

## APLICACIÓN DE NANOPARTICULAS DE HIERRO EN EL ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DE NITRO COMPUESTOS

Evelin Gutiérrez<sup>a</sup>, C. A. Sánchez<sup>a</sup>, José A. Rodríguez<sup>a\*</sup>, Julián Cruz<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Área Académica de Química, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo

josear@uaeh.edu.mx

### RESUMEN

Los nitrocompuestos se utilizan en productos comunes para la sociedad como disolventes, fumigantes, aditivos para gasolina, e incluso explosivos. Una ventaja de los nitrocompuestos es su propiedad de reducirse a su correspondiente amina con cantidades mínimas de intermediarios como hidroxilaminas y compuestos nitrosos mediante técnicas químicas y electroquímicas. En este proyecto se propone un método de análisis de 2-metil-5-nitroimidazol empleando voltamperometría diferencial de pulso y electrodos de trabajo de pasta de carbono modificados con nanopartículas de hierro. La modificación de los electrodos resulta positiva en la determinación del nitrocompuesto, lo que se ve traducido en un aumento en la sensibilidad analítica. La espontaneidad del mecanismo de reducción propuesto se comprobó mediante la construcción del perfil energía de la reacción calculado mediante la teoría de funcionales de la densidad.

**Palabras Clave:** nitrocompuesto, reducción, voltamperometría, nanopartículas, hierro

### ABSTRACT

Nitro compounds are used in common products for society as solvents, fumigants, gasoline additives, and even explosives. An advantage of the property of nitro compounds is its property to be reduced to the corresponding amine with minimal amounts of intermediates nitroso and hydroxylamines compounds by chemical and electrochemical techniques. In this project was proposed a method of analysis of 2-methyl-5-nitroimidazole using differential pulse voltammetry and working electrodes carbon paste modified with iron nanoparticles. The modification of the electrodes results positive in determining the nitro compound, which is translated into an increase in assay sensitivity. Spontaneity reduction mechanism proposed was checked by construction of energy profile calculated employing functional theory of density.

**Keywords:** nitro compounds, reduction, voltammetry, nanoparticles, iron

## 1. INTRODUCCIÓN

Los nitrocompuestos son especies interesantes para el desarrollo de investigación química, pues se encuentran dentro de los contaminantes antropogénicos más comunes, debido a su uso en productos como municiones, insecticidas, herbicidas, plásticos, colorantes y farmacéuticos [1]. Algunos nitrocompuestos pueden causar efectos nocivos tras la inhalación de vapores que los contengan, cuando la exposición con este tipo de compuestos es prolongada se incrementa el riesgo de carcinogenicidad. En condiciones de alta temperatura, presencia de llamas o impactos ciertos nitrocompuestos pueden incendiarse e incluso generar explosiones. Dentro de los explosivos tradicionales usados comúnmente se encuentran dos nitrocompuestos que son, la nitroglicerina y el 2,4,6-trinitrotolueno (TNT).

Entre los procesos que contribuyen al destino ambiental de los nitrocompuestos aromáticos, la reducción del grupo nitro es el más característico. La reacción de transformación generalmente produce la correspondiente amina aromática, con cantidades pequeñas de intermediarios (hidroxilaminas y compuestos nitrosos), las aminas resultantes son también contaminantes. Una de las alternativas para la remediación de esta situación es la biodegradación, que ocurre de manera más simple y rápida a partir de la correspondiente amina del compuesto aromático en cuestión [1]. Para la reducción de nitrocompuestos a la correspondiente amina se han desarrollado métodos como por ejemplo: la reducción metal/acido, empleando metales como pueden ser Fe, Zn, Sn y la hidrogenación catalítica [2].

Un campo de investigación importante consiste en la generación de instrumentos y metodologías analíticas sensibles y selectivas para la detección de nitrocompuestos [3]. En el presente estudio, se aprovechó la posibilidad de llevar a cabo la reducción de los nitrocompuestos mediante técnicas electroquímicas en conjunto con el uso de hierro. Se realizó la preparación de un electrodo de pasta de carbono modificado con nanopartículas de hierro (NpFe), el cual se aplicó en la detección del nitrocompuesto, 2-metil-5-nitroimidazol. La detección se llevó a cabo mediante voltamperometría diferencial de pulsos. Para comprobar la espontaneidad de la reacción química para la formación de un compuesto amino a partir de su precursor nitro en presencia de hierro, se empleó la teoría de funcionales de la densidad (DFT) utilizando el funcional B3LYP y la base orbital 6-311++G\*\*.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 PREPARACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO

La preparación NpFe se llevó a cabo a partir de una solución acuosa de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBH}_4$  y carboximetilcelulosa. Se preparó una solución de carboximetilcelulosa al 0.5% (p/v) en agua desionizada, se mantuvo en agitación durante 40 min. Las NpFe fueron sintetizadas a partir de Fe(II) por reducción con  $\text{NaBH}_4$  en carboximetilcelulosa. Para llevar a cabo una reducción completa la relación molar del  $\text{NaBH}_4$  fue seis veces mayor a la del Fe(II). Se preparó una solución de 13.9 mg de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en 3 mL de agua desionizada y se adicionó en 3 mL de carboximetilcelulosa (0.5% p/v). Una solución recién preparada con 11.34 mg de  $\text{NaBH}_4$  en 3 mL de agua desionizada se agregó a la solución de  $\text{FeSO}_4$ -carboximetilcelulosa lentamente para evitar que la mezcla desbordara del matraz por la evolución del hidrógeno, se observó la formación de un precipitado de color negro que correspondía a las NpFe y finalmente se aforó a 10 mL [4]. La mezcla se mantuvo en agitación durante 10 minutos.

## 2.2 PREPARACIÓN DE ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO

Los electrodos de trabajo se prepararon para detectar el 2-metil-5-nitroimidazol partiendo de una mezcla de 20 mg de grafito con 10 mg de aceite mineral. El grafito utilizado se modificó adicionando a 20 mg del sólido, 250 y 500  $\mu\text{L}$  de la suspensión de NpFe preparada anteriormente. Las mezclas fueron secadas a  $70^\circ\text{C}$  por 20 min. De manera paralela se construye un electrodo sin modificar para contrastar los resultados obtenidos.

La obtención de los electrodos se realizó colocando cada una de las mezclas de grafito-aceite mineral en un tubo de metacrilato de diámetro interno 3.5 mm, en el cual fue colocado un metal conductor como contacto.

## 2.3 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

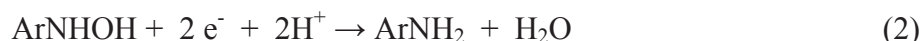
Se utilizó el compuesto 2-metil-5-nitroimidazol preparado en buffer Britton-Robinson (0.01 M de cada componente, pH 2.6). El análisis electroquímico se llevó a cabo empleando la técnica de voltamperometría diferencial de pulsos, partiendo de un potencial de 0.43 V a -1.3 V, a una velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  con un potencial de paso de 25 mV utilizando como electrodo de trabajo el carbono modificado y sin modificar, un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl 3.0 M KCl) en un potencióstato AutoLab PGSTAT 30.

## 2.4 ANÁLISIS TEÓRICO DE LA REACCIÓN DE REDUCCIÓN

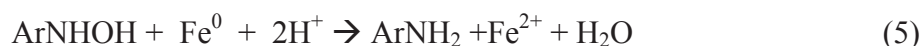
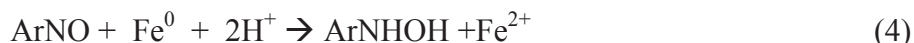
Para la optimización de las moléculas se utilizó el programa de cálculo Gaussian 09 y la visualización se efectuó en el programa Gauss View 5.0. Los cálculos teóricos se realizaron utilizando el funcional B3LYP y la base orbital 6-311++G\*\*.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha descrito que el proceso de reducción electroquímica de nitrocompuestos se lleva a cabo en un proceso de dos etapas. El primer paso consiste en la reducción electroquímica de nitrocompuesto a la correspondiente hidroxilamina en donde se involucran cuatro electrones (1) y posteriormente la reducción a amina involucrando dos electrones (2), como se muestra en las siguientes ecuaciones [5]:

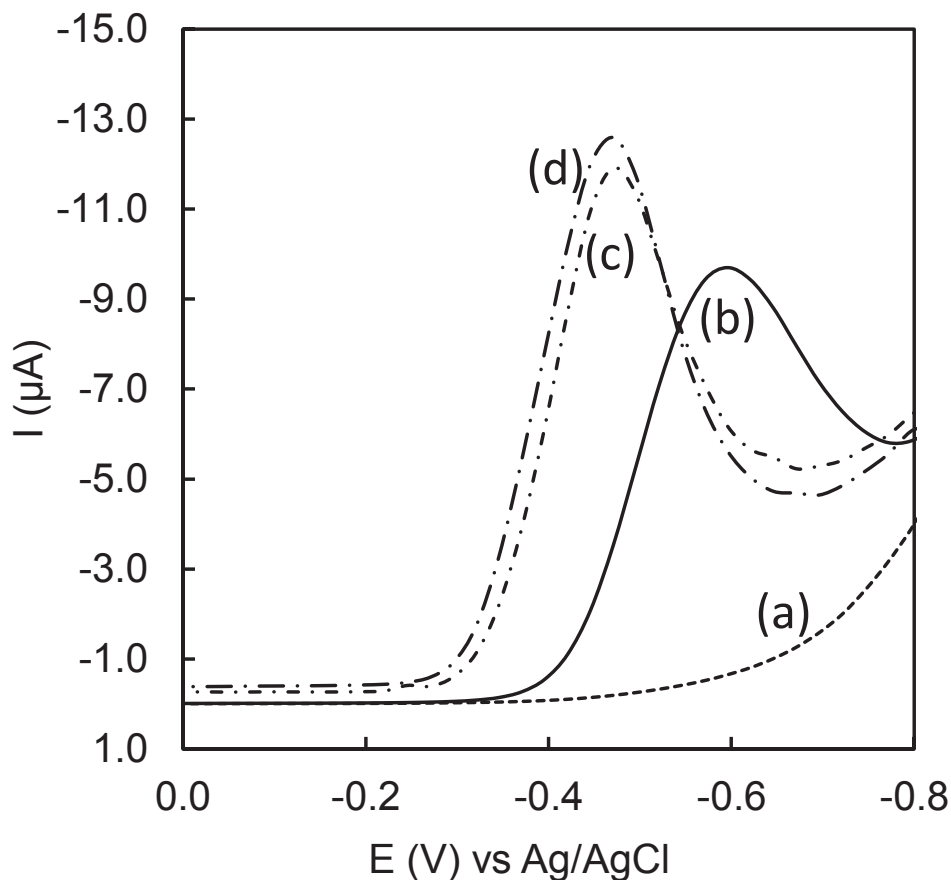


Adicionalmente al proceso de reducción antes descrito, una técnica para la transformación de nitrocompuestos es el empleo de metales como hierro, que permite la reducción de contaminantes tales como nitrocompuestos aromáticos. La oxidación de  $\text{Fe}^0$  a  $\text{Fe}^{2+}$ , puede generar la reducción de nitrocompuestos en un proceso de tres etapas, que incluyen la formación de los compuestos intermedios, nitroso e hidroxilamina correspondientes al nitrocompuesto empleado, cada una de las etapas de la reacción involucran dos electrones, con el hierro como electrodonador [1]:



En el presente trabajo, el análisis de la reducción del 2-metil-5-nitroimidazol preparado en buffer Britton Robinson se llevó a cabo empleando los tres electrodos preparados. El objetivo fue analizar el efecto de las NpFe presentes en el electrodo, para poder verificar si es posible incrementar la eficiencia en la reducción de este tipo de compuestos al combinar la reducción química por la presencia de hierro y la reducción electroquímica asociada a las condiciones aplicadas en la técnica electroquímica seleccionada.

Empleando la voltamperometría diferencial de pulsos fue posible observar la señal correspondiente a la reducción del 2-metil-5-nitroimidazol. Se ha descrito que en la reducción de nitrocompuestos este pico corresponde a la primera etapa de reducción del compuesto, es decir a la formación de la hidroxilamina. Los voltamperogramas correspondientes a este tipo de compuestos no muestran el pico de reducción del paso del grupo nitro a la amina, que implicaría una transferencia de seis electrones, pues antes de que se lleve a cabo la reducción de la hidroxilamina se presenta la evolución del hidrógeno [6-7]. La *Figura 1* muestra los voltamperogramas obtenidos del análisis de una disolución de 2-metil-5-nitroimidazol (1 mM) utilizando los electrodos de pasta de carbono preparados. La *Figura 1* (b) corresponde a la señal del electrodo no modificado, donde se observa una señal catódica en un potencial de -0.57 V.



**Figura 1.** Voltamperometría diferencial de pulsos del análisis de reducción de 2-metil-5-nitroimidazol (a) Blanco, (b) detección con electrodo no modificado, (c) electrodo modificado con 250  $\mu\text{L}$  NpFe, (d) electrodo modificado con 500  $\mu\text{L}$  NpFe.

Los electrodos modificados con 250 y 500  $\mu\text{L}$  de NpFe (*Figuras 1(c)* y *1(d)*, respectivamente), presentan un incremento en la señal, así como un desplazamiento a un potencial aproximado de  $-0.47$  V. Este desplazamiento es característica de una reacción electrocatalítica debido a la presencia de NpFe en el electrodo, en casos cuando la reacción redox que se utiliza como base del método electroanalítico implica una cinética de transferencia electrónica lenta sobre los electrodos convencionales, esta se puede ver favorecida mediante la modificación química que facilita la transferencia de carga entre el electrodo y un analito en disolución, este proceso ocurre a potenciales menores de lo que sería posible en ausencia de las NpFe [8].

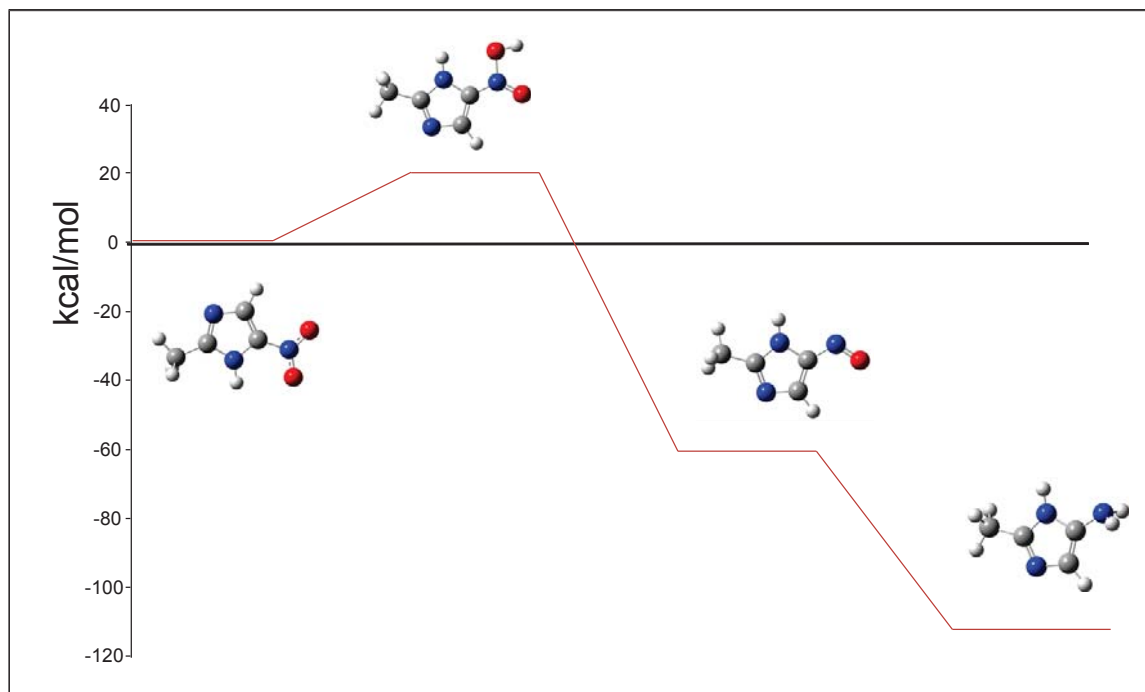
Para el caso de los electrodos modificados, de acuerdo con la *Figura 1* no se observa una diferencia notoria entre las intensidades de señal asociadas a la reducción del 2-metil-5-nitroimidazol, Por lo que no se puede atribuir una mejora respecto a la proporción de NpFe empleadas en la modificación de electrodos de este estudio. Resulta claro que la presencia de NpFe ocasiona un cambio en la intensidad de la señal y en el potencial de pico respecto al electrodo no modificado.

La modificación afecta de manera positiva la sensibilidad analítica cuando se utilizan los electrodos preparados. La *Tabla 1* muestra los valores de la sensibilidad y del límite de detección obtenidos con los tres electrodos preparados. La sensibilidad se mejora con la presencia de NpFe, y el límite de detección se puede disminuir, lo que puede favorecer en la generación de un electrodo modificado con NpFe que permita diferenciar variaciones en la concentración de compuestos nitro de manera precisa.

**Tabla 1.** Datos de sensibilidad y detección.

<b>Electrodo</b>	<b>Sensibilidad (<math>\mu\text{A mM}^{-1}</math>)</b>	<b>Límite de detección (mM)</b>
0 NpFe	$6.9 \pm 0.5$	0.31
250 NpFe	$9.2 \pm 0.4$	0.22
500 NpFe	$10.4 \pm 0.5$	0.21

El mecanismo de reacción propuesto para la reducción de los nitrocompuestos transcurre a través de intermediarios, como la hidroxilamina y el compuesto nitroso. Para verificar este mecanismo de reacción se realizó un estudio computacional utilizando la teoría de funcionales de la densidad (DFT). Los resultados indican que la reacción de reducción del nitrocompuesto es espontánea y exotérmica como puede apreciarse en la *Figura 2*, favoreciéndose la formación de la amina correspondiente al nitrocompuesto evaluado.



**Figura 2.** Perfil energético de la reacción para la formación de amina a partir de nitro con B3LYP/6-311++G\*\*

Finalmente, se requiere desarrollar un análisis adicional para analizar el número de electrones involucrados en el pico de reducción obtenido en los voltamperogramas mostrados en la *Figura 1* y así poder determinar si la señal corresponde a la transferencia de 4 o 6 electrones.

#### 4. CONCLUSIONES

Llevando a cabo la modificación de la superficie de contacto en un electrodo de pasta de carbono, empleando NpFe, se incrementa la intensidad de la señal de reducción del nitrocompuesto 2-metil-5-nitroimidazol. Se puede concluir por tanto que la reacción de reducción del nitrocompuesto se llevó a cabo en los electrodos modificados mediante un proceso químico-electroquímico. El incremento en la sensibilidad del electrodo puede servir para llevar a cabo la detección de nitrocompuestos de manera más eficiente. Es necesaria la búsqueda de condiciones de preparación de los electrodos, que permitan mejorar los límites de detección, pues el análisis de nitrocompuestos es importante en la detección de explosivos y contaminantes ambientales.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. AGRAWAL, Abinash; TRATNYEK, Paul G. "Reduction of Nitro Aromatic Compounds by Zero Valent Iron Metal". *Environmental Science & Technology*. 1996, Vol. 30, p. 153-160.

2. NOEL, M.; ANANTHARAMAN, P. N.; UDUPA, H. V. K. “*An electrochemical technique for the reduction of aromatic nitro compounds*”. Journal of Applied Electrochemistry. 1982, Vol. 12, p. 291-298.
3. TOURNÉ, Marilyn. “*Developments in Explosives Characterization and Detection*”. Forensic Research. 2013, p.1-10.
4. BING, Geng; ZHAOHUI, Ji; TIELONG, Li; XINHUA, Qi. “*Preparation of chitosan-stabilized FeO nanoparticles for removal of hexavalent chromium in water*”. Science of the Total Environment. 2009, Vol. 407, p. 4994-5000.
5. SAIDI, I.; SOUTREL, I.; FLONER, D.; FOURCADE, F.; BELLAKHAL, N.; AMRANE, A.; GENESTE, F. “*Indirect electroreduction as pretreatment to enhance biodegradability of metronidazole*”. Journal of Hazardous Materials. 2014, Vol. 278, p. 172-179.
6. ÖZKAN, S. A.; ÖZKAN, Y.; SENTÜRK Z. “*Electrochemical reduction of metronidazole at activated glassy carbon electrode and its determination in pharmaceutical dosage forms*”. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis. 1998, Vol. 17, p. 299-305.
7. MOLLAMAHALE, Bahari; GHORBANI, Mohammad; GHALKHANI, Masoumeh; VOSSOUGH, Manouchehr; DOLATI, Abolghasem. “*Highly sensitive 3D gold nanotube ensembles: Application to electrochemical determination of metronidazole*”. Electrochimica Acta. 2013, Vol. 106, p. 288-292.
8. PINGARRON, José M.; SÁNCHEZ, Pedro. *Química Electroanalítica, Fundamentos y Aplicaciones*. Madrid: Síntesis, 2003, p. 382, ISBN: 84-7738-663-3.