



Síntesis de película delgada de microesferas abiertas de nanovarillas de TiO_2 aplicado como sensor electroquímico de Hg^{2+}

Thin film synthesis of open microspheres of TiO_2 nanorods applied as an Hg^{2+} electrochemical sensor

Hinostroza Mojarro Juan José¹ , Ruiz Ramírez Mirza Mariela¹ , Silva Carrillo Carolina² ,
Félix Navarro Rosa María² , Valle Trujillo Paul Antonio¹ , Trujillo Navarrete Balter¹ 

¹Tecnológico Nacional de México/I.T. Tijuana/Posgrado en Ciencia de la Ingeniería, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n. Col. Otay Tecnológico, Tijuana, B.C. 22510, México.

²Tecnológico Nacional de México/I.T. Tijuana/ Centro de Graduados e Investigación en Química

Autor de correspondencia: Trujillo Navarrete Balter, Centro de Graduados e Investigación en Química, Tecnológico Nacional de México/I.T. Tijuana/Posgrado en Ciencia de la Ingeniería, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n. Col. Otay Tecnológico, Tijuana, B.C. 22510, México. e-mail: balter.trujillo@tectijuana.mx. ORCID 0000-0002-0196-1001.

Recibido: 15 de Septiembre del 2019 **Aceptado:** 15 de Mayo del 2020 **Publicado:** 30 de Junio del 2020

Resumen. - El mercurio (Hg) es uno de los contaminantes más tóxicos, se ha convertido en una amenaza seria para la salud humana y el ambiente. Su exposición, produce efectos tóxicos graves en seres vivos, afectando los sistemas: nervioso, digestivo e inmunitario, y otras partes del organismo. El impacto ambiental es significativo y requiere la atención de todas las partes involucradas. Por esta razón, el desarrollo de métodos analíticos para la detección de bajas concentraciones de Hg en diferentes muestras es un asunto de interés científico. Actualmente, el uso de óxido de titanio (TiO_2) ha revolucionado diversos campos generando nuevas aplicaciones tecnológicas. El área de sensores no ha quedado ajena a esta revolución debido a las propiedades de este material. En este trabajo de investigación, se da a conocer el desarrollo de un sensor electroquímico novedoso para la determinación de ultratrazas de mercurio en agua, a partir de nano-flores de TiO_2 orientados. La síntesis del material se realizó sobre un sustrato de carbono (grafito) por el método hidrotérmico. La determinación de Hg^{2+} en agua fue realizada mediante voltamperometría cíclica y de pulso diferencial. Las pruebas electroquímicas del sensor mostraron una sensibilidad, selectividad y estabilidad alta, así como un amplio intervalo de detección en ppb.

Palabras clave: TiO_2 ; Nanovarillas; Sensor; Electroquímico; Mercurio.

Abstract. - Mercury (Hg) is one of the most toxic pollutants, it has become a serious threat to human health and the environment. Its exposure produces serious toxic effects in living beings, affecting the nervous, digestive and immune systems, and other parts of the organism. The environmental impact is significant and requires the attention of all the parties involved. For this reason, the development of analytical methods for the detection of low concentrations of Hg in different samples is a matter of scientific interest. Currently, the use of titanium oxide (TiO_2) has revolutionized several fields generating new technological applications. The area of the sensors has not been alien to this revolution due to the properties of this material. In this research work, the development of a novel electrochemical sensor for the determination of ultratraces of mercury in water, from oriented nano-flowers of TiO_2 is disclosed. The synthesis of the material was carried out on a carbon substrate (graphite) by the hydrothermal method. The determination of Hg^{2+} in water was made by cyclic voltammetry and differential pulse. The electrochemical tests of the sensor showed high sensitivity, selectivity and stability, as well as a wide range of detection in ppb.

Keywords: TiO_2 ; Nanorods; Sensor; Electrochemical; Mercury.



1. Introducción

Los metales pesados (M^{n+}) son componentes de la corteza terrestre. Por definición, son aquellos elementos químicos que superan por lo menos cinco veces la densidad del agua. Algunos de estos elementos son: cobre (Cu), estaño (Sn), hierro (Fe), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), arsénico (As) y cromo (Cr), entre otros. Los cuales no pueden ser degradados o destruidos. En general, se les considera perjudiciales, ya que alteran la salud humana, excepto aquellos elementos esenciales en nuestra dieta, realizando una función fisiológica [1]. El desarrollo industrial y tecnológico, el consumo masivo y la generación de residuos urbanos han provocado la presencia de M^{n+} en el ambiente. Estos suelen incorporarse al cuerpo humano vía alimentos, agua y aire.

Uno de los M^{n+} más utilizados en la industria es el mercurio. El cual es un metal con propiedades interesantes, con baja conductividad térmica y conductividad eléctrica aceptable. Por estas características, ha sido utilizado en lámparas e instrumentos de medición, en la fabricación industrial de productos químicos, catalizadores, fungicidas, herbicidas, pigmentos e incluso drogas [2]. El inconveniente principal del Hg es su toxicidad alta, donde una dosis baja se acumula en órganos como, p. ej., el hígado, el cerebro y el tejido óseo, causando enfermedades como insuficiencia renal, trastornos del sistema nervioso, deterioro intelectual, e incluso la muerte. La Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), establece en la NOM- 127-SSA1-1994 los límites máximos permisibles (LMP) de Hg

(2 $\mu\text{g/L}$) en el agua para consumo humano [3]. Es por esto, la necesidad de contar con dispositivos capaces de detectar concentraciones trazas que sirvan en el monitoreo de agua potable y residual.

En la actualidad existen varios métodos analíticos para la determinación de este contaminante como: espectroscopía de adsorción atómica, espectrometría de masas plasmáticas de acoplamiento inductivo, entre otras, pero son técnicas muy costosas y poco sensibles. Una alternativa es implementar sensores electroquímicos, que ofrecen muchas ventajas como: alta sensibilidad, buena selectividad, medición rápida y simple, además de ser rentable por su bajo costo de producción [4]. Los sensores electroquímicos están compuestos por un sistema de reconocimiento que interactúa con el analito de interés, al interactuar se genera un cambio, este cambio lo transforma el traductor a una señal eléctrica medible [5]. La composición de un sensor puede ser variable dependiendo del analito a medir, uno de los materiales con propiedades atractivas para utilizarse son los óxidos semiconductores como el óxido de titanio (TiO_2).

El TiO_2 debido a su excelente estabilidad química y fotoquímica es un candidato idóneo para utilizarse en distintas áreas, además no es tóxico, de bajo costo y fácil de sintetizar [6]. Sin embargo, aún no se ha explorado a detalle el potencial uso como sensor. La exposición de planos cristalinos de ciertas morfologías podría incrementar su selectividad y sensibilidad dotándole de un rol principal en la determinación de compuestos.



En el presente trabajo, películas delgadas de microesferas estructuradas jerárquicamente de nanovarillas de TiO_2 fase rutilo abiertas con forma tipo flor sintetizadas por el método hidrotérmico. Variando el tiempo de síntesis para obtener espesores de película delgada. Las cuales fueron caracterizadas por microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopia de energía dispersiva, espectroscopia Raman, y difracción de rayos-X (DRX). Las películas fueron evaluadas como electrodos de trabajo para la determinación de Hg^{2+} en solución acuosa.

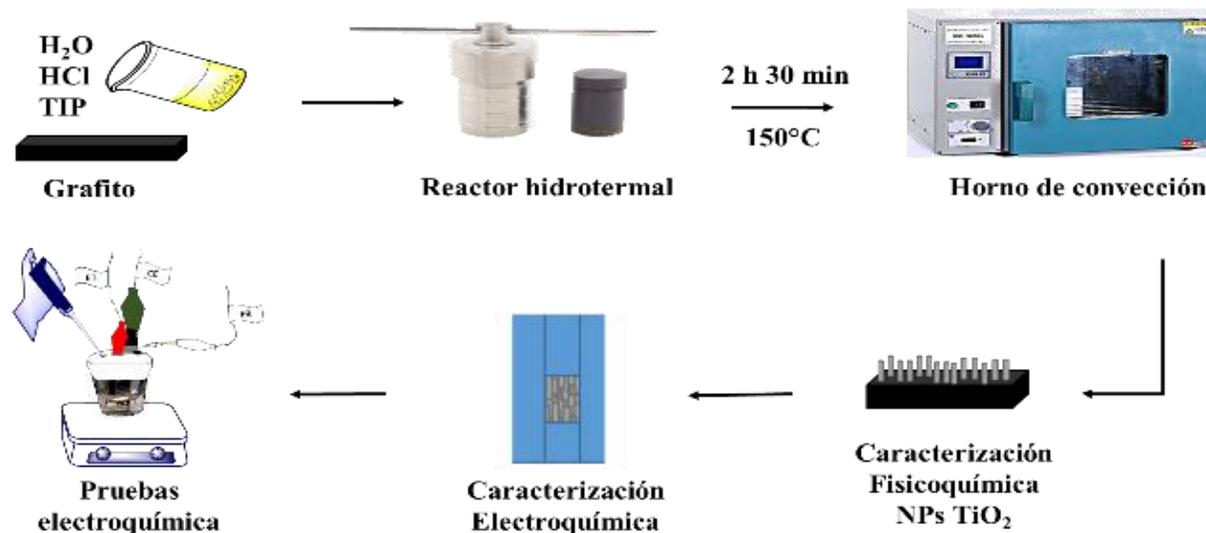
2. Metodología

2.1. Síntesis de nanomateriales

Todos los productos químicos se usaron tal como se recibieron sin purificación adicional y se compraron a Sigma-Aldrich® y Spectrum®: isopropóxido de titanio (IV) ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$, 99.9%,

conocido como TIP), ácido clorhídrico (HCl , 37%) y óxido de titanio (IV) fase rutilo (TiO_2 , 99.9%) como material de referencia. Todas las soluciones se prepararon usando agua calidad MilliQ® (18 $\text{M}\Omega$).

La síntesis de las nanoestructuras de TiO_2 se realizó por el método hidrotérmico. Se varió el tiempo de síntesis para obtener diversos espesores de película. 0.8 ml de TIP se agregaron a la solución acidulada a temperatura ambiente con agitación magnética constante por 10 min. La solución resultante se transfirió a un vial de teflón colocado dentro de una autoclave de acero inoxidable a 150 °C por x min de tiempo ($x = 60, 90, 120$ y 150) en un horno de convección. Previamente, se colocó un soporte de grafito de 3.0 x 0.8 cm. en el interior del vial de teflón. El producto fue etiquetado en función del tiempo de síntesis.



Esquema 1. Metodología para la síntesis de materiales de TiO_2 por el método hidrotérmico y los experimentos electroquímicos.



2.2. Caracterización fisicoquímica

La estructura cristalina y morfología de las películas delgadas fueron estudiadas por MEB usando un microscopio electrónico (Tescan, Vega3) operado a 15 kV en modo alta resolución. La composición química elemental fue determinada por espectroscopia de energía dispersiva, empleando un detector de silicio Quantax (Bruker, Nano GmbH). La naturaleza cristalina se estudió utilizando un difractómetro (X'Pert-Pro MPD, Panalytical) operado a 40 kV y 35 mA, equipado con fuente de Cu K_{α} (1.54187 Å) y un detector PW3011/20, usando un arreglo de configuración de ángulo de incidencia rasante (GIDRX). Los espectros DRX fueron recolectados en un rango de 15 - 85° de 2θ con un paso de exploración de 0.016° 2θ . Los cuales fueron procesados usando el software Full-Prof. Espectroscopia Raman fue realizada para completar DRX (Thermo Scientific, SMART DXR) con una longitud de onda (λ) de excitación de láser de diodo de $\lambda = 780$ nm. Los espectros Raman fueron colectados en un rango desde 50 a 3000 cm^{-1} y normalizado utilizando el pico de intensidad mayor.

2.3. Caracterización electroquímica

Los experimentos electroquímicos se realizaron en un potenciostato/galvanostato (Epsilon®, EC). La celda consistió en tres electrodos: (1) electrodo de referencia de Ag/AgCl, (2) varilla de grafito como contra-electrodo y (3) electrodo de trabajo de grafito con un área de 0.25 cm^2 delimitada usando una cinta aislante. Los experimentos se realizaron mediante voltamperometría cíclica (VC) y de pulso

diferencial (PD) en un medio de Na_2SO_4 0.1 M como solución electrolítica. Previamente, el medio fue desgasificado usando N_2 . Las mediciones de VC se realizaron en un intervalo de -1.00 a 1.00 V vs. Ag/AgCl con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Las mediciones de voltamperometría de pulso diferencial se realizaron con un barrido en dirección anódica desde 0.30 V a 1.00 V vs. Ag/AgCl con una velocidad de barrido de 25 mV s^{-1} .

3. Resultados

La técnica de MEB reveló que el material creció en la dirección [001], i.e. perpendicular al soporte de grafito. La superficie mostro una cubierta uniforme. **Figura 1** exhibe las micrografías de las nanoflores de TiO_2 , a diferentes campos de visión. **Figura 1a** muestra las nanoflores que están constituidas de varias nanovarillas con un diámetro promedio de 9 ± 0.5 μm y un espesor de 743 ± 20 nm. Así mismo, **Figura 1b** muestra la superficie expuesta que corresponde al plano (110) de la nanovarilla.

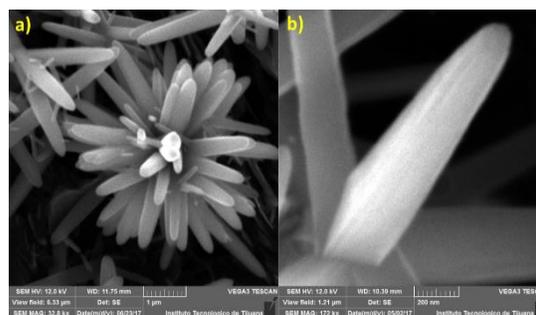


Figura 1. Micrografías MEB de nano-flores de TiO_2 fase rutilo. a) TiO_2 32.8 kx, b) TiO_2 a 172 kx.

Figura 2 muestra las micrografías de las películas de nanoflores de TiO_2 a diferentes tiempos. La película para $x = 60$



min es prácticamente nula, ya que solo existen núcleos sobre la superficie del grafito (**Figura 2a**). En contraste, $x = 90$ y 120 min (**Figura 2b** y **Figura 2c**) muestran el crecimiento de nanoflores. El espesor de la película fue en un intervalo entre $6 - 7 \mu\text{m}$. Finalmente, la superficie del grafito se saturó de nanoflores para $x = 150$ min, alcanzando un valor de $10 \pm 1 \mu\text{m}$ (**Figura 2d**).

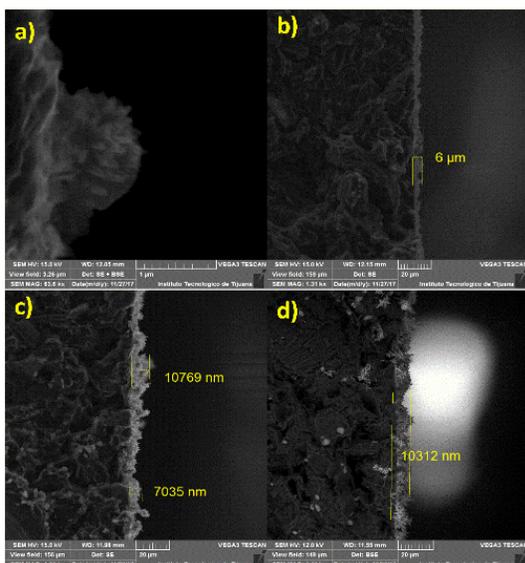


Figura 2. Micrografías MEB de películas de nanoflores de TiO_2 sintetizadas a diferentes tiempos: a) 60 min, b) 90 min, c) 120 min y d) 150 min.

Figura 3 muestra el espectro de una de las nanoestructuras de TiO_2 solamente se observa la presencia de Ti y O_2 , y no muestra presencia de Cl u otra impureza, lo cual indica que las películas están libres de impurezas.

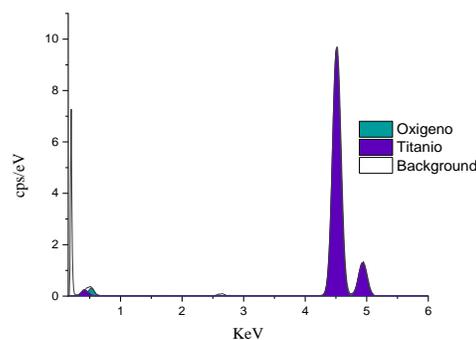


Figura 3. Espectroscopia de energía dispersiva de nano-flores de TiO_2 fase rutilo.

Figura 4 muestra los espectros Raman del TiO_2 comercial, que sirvió como referencia y el material sintetizado. La presencia de cinco picos que pertenecen a los modos activos de TiO_2 fase rutilo ($A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$) confirmando la fase cristalina. Además, el abatimiento de los modos A_{1g} y B_{1g} puede ser atribuido a la morfología de nanoflores.

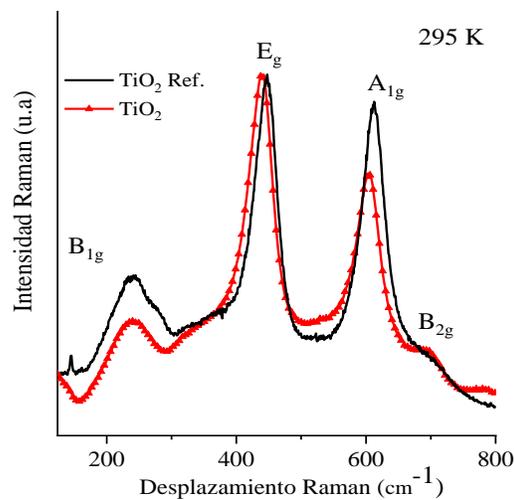


Figura 4. Espectro Raman con los modos vibracionales característicos de TiO_2 fase rutilo.



La identificación de las fases cristalinas del material sintetizado se realizó por la técnica de DRX, corroboró la fase cristalina. **Figura 5** se muestra el espectro de $x = 150$ min, donde los valores 27.5° , 36.1° , 41.3° , 44.2° y 55.5° de 2θ ($^\circ$), donde los planos cristalinos (110), (101), (200), (111), (210), (211) y (220) corresponde a TiO_2 fase rutilo (archivos JCPDS No. 21-1276).

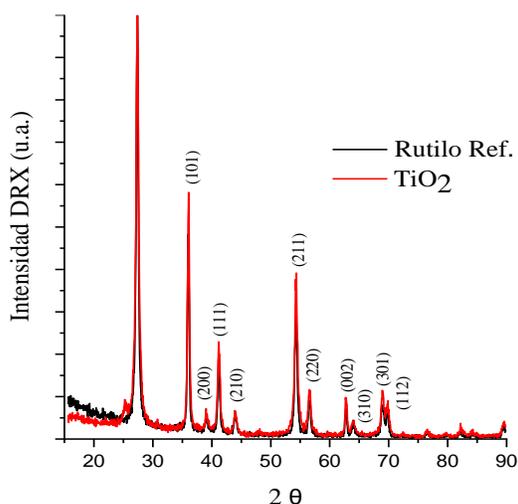


Figura 5. Difractogramas DRX de las películas delgadas indicándose los planos cristalinos característicos del TiO_2 fase rutilo.

Figura 6 muestra las curvas de VC demostrando que los perfiles de potencial para grafito y los electrodos de las películas de TiO_2 son diferentes, lo que sugiere que las condiciones de superficie de los electrodos son diferentes. Las

corrientes de los electrodos de las películas de TiO_2 decrecen con respecto al grafito descubierto como se muestra en la **Tabla 1**, esto podría atribuirse a una capa oxidativa nativa en la superficie de Ti, que bloquea parcialmente la reacción redox de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$.

Se observa una diferencia de potencial (ΔE) de ≈ 97 V para el electrodo sin modificar de grafito, mientras que el aumento del espesor de la película de flor de TiO_2 , aumenta la ΔE , esto indica que la velocidad de transferencia de electrones disminuye al aumentar el espesor de la película. En la **Tabla 1** se puede observar los valores de $x = 60, 90, 120$ y 150 min. obtenidos a partir de las curvas de VC.

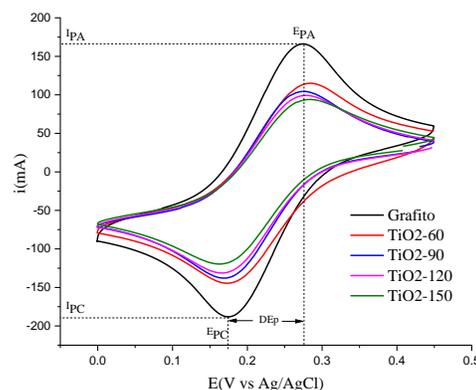


Figure 6. VC del electrodo sin modificar de grafito y modificado con las películas de nanovarillas de TiO_2 en presencia de $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mM en Na_2SO_4 0.1M. Velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .



Tabla 1. Resumen de características de diferentes películas de nanoflores de TiO₂ y soporte de grafito.

Sensor	$\Delta E(V)$	$I_{AP}(\mu A)$	I_{AP}/I_{CP}	Porcentaje de inhibición de I_{PA} (%)
Grafito	0.097	109	1.07	-
TiO₂-60	0.102	78	1.15	28
TiO₂-90	0.105	62	0.97	43
TiO₂-120	0.108	58	0.95	47
TiO₂-150	0.120	49	0.93	55

Figura 7 se muestra las curvas de PD con un barrido en sentido anódico en presencia de diferentes concentraciones de ion Hg²⁺ (desde una concentración inicial de 0 ppb hasta 150 ppb en incrementos de 10 ppb). Un aumento notable de la corriente es evidente a medida que incrementa la concentración de Hg²⁺. En las inserciones

de las **Figuras 7** se muestran las curvas de calibración con intervalo lineal para cada una de las películas, donde se obtiene la sensibilidad de cada sensor, así como los intervalos de detección.

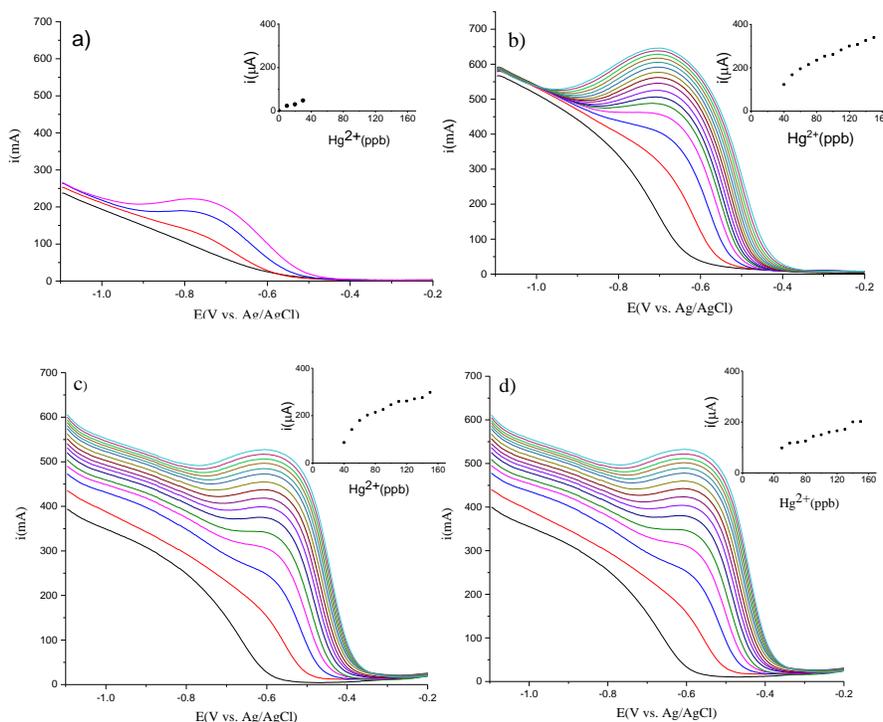


Figura 7. Curvas de PD de películas de TiO₂: a) 60 min, b) 90 min, c) 120 min y d) 150 min.

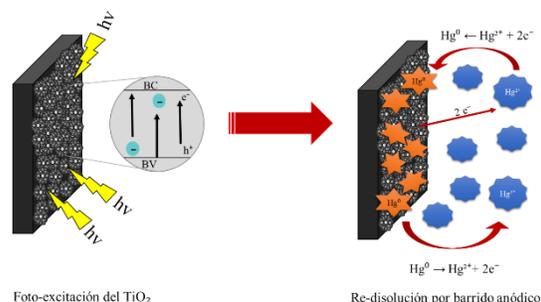


En la **Tabla 2** se muestran un resumen de los resultados obtenidos de PD. Los resultados sugieren que $x = 90$ min mostró el mejor desempeño con una sensibilidad de $1.66 \mu\text{A/ppb}$.

Tabla 2. Valores de sensibilidad de los materiales.

Sensor	Sensibilidad ($\mu\text{A/ppb}$)	Intervalo de detección (ppb)	Coefficiente de Correlación (%)
TiO ₂ -60	0.27	50-150	97.55
TiO ₂ -90	1.66	50-150	98.95
TiO ₂ -120	0.97	50-150	97.11
TiO ₂ -150	0.71	40-100	98.20

En base a los resultados obtenidos, se planteó el siguiente mecanismo de reacción para la determinación de Hg²⁺ utilizando películas de nanoflores de TiO₂ sobre un electrodo de grafito (**Esquema 2**). Inicialmente, existe una excitación por parte del TiO₂ debido a la irradiación de luz visible, provocando la transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Estos electrones reducen el ion Hg²⁺ a Hg⁰ sobre la superficie de la película de TiO₂. El barrido anódico oxida el Hg⁰ de la superficie y se re-disuelve a Hg²⁺ hacia el seno de la solución. Este proceso genera un cambio de corriente, observado en CV.



Esquema 2. Mecanismo fotoquímico para la determinación de Hg²⁺ utilizando películas de nanoflores de TiO₂.

Además, la selectividad del nanomaterial hacia Hg²⁺ fue evaluada mediante PD. La evaluación se realizó en presencia de iones de metales en un exceso de cinco veces la concentración de Hg²⁺.

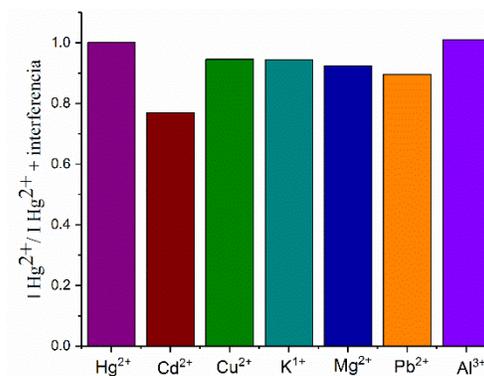


Figura 8. Relación de porcentajes de corriente máxima de Hg²⁺ en presencia de iones metálicos coexistentes.

Figura 8 muestra la presencia del ion Cd²⁺ muestra un decrecimiento en la corriente en la cuantificación de Hg²⁺, debido a que el radio iónico de Cd²⁺ es muy cercano al de Hg²⁺. En el caso de la interferencia de los otros iones no se generó un cambio significativo en la corriente generada en la detección de Hg²⁺.



4. Conclusiones

En el presente trabajo, se sintetizaron películas de microesferas estructuradas jerárquicamente de nanovarillas de TiO_2 fase rutilo variando el tiempo de crecimiento de las películas por el método hidrotérmico. La detección de Hg^{2+} es dada en los planos cristalinos (110) de las nanovarillas, mostrando una relación directa con el espesor de la película, requiriéndose una monocapa de nanoflores para la determinación de ultra-trazas de Hg^{2+} en agua. La presencia de apilamiento no contribuye a la difusión de las especies, decrementando la corriente generada y reduciendo el intervalo de detección de Hg^{2+} . El sensor electroquímico desarrollado posee una alta sensibilidad y selectividad.

Agradecimientos

Al Tecnológico Nacional de México por el financiamiento para realizar el proyecto No. 6190.17-P. Al Dr. Francisco Paraguay por todas las facilidades que nos ha proporcionado para los análisis DRX de los nanomateriales obtenidos. CONACYT por la beca otorgada para el estudio de maestría.



Referencias

- [1] F. Londoño-franco, T. Londoño-muñoz, G. Muñoz-garcía, “Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal”. *Biotechnol. en el Sect. Agropecu. y Agroindustrial*, vol. 14, no. 2, pp. 145–153, 2016. [https://doi.org/10.18684/BSAA\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/BSAA(14)145-153).
- [2] D. Martín-Yerga, A. Costa-García, “Recent Advances in the Electrochemical Detection of Mercury”, *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 3, no. 1, pp. 91–96, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.06.012>.
- [3] Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización. <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html>.
- [4] Y. Zhou, Y. Yang, X. Deng, G. Zhang, Y. Zhang, C. Zhang, S. Shuang, Y. He, W. Sun, “Electrochemical sensor for determination of ractopamine based on aptamer/octadecanethiol Janus particles”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 276, pp. 204–210, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.08.110>.
- [5] M. Begoña, G. García, C. García, “Los Biosensores Electroquímicos: Herramientas de La Analítica Y Del Diagnóstico Clínico”, vol. 6, pp. 197–222, 2010. <http://hdl.handle.net/10651/11669>.
- [6] O. Alev, E. Şennik, N. Kılınç, Z. Öztürk, “Gas Sensor Application of Hydrothermally Growth TiO₂ Nanorods”, *Procedia Eng.*, vol. 120, pp. 1162–1165, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.08.747>.



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](#)