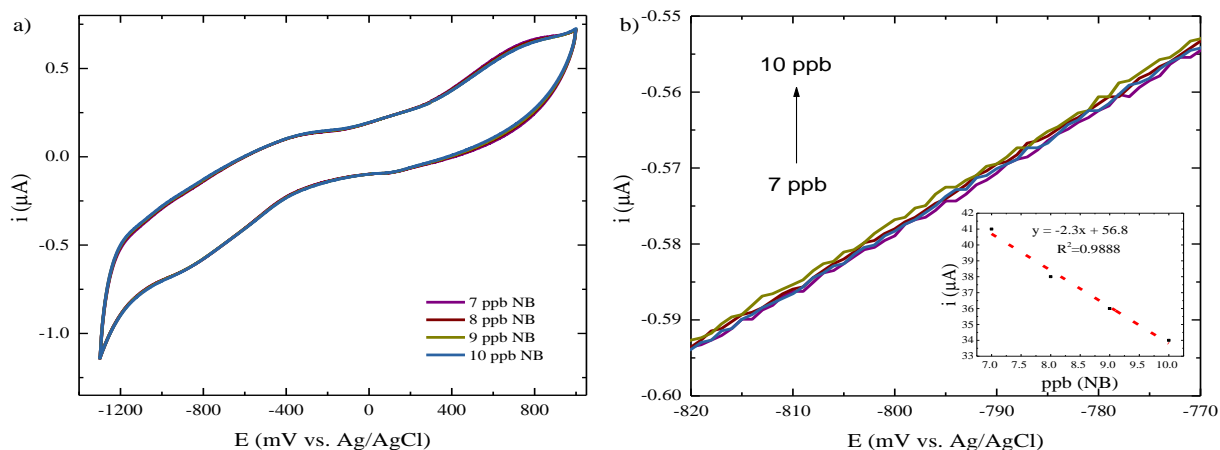


Figura 15. VC de nanovarillas de PRutilo-STD en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 . Inseto: curva de calibración.

En la Tabla 2 se puede observar que la sensibilidad de las sondas incrementó con el aumento de la apertura de las microfloreas de TiO_2 , alcanzando bajas concentraciones de partes por billón. Mientras que la del Rutilo STD nanocrystalino mostró un intervalo de detección reducido. El R^2 fue mayor a 0.98 para todos.

Tabla 2. Valores de sensibilidad e intervalo de detección de NB de los materiales en tinta.

Material	Intervalo de detección (NB ppb)	Sensibilidad ($\mu\text{A/ppb}$)
PTiO_{2-0.25}	5 – 10	8.283
PTiO_{2-0.50}	1 – 7	12.338
PTiO_{2-0.75}	3 – 10	10.576
PTiO_{2-1.00}	1 - 9	14.699
PRutilo-STD	7 - 10	2.300

5.3.1 VC de vidrio conductor modificado con microesferas de TiO_2

5.3.1.1 Caracterización EQ de NB

La caracterización de los materiales $\text{STiO}_{2-0.50}$, $\text{STiO}_{2-0.75}$ y $\text{STiO}_{2-1.00}$ se realizaron por VC en Na_2SO_4 0.1M. Para el material $\text{STiO}_{2-0.25}$ no se pudo realizar el análisis debido a que se desprendía la película del vidrio conductor, haciendo imposible su medición. En la Figura 16 se muestra la caracterización EQ que se llevó a cabo mediante VC. Los voltamogramas presentan una zonas relevante, entre -1.10 a 0.2 V vs Ag/AgCl en el sentido catódico se muestra la reducción de $\text{TiO}_2 + 1e^- \rightarrow \text{TiO}$, mientras que el sentido anódico se lleva a cabo la oxidación de $\text{TiO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 1e^-$. Cabe destacar que las zonas redox de TiO_2 son más evidentes y definidas que los VC producidos por los electrodos de grafito modificados con las tintas de nanovarillas de TiO_2 . Esto podría atribuirse al ordenamiento de las nanovarillas crecidas sobre el vidrio conductor, que logra donar y aceptar los electrones de manera más eficiente en su superficie.

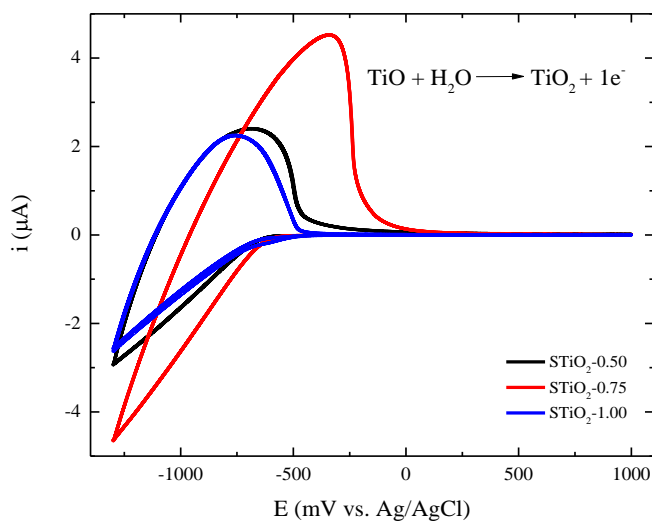


Figura 16. VC de nanovarillas de TiO_2 de $\text{STiO}_{2-0.50}$, $\text{STiO}_{2-0.75}$ y $\text{STiO}_{2-1.00}$ a 50 mVs^{-1} en 0.1 M de Na_2SO_4 .

5.3.2.2 Determinación EQ de NB

Para la determinación EQ de NB con los electrodos de vidrio conductor modificados con películas de nanovarillas de TiO_2 , se utilizó la técnica VC. En la Figura 17a exhibe los VC de $\text{STiO}_{2-0.50}$ en presencia de diferentes concentraciones de NB, la disminución de la corriente en la zona de reducción y oxidación de TiO_2 es evidente. La Figura 17b se muestra la magnificación de la VC de $\text{STiO}_{2-0.50}$ del barrido anódico, y se observa un decremento en la corriente al incrementar la concentración de NB. El inserto de la Figura 17b muestra la curva de calibración de este nanomaterial como sensor de NB, con la cual se puede inferir que la sensibilidad es de $17.637 \mu\text{A/ppb}$ en un intervalo de detección lineal de 0 a 10 ppb de NB con una $R^2=0.990$.

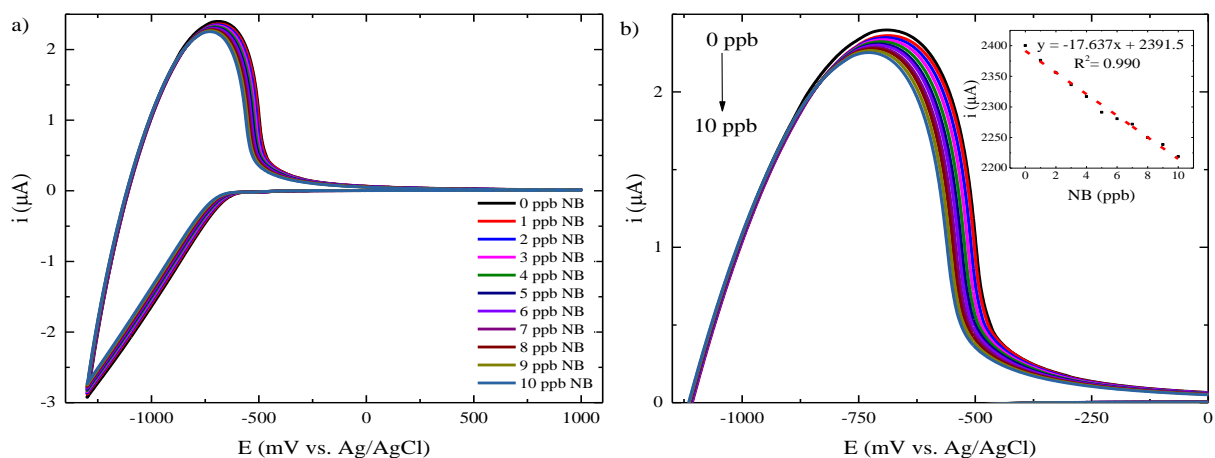


Figura 17. VC de películas de nanovarillas de $\text{STiO}_{2-0.50}$ en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 . Inseto: curva de calibración.

En la Figura 18a se exhibe la VC de $\text{STiO}_{2-0.75}$, y en la Figura 18b se muestra la magnificación de la VC de $\text{STiO}_{2-0.75}$, y se observa un decremento en la corriente al incrementar la concentración de NB. El inserto de la Figura 18b muestra la curva de calibración de este nanomaterial como sensor de NB, con la cual se puede inferir que la sensibilidad es de $11.719 \mu\text{A/ppb}$ en un intervalo de detección lineal de 0 a 10 ppb de NB con una $R^2 = 0.969$.

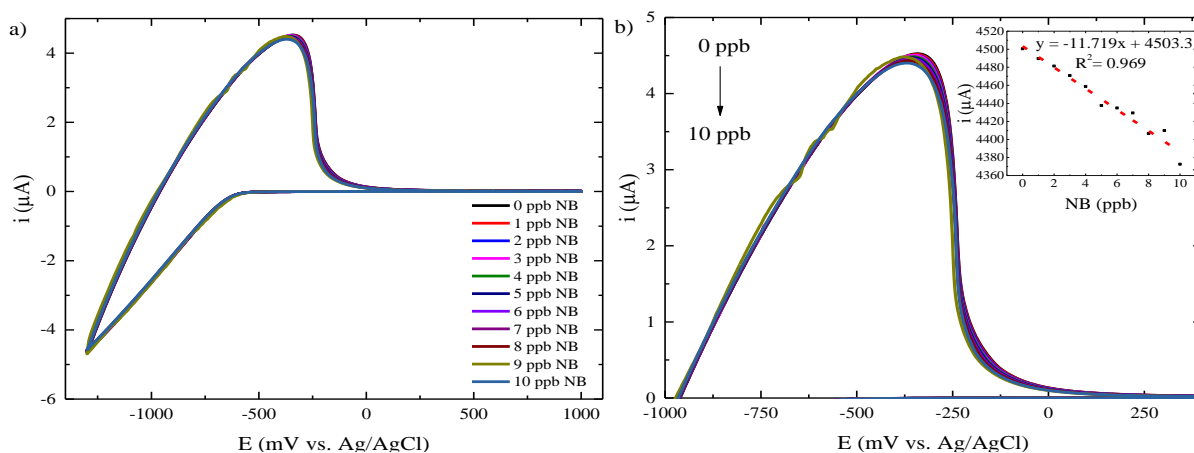


Figura 18. VC de películas de nanovarillas de $\text{STiO}_{2-0.75}$ en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs^{-1} en 0.1M de Na_2SO_4 . Inseto: curva de calibración.

La Figura 19a exhibe la VC de STiO_{2-1.00}, y en la Figura 19b se muestra la magnificación de la VC de STiO_{2-1.00}, y se observa un decremento en la corriente al incrementar la concentración de NB. El inserto de la Figura 19b muestra la curva de calibración de este nanomaterial como sensor de NB, con la cual se puede inferir que la sensibilidad es de 25.362 $\mu\text{A/ppb}$ en un intervalo de detección lineal de 0 a 10 ppb de NB con una $R^2=0.988$.

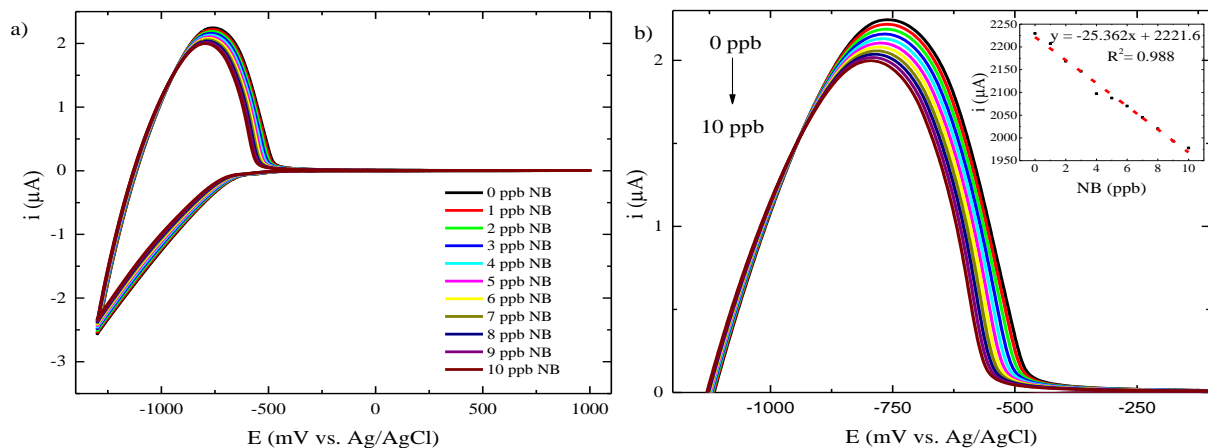


Figura 19. VC de películas de nanovarillas de STiO_{2-1.00} en presencia de diferentes concentraciones (a). Magnificación de la zona catódica en la determinación de NB (b) a 50 mVs⁻¹ en 0.1M de Na₂SO₄. Inserto: curva de calibración.

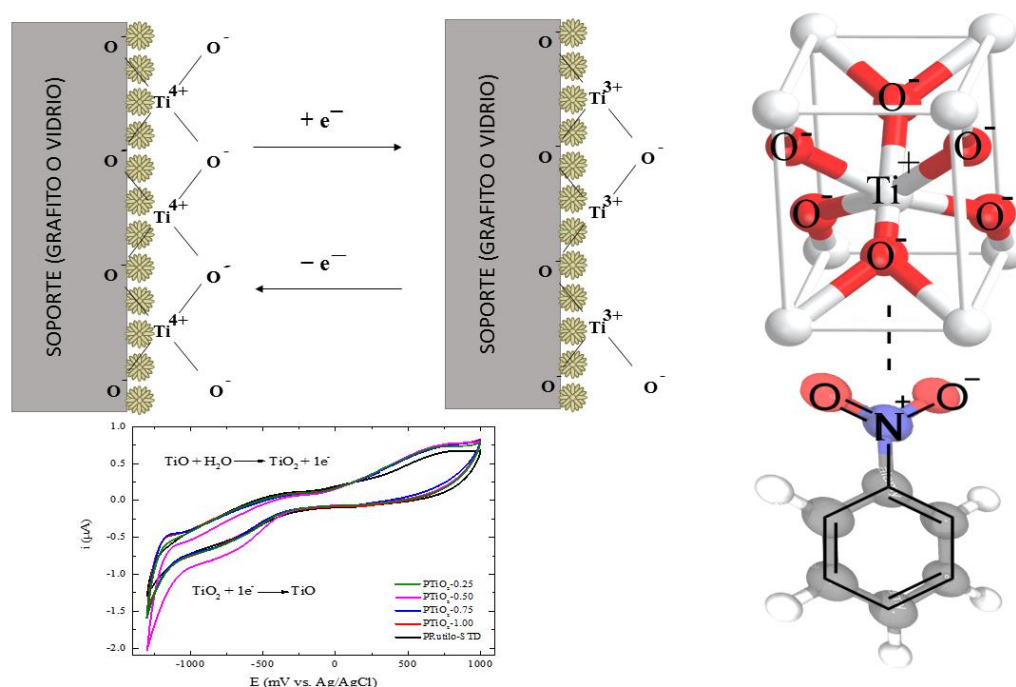
En la Tabla 3 se puede observar que la sensibilidad de las sondas incrementó con el aumento de la apertura de las nanoflores de TiO₂, alcanzando bajas concentraciones de partes por billón. El R^2 fue mayor a 0.96 para todos.

Tabla 3. Valores de sensibilidad e intervalos de detección de NB de los materiales en soporte.

Material	Intervalo de detección (NB ppb)	Sensibilidad ($\mu\text{A/ppb}$)
STiO _{2-0.50}	0 – 10	17.367
STiO _{2-0.75}	0 – 10	11.719
STiO _{2-1.00}	0 - 10	25.362

A partir de la caracterización fisicoquímica y las pruebas electroquímicas se propuso un mecanismo de determinación de NB a través de las microesferas de TiO₂ (véase Esquema 4).

Primeramente, en ausencia de NB la reducción-oxidación de la superficie de TiO_2 es evidente en los voltamperogramas. En presencia de NB, las corrientes generadas en esta zona disminuyen al incrementar la concentración de NB, esto podría ser atribuido, a que los oxígenos del TiO_2 interactúan con el nitrógeno presente en la molécula de NB. La sensibilidad e intervalo de detección del NB son afectados por las fases cristalinas del TiO_2 , siendo la que tiene una mayor proporción fase rutilo la más activa. Este efecto puede ser debido a que la fase rutilo tiene una mayor cantidad de oxígenos expuestos en comparación a la fase anatasa, por lo que una mayor cantidad de moléculas de NB pueden interactuar en su superficie e inhibir las reacciones de reducción-oxidación de TiO_2 . Este proceso crea un cambio de la corriente que es evidente, el cual se puede observar en los voltamperogramas obtenidos.



Esquema 4. Mecanismo de interacción entre NB y TiO_2 .

VI. CONCLUSIONES

- ❖ Se sintetizaron microesferas de TiO_2 estructuradas jerárquicamente de nanovarillas cristalinas en fase rutilo/anatasa a diferentes proporciones de HCl y H_2O cambiando el pH de la solución y así generándose nanovarillas de diferentes morfologías.
- ❖ Gracias a la caracterización fisicoquímica (espectroscopia FT-IR, Raman y DRS) se obtuvo que de los materiales sintetizados $\text{TiO}_{2-0.25}$ pertenece a la fase anatasa, mientras que los demás ($\text{TiO}_{2-1.00}$, $\text{TiO}_{2-0.75}$ y $\text{TiO}_{2-0.50}$) a la fase rutilo.
- ❖ En las imágenes SEM y HRTEM se puede observar que las microesferas mostraron diferentes grados de empaquetamiento desde cerradas hasta abiertas en forma de flores y el área de superficie expuesta de los planos $\{110\}$ y $\{111\}$ de la nanovarilla.
- ❖ A su vez, otra variante que se usó fue el soporte, donde en uno se utilizó el vidrio conductor como electrodo y en el otro el material se manipuló para hacer una tinta. Los voltamogramas de la VC se muestran diferencias en las zonas redox que tienen relación a la exposición de los planos $\{110\}$.
- ❖ Las microesferas de TiO_2 se utilizaron como sensores electroquímicos para la determinación de NB en una solución acuosa con concentraciones de ultratrazas de ppb. De las cuales, se encontró una gran diferencia entre la sensibilidad que detectan, siendo la de $\text{STiO}_{2-1.0}$ la mejor. Así, comprobando que la hipótesis fue correcta. Por lo tanto se puede afirmar, que las propiedades EQ de detección de NB por las TiO_2 están directamente relacionadas con la morfología, es decir, con las condiciones de síntesis que se usaron.
- ❖ Como trabajo a futuro en este estudio sería la realización de prueba de competencias con otros COV's, probar con diferentes estructuras de microfiores de TiO_2 y evaluar otros contaminantes. Esto abriría el camino para el monitoreo de contaminantes emergentes.

VII. REFERENCIAS

- (1) Robledo, V. H.; Velázquez, M. A.; Montañez, J. L.; Pimentel, J. L.; Vallejo, A. A.; López, M. D.; Venegas, J. Hidroquímica y contaminantes emergentes en aguas residuales urbano industriales de Morelia, Michoacán, México. *Rev. Int. Contam. Ambient.* **2017**, *33*, 221–23.
- (2) Díaz J. P. *Sistemas de energías renovables*; Paraninfo: Madrid, 2015.
- (3) Zhao, L.; Ma, W.; Ma, J.; Wen, G.; Liu, Q. Relationship between acceleration of hydroxyl radical initiation and increase of multiple-ultrasonic field amount in the process of ultrasound catalytic ozonation for degradation of nitrobenzene in aqueous solution. *Ultrason. Sonochem.* **2015**, *22*, 198–204.
- (4) EPA, Nitroorganic and Nitroamines by High Performance Liquid Chromatography (HPLC), 8300 Method, USA, 1994.
- (5) Rajeshwar, K.; Ibanez, J.; Swain, G. M. Electrochemistry and the environment. *J. Appl. Electrochem.* **1994**, *24*, 1077–1091.
- (6) Sedghi, R.; Heidari, B.; Behbahani, M. 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.* **2015**, *285*, 109–116.
- (7) Jing, B.; Baoxue, Z. Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10131–10176.
- (8) Corona, L. G.; Abarca, G. S.; Mares, J. *Sensores y actuadores. Aplicaciones con Arduino®*; GRIPO EDITORIAL PATRIA: México DF, 2014.
- (9) Moretto, L.; Kalcher, K. *Environmental Analysis by Electrochemical Sensors and Biosensors*; Springer-Verlag New York: Ontario, 2014.
- (10) Dambournet, D.; Belharouak, I.; Amine, K. Tailored Preparation Methods of TiO₂ Anatase, Rutile, Brookite: Mechanism of Formation and Electrochemical Properties. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 1173–117.
- (11) Mendoza D. Nanomateriales: nuevas propiedades a menores dimensiones. *Revista de la Academia Mexicana de Ciencias.* **2003**, *54*, 23-29.

-
- (12) Kobayashi, M.; Kato, H.; Kakihana, M. Synthesis of Titanium Dioxide Nanocrystals with Controlled Crystal- and Micro- Structures from Titanium Complexes. *Nanomater. Nanotechnol.* **2013**, *3*, 1-10.
- (13) Gaharwar, K.; Carrow, J. Bioinspired Polymeric Nanocomposites for Regenerative Medicine. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 248–264.
- (14) Liu, B.; Aydil, E. S. Growth of Oriented Single-Crystalline Rutile TiO₂ Nanorods on Transparent Conducting Substrates for Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3985-3990.
- (15) Zheng, X. Cho, I. S.; Chen, Z.; Forman, A. J.; Kim, D. P.; Rao, P.M.; Jaramillo, T. F.; Branched TiO₂ nanorods for photoelectrochemical hydrogen production. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 4978- 4984.
- (16) Wu, N.; Wang, J.; Tafen, D. N.; Wang, H.; Zheng, J. G.; Lewis, J. P.; Liu, X.; Leonard, S. S.; Manivannan, A. Shape-enhanced Photocatalytic Activity of Single-crystalline Anatase TiO₂ (101) Nanobelts. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 6679-6685.
- (17) Bertuna A.; Cominia, E.; Polia, N.; Zappaa, D.; Sberveglia, G. Titanium Dioxide Nanostructures Chemical Sensor. *Procedia Eng.* **2016**, *168*, 313–316.
- (18) Shaposhnik D.; Pavelko, R.; Llobet, E.; Gispert-Guirado, F.; Vilanova, X. Hydrogen sensors on the basis of SnO₂-TiO₂ systems. *Procedia Eng.* **2011**, *25*, 1133–1136.
- (19) Jeon, K. J.; Phan, D. T.; Jung, Y. W.; Woo, J. A. Fast response of hydrogen sensor using palladium nanocube-TiO₂ nanofiber composites. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2001**, *42*, 18754 -18761.
- (20) Guo, M.; Wang, X.; Xia, X.; Zhang, X.; Meng, W.; Yuan, C. Nonenzymatic glucose sensor based on Ag&Pt hollow nanoparticles supported on TiO₂ nanotubes. *Mater. Sci. Eng. C.* **2017**, *80*, 174–179.
- (21) Dhanekar S.; Dwivedi, P.; Chauhan, N.; Vivekanandan, P.; Das, S.; Kumar, D. S. Scalable fabrication of prototype sensor for selective and sub-ppm level ethanol sensing based on TiO₂ nanotubes decorated porous silicon. *Sens. Actuator B-Chem.* **2017**, *249*, 602–610.
- (22) Guo, L.; Yan, L.; Bo, X.; Zhang, Y. Facile green synthesis of nitrogen-doped porous carbon and its use for electrocatalysis towards nitrobenzene and hydrazine. *Electrochim. Acta.* **2014**, *137*, 693–699.
-

-
- (23) Velusamy V.; Sakthivel, R.; Palanisamy, S.; Chen, S. M.; Ramaraj, S.; Yi-Fan, P.; Hall, J.M.; Ramaraj, S. K. A robust nitrobenzene electrochemical sensor based on chitin hydrogel entrapped graphite composite. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2017**, *80*, 663–668.
- (24) Guo L.; Zhang, Y.; Zeng, L.; Bo, X.; Wang, H. Electrochemical study of nitrobenzene reduction using novel Pt nanoparticles/macroporous carbon hybrid nanocomposites. *Anal. Chim. Acta.* **2012**, *752*, 45–52.
- (25) Luo L.; Wang, X.; Ding, Y.; Li, Q.; Jia, J.; Denga, D. Electrochemical determination of nitrobenzene using bismuth-film modified carbon paste electrode in the presence of cetyltrimethylammonium bromide, *Anal. Methods.* **2010**, *2*, 1095–1100.
- (26) Zhang Y.; Ma, J.; Zhang, Y.; Zhu, G.; Liu, B.; Chen, J. Sensitive electrochemical detection of nitrobenzene based on macro-/meso-porous carbon materials modified glassy carbon electrode. *Talanta*, **2012**, *88*, 696–700.
- (27) Fakhari A. R.; Ahmar H. A new method based on headspace adsorptive accumulation using a carboxylated multi-walled carbon nanotubes modified electrode: Application for trace determination of nitrobenzene and nitrotoluene in water and wastewater, *Anal. Methods.* **2011**, *3*, 2593–2598.
- (28) Manivannan S.; Ramaraj R. Synthesis of cyclodextrin-silicate sol–gel composite embedded gold nanoparticles and its electrocatalytic application, *Chem. Eng. J.* **2012**, *210*, 195–202.
- (29) Ganesan V.; Rastogi, P. K.; Krishnamoorthi, S. Palladium nanoparticles incorporated polymer-silica nanocomposite based electrochemical sensing platform for nitrobenzene detection. *Electrochim. Acta.* **2014**, *147*, 442–450.
- (30) Mali, S. S.; Betty, C. A.; Bhosale, P. N.; Devan, R .S.; Ma, Y. R.; Kolekar, S. S.; Patil, P. S. Hydrothermal synthesis of rutile TiO₂ nanoflowers using brønsted acidic ionic liquid [BAIL]: synthesis, characterization and growth mechanism. *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, *14*, 1920-1924.
- (31) Mokhtara, S. M.; Ahmada, M. K.; Soona, C. F.; Nafarizala, N.; Faridahb, A. B.; Surianic, A. B.; Mamatd, M. H.; Shimomurae, M.; Murakamie, K. Fabrication and characterization of rutile-phased titanium dioxide (TiO₂) nanorods array with various reaction times using one step hydrothermal method. *Optik.* **2018**, *154*, 510-515.
-

- (32) Zhang, J.; Li, M. J.; Feng, Z. C.; Chen, J.; Li, C. UV Raman Spectroscopic Study on TiO₂. I. Phase Transformation at the Surface and in the Bulk. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 927-935.
- (33) Hernández, J. M.; García, L. A.; Zeifert, B. H.; García, R.; Zermeño, B. B.; Del Angel, T.; Cueto, A. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de N-TiO₂ – Anatasa. *Superficies y Vacío*. **2008**, *21*, 1-5.
- (34) Liu G.; Yang, H. G.; Pan, J.; Yang, Y. Q.; Lu, G. Q.; Cheng, H. M. Titanium Dioxide Crystals with Tailored Facets, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 9559-9612.