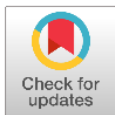









Artículo de investigación



Síntesis y caracterización de titanato de calcio (CaTiO_3) como potencial sensor electroquímico de contaminantes orgánicos en solución acuosa

Synthesis and characterization of calcium titanate (CaTiO_3) as a potential electrochemical sensor of organic pollutants in aqueous solution

Juan José Hinostraza¹ , Balter Trujillo Navarrete^{1*} , Rosa María Félix Navarro¹ , Francisco Paraguay Delgado² , Jassiel R. Rodríguez Barrera³ , Adrián Ochoa Terán¹ 

¹Instituto Tecnológico de Tijuana, Tecnológico Nacional de México, Calzada del Tecnológico 12950, Tomas Aquino, 22414 Tijuana, Baja California, México

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, 31136 Chihuahua, Chihuahua, México

³Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada (CISECE), Carr. Tijuana-Ensenada 3918, Zona Playitas, 22860 Ensenada, Baja California, México

Autor de correspondencia: Balter Trujillo Navarrete, Instituto Tecnológico de Tijuana, Tecnológico Nacional de México, Calzada del Tecnológico 12950, Tomas Aquino, 22414 Tijuana, Baja California, México. E-mail: balter.trujillo@tectijuana.edu.mx. ORCID: 0000-0002-0196-1001.

Received: August 16, 2023

Accepted: January 26, 2024

Published: February 7, 2024

Resumen. - Los contaminantes orgánicos son altamente tóxicos y volátiles se acumulan en los tejidos grasos; Debido a su persistencia y movilidad, es posible encontrarlas prácticamente en cualquier parte del planeta, incluso en lugares donde nunca han sido utilizadas. Por esta razón, el monitoreo y la vigilancia en los cuerpos de agua son fundamentales. En la presente investigación, se sintetizaron partículas de titanato de calcio (CaTiO_3) utilizando el método de estado sólido. Las partículas se caracterizaron por diversas técnicas fisicoquímicas: difracción de rayos-X (DRX), espectroscopia Raman, microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de dispersión de energía (EDE), espectroscopia de reflectancia difusa (ERD), y electroquímica: voltamperometría cíclica (VC), entre otras. Se encontró a través de DRX y Raman que la estructura cristalina es ortorrómbica con el grupo espacial $Pbnm$. Las partículas de CaTiO_3 sintetizadas tienen un diámetro promedio de $\approx 2 \mu\text{m}$; Además, el valor obtenido para la brecha de energía (E_g) fue de 3,41 eV; también presenta un paso de baja energía en un valor de 2.66 eV, que puede corresponder a los estados electrónicos *mingap*. El electrodo de carbón vítreo modificado con la película de CaTiO_3 mostro una sensibilidad para la determinación de nitrobenzeno (NB) en solución acuosa. Por lo tanto, se puede concluir que el desarrollo de partículas de CaTiO_3 es una alternativa viable para ser utilizado como sensor de contaminantes orgánicos en agua.

Palabras clave: Perovskita; CaTiO_3 ; Contaminantes orgánicos; Sensor electroquímico; Solución acuosa.

Abstract. - Organic contaminants are highly toxic and volatile and accumulate in fatty tissues. Due to their persistence and mobility, it is possible to find them practically anywhere on the planet, even where they have never been used. For this reason, monitoring and vigilance in water bodies are essential. We synthesized calcium titanate (CaTiO_3) particles using the solid-state method in the present research. Several physicochemical techniques characterized the particles: energy dispersive spectroscopy (EED), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), diffuse reflectance spectroscopy (ERD), and electrochemical: cyclic voltammetry (CV), among others.; It was found via XRD and Raman that the crystalline structure is orthorhombic with space group $Pbnm$. The synthesized CaTiO_3 particles have an average diameter of $\approx 2 \mu\text{m}$. Furthermore, the value obtained for the energy gap (E_g) was 3.41 eV; it also presents a low energy step at a value of 2.66 eV, which may correspond to the *mingap* electronic states. The glassy carbon electrode modified with the CaTiO_3 film showed a sensitivity for determining nitrobenzene (NB) in aqueous solution. Therefore, it can be concluded that the development of CaTiO_3 particles is a viable alternative to be used as a sensor of organic contaminants in water.

Keywords: Perovskite; CaTiO_3 ; Organic contaminants; Electrochemical sensor; Aqueous solution.



1. Introducción

Las actividades agrícolas, industriales y tecnológicas han incrementado significativamente su consumo de agua, como consecuencia se han generado grandes volúmenes de aguas residuales, causando impactos ambientales negativos en los ecosistemas [1–2]. En México, los costos económicos de la degradación del ambiente representaban el 3.7% y por agotamiento el 0.6% del producto interno bruto (PIB) en el 2019 según el INEGI, y el costo de la contaminación del agua alcanzaba el 0.2% del PIB (39,490.00 millones de pesos) [3].

Los contaminantes orgánicos como el nitrobenceno (NB) son altamente tóxicos, su exposición repetida causa graves daños a la salud humana y la alteración del ecosistema [4]. El NB está asociado al manejo de sustancias utilizadas en la vida cotidiana (por ejemplo, tintes [5], productos farmacéuticos y pesticidas [6]) generando descargas en concentraciones variadas desde ng/L a mg/L [7]. Estos compuestos son estables y se caracterizan por transportarse a largas distancias, por ser bioacumulables y biomagnificable en las redes tróficas [8].

Teniendo en cuenta los efectos tóxicos del NB en el medio ambiente, existe una demanda continua para el desarrollo de estrategias de detección y monitoreo altamente sensibles [9]. Se han establecido técnicas analíticas, p. ej., cromatografía líquida y de gases, electroforesis capilar, espectrometría de absorción atómica y espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente [10–12]. Sin embargo, los inconvenientes de estas técnicas son la baja sensibilidad y selectividad, poca estabilidad, costos altos, el uso de instrumentos complicados y el pretratamiento de la muestra, lo que los hace imposibles de detectar en tiempo real e in situ. Un enfoque prometedor en la determinación de

analitos es el empleo de quimiosensores [13]. Estos sensores pueden convertir la información química en una señal útil debido a las reacciones que ocurren en el analito, ofreciendo una detección rápida, efectiva, en tiempo real e in situ, proporcionando información tanto cualitativa como cuantitativa [14]. Hay una variedad de materiales que se pueden usar como sensores, p. ej., polímeros, moléculas orgánicas, nanopartículas de óxido de metal y materiales cerámicos [15–17]. Un grupo de materiales cuyo uso ha experimentado últimamente el mayor crecimiento es las perovskitas.

es un término que se usa comúnmente, aunque el mineral exacto está hecho de calcio, titanio y oxígeno con la fórmula química CaTiO_3 [18–19]. Es el anfión cerámico más versátil, por la gran capacidad de acomodar la mayoría de los elementos del sistema periódico [20]. Por lo que han destacado por ser altamente sensibles, estables en diversas condiciones ambientales y demostraron su uso como sensores para diversos analitos como humedad, temperatura, gases, explosivos, solventes y iones metálicos [21].

2. Antecedentes

Una de las estrategias identificadas para mejorar las perovskitas es la modificación de la estructura electrónica utilizando metales de transición (Ti^{4+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , etc.). En muchos casos, esta modificación estructural conduce a una mayor eficiencia de la carga iónica del metal, mejorando las propiedades dieléctricas, magnéticas, eléctricas y espectroscópicas de los materiales sintetizados [22–24]. A continuación, se enlistan ejemplos de las estrategias documentadas en la literatura. Yañez et al. (2020) presentaron un estudio de las mejoras en las propiedades estructurales, ópticas, ferroeléctricas y dieléctricas del BaTiO_3 dopado con cantidades diluidas de Fe^{3+} [25]; Basaleh et al. (2020) reportaron una mejora en las propiedades electrónicas, ópticas y estructurales del



fotocatalizador de titanato de bario (BaTiO_3) por la adición de Cu^{2+} controlando el decremento de E_g a partir de la concentración del dopado [26]; Yang et al. (2019) reportaron una mejora en la absorción de luz visible, menor resistencia a la transferencia de carga y un mayor rendimiento fotocatalítico del titanato de calcio (CaTiO_3) con el dopado de nanopartículas de Au para la degradación de rodamina b [27].

Igualmente, se pueden identificar trabajos que han permitido el avance del estudio de las perovskitas dopados con metales de transición utilizadas como sensores. Akbari et al. (2019) describieron la preparación de un nuevo sensor modificado con óxido de grafeno- LaMnO_3 para la determinación de hidroquinona y catecol mediante la técnica de voltamperometría cíclica, mostraron un excelente desempeño en la determinación simultánea de los contaminantes [28]. Así como el trabajo Park et al. (2020) quienes establecieron un método para el desarrollo de un sensor colorimétrico fácil y portátil basado en celulosa combinándolo con CsPbBr_3 para la detección a simple vista de iones de yodo y cloro [29]. Además, el trabajo reportado por Qin et al. (2021) los cuales fabricaron un sensor de película delgada mediante el recubrimiento por rotación utilizando LaCrO_3 con estructura de perovskita para detectar contaminantes ambientales, gases de efecto invernadero y humedad relativa [30]. Es evidente en todos los casos mencionados la aplicación de perovskitas tiene un gran potencial en diversas áreas. El decremento significativo de los valores de E_g , así como el mejoramiento de propiedades optoelectrónicas, ópticas y estructurales de los catalizadores de materiales con Ti^{4+} , los convierten en materiales atractivos de estudio.

En el presente trabajo, se sintetizaron partículas de titanato de calcio (CaTiO_3) mediante el método de estado sólido. El material sintetizado fue estudiado mediante diversas técnicas fisicoquímicas, investigando sus propiedades mecánicas, microestructurales, optoelectrónicas y electroquímicas. El material sintetizado se utilizó en la determinación en solución acuosa de contaminantes orgánicos: nitrobenzeno $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

3. Metodología

3.1. Síntesis de materiales

Todos los productos químicos, se usaron tal como se recibieron sin purificación adicional y se compraron a Sigma-Aldrich® y Spectrum®: Carbonato de calcio (CaCO_3 , ACS), óxido de titanio (IV) fase rutilo (TiO_2 , 99.9%), ferrocianuro de potasio ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$), solución salina con fosfato (PBS a pH 7.0), ácido clorhídrico (HCl , 37%), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 98%) e nitrobenzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$). Todas las soluciones se prepararon usando agua calidad MilliQ® (18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$, Millipore®).

La síntesis de las partículas de titanato de calcio (CaTiO_3) se realizó por el método de estado sólido. Se mezclaron en proporción estequiométrica CaCO_3 y el TiO_2 (fase rutilo) en 25 ml de etanol a temperatura ambiente, manteniéndose en agitación magnética constante por $\frac{1}{4}$ h. La solución resultante se secó a 80 °C durante 24 h en un horno de convección, calcinándose en una mufla a 1300 °C durante 4,0 h (esquema 1). La muestra resultante se molió y almacenó a temperatura ambiente para su uso posterior.



Esquema 1. Síntesis de CaTiO_3 por el método de estado sólido.

3.2. Caracterización fisicoquímica

La fase cristalina se estudió utilizando un difractor de rayos-X (Bruker®, D8 Advance) operado a 40 kV y 35 mA, equipado con fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ en 1.54187 \AA y con un detector de estado sólido Bruker (LynxEye) de tira de silicio unidimensional (Bruker-AXS) para la recolección de datos, usando una configuración Bragg-Brentano. El intervalo medido de espectro de DRX fue de $15 - 85^\circ$ de 2θ (Deg.) con un paso de exploración de 0.02° , y un tiempo de adquisición de 10 s. El software EVA se utilizó para el procesamiento de los difractogramas y la base de datos PDF+4 de la International Centre for Diffraction Data (JCPDS).

La estructura e identificación de la fase cristalina fue corroborado por espectroscopia Raman (Thermo Scientific®, SMART DXR), con una longitud de onda (λ) de excitación de láser de diodo ($\lambda = 780 \text{ nm}$). Los espectros fueron adquiridos desde 50 a 1000 cm^{-1} y normalizados utilizando la intensidad del pico mayor.

La forma del catalizador sintetizado fue estudiada por MEB empleando un microscopio electrónico (Tescan®, Vega) en modo alta resolución operado a 15 kV. Las imágenes fueron adquiridas a varias magnificaciones desplazándose de forma aleatoria. La

composición química elemental fue medida por espectroscopia de energía dispersiva (EED) empleando un detector estado sólido de silicio Quantax (Bruker®, Nano GmbH) acoplado al MEB (Tescan®, Vega). Las propiedades ópticas fueron determinadas usando un espectrofotómetro de UV-VIS (Varian®, Cary 100 conc) acoplada con una esfera de integración. La banda prohibida fue calculada usando la teoría de Kubelka-Munk.

3.3. Caracterización electroquímica

Los experimentos electroquímicos se realizaron en un potenciostato/galvanostato (Biologic, VMP-300). En una celda de tres electrodos: (1) electrodo de referencia de Ag/AgCl , (2) un espiral de platino como contra-electrodo y (3) electrodo de trabajo de carbón vitreo con un área geométrica de 0.33 cm^2 aproximadamente.

Para determinar la velocidad a la cual se producen reacciones de transferencia electrónica de los materiales sobre un electrodo, se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica (VC). El área se modificó utilizando una tinta catalítica (etanol, nafion®117) con el material sintetizado. En una solución de $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 20 mM en HCl a 0.1 M en una atmósfera desaireada con N_2 , a un intervalo de potencial de -0.70 V a 1.10 V vs. Ag/AgCl , con una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} .



3.4. Determinación electroquímica

Para la determinación de NB se utilizó la técnica de VC. El área del electrodo de carbón vitreo se modificó utilizando una tinta catalítica (CaTiO_3 , etanol y nafion®117). En un medio PBS (pH = 7,0) en una atmósfera desaireada con N_2 . Las mediciones se realizaron en un intervalo de potencial de -1.50 V a 1.50 V vs. Ag/AgCl, con una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} .

4. Resultados y discusión

En la Figura 1, se muestra el patrón de difracción de las partículas de CaTiO_3 sintetizadas (línea azul). Las posiciones de las intensidades picos coincidieron con la tarjeta JCPDS 00-022-0153 de CaTiO_3 ortorrómbico. La fase cristalina se identificó en los valores 2θ (°) de: 23.27, 26.0, 32.9, 33.1, 37.0, 37.2, 39.0, 40.6, 40.9, 42.6, 44.3,

47.5, 49.0, 53.8, 54.7, 59.0, 59.3, 69.1, 69.6 y 79.3 correspondientes a los planos cristalinos de CaTiO_3 ortorrómbico (línea roja): (1 0 1), (1 1 1), (2 0 2), (1 2 1), (2 0 1), (1 0 2), (0 3 1), (2 2 0), (2 0 2), (1 3 1), (1 2 2), (0 4 0), (3 2 1), (1 0 3), (3 1 1), (2 4 0), (0 4 2), (2 4 2), (0 0 4) y (1 6 1), respectivamente. Los picos de intensidad en 2θ (°): 27.6 y 36.3 corresponden a la fase rutilo de TiO_2 (No. de tarjeta JCPDS 00-21-1276), lo cual es un residuo asociado a una reacción incompleta. El tamaño de cristal promedio calculado por la ecuación de Debye-Scherrer fue de $28.7 \pm 4.0 \text{ nm}$ y un porcentaje de cristalinidad de $86.18 \pm 2.1\%$. El resultado indica que la proporción de 1:1 (CaCO_3 y TiO_2) a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ generó la formación de CaTiO_3 significativamente alta en comparación con otras relaciones estequiométricas reportadas en la literatura, p. ej., Al Kaabi et al (2023) alcanzó un máximo de 60% de formación [31].

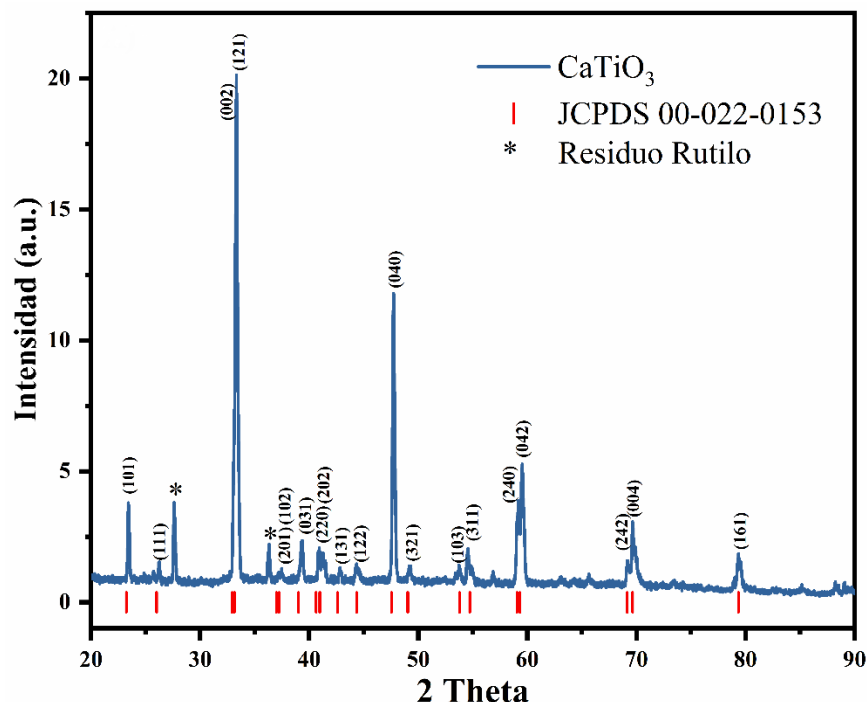


Figura 1. Difractograma de los polvos de CaTiO_3 indicando los planos cristalinos característicos.

En la Figura 2, se muestra el espectro Raman de las partículas de CaTiO_3 sintetizadas (línea azul).

La teoría de grupos indica que se forman 24 modos Raman activos para la simetría C_{2v} .



ortorrómbica, con un grupo espacial $Pbnm$ y cuatro grupos por celda unitaria ($Z^B = 4$) [32]. Sin embargo, la mayoría de los modos no son detectables debido a su baja polarizabilidad. Se pueden observar nueve modos Raman activos en la estructura cristalina ortorrómbica representados como P1, P2, P3, P4, P5, P6, P7, P8 y P9 con valores cm^{-1} : 152, 174, 221, 241,

281, 332, 463, 487, 639, respectivamente. Estos modos Raman activos han sido relacionados con las vibraciones de estiramiento, torsión y flexión de los enlaces metal-oxígeno en el cristal [31–32]. Además, se puede observar la presencia de dos picos pertenecientes a los modos activos de TiO_2 fase rutilo A_{1g} (612.5 cm^{-1}) y E_g (447.7 cm^{-1}) atribuido al residuo observado en DRX.

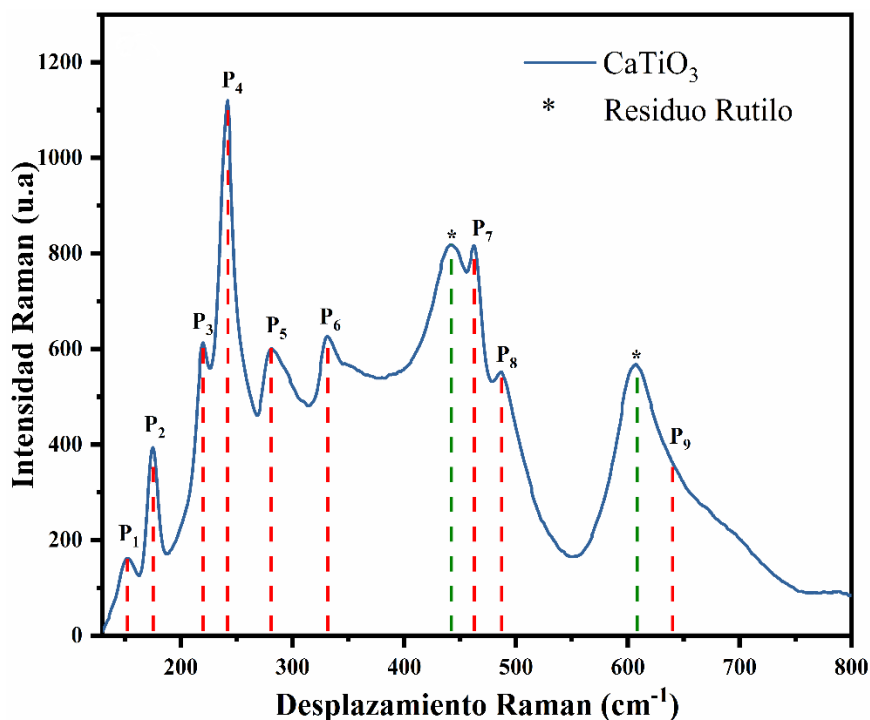


Figura 2. Espectro Raman con los modos vibracionales característicos del CaTiO_3 .

En la Figura 3, se exhiben las micrográficas de los polvos de CaTiO_3 , a diferentes escalas (5.19 kx y 20.5 kx, respectivamente). Donde la Figura 3A muestra que las partículas sinterizadas aglomeradas formando partículas de un mayor tamaño. En detalle, las partículas muestran una superficie lisa de forma irregular con un diámetro de Feret $\approx 2 \mu\text{m}$, como se muestra en la Figura 3B. Por otro lado, los tamaños promedio de cristal de los polvos de CaTiO_3 determinados a

partir de DRX oscilaron entre 30 y 50 nm. Esta discrepancia sugiere que las partículas de morfología irregular observadas en las imágenes MEB no serían monocristalinas sino policristalinas [35]. Además, el análisis elemental de los polvos CaTiO_3 muestra la presencia solamente de Ti, O y Ca, el resultado indica que las partículas sintetizadas estaban libres de impurezas.

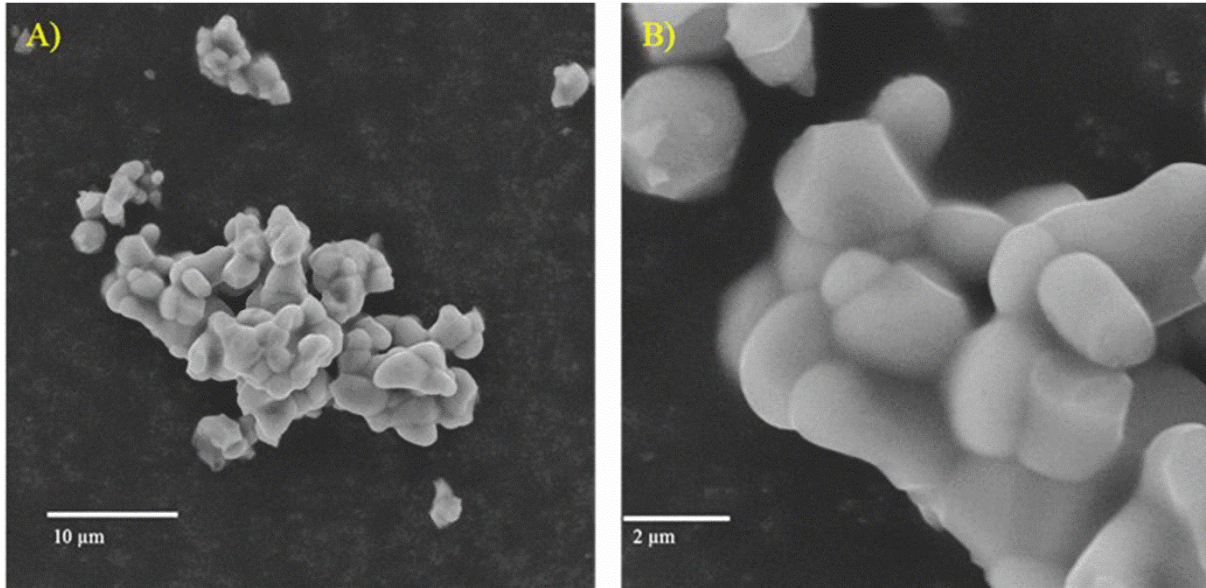


Figura 3. Micrograffías MEB de partículas de CaTiO_3 a diferentes magnificaciones: A) 5.19 kx, B) 20.5 kx.

La Figura 4 muestra de forma el cálculo experimental la E_g usando regresión lineal simple por mínimos cuadrados, lo cual permitió extrapolar la intersección con el eje de energía, obteniendo 3.42 eV para las partículas de CaTiO_3 , también se muestra un paso de baja

energía en un valor de 2.88 eV, el cual se ha sugerido en la literatura puede corresponder a los estados electrónicos de la banda prohibida o mingap que fueron reportados por Alzahrani et al. (2016) [36].

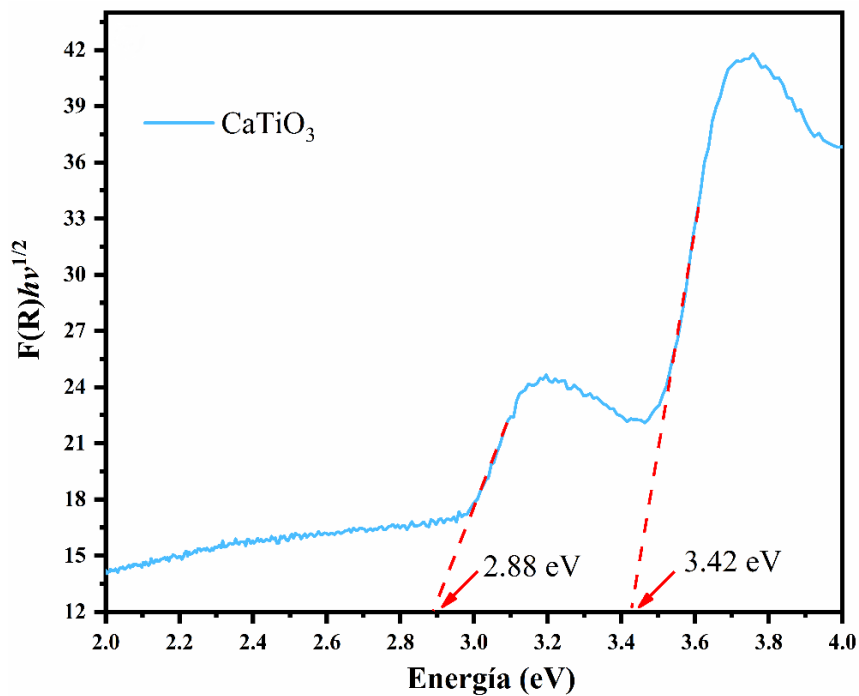


Figura 4. Espectro $[F(R)]/h\nu^{1/2}$ de micropartículas de CaTiO_3 sintetizadas con sistema ortorrómbico.



La cinética electroquímica de la reacción redox de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ en la película de CaTiO_3 se comparó con la del electrodo de carbón vítreo. En la Figura 5, se muestran las curvas de VC donde el potencial para carbón vítreo y la película de CaTiO_3 denotan diferencias significativas, lo que sugiere una contribución debido a las condiciones de la superficie de los electrodos. Las corrientes de la película de CaTiO_3 decrece

con respecto al carbón vítreo descubierto, la diferencia de potencial (ΔE) es de aproximadamente 0.28 V para el electrodo sin modificar, mientras que el aumento del espesor de la película de CaTiO_3 , aumenta la ΔE , esto indica que la velocidad de transferencia de electrones disminuye, atribuido a sus propiedades de semiconductor.

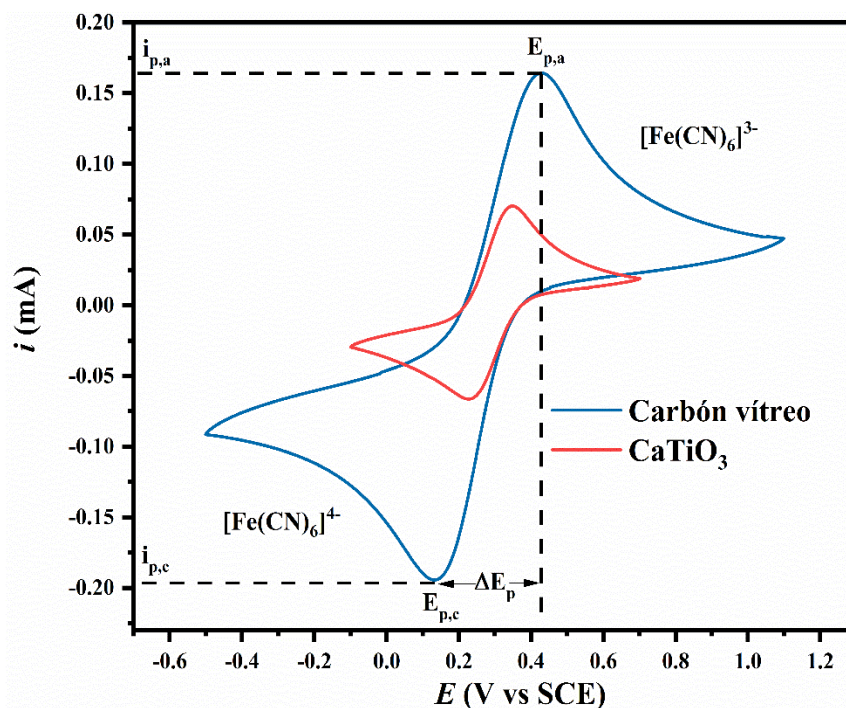


Figura 5. VC de carbón vítreo y CaTiO_3 en presencia de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 20 mM en HCl 0.1M a 100 mVs^{-1} .

Los resultados preliminares en la determinación electroquímica de NB en solución acuosa se realizaron por VC en una solución de PBS a un pH 7.0 a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} , utilizando como sensor un electrodo de carbón vítreo modificado con una tinta catalítica (CaTiO_3 , etanol y nafion®117). En la Figura 6A, se muestran los VC para los electrodos de carbón vítreo y el electrodo modificado con la película de CaTiO_3 en presencia de 100 ppm de NB. Se puede observar en el electrodo modificado un aumento en el potencial (-0.75 V) en el sentido catódico ante la presencia de NB, lo cual puede ser atribuido a la reducción irreversible del grupo

nitro ($-\text{NO}_2$) al derivado de hidroxilamina ($-\text{NHOH}$) [37], mientras que, en el sentido anódico, se muestra un cambio en el potencial 1.2 V por la reacción reversible de $-\text{NHOH}$ a $-\text{NO}$. En la Figura 6B, se muestran los VC del electrodo modificado con la tinta catalítica en presencia de diferentes concentraciones de NB (desde una concentración inicial de 0 ppm hasta 300 ppm). Un pequeño cambio en el sentido catódico de la corriente es evidente a medida que incrementa la concentración de NB, como se muestra en el inserto de la Figura 6B y en los resultados de la Tabla 1.



Tabla 1. Resumen de los resultados de la determinación de electroquímica de nitrobeneno.

Electrodo	0 ppm NB <i>i</i> (mA)	50 ppm NB <i>i</i> (mA)	100 ppm NB <i>i</i> (mA)	200 ppm NB <i>i</i> (mA)	300 ppm NB <i>i</i> (mA)
CV - CaTiO ₃	-0.0240	-0.255	-0.0262	-0.0265	-0.0266

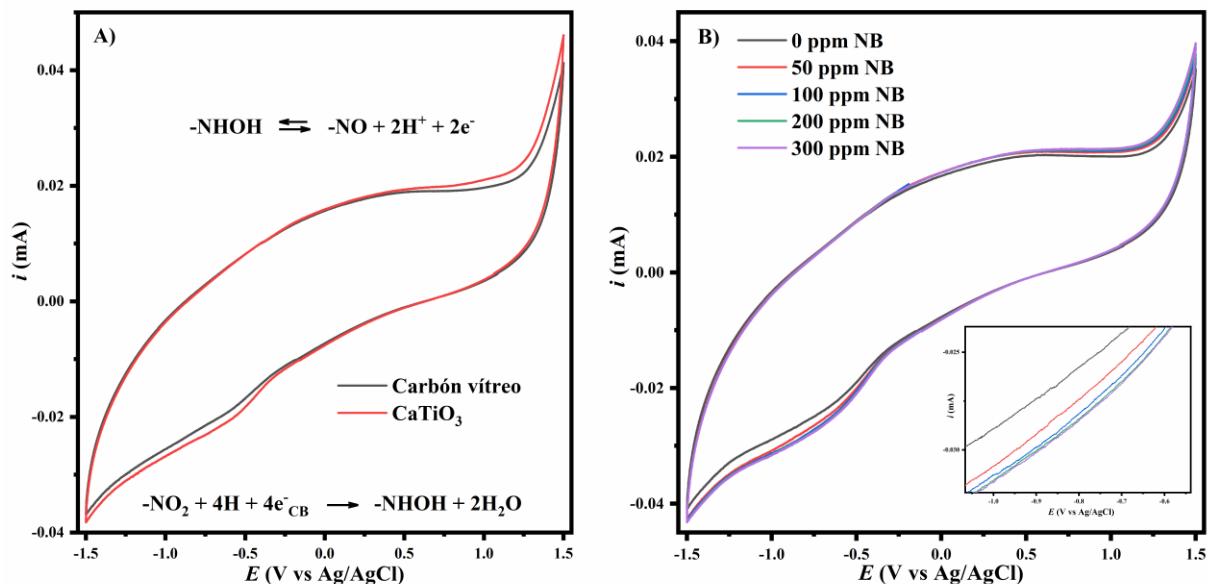


Figura 6. VC para la determinación de NB: A) carbón vítreo y CaTiO₃ en presencia de 100 ppm de NB a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ en PBS a un pH 7. y B) CaTiO₃ a diferentes concentraciones de NB a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ en PBS a un pH 7.

5. Conclusions

El CaTiO₃ se preparó con éxito mediante el método de síntesis de estado sólido. Se estudiaron sus propiedades ópticas, electrónicas y mecánicas. Los polvos se caracterizaron por varias técnicas fisicoquímicas. Los análisis XRD y Raman revelaron que muestra tiene una estructura ortorrómbica con grupo espacial *Pbnm*, formando clúster partículas sin una microestructura específica. El desempeño como sensor electroquímico sugiere sensibilidad para la detección de NB en solución acuosa. Los resultados son alentadores y prometedores para el uso de perovskitas, donde existen áreas de

oportunidad para mejorar los niveles de sensibilidad, el área superficial, el tamaño del cristal y la estructura.

6. Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Humanidades Ciencias y Tecnologías por la beca de posgrado No. 906908, y al Tecnológico Nacional de México por el financiamiento para realizar el proyecto No. 17521.23-P.

7. Agradecimiento de autoría



Juan José Hinojosa Mojarro: Conceptualización; Metodología; Borrador original; Revisión y Edición; Visualización. Balter Trujillo Navarrete: Conceptualización; Metodología; Borrador original; Revisión y Edición; Administración de proyecto; Adquisición de fondos; Supervisión. Rosa María Félix Navarro: Metodología; Supervisión. Francisco Paraguay Delgado: Metodología; Análisis de datos. Jassiel R. Rodríguez Barrera: Supervisión; Análisis de datos. Adrián Ochoa Terán: Recursos; Análisis de datos.

Referencias

- [1] L. Solís M., “La escasez, el costo y el precio del agua en México: Its Cost and Price,” *Economía UNAM*, vol. 2, no. 6, pp. 24–42, 2005, Accessed: Feb. 09, 2023. [Online]. Available: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&id=S1665-952X2005000300002&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- [2] L. R. Tapia and J. A. M. Novelo, “La aplicación de instrumentos económicos para disminuir la contaminación del agua: experiencias en el uso de cuotas por descargas de aguas residuales,” *Análisis Económico*, vol. XV, no. 31, pp. 111–135, 2000, Accessed: Feb. 09, 2023. [Online]. Available: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=41303105>
- [3] INEGI, “CUENTAS ECONÓMICAS Y ECOLÓGICAS DE MÉXICO,” 2020.
- [4] M. M. Ruiz-Ramirez, C. Silva-Carrillo, J. J. Hinojosa-Mojarro, Y. Y. Rivera-Lugo, P. Valle-Trujillo, and B. Trujillo-Navarrete, “Electrochemical sensor for determination of nitrobenzene in aqueous solution based on nanostructures of TiO₂/GO,” *Fuel*, vol. 283, p. 119326, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.119326.
- [5] R. Karthik et al., “Biosynthesis of silver nanoparticles by using *Camellia japonica* leaf extract for the electrocatalytic reduction of nitrobenzene and photocatalytic degradation of Eosin-Y,” *J Photochem Photobiol B*, vol. 170, pp. 164–172, May 2017, doi: 10.1016/J.PHOTOBIOB.2017.03.018.
- [6] V. M. Kariuki, S. A. Fasih-Ahmad, F. J. Osonga, and O. A. Sadik, “An electrochemical sensor for nitrobenzene using π -conjugated polymer-embedded nanosilver,” *Analyst*, vol. 141, no. 7, pp. 2259–2269, Mar. 2016, doi: 10.1039/C6AN00029K.
- [7] J. A. Jaimes Urbina and J. A. Vera Solano, “Los contaminantes emergentes de las aguas residuales de la industria farmacéutica y su tratamiento por medio de la ozonización,” *Informador Técnico*, vol. 84, no. 2, pp. 2–15, Mar. 2020, doi: 10.23850/22565035.2305.
- [8] N. Morin-Crini et al., “Removal of emerging contaminants from wastewater using advanced treatments. A review,” *Environ Chem Lett*, vol. 20, no. 2, pp. 1333–1375, Apr. 2022, doi: 10.1007/s10311-021-01379-5.
- [9] H. Mehta, P. Patel, A. Mukherjee, and N. S. Munshi, “Biotechnological Advances in Detection of Contaminants from Wastewater,” *Clean (Weinh)*, p. 2100439, Sep. 2022, doi: 10.1002/clen.202100439.
- [10] P. Ramakrishnan and K. Rangiah, “A UHPLC-MS/MS/MS method for analysis of phenolics from *Camellia sinensis* leaves from Nilgiri hills,” *Analytical Methods*, vol. 8, no. 45, pp. 8033–8041, Nov. 2016, doi: 10.1039/C6AY02329K.
- [11] G. H. Ribeiro, L. M. Vilarinho, T. D. S. Ramos, A. L. Bogado, and L. R. Dinelli, “Electrochemical behavior of hydroquinone and catechol at glassy carbon electrode modified by electropolymerization of tetra-ruthenated oxovanadium porphyrin,” *Electrochim Acta*, vol. 176, pp. 394–401, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.06.139.
- [12] T. C. Canevari, P. A. Raymundo-Pereira, R. Landers, and S. A. S. Machado, “Direct Synthesis of Ag Nanoparticles Incorporated on a Mesoporous Hybrid Material as a Sensitive Sensor for the Simultaneous Determination of Dihydroxybenzenes Isomers,” *Eur J Inorg Chem*, vol. 2013, no. 33, pp. 5746–5754, Nov. 2013, doi: 10.1002/ejic.201300879.
- [13] H. I. Badi’ah, D. K. Ummah, N. N. T. Puspaningsih, and G. Supriyanto, “Strategies in Improving Sensitivity of Colorimetry Sensor Based on Silver Nanoparticles in Chemical and Biological Samples,” *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 22, no. 6, pp. 1705–1721, Jul. 2022, doi: 10.22146/IJC.73194.



- [14] A. Jayaraj, M. S. Gayathri, G. Sivaraman, and C. A. S. P, "A highly potential acyclic Schiff base fluorescent turn on sensor for Zn²⁺ ions and colorimetric chemosensor for Zn²⁺, Cu²⁺ and Co²⁺ ions and its applicability in live cell imaging," *J Photochem Photobiol B*, vol. 226, p. 112371, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.jphotobiol.2021.112371.
- [15] I. Yaroshenko et al., "Real-Time Water Quality Monitoring with Chemical Sensors," *Sensors*, vol. 20, no. 12, p. 3432, Jun. 2020, doi: 10.3390/s20123432.
- [16] S. F. Himmelstoß and T. Hirsch, "A critical comparison of lanthanide based upconversion nanoparticles to fluorescent proteins, semiconductor quantum dots, and carbon dots for use in optical sensing and imaging," *Methods Appl Fluoresc*, vol. 7, no. 2, p. 022002, Mar. 2019, doi: 10.1088/2050-6120/ab0bfa.
- [17] S. N. Nangare, A. G. Patil, S. M. Chandankar, and P. O. Patil, "Nanostructured metal-organic framework-based luminescent sensor for chemical sensing: current challenges and future prospects," *J Nanostructure Chem*, pp. 1-46, Feb. 2022, doi: 10.1007/s40097-022-00479-0.
- [18] H. V. Vishaka, M. Saxena, H. R. Chandan, A. A. Ojha, and R. G. Balakrishna, "Paper based field deployable sensor for naked eye monitoring of copper (II) ions; elucidation of binding mechanism by DFT studies," *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, vol. 223, p. 117291, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.saa.2019.117291.
- [19] V. V. H., M. Saxena, G. B. R., S. Latiyan, and S. Jain, "Remarkably selective biocompatible turn-on fluorescent probe for detection of Fe³⁺ in human blood samples and cells," *RSC Adv*, vol. 9, no. 47, pp. 27439-27448, Aug. 2019, doi: 10.1039/C9RA05256A.
- [20] A. Manikandan et al., "Perovskite's potential functionality in a composite structure," in *Hybrid Perovskite Composite Materials*, Elsevier, 2021, pp. 181-202. doi: 10.1016/B978-0-12-819977-0.00008-1.
- [21] Z. Zhu et al., "Metal halide perovskites: stability and sensing-ability," *J Mater Chem C Mater*, vol. 6, no. 38, pp. 10121-10137, Oct. 2018, doi: 10.1039/C8TC03164A.
- [22] V. S. Shinde, K. H. Kapadnis, C. P. Sawant, P. B. Koli, and R. P. Patil, "Screen Print Fabricated In³⁺ Decorated Perovskite Lanthanum Chromium Oxide (LaCrO₃) Thick Film Sensors for Selective Detection of Volatile Petrol Vapors," *J Inorg Organomet Polym Mater*, vol. 30, no. 12, pp. 5118-5132, Dec. 2020, doi: 10.1007/s10904-020-01660-0.
- [23] P. B. Koli, K. H. Kapadnis, and U. G. Deshpande, "Nanocrystalline-modified nickel ferrite films: an effective sensor for industrial and environmental gas pollutant detection," *J Nanostructure Chem*, vol. 9, no. 2, pp. 95-110, Jun. 2019, doi: 10.1007/s40097-019-0300-2.
- [24] V. A. Adole, T. B. Pawar, P. B. Koli, and B. S. Jagdale, "Exploration of catalytic performance of nano-La₂O₃ as an efficient catalyst for dihydropyrimidinone/thione synthesis and gas sensing," *J Nanostructure Chem*, vol. 9, no. 1, pp. 61-76, Mar. 2019, doi: 10.1007/s40097-019-0298-5.
- [25] F. D. Cortés-Vega, C. Montero-Tavera, and J. M. Yañez-Limón, "Influence of diluted Fe³⁺ doping on the physical properties of BaTiO₃," *J Alloys Compd*, vol. 847, p. 156513, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.156513.
- [26] A. S. Basaleh and R. M. Mohamed, "Synthesis and characterization of Cu-BaTiO₃ nanocomposite for atrazine remediation under visible-light radiation from wastewater," *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 5, pp. 9550-9558, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.jmrt.2020.06.081.
- [27] Y. Yan, H. Yang, Z. Yi, R. Li, and X. Wang, "Enhanced Photocatalytic Performance and Mechanism of Au@CaTiO₃ Composites with Au Nanoparticles Assembled on CaTiO₃ Nanocuboids," *Micromachines (Basel)*, vol. 10, no. 4, p. 254, Apr. 2019, doi: 10.3390/mi10040254.
- [28] S. Akbari, M. M. Foroughi, H. Hassani Nadiki, and S. Jahani, "Synthesis and characterization of LaMnO₃ nanocrystals and graphene oxide: fabrication of graphene oxide-LaMnO₃ sensor for simultaneous electrochemical determination of hydroquinone and catechol," *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, vol. 9, no. 4, pp. 255-267, Jul. 2019, doi: 10.5599/jese.634.
- [29] B. Park, S.-M. Kang, G.-W. Lee, C. H. Kwak, M. Rethinasabapathy, and Y. S. Huh, "Fabrication of CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots/Cellulose-Based Colorimetric Sensor: Dual-Responsive On-Site Detection of Chloride and Iodide Ions," *Ind Eng Chem Res*, vol. 59, no. 2, pp. 793-801, Jan. 2020, doi: 10.1021/acs.iecr.9b05946.



- [30] W. Qin, Z. Yuan, H. Gao, R. Zhang, and F. Meng, "Perovskite-structured LaCoO₃ modified ZnO gas sensor and investigation on its gas sensing mechanism by first principle," *Sens Actuators B Chem*, vol. 341, p. 130015, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.snb.2021.130015.
- [31] F. S. Al Kaabi, M. A. Abdulkareem, and N. A. Muhsin, "Determining the optimal conditions for the synthesis nano CaTiO₃ square prepared from natural dolomite rocks," *Results Chem*, vol. 5, p. 100915, Jan. 2023, doi: 10.1016/J.RECHEM.2023.100915.
- [32] I. M. Pinatti, T. M. Mazzo, R. F. Gonçalves, J. A. Varela, E. Longo, and I. L. V. Rosa, "CaTiO₃ and Ca_{1-3x}Sm_xTiO₃: Photoluminescence and morphology as a result of Hydrothermal Microwave Methodology," *Ceram Int*, vol. 42, no. 1, pp. 1352–1360, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2015.09.074.
- [33] T. Hirata, K. Ishioka, and M. Kitajima, "Vibrational Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Perovskite Compounds Sr_{1-x}M_xTiO₃ (M= Ca, Mg; 0 ≤ x ≤ 1)," *J Solid State Chem*, vol. 124, no. 2, pp. 353–359, Jul. 1996, doi: 10.1006/jssc.1996.0249.
- [34] H. Zheng et al., "Raman spectroscopy of CaTiO₃ based perovskite solid solutions," *J Mater Res*, vol. 19, no. 2, pp. 488–495, Feb. 2004, doi: 10.1557/jmr.2004.19.2.488.
- [35] H. Yoshida et al., "Calcium titanate photocatalyst prepared by a flux method for reduction of carbon dioxide with water," *Catal Today*, vol. 251, pp. 132–139, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.CATTOD.2014.10.039.
- [36] A. Alzahrani and A. Samokhvalov, "Conventional and cryo-synchronous luminescence spectra of orthorhombic calcium titanate," *J Lumin*, vol. 178, pp. 430–436, Oct. 2016, doi: 10.1016/J.JLUMIN.2016.06.014.
- [37] N. S. Arul and D. Mangalaraj, "Synthesis of Co-doped CeO₂ nanorods modified glassy carbon electrode for electrochemical detection of nitrobenzene," *Crystal Research and Technology*, vol. 50, no. 7, pp. 532–537, Jul. 2015, doi: 10.1002/crat.201500018.

Derechos de Autor (c) 2024 Juan José Hinostrroza, Balter Trujillo Navarrete, Rosa María Félix Navarro, Francisco Paraguay Delgado, Jassiel R. Rodríguez Barrera, Adrián Ochoa Terán



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](#)