

SEP

TecNM

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE TIJUANA



“SÍNTESIS DE PELÍCULA DELGADA DE MICROESFERAS
ABIERTAS DE NANOVARILLAS DE TiO_2 APLICADO COMO
SENSOR ELECTROQUÍMICO DE Hg^{2+} ”

TITULACIÓN INTEGRAL
TESIS PROFESIONAL

QUE PRESENTA:
HINOSTROZA MOJARRO JUAN JOSÉ

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO AMBIENTAL

TIJUANA, B.C.

ABRIL 2018

Liberación De Proyecto Para Titulación Integral

Tijuana, B.C., 09/abril/2018
Asunto: Liberación de Proyecto
Titulación Integral

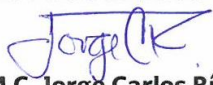
Lic. Marco Antonio Rodríguez Moreno
Jefe de la División de Estudios Profesionales
Presente

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

| |
|---|
| Nombre del Egresado: Juan José Hinostraza Mojarro |
| Carrera: Ingeniería Ambiental |
| No. de Control: 13210887 |
| Nombre del Proyecto: "Síntesis de película delgada de microesferas abiertas de nanovarillas de TiO_2 aplicado como sensor electroquímico Hg^{2+} " |
| Producto: Tesis Profesional |

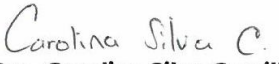
Agradezco de antemano su valioso apoyo en esta importante actividad para la formación profesional de nuestros egresados.

Atentamente


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




Dr. Balter Teujillo Navarrete
Aseñor


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. Comutador:(664)6078400 Ext. 101.

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



DEDICATORIA

Eres el reflejo de mi hermana, una de las mujeres que más quiero en este mundo. Por eso te dedico mi trabajo de tesis a ti mi hermosa Elizabeth, quien eres mi orgullo y motivación a seguir superándome cada día, y mostrarte que con fe, coraje y dedicación los sueños se pueden alcanzar.

“Cada uno recoge lo que siembra”

Buda

Agradecimientos

Quiero agradecer primeramente a mi madre por darme la vida y enseñarme que con esfuerzo y perseverancia se alcanzan las metas. Gracias por no haberte rendido nunca a pesar de las adversidades. Por tu apoyo y confianza en todo momento. A mi hermana quien es mi segunda madre y sin importar siempre está ahí para darme un consejo o un regaño. A mi pareja Mirza por su amor y paciencia en todo momento, quien en los últimos cuatro años ha sido mi equilibrio. A mi familia por todo su cariño y por siempre brindarme su apoyo.

Al Dr. Balter Trujillo Navarrete por haberme aceptado para colaborar en este proyecto, por la enorme paciencia y dedicación que tiene para enseñarnos. Gracias por el mucho o poco conocimiento adquirido, por la experiencia de colaborar en un laboratorio.

A la Dra. Carolina Silva Carrillo por su tiempo y paciencia para instruirnos. Por enseñarme con su ejemplo a trabajar duro y esforzarme para alcanzar las metas.

Al Dr. Francisco Paraguay por todas las facilidades que nos ha proporcionado para los análisis DRX de los nanomateriales obtenidos.

A la Dra. Rosa María Feliz Navarro, Dr. Edgar Alonso Reynoso Soto, Dra. Teresita Oropeza y Dr. Zizumbo, por todo su apoyo y las facilidades para realizar el proyecto.

A mis compañeros y amigos de Electroquímica y Celdas por su apoyo y consejos, en especial a: Víctor, Henry, Jacala, Itzel, Mauricio, Ailine, Karla, Alejandra, gracias.

Al Tecnológico Nacional de México por el financiamiento para realizar el proyecto No. 6190.17-P.

Reconocimientos Institucionales

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

Agradecemos el apoyo del Tecnológico Nacional de México por el financiamiento del proyecto No. 6190.17-P.

Asimismo, el suscrito agradece al Instituto Tecnológico de Tijuana por el apoyo brindado para la realización de estos estudios. Agradecemos a CIMAV por la portación en la caracterización de los materiales preparados en este trabajo.

CONTENIDO

| | |
|---|------------|
| Hoja de aprobación..... | iii |
| DEDICATORIA..... | iv |
| Agradecimientos..... | v |
| Reconocimientos Institucionales..... | vi |
| CONTENIDO..... | vii |
| Lista de Esquemas..... | ix |
| Lista de Tablas..... | ix |
| Lista de Figuras..... | ix |
| Abreviaturas..... | x |
| Resumen de la tesis..... | xi |
| I. INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| II. JUSTIFICACION Y OBJETIVOS..... | 2 |
| 2.1 Justificación..... | 2 |
| 2.2 Objetivo General..... | 2 |
| 2.3 Objetivos Particulares..... | 2 |
| III. ANTECEDENTES..... | 3 |
| 3.1 Oxido de Titanio..... | 3 |
| 3.1.1 Método de síntesis de TiO ₂ | 4 |
| 3.1.2 Propiedades y Aplicaciones del TiO ₂ | 4 |
| 3.2 Sensores..... | 5 |
| 3.2.1 Sensores electroquímicos..... | 6 |
| 3.2.2 Nanomateriales de TiO ₂ como sensores electroquímicos..... | 7 |
| 3.3 Mercurio..... | 8 |
| 3.3.1 Sensores electroquímicos para la determinación de mercurio..... | 9 |
| 3.4 Hipótesis..... | 10 |
| IV. EXPERIMENTACIÓN..... | 11 |
| 4.1 Equipos y reactivos..... | 11 |
| 4.2 Metodología..... | 12 |
| 4.2.1 Síntesis de nanomateriales..... | 12 |

| | |
|---|----|
| 4.2.2 Caracterización fisicoquímica | 12 |
| 4.2.3 Caracterización y determinación electroquímica de Hg²⁺ en agua | 13 |
| V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 14 |
| 5.1 Síntesis de nano-materiales | 14 |
| 5.2 Caracterización fisicoquímica | 15 |
| 5.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) | 15 |
| 5.2.2 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) | 17 |
| 5.2.3 Difracción de rayos X (DRX) | 18 |
| 5.2.4 Espectroscopia Raman | 18 |
| 5.2.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) | 19 |
| 5.3 Caracterización electroquímica de películas de TiO₂ sobre electrodos de grafito | 20 |
| 5.4 Determinación electroquímica de Hg²⁺ mediante películas de nanovarillas de TiO₂ sobre electrodos de grafito. | 21 |
| 5.4.1 Selectividad de Hg²⁺ del sensor de películas de nanovarillas de TiO₂ sobre electrodos de grafito | 25 |
| VI. CONCLUSIONES | 27 |
| VII. REFERENCIAS | 28 |

Lista de Esquemas

| | | |
|-------------------|--|----|
| Esquema 1. | Esquema de un sensor y fundamento de su funcionamiento. | 6 |
| Esquema 2. | Mecanismo propuesto para la obtención de TiO ₂ . | 14 |
| Esquema 3. | Diagrama esquemático del crecimiento de nanovarillas de TiO ₂ fase rutilo. | 16 |
| Esquema 4. | Mecanismo fotoquímico para la determinación de Hg ²⁺ utilizando películas de nanoflores de TiO ₂ . | 25 |

Lista de Tablas

| | | |
|-----------------|--|----|
| Tabla 1. | Resumen de características de diferentes películas de nanoflores de TiO ₂ y soporte de grafito. | 21 |
| Tabla 2. | Muestra la comparación entre las películas de TiO ₂ para determinación electroquímica de Hg ²⁺ . | 24 |

Lista de Figuras

| | | |
|------------------|--|----|
| Figura 1. | Celdas unitarias de (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita. Esferas grises y rojas representan oxígeno y titanio, respectivamente. | 3 |
| Figura 2. | Micrografías SEM de nano-flores de TiO ₂ fase rutilo. a) TiO ₂ a 5.95 kx, b) TiO ₂ a 32.8 kx, C) TiO ₂ a 172 kx. | 15 |
| Figura 3. | Micrografías SEM de películas de nanoflores de TiO ₂ sintetizadas a diferentes tiempos: a) 60 min, b) 90 min, c) 120 min y d) 150 min. | 17 |
| Figura 4. | Espectroscopia de energía dispersiva de nano-flores de TiO ₂ fase rutilo. | 17 |
| Figura 5. | Difractogramas de los materiales: (a) espectros XRD de las películas delgadas indicándose los planos cristalinos característicos del TiO ₂ fase rutilo; y (b) espectro XRD del soporte grafito. | 18 |
| Figura 6. | Espectro Raman con los modos vibracionales característicos de TiO ₂ fase rutilo (Fig. 6a) y grafito (Fig. 6b). | 19 |
| Figura 7. | Espectro de reflectancia (Fig. 7a) y $[F(R)]hv^{1/2}$ (Fig. 7b) de TiO ₂ fase rutilo. | 20 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| Figura 8. | VC del electrodo sin modificar de grafito y modificado con las películas de nanovarillas de TiO ₂ en presencia de K ₂ Fe(CN) ₆ 5 mM en Na ₂ SO ₄ 0.1M. Velocidad de barrido de 50 mV s ⁻¹ . | 21 |
| Figura 9. | VC del electrodo de grafito en 0.1 M Na ₂ SO ₄ a 25 mVs ⁻¹ . | 22 |
| Figura 10. | VC de películas de TiO ₂ en ausencia (a) y (b) presencia de 50 ppb Hg ²⁺ con NaSO ₄ 0,1 M a pH 3, exploración de velocidad 50 mV s ⁻¹ . | 23 |
| Figura 11. | Voltamperogramas de pulso diferencial de películas de TiO ₂ a) 60 min, b) 90 min, c) 120 min y d) 150min con Na ₂ SO ₄ 0,1 M a pH 3, exploración de velocidad de 25 mV s ⁻¹ . | 24 |
| Figura 12. | Relación de corriente máxima de Hg ¹⁺ en presencia de iones metálicos coexistentes (n _{Hg} : n _{ion coexistente} = 1: 5). | 26 |

Abreviaturas

| | |
|--|--|
| Mⁿ⁺ | iones de metales pesados |
| TiO₂ | óxido de titanio |
| UV-VIS | Ultravioleta-Visible |
| SEM | Microscopía electrónica de barrido |
| DRS | Espectroscopia de reflectancia difusa |
| EDS | Espectroscopia de energía dispersiva |
| VC | Voltamperometría cíclica |
| SEMARNAT | Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales |
| LMP | límites máximos permisibles |
| COV | compuestos orgánicos volátiles |
| Hg²⁺ | ion mercurio |
| IUPAC | Unión Internacional de Química Pura y Aplicada |
| CuO | óxido de cobre |
| LOD | límite inferior de detección |
| TIP | Isopropóxido de titanio |
| redox | reducción-oxidación |
| CV | carbón vítreo |
| NTC | nanotubos de carbono |
| GOx | grafeno |
| K₂Fe(CN)₆ | ferrocianuro de potasio |
| ΔE | diferencia de potencial |
| H₃O⁺ | ion hidronio |
| Cl⁻ | ion cloruro |
| DRX | Difracción de rayos x |

Resumen de la tesis

“Síntesis de película delgada de microesferas abiertas de nanovarillas de TiO₂ aplicado como sensor electroquímico de Hg²⁺”

Por

Juan José Hinostroza Mojarro

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 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 (TiO₂) 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 TiO₂ orientados. La síntesis del material se realizó sobre un sustrato de carbono (grafito) por el método hidrotérmico. La determinación de Hg²⁺ 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.

I. INTRODUCCIÓN

Por definición, los metales pesados son aquellos elementos químicos que superan por lo menos cinco veces la densidad del agua. Algunos de estos elementos son: aluminio (Al), bario (Ba), berilio (Be), cobalto (Co), cobre (Cu), estaño (Sn), hierro (Fe), manganeso (Mn), cadmio (Cd), mercurio (Hg), plomo (Pb), arsénico (As) y cromo (Cr). En general, se considera que los metales son perjudiciales alterando la salud, excepto aquellos que resultan esenciales en nuestra dieta, los cuales realizan una función fisiológica.¹

El desarrollo industrial y tecnológico, el consumo masivo y la producción de residuos urbanos, ha provocado la presencia de iones de metales pesados (M^{n+}) en el ambiente. Mercurio es un metal de interés biológico y ambiental, debido a su toxicidad y carcinogenicidad, que trae numerosos efectos nocivos sobre la salud y los ecosistemas. La Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), establece en la NOM-127-SSA1-1994 los límites máximos permisibles (LMP) de estos metales en el agua para consumo humano.² Es por esto, la necesidad de contar con dispositivos capaces de detectar concentraciones bajas que sirvan en el monitoreo de agua potable y residual. Una posible solución son los sensores, específicamente los sensores electroquímicos.

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. Los sensores deben poseer características como: alta sensibilidad, respuesta rápida y selectividad.³ La composición de un sensor puede ser variable dependiendo del analito a medir, uno de los materiales con propiedades atractivas para utilizarse como sensor electroquímico es el TiO_2 .

El TiO_2 tiene una amplia gama de aplicaciones tecnológicas como: sensores de gas, compuestos orgánicos volátiles (COV), biosensores, foto-catalizadores térmicos y electro-catalizadores. 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.⁴

II. JUSTIFICACION Y OBJETIVOS

2.1 Justificación

Los metales pesados son componentes de la corteza terrestre y ampliamente utilizados en la industria electrónica, farmacéutica y alimentaria. Los cuales no pueden ser destruidos o degradados. Suelen incorporarse a nuestro cuerpo por medio de los alimentos, el agua potable y el aire. Especialmente el mercurio, se considera uno de los metales más tóxicos. Afectando principalmente al sistema nervioso central, riñones e hígado. 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 métodos electroquímicos, que ofrecen muchas ventajas como: alta sensibilidad, buena selectividad, medición rápida y simple, además de ser rentable por su bajo costo de producción. Por ello la importancia de desarrollar dispositivos electroquímicos con la sensibilidad para medir estos contaminantes, para realizar una vigilancia constante.

2.2 Objetivo General

Sintetizar nanomateriales de película delgada de microesferas abiertas de nanovarillas de óxido de titanio, sobre un soporte de carbón (grafito) y emplearse como sensor electroquímico de Hg^{2+} .

2.3 Objetivos Particulares

1. Sintetizar TiO_2 nano-estructurado fase rutilo sobre un soporte de grafito mediante el método hidrotérmico.
2. Caracterizar los materiales de TiO_2 nano-estructurado fase rutilo sobre grafito mediante técnicas fisicoquímicas.
3. Caracterizar los materiales de TiO_2 nano-estructurado fase rutilo sobre grafito mediante técnicas electroquímicas.
4. Determinar Hg^{2+} en solución acuosa mediante técnicas electroquímicas utilizando los materiales de TiO_2 nano-estructurado fase rutilo sobre grafito como sensores.

III. ANTECEDENTES

Los semiconductores han demostrado su importancia práctica revolucionando el campo de la electrónica en los últimos 30 años, sus aplicaciones se extiende desde las macro computadoras hasta los electrodomésticos, y los controladores de motores para automóviles. Los semiconductores son materiales con propiedades eléctricas intermedias entre los buenos conductores metálicos y los buenos aislantes.^{5,6} El óxido de titanio (TiO_2) es un claro ejemplo de semiconductores, además es uno de los más estudiados debido a sus propiedades extraordinarias.

3.1 Óxido de Titanio

TiO_2 pertenece a la familia de metales de transición. Presenta tres fases cristalinas: rutilo (estructura tetragonal), anatasa (estructura octaédrica), brookita (estructura ortorrómbica) como se muestra en la Figura 1. En sus estructuras, el bloque de construcción básico consiste en un átomo de titanio rodeado por seis átomos de oxígeno formando un octaedro distorsionado. En las tres estructuras de TiO_2 , el apilamiento octaédrico da como resultado átomos de oxígeno coordinado tres veces.^{3,7,8}

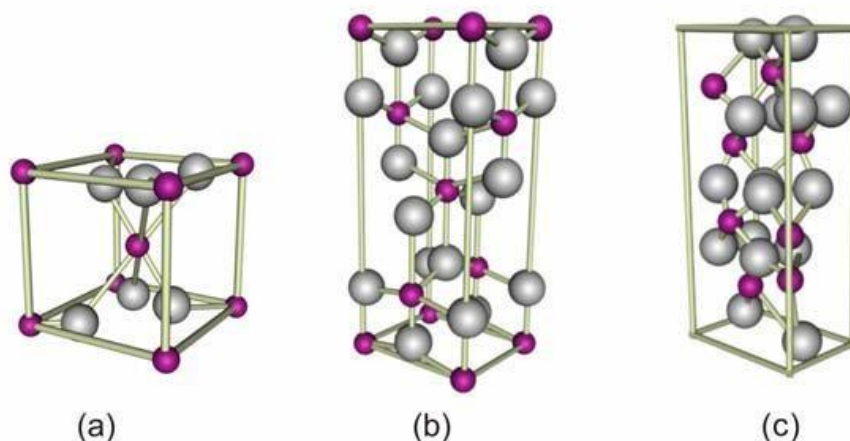


Figura 1. Celdas unitarias de (a) rutilo, (b) anatasa y (c) brookita. Esferas grises y rojas representan oxígeno y titanio, respectivamente.

Cada una de las estructuras cristalinas posee diferentes propiedades fisicoquímicas, por ejemplo el punto de ebullición y fusión, la constante dieléctrica, conductividad, dureza, y la más interesante dentro de la investigación es la banda prohibida (band-gap) que para la fase anatasa es 3.2 eV, rutilo 3.02 eV y 2.96 eV para brookita.⁹

3.1.1 Método de síntesis de TiO₂

Existen varios métodos para producir materiales de TiO₂, entre ellos se incluyen el método hidrotérmico, sol-gel, deposición química de vapor, solvotérmico, enfoques electroquímicos, solución combustión, microemulsión, micelas y micelas inversas, evaporación de plasma, entre otros.¹⁰⁻¹³ Entre estos procesos de síntesis, los más exitosos son sol-gel e hidrotérmico. Las estructuras cristalinas son generalmente rutilo o anatasa.¹⁴ Los métodos de plantilla para la síntesis de TiO₂, como hidrotermales se puede realizar a gran escala con un equipo simple, bajo costo de productos químicos y altos rendimientos. Los materiales con diferentes morfologías y estructuras cristalinas se pueden preparar dependiendo de las condiciones del proceso.¹⁵ Xu y colaboradores reportan la síntesis de nano-barras rectangulares fase rutilo a pH 0.¹⁶ Mientras que Bavykin y colaboradores sintetizaron nanotubos de TiO₂ en medio alcalino.¹⁷

3.1.2 Propiedades y Aplicaciones del TiO₂

El TiO₂ presenta excelentes propiedades entre las que se encuentran: su estabilidad química que evita corrosión por ácidos, su no toxicidad, su resistencia al agua, su dureza y resistencia a la abrasión, su alto brillo y su capacidad de reflejar la luz blanca, así como propiedades térmicas, eléctricas, mecánicas y ópticas. Los nanomateriales de TiO₂ son básicamente biocompatibles y respetuosos con el medio ambiente, además, el titanio forma enlaces con aminas y grupos carboxilo de enzimas, además mantiene la enzima de actividad bio-catalítica.^{18,19}

Por las características mencionadas es el fotocatalizador más empleado, y actualmente se utiliza para degradar moléculas orgánicas durante la purificación del agua, como pigmento blanco, recubrimiento anticorrosivo, absorbente de rayos ultravioleta en productos cosméticos y de manera general en la industria cerámica, como sensor de contaminantes diferentes.²⁰

Especialmente, películas delgadas como materiales de electrodo nanoestructurados se han vuelto muy importantes en campos de energía fotovoltaica, almacenamiento de energía, detección, foto-electrocatalisis, etc. Como se sabe generalmente, la fotoactividad surge de la naturaleza de los semiconductores, especialmente de la capacidad de la absorción cuántica de luz seguida de la generación de portadora de carga. TiO_2 en cristalográfico forma de anatasa se ha convertido en un candidato interesante como un fotoánodo de tipo n debido a su excelente eficiencia para generar los pares electrón-agujero.²¹

3.2 Sensores

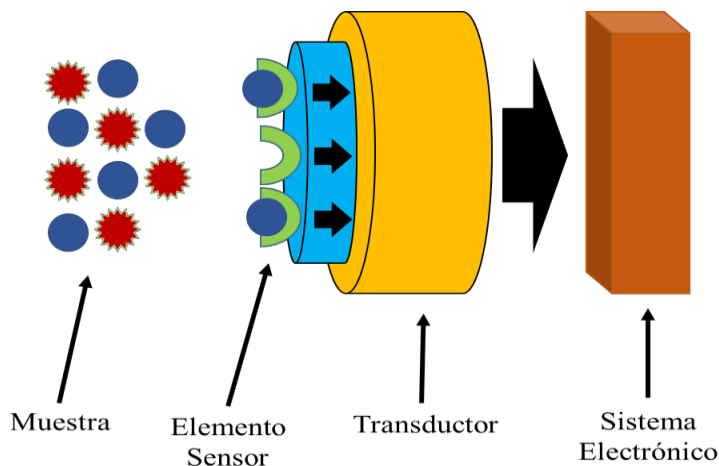
En la sociedad en la que vivimos cada vez se hace más necesario el desarrollo de pequeños dispositivos de análisis que sean baratos, portátiles, fiables, selectivos y de fácil manejo. Un sensor es un dispositivo capaz de detectar magnitudes físicas o químicas, llamadas variables de instrumentación, y transfórmalas en variables eléctricas. Las variables de instrumentación pueden ser por ejemplo: temperatura, intensidad lumínica, distancia, aceleración, inclinación, desplazamiento, presión, fuerza, torsión, humedad, pH, entre otras. Una magnitud eléctrica puede ser una resistencia eléctrica, una capacidad eléctrica, una corriente eléctrica, etc.²²

La clasificación de los sensores se logra de diferentes maneras. Una clasificación es siguiendo los principios de transducción de señales (IUPAC 1991). Los siguientes grupos de sensores resultan:

- 1) Sensores ópticos, incluye la absorbancia, la reflectancia, la luminiscencia, la fluorescencia, el índice de refracción, el efecto optotérmico y la dispersión de la luz.
- 2) Sensores eléctricos que incluyen aquellos con óxido de metal y semiconductores orgánicos, así como sensores de conductividad electrolítica.
- 3) Sensores sensibles a la masa, es decir, dispositivos piezoeléctricos y aquellos basados en la superficie ondas acústicas.
- 4) Sensores magnéticos (principalmente para oxígeno) basados en propiedades de gas paramagnético.
- 5) Sensores termométricos basados en la medición del efecto de calor de una reacción química específica o adsorción que involucra al analito.

- 6) Sensores electroquímicos, entre ellos voltamperométricos y dispositivos potenciométricos, transistor de efecto de campo químicamente sensibilizado.
- 7) Otros sensores, principalmente basados en la emisión o absorción de radiación.²³

Los componentes de un sensor consta esencialmente de dos partes: el elemento de reconocimiento que interactúa con el analito y concede selectividad al sensor, y el transductor que permite convertir esa interacción en una señal analítica. Cuando el transductor es un electrodo, el sensor será un sensor electroquímico y cuando en el elemento de reconocimiento intervienen especies biológicas estaremos en presencia de un biosensor. En el Esquema 1 se representa el esquema de los diferentes partes de un sensor y su funcionamiento básico.²⁴



Esquema 1. Esquema de un sensor y fundamento de su funcionamiento.

3.2.1 Sensores electroquímicos

Un sensor electroquímico es un dispositivo químico que responde a cambios específicos en el potencial o en la corriente eléctrica como consecuencia de la presencia de una especie química que interactúa con él. El elemento químico del sensor se selecciona de tal manera que interactúa con la especie a analizar (analito) de manera muy exclusiva o selectiva.²⁵

El mecanismo de funcionamiento depende básicamente del principio físico que los gobierna de acuerdo a su clasificación, presentándose algunas semejanzas en lo que respecta a

la señal medida. Debido a que no se puede medir el potencial de una sola fase se introduce un segundo electrodo, también conocido como electrodo de referencia, con el cual se medirá una diferencia de potencial entre el electrodo indicador y el de referencia.²⁶

Los sensores electroquímicos son una clase de sensores químicos que goza de una posición prominente en el mercado de la instrumentación analítica. Si lo comparamos con las otras clases de sensores, son unos dispositivos muy simples, que no necesitan de equipos sofisticados. La señal es eléctrica, fácilmente procesable por métodos electrónicos. Son dispositivos que permiten hacer mediciones en pequeños volúmenes de muestra. Presentan límites de detección suficientes para una gran mayoría de analitos de interés, y un intervalo de respuesta más amplio que la mayoría de los sensores químicos. Finalmente, si se pueden producir en serie tienen un costo muy bajo y comercializar el dispositivo con facilidad.²⁷

3.2.2 Nanomateriales de TiO₂ como sensores electroquímicos

En los últimos años se ha despertado un gran interés en el uso de nanomateriales de TiO₂ como sensores electroquímicos de interés biológico y ambiental. Entre los estudios que se han realizado de TiO₂ empleado como sensor se encuentran sensores de gas, que están basados en nanovarillas de TiO₂, donde la respuesta fue de 200 % para 1000 ppm de H₂. Mediciones electroquímicas de COV han sido realizadas, utilizando nanobarras de TiO₂, que han demostrado una excelente sensibilidad para la determinación de isopropanol a 200 °C.²⁸ Detección de sulfuro de hidrógeno mediante sensores de gas basados en TiO₂ dopados con nanocristales de Pt, este sensor resultó muy sensible y estable a temperaturas altas.²⁹ También se ha reportado las propiedades del TiO₂ como sensor de interés biológico. Sensor electroquímico no enzimático basado en CuO-TiO₂ para la detección sensible y selectiva del pesticida metil-paratión en aguas subterráneas en un amplio rango de detección dinámica de 0 ppb a 2000 ppb con un límite inferior de detección (LOD) de 1.21 ppb. Además, otros materiales que interfieren no tienen ninguna influencia en la detección de metil-paratión.³⁰

Es evidente que TiO₂ es esencialmente utilizado como un soporte, el cual es combinado con otros materiales probados por su selectividad y sensibilidad eficiente. 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 este trabajo se desarrollaron materiales para emplearlos como sensores electroquímicos de mercurio en un sistema acuoso, que resultaron altamente sensibles y estables.

3.3 Mercurio

El mercurio es un metal con propiedades interesantes, con baja conductividad térmica y buena conductividad eléctrica. Debido a su bajo punto de fusión, también es un metal líquido a temperatura ambiente lo que permite combinar el mercurio con otros metales para formar amalgamas. Por estas características, el mercurio se ha utilizado en lámparas e instrumentos de medición, así como en la fabricación industrial de productos químicos, catalizadores, fungicidas, herbicidas, pigmentos e incluso drogas.³¹

El principal inconveniente del mercurio es su alta toxicidad. Plantea una seria amenaza a la salud humana y al medio ambiente. El mercurio se acumula en el hígado, el cerebro y el tejido óseo de los organismos, puede causar insuficiencia renal, trastornos del sistema nervioso, deterioro intelectual, e incluso la muerte. La intoxicación por este metal puede ocurrir de muchas maneras diferentes, incluso a través de la ingestión de peces que han estado expuestos al mercurio en el medio ambiente. Las dosis bajas pueden acumularse en el cuerpo a lo largo del tiempo, lo que puede dar como resultado concentraciones de metales y problemas de salud serios.³²

Aproximadamente el 25% de la contaminación con mercurio es el resultado de la quema de combustibles, y aproximadamente el 30% proviene de fuentes industriales. A través de estos modos de contaminación, el mercurio se introduce en el ciclo del agua. Aunque la especie predominante de mercurio en el agua es ion Hg^{2+} , que es muy soluble El nivel de mercurio en el agua debe ser inferior al límite establecido por autoridades. La Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos de América, establece como límite máximo de $2 \mu\text{g/L}^{-1}$ en agua potable, la Unión Europea, donde un máximo de $1 \mu\text{g/L}^{-1}$. La Organización de la Salud recomienda que las concentraciones de mercurio en el agua potable no excedan de $2 \mu\text{g/L}^{-1}$.^{31,32} Por lo tanto, teniendo en cuenta el uso generalizado de mercurio en la industria, la

alta acumulación de mercurio en el medio ambiente, y la alta toxicidad del mercurio, la capacidad de analizar de forma rutinaria diferentes especies de mercurio en varios tipos de muestras son críticas.

3.3.1 Sensores electroquímicos para la determinación de mercurio

La voltamperometría y polarografía son las técnicas electroquímicas más empleadas para la determinación y cuantificación de mercurio en solución. La polarografía es la más antigua y más establecida de las técnicas electroanalíticas, pero no la más práctica. Desafortunadamente, la polarografía se basa en un electrodo de mercurio, y las restricciones, impuestas en varios países sobre el uso de mercurio en el laboratorio, lo hacen bastante anticuado hoy en día. La voltamperometría representa un tipo de técnicas electroanalíticas en que la corriente en el electrodo de trabajo sólido se mide como una función del potencial aplicado a ese electrodo. Los métodos voltamperométricos comúnmente son utilizados para el análisis farmacéutico son cíclico, barrido lineal, hidrodinámico, pulso diferencial, onda cuadrada y voltamperometría de redisolución, que implican un paso de pre-concentración seguido de mediciones voltamperométricas (barrido rápido, barrido lineal, onda cuadrada y pulso diferencial).³³

Los materiales de electrodos utilizados para la detección de mercurio generalmente tienen una gran afinidad por el metal o propiedades complejantes. El oro muestra una gran afinidad hacia el mercurio, y puede formar mono-capas reducidas de mercurio a potenciales más alto que su potencial redox, por el bajo potencial proceso de deposición. Los principales inconvenientes en el uso de electrodos de Au son los cambios estructurales de su superficie causados por la formación de amalgama y la dificultad en la recuperación.³⁴ Estos fenómenos pueden conducir a la pérdida de reproducibilidad y fiabilidad.

Materiales a base de carbono como carbón vítreo (CV), nanotubos de carbono (NTC) de pared múltiple y pared sencilla, pasta de carbono, óxido de grafeno (GO), etc., han sido ampliamente usados en la determinación de Hg^{2+} , principalmente como material de soporte para la dispersión y estabilización de otros materiales. Nanopartículas de Au sobre NTC de pared sencilla, con una película polimérica de impresión de iones electro-polimerizada sobre su superficie ha sido reportada, para utilizarse como sensor electroquímico de Hg^{2+} , mediante

voltamperometría cíclica. Este sensor mostro una gran sensibilidad debido a su área de superficie más grande, que mejora en gran medida la cantidad total de sitios impresos efectivos. Además de ser altamente selectivo a la determinación de Hg^{2+} , en presencia de un exceso de iones usados como interferencia hasta 100 veces la concentración de mercurio.³⁵

Materiales semiconductores han despertado un gran interés en la determinación de una serie de analitos. Los materiales de TiO_2 son prometedores para la determinación de mercurio en agua. Nanocompositos de TiO_2 , NTC multipared y un surfactante novedoso sobre un electrodo de CV fue empleado como sensor electroquímico, mediante voltamperometría de redisolución anódica. La sensibilidad de este sensor resulto de $3.7014 \text{ A/molL}^{-1}$ en un intervalo lineal de concentración de Hg^{2+} en una solución acuosa de $0.1\text{-}100 \text{ }\mu\text{molL}^{-1}$ con un límite de detección de $0.025 \text{ }\mu\text{molL}^{-1}$.³⁶

3.4 Hipótesis

La exposición de los planos cristalinos (110) de las nanovarillas de TiO_2 fase rutilo que constituyen una micro-esfera estructurada jerárquicamente tipo flor incrementará la sensibilidad y selectividad de Hg^{2+} en solución acuosa de un sensor electroquímico de película delgada crecida sobre un soporte de grafito.

IV. EXPERIMENTACIÓN

4.1 Equipos y reactivos

- Horno de convección (Memmert®)
- Potenciostato/galvanostato (Epsilon®, EC)
- Espectrómetro SMART DXR (Thermo Scientific™)
- Autoclave de acero inoxidable (Parr Instrument Company)
- SEM (Tescan, Vega) empleando un detector estado sólido de silicio Quantax (Bruker, Nano GmbH).
- Espectrofotómetro de UV-VIS (Cary 100 Varian, UV 1002 M 151) acoplada una esfera de integración.
- Difractómetro (X'Pert-Pro MPD, Panalytical)

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

- Óxido de aluminio (5µm)
- Potasio (AA260, 1000 ppm)
- Plomo (AA210, 996.9 ppm)
- Ácido clorhídrico (HCl, 37%)
- Cobre (GX1217-1, 1000 ppm)
- Magnesio (AA220, 1000 ppm)
- Mercurio (AA230, 996.7 ppm)
- Cadmio (C-5524 , 1010 µg/ml)
- Nitrógeno (N₂, Ultra alta pureza)
- Sulfato de sodio Anh (Na₂SO₄, 99%)
- Aluminio (39435, 1000 mg/ ± 4 mg/l)
- Isopropóxido de titanio (IV) (Ti[OCH(CH₃)₂]₄, 97%)

El agua utilizada en todas las soluciones fue de calidad MilliQ® (18 MΩ, Millipore®) usando el desionizador Thermo Scientific™.

4.2 Metodología

4.2.1 Síntesis de nanomateriales

La síntesis de los materiales de TiO₂ se realizó por el método hidrotérmico. Se varió el tiempo de síntesis para obtener espesores de película diferentes. 8 ml de TIP se agregaron a la solución acidulada a temperatura ambiente con agitación magnética constante durante 10 min. La mezcla se transfirió a un vial de teflón colocado dentro de una autoclave de acero inoxidable a 150 °C. Previamente, se colocó un soporte de grafito de 3 x 0.8 cm. El material obtenido fue etiquetado en función del tiempo de síntesis.

4.2.2 Caracterización fisicoquímica

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 espectroscopia de energía dispersiva (EDS) empleando un detector estado sólido 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 en 1.54187 Å y detector PW3011 / 20 en difracción de rayos X configuración ángulo de incidencia rasante (GIXRD). El rango de espectro de XRD fue de 15 - 85° de 2 θ con 0.02° de paso de exploración y 10 s de tiempo de paso y procesado en el software FullProf (Rodríguez, 2012). 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 50 a 3000 cm⁻¹ y normalizado utilizando el pico mayor. Las propiedades ópticas del material fueron determinadas por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) usando un Espectrofotómetro de UV-VIS (Cary 100 Varian, UV 1002 M 151) acoplada una esfera de integración. Los espectros de reflectancia fueron adquiridos de un rango de 850 nm a 250 nm. El equipo fue calibrado usando un Spectralon® (SR-60). La banda prohibida fue determinada usando la teoría de Kubelka Munk.

4.2.3 Caracterización y determinación electroquímica de Hg^{2+} en agua

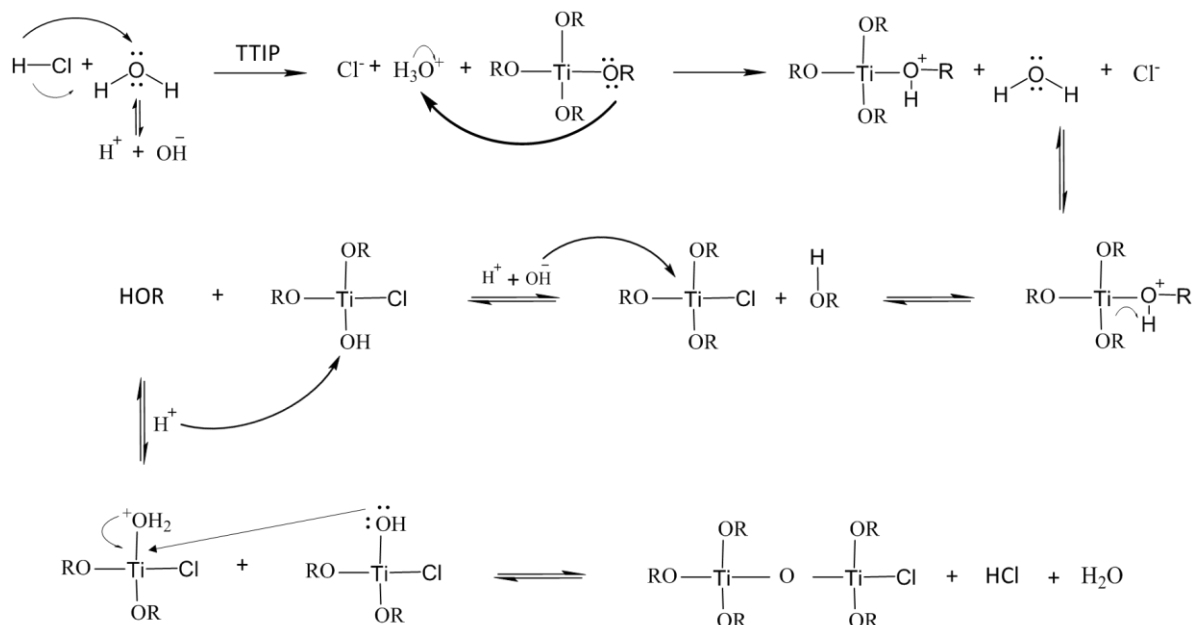
Los experimentos electroquímicos se realizaron en un potencióstato/galvanostato (Epsilon®, EC). La celda consta de tres electrodos: un electrodo de referencia de Ag/AgCl, una varilla de grafito como contra-electrodo y un electrodo de trabajo de grafito con un área geométrica de 0.25 cm^2 aproximadamente. El área de trabajo se delimitó utilizando cinta no conductora. Los experimentos de caracterización electroquímica de los electrodos utilizados se realizaron mediante voltamperometría cíclica en una solución de $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mM y Na_2SO_4 a 0.1 M, desaireada con N_2 , en un intervalo de potencial de 0 V a 0.80 V vs. Ag/AgCl, con una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

La determinación de Hg^{2+} se realizó empleando los electrodos de grafito sin modificar y modificados con películas de TiO_2 con diferentes espesores, mediante voltamperometría cíclica y de pulso diferencial en un medio de Na_2SO_4 0.1 M desaireada con 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} .

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Síntesis de nano-materiales

Basándonos en la teoría de ácido-base de Bronsted Lowry se puede decir que se crean iones hidronio (H_3O^+) e ion cloruro (Cl^-), el H_3O^+ reacciona rápidamente con la molécula de TTIP cediendo un protón. El Cl^- forma un ligando con el titanio, 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. En el Esquema 2 se observa el mecanismo de reacción propuesto para la obtención de TiO_2 en medio ácido por el método hidrotérmico



Esquema 2. Mecanismo propuesto para la obtención de TiO_2 .

5.2 Caracterización fisicoquímica

5.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Para observar la morfología de los materiales sintetizados, se utilizó la técnica de SEM. La Figura 2, exhibe las micrográficas de las nanoflores de TiO_2 , a diferentes escalas (5.95 kx, 32.8 kx y 172 kx respectivamente). La Fig. 2a revela que el material creció perpendicular al soporte de grafito y la superficie fue cubierta uniformemente. En la Fig. 2b se puede observar que las nanoflores se componen de nanovarillas con un diámetro promedio de aproximadamente $9 \mu\text{m}$ con un espesor de 743 nm . Así mismo, en la Fig. 2c muestra el área de superficie expuesta de los planos (110) de la nanovarilla.

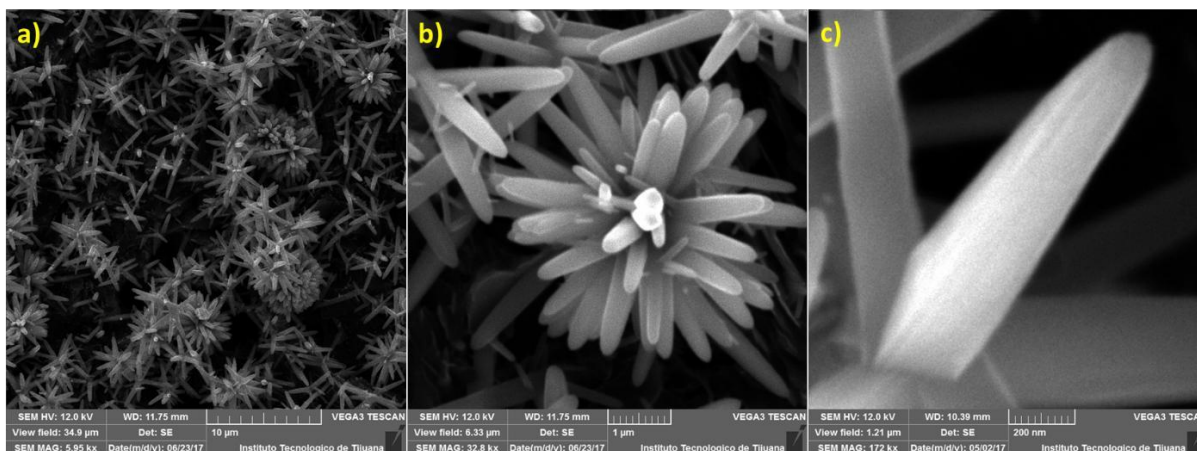
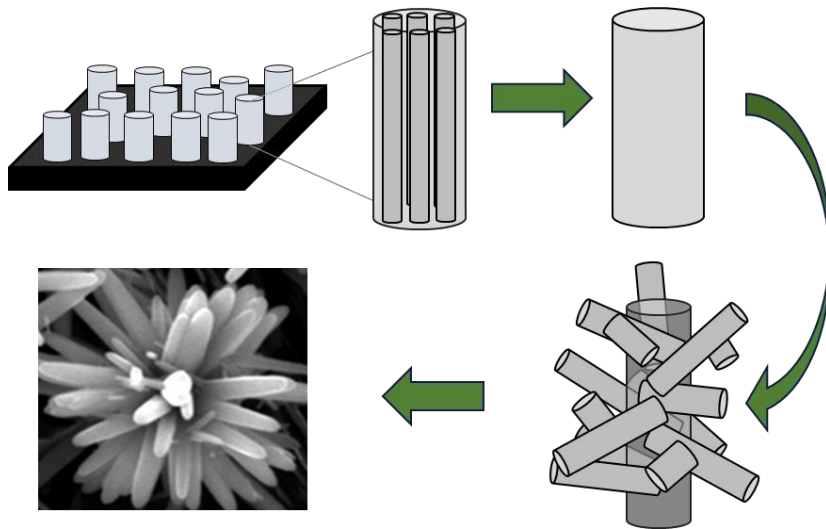


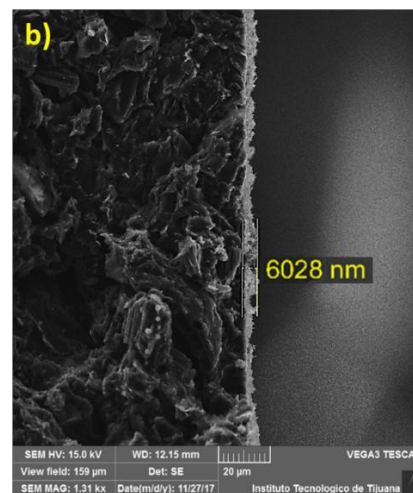
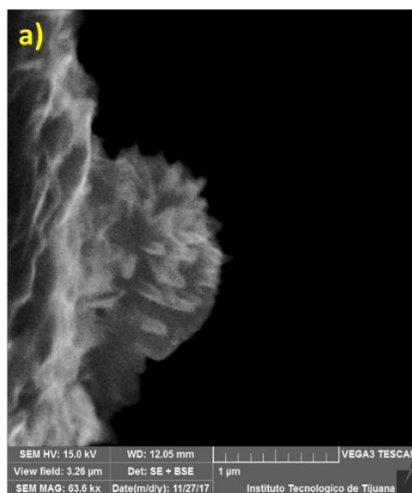
Figura 2. Micrográficas SEM de nano-flores de TiO_2 fase rutilo. a) TiO_2 a 5.95 kx, b) TiO_2 a 32.8 kx, C) TiO_2 a 172 kx.

En el Esquema 3, se muestra el posible comportamiento de crecimiento de las nanoflores de TiO_2 , donde a partir de una semilla sobre un soporte se crea un núcleo principal formando una nanovarilla alargada, en la cual crecen ramificaciones originando lo que asemeja una flor como se observa en la Figura 2 b). Gradualmente, este proceso se repite un sin número de veces hasta que el soporte se ve cubierto en su totalidad por nanoflores, si existen las condiciones para que continúe la síntesis, lo que ocurre es un apilamiento de nanoflores obteniendo diferentes espesores sobre el soporte en función del tiempo.



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

En la Figura 3, se muestran las micrografías de las películas de nanoflores de TiO_2 a diferentes tiempos. La película a 60 min es prácticamente nula, ya que existen núcleos únicamente sobre la superficie del grafito como se observa en la Fig. 3a. Las películas de 90 min (Fig. 3b) y 120 min (Fig. 3c) muestran núcleos con nanoflores ya formadas, así como una película de grosor irregular a lo largo de la superficie del soporte ($6 \mu\text{m}$ - $7 \mu\text{m}$, respectivamente). En la película de TiO_2 alcanza su saturación a los 150 min (Fig. 3d) con un espesor de aproximadamente $10 \mu\text{m}$.



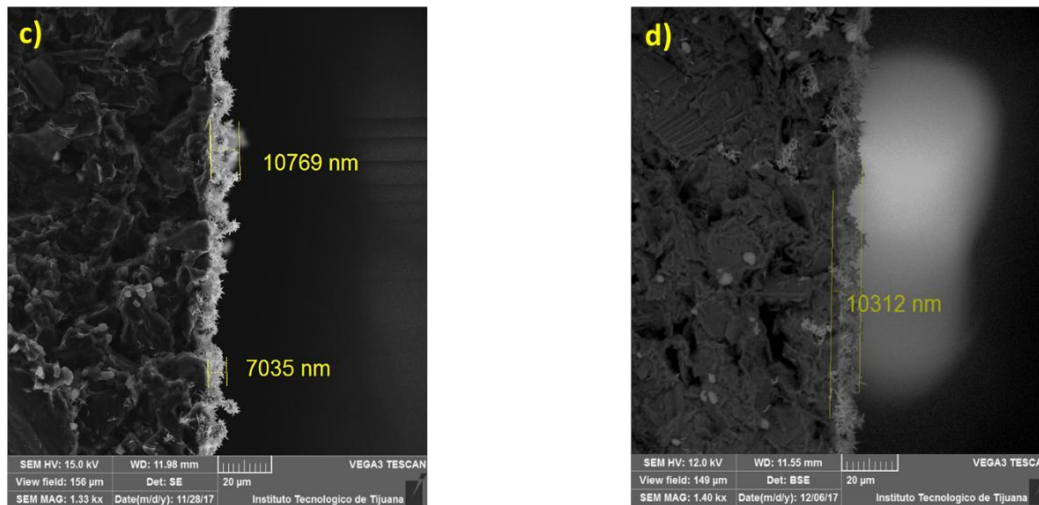


Figura 3. Micrografías SEM de películas de nanoflores de TiO₂ sintetizadas a diferentes tiempos: a) 60 min, b) 90 min, c) 120 min y d) 150 min.

5.2.2 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

La composición química elemental por EDS se realizó para corroborar la pureza de los materiales. En la Figura 4 se puede observar el espectro de uno de los materiales sintetizados (TiO₂) contiene titanio y oxígeno, y no muestra presencia de cloro. Esto prueba que el material sintetizado está libre de impurezas.

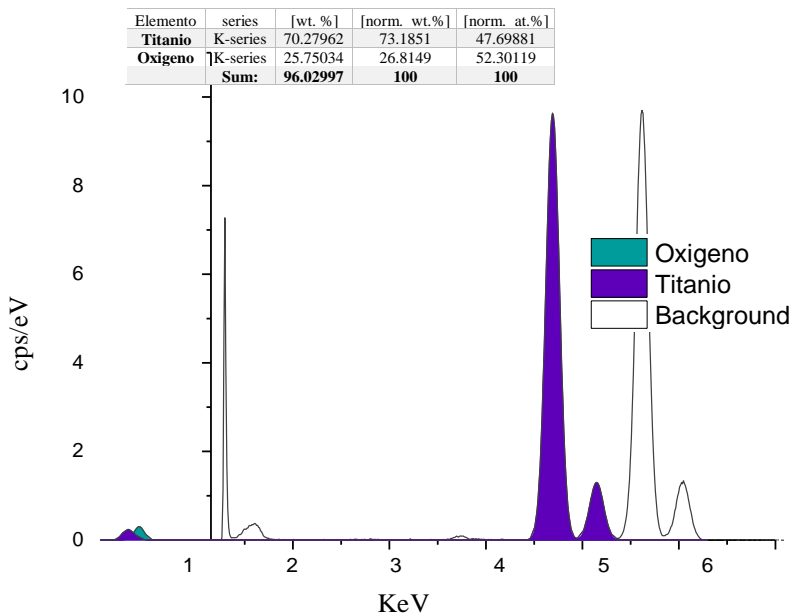


Figura 4. Espectroscopia de energía dispersiva de nano-flores de TiO₂ fase rutilo.

523 Difracción de rayos X (DRX)

Mediante la técnica de DRX se efectuó el análisis cualitativo de las fases cristalinas del material sintetizado. En la Figura 5a, la fase rutilo se identificó en los valores 2θ de: 27.5° , 36.1° , 41.3° , 44.2° y 55.5° correspondientes a los planos cristalinos (110), (101), (200), (111), (210), (211) y (220), principalmente. Utilizando un patrón DRX estándar (archivos JCPDS No. 21-1276). De esta manera se descarta la presencia de otra fase cristalina que no sea rutilo. De igual manera se muestra la difracción que corresponde al grafito (Fig. 5b), donde se observa que los ángulos de los picos característicos no se empalman con los de rutilo, eliminando así la posibilidad de una modificación en la señal provocada por el soporte.

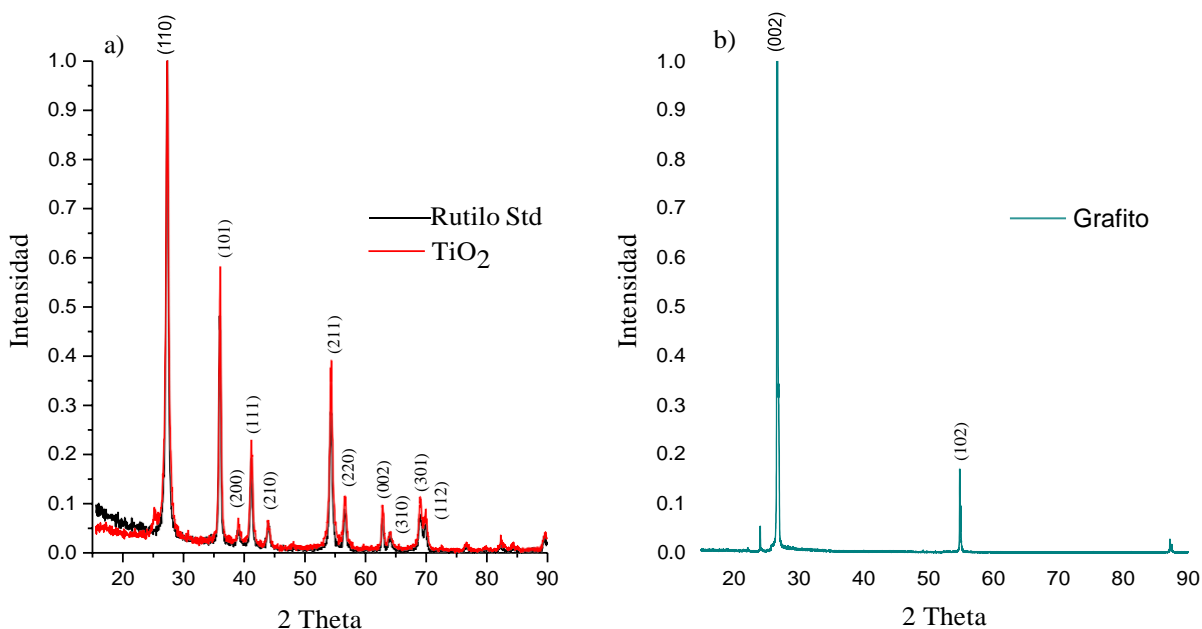


Figura 5. Difractogramas de los materiales: (a) espectros XRD de las películas delgadas indicándose los planos cristalinos característicos del TiO₂ fase rutilo; y (b) espectro XRD del soporte grafito.

524 Espectroscopia Raman

Esta técnica se utilizó para corroborar que el material sintetizado fue TiO₂ en fase rutilo. La Figura 6a muestra los espectros del TiO₂ comercial, que sirvió como referencia y el material

sintetizado. Se puede observar claramente la presencia de cinco picos, cuatro pertenecen a los modos activos de TiO_2 fase rutilo, que son $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$. El cual está en línea con el material de referencia comprobando así que el material es fase rutilo. Además, se distingue un abatimiento de los modos A_{1g} y B_{1g} , esto puede ser atribuido a la morfología de nanoflores, como ya se pudo observar en las micrografías por SEM. En la Figura 6b, se puede observar que el pico del modo vibracional característico del grafito se encuentra en valores superiores a los del TiO_2 , comprando así que no existe una interferencia en la medición de los espectros del material sintetizado, también observado en XRD.

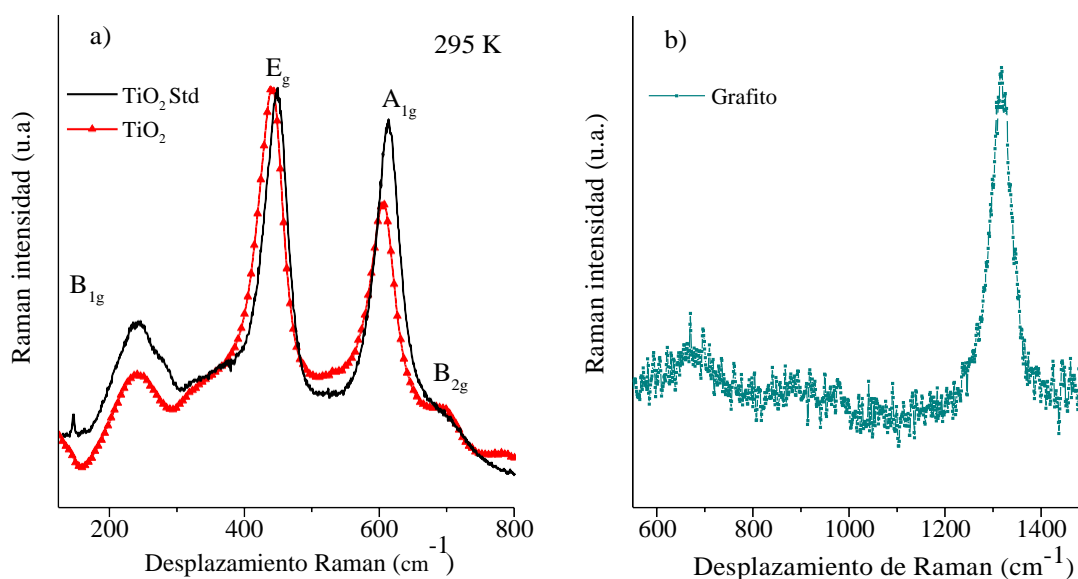


Figura 6. Espectro Raman con los modos vibracionales característicos de TiO_2 fase rutilo (Fig. 6a) y grafito (Fig. 6b).

525 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

Empleando DRS se pueden establecer las propiedades ópticas de los materiales. En la Figura 7a, se observan los espectros tanto del material sintetizado como el estándar de TiO_2 fase rutilo, nuestra referencia. El espectro del material obtenido coincide con el material de referencia en una longitud de onda de 400 nm, concluyendo que efectivamente las nanoflores sintetizadas son fase rutilo. El cambio en el valor de reflectancia (%) entre ambos materiales podría ser debido a la influencia del soporte (grafito). La determinación de los valores de la

banda prohibida (Fig. 7b) se obtuvieron mediante la extrapolación de la intersección con el eje de energía, y obteniendo valores de 2.92 eV para el material estándar y 2.90 eV para el material sintetizado. Ambos valores son cercanos a lo establecido en la literatura para el TiO₂ fase rutilo (~3.0 eV).

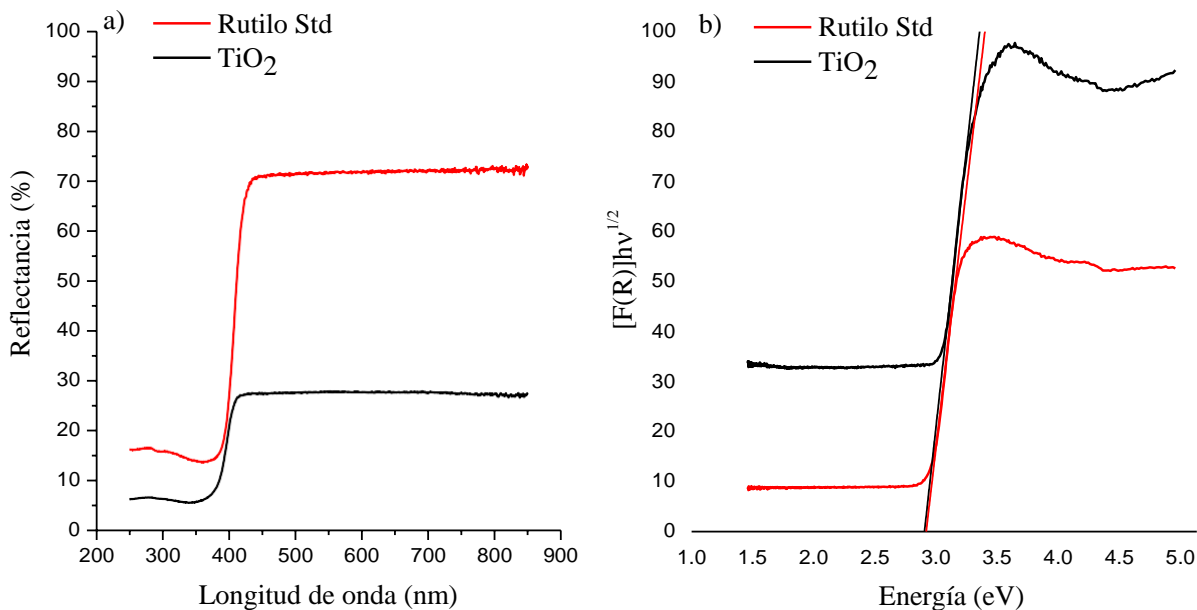


Figura 7. Espectro de reflectancia (Fig. 7a). y $[F(R)]hv^{1/2}$ (Fig. 7b) de TiO₂ fase rutilo.

5.3 Caracterización electroquímica de películas de TiO₂ sobre electrodos de grafito

La cinética electroquímica de la reacción redox de Fe(CN)₆^{3-/4-} en la película de TiO₂ se compara con la del electrodo de grafito, como se muestra en la Figura 8. Los voltamperogramas cíclicos muestran que los perfiles de potencial para grafito y los electrodos de las películas de TiO₂ son diferentes, lo que sugiere que las condiciones de superficie de los electrodos son diferentes. Las corrientes de los electrodos de las películas de TiO₂ 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 Fe(CN)₆^{3-/4-}. Se observa una diferencia de potencial (ΔE) de aproximadamente 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, atribuido a sus propiedades de semiconductor.

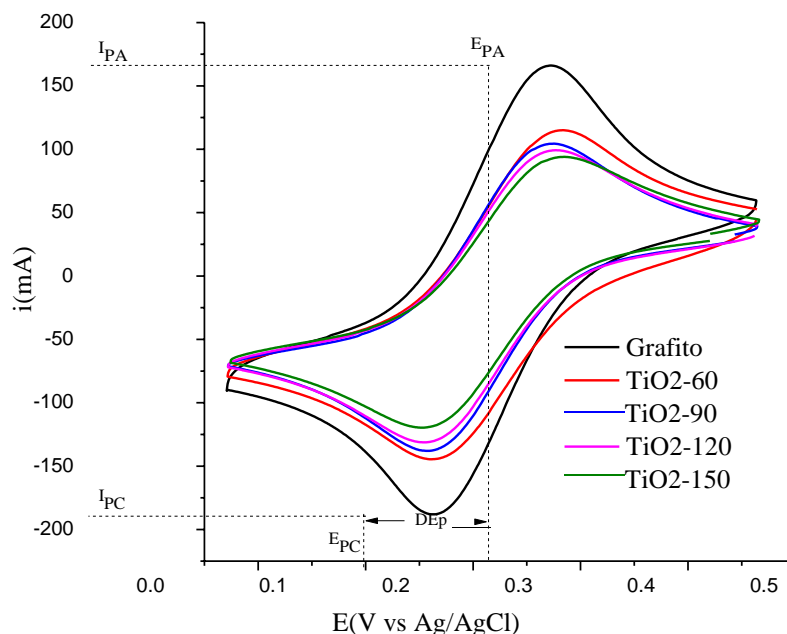


Figure 8. VC del electrodo sin modificar de grafito y modificado con las películas de nanovarillas de TiO_2 en presencia de $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5 mM en Na_2SO_4 0.1M. Velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} .

Tabla 1. Resumen de características de diferentes películas de nanoflores de TiO_2 y soporte de grafito.

| Sample | $\Delta E(\text{V})$ | $I_{AP}(\mu\text{A})$ | I_{AP}/I_{CP} | Porcentaje de inhibición de I_{PA} (%) |
|---------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------|--|
| Grafito | 0.097 | 109 | 1.07 | - |
| $\text{TiO}_2\text{-60}$ | 0.102 | 78 | 1.15 | 28 |
| $\text{TiO}_2\text{-90}$ | 0.105 | 62 | 0.97 | 43 |
| $\text{TiO}_2\text{-120}$ | 0.108 | 58 | 0.95 | 47 |
| $\text{TiO}_2\text{-150}$ | 0.120 | 49 | 0.93 | 55 |

5.4 Determinación electroquímica de Hg^{2+} mediante películas de nanovarillas de TiO_2 sobre electrodos de grafito.

La determinación electroquímica de mercurio en agua se realizó mediante voltamperometría cíclica (VC) y de pulso diferencial en una solución de Na_2SO_4 0.1M,

utilizando como sensores el electrodo de grafito modificado con las películas de nanovarillas de TiO_2 . La Figura 9 muestra el voltamperograma cíclico del soporte de grafito en ausencia (0 ppb) y presencia (50 ppb) de Hg^{2+} . Se observa un pequeño aumento de corriente en un potencial de 0.52 V en el sentido catódico en presencia de mercurio, que es atribuido a la reducción de Hg^{2+} a Hg^0 . Y en el sentido anódico no se alcanza a observar un cambio en las corrientes.

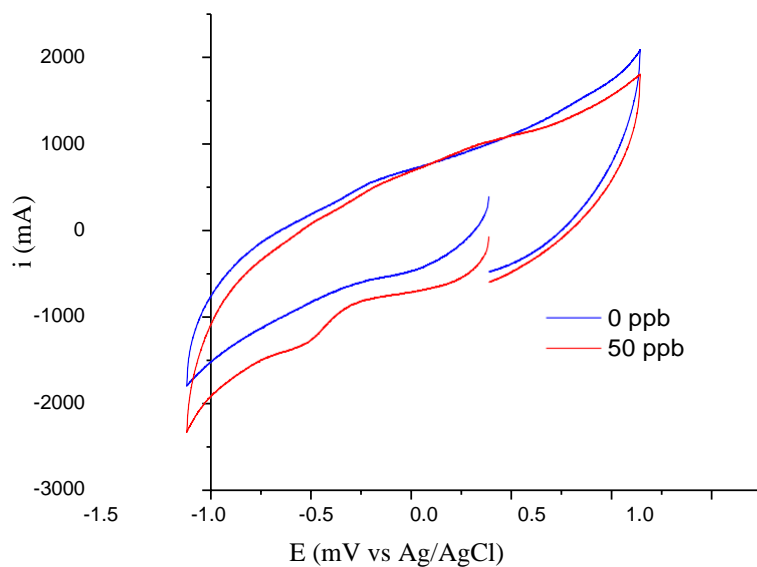


Figura 9. VC del electrodo de grafito en 0.1 M Na_2SO_4 a 25 mVs^{-1} .

En la Figura 10 se muestran los voltamperogramas cíclicos de las películas de TiO_2 en ausencia (a) y presencia (b) de 50 ppb de Hg^{2+} . La Fig. 10a muestra un cambio de corriente en las direcciones anódica y catódica en un intervalo de -0.05 a -1.10 V vs. Ag/AgCl. En esta zona se genera una reducción ($\text{TiO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{TiO} + \text{O}_2^-$), seguida de una oxidación ($\text{TiO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{OH}^- + \text{e}^-$) observada en el barrido anódico de la película delgada de TiO_2 .

La Figura 10b muestra voltamperogramas cíclicos en presencia de Hg^{2+} . Dos picos son evidentes al utilizar los materiales TiO_{2-90} , TiO_{2-120} y TiO_{2-150} , a potenciales alrededor de -0.60 V en la dirección de reducción ($\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Hg}^0$) y su pico de oxidación a un potencial de alrededor de -0.75 V ($\text{Hg}^0 \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$). Las señales que evidencian la presencia de iones

Hg^{2+} incrementan su corriente a medida que aumenta el grosor de la película. En el nanomaterial TiO_2 -60, no muestra ningún pico de óxido-reducción de los iones Hg^{2+} .

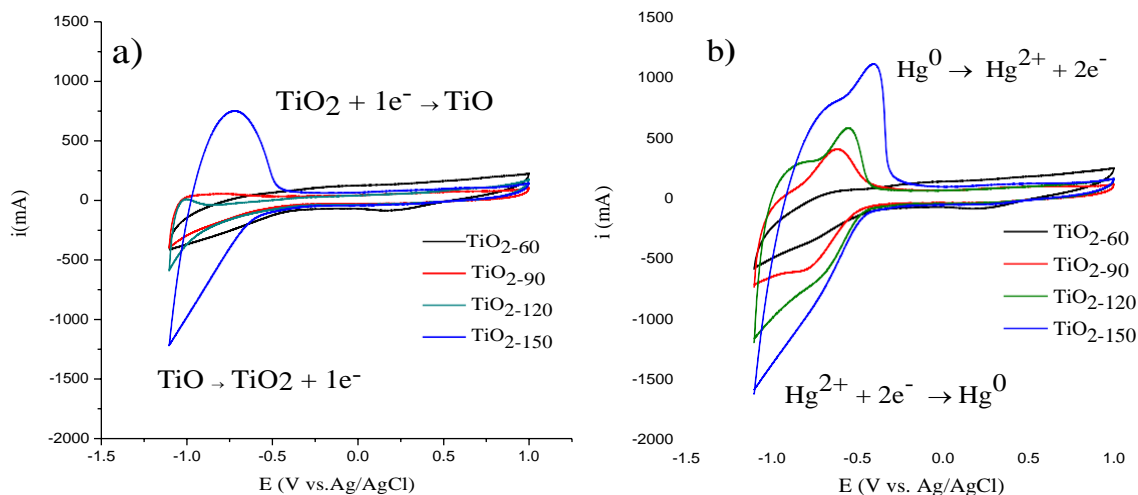


Figura 10. VC de películas de TiO_2 en ausencia (a) y (b) presencia de 50 ppb Hg^{2+} con Na_2SO_4 0,1 M a pH 3, exploración de velocidad 50 mV s^{-1} .

La Figura 11, se muestran voltamperogramas de pulso diferencial con un barrido en sentido anódico en presencia de diferentes concentraciones de ion Hg^{2+} (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 Hg^{2+} . En las inserciones de las Figuras 11 se muestran las curvas de calibración en un intervalo lineal para cada una de las películas, de donde se obtiene la sensibilidad de cada sensor, así como los intervalos de detección.

En la Tabla 2 se puede observar un resumen de los resultados obtenidos de los voltamperogramas de la Figura 11, donde el material que mejor resultado obtuvo fue la película de TiO_2 -90 con una sensibilidad de $1.66 \mu\text{A/ppb}$, atribuido a que su espesor es el óptimo. En el TiO_2 -120 y TiO_2 -150 existe un aumento en el espesor de la película lo cual se ve reflejado directamente en la disminución de la sensibilidad. Mientras que TiO_2 -60 muestra una sensibilidad de $0.27 \mu\text{A/ppb}$ y un intervalo de detección muy pequeño, propiciado que como se observó en las micrográficas, no existe una película en toda la superficie del electrodo como

tal, es más notorio los núcleos de nanovarillas que se están formando, que podrían reducir su área superficial activa como se mostró en la caracterización electroquímica.

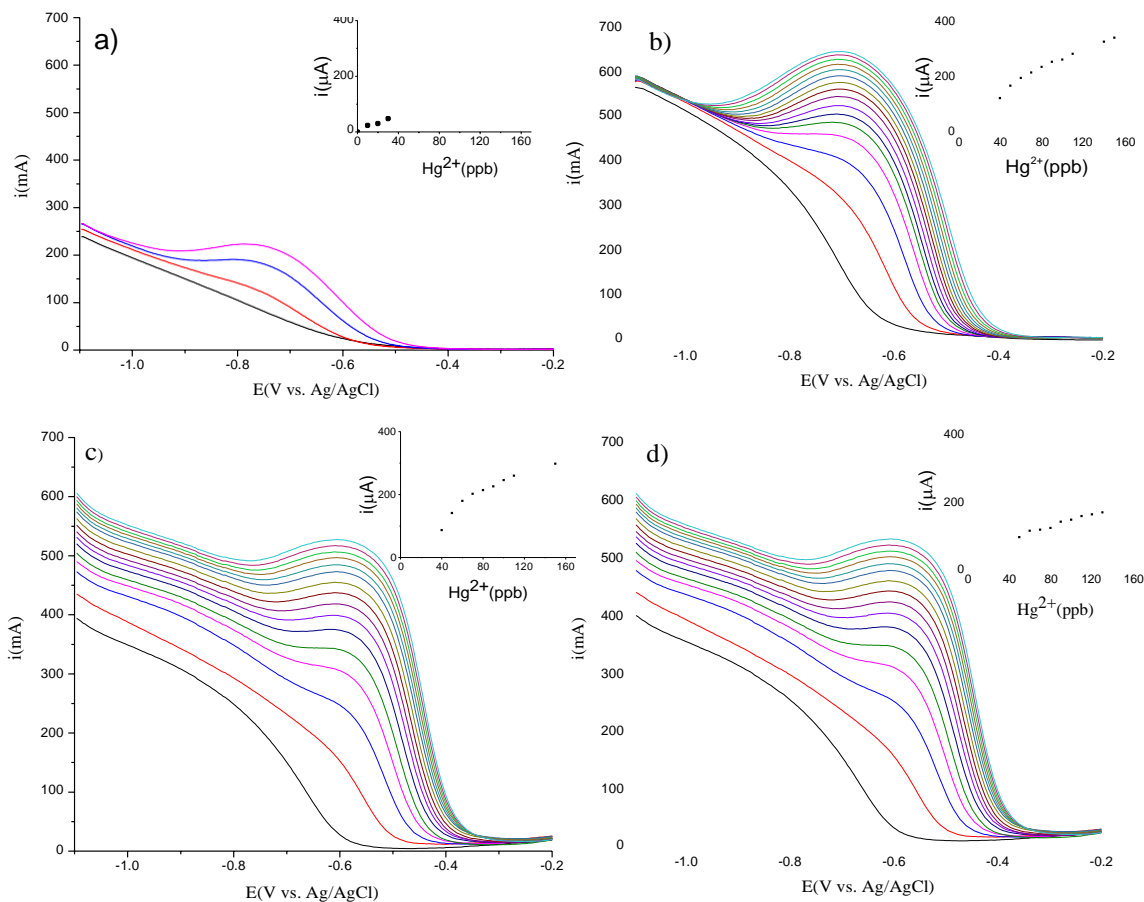
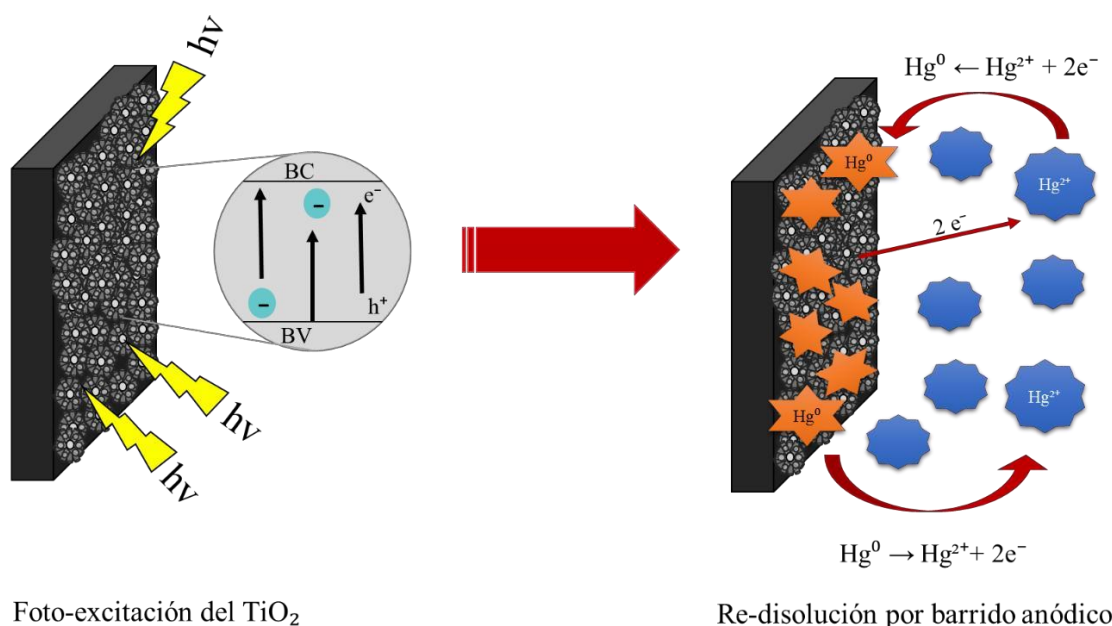


Figura 11. Voltamperogramas de pulso diferencial de películas de TiO₂ a) 60 min, b) 90 min, c) 120 min y d) 150min con Na₂SO₄ 0,1 M a pH 3, exploración de velocidad de 25 mV s⁻¹.

Tabla 2. Muestra la comparación entre las películas de TiO₂ para determinación electroquímica de Hg²⁺.

| Sensor | Sensibilidad (μA/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 Hg^{2+} utilizando películas de nanoflores de TiO_2 sobre un electrodo de grafito (Esquema 4). Inicialmente, existe una excitación por parte del TiO_2 debido por la irradiación de luz visible, lo que provoca la transición de los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Estos electrones reducen el ion Hg^{2+} a Hg^0 sobre la superficie de la película de TiO_2 . Mediante el barrido anódico se oxida el Hg^0 de la superficie y se re-disuelve a Hg^{2+} hacia el seno de la solución. Este proceso genera un cambio de corriente, que se observó en los voltamperogramas.



Esquema 4. Mecanismo fotoquímico para la determinación de Hg^{2+} utilizando películas de nanoflores de TiO_2 .

541 Selectividad de Hg^{2+} del sensor de películas de nanovarillas de TiO_2 sobre electrodos de grafito

La selectividad del material hacia Hg^{2+} fue evaluada mediante voltamperometría de pulso diferencial en Na_2SO_4 0.1 M. La evaluación se llevó a cabo en presencia de iones de cobre, magnesio, plomo, cadmio, aluminio y potasio un exceso de cinco veces la concentración de Hg^{2+} . La Figura 12 muestra un gráfico de barras que representa el porcentaje en corriente de la

determinación de mercurio. La presencia del ion Cd^{2+} muestra un decrecimiento en la corriente en la cuantificación de Hg^{2+} , probablemente debido a que el potencial de oxidación de Cd^{2+} es muy cercano al de Hg^{2+} . En el caso de la interferencia de los otros iones no generaron cambios considerables en la corriente generada en la determinación de Hg^{2+} .

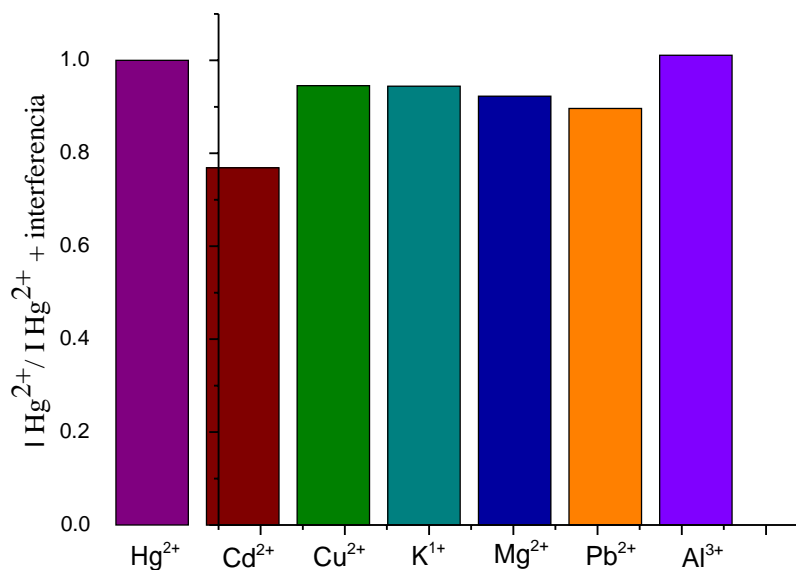


Figura 12. Relación de porcentajes de corriente máxima de Hg^{2+} en presencia de iones metálicos coexistentes (relación $\text{Hg}^{2+} : \text{M}^{n+} = 1 : 5$)

VI. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se sintetizaron películas de microesferas estructuradas jerárquicamente de nanovarillas de TiO_2 por el método hidrotérmico, con una metodología sencilla, controlando crecimiento de la película modificando el tiempo de reacción. El material sintetizado se caracterizó por diversas técnicas fisicoquímicas y electroquímicas. Las condiciones seleccionadas permitieron controlar la morfología deseada del material. Las conclusiones relevantes son las siguientes:

- La exposición de los planos cristalinos (110) de las nanovarillas de la microesferas estructurada jerárquicamente permite la detección de Hg^{2+} en solución acuosa mostrando una selectividad alta.
- La sensibilidad en la determinación de Hg^{2+} muestra una directa dependencia con respecto al espesor de la película delgada de TiO_2 , el cual está en función del tiempo de síntesis.
- Tiempos menores al tiempo óptimo de crecimiento carecen de la presencia de nanoflores cubriendo la superficie del electrodo de grafito obteniéndose una sensibilidad baja y un reducido de intervalo de detección de Hg^{2+} .
- Tiempos superiores al tiempo óptimo de crecimiento permiten asegurar la cubierta de nanoflores en exceso con planos (110) obteniéndose un alto intervalo de detección de Hg^{2+} pero con un decaimiento de la sensibilidad.
- El mejor desempeño como sensor electroquímico se presenta cuando una capa de nanoflores cubre en su totalidad el soporte sin la presencia de apilamiento, lo cual indica el tiempo óptimo del crecimiento de la película. Esto permite un menor bloqueo del electrodo de grafito que contribuye a la difusión de especies, aumentando la corriente generada.
- El electrodo de grafito modificado con la película obtenida al tiempo 1 hora 30 minutos es un sensor electroquímico que muestra una alta sensibilidad y selectividad para la determinación de ultra-trazas de Hg^{2+} en agua.

VII. REFERENCIAS

- (1) Fernando Londoño-franco, L.; Tatiana Londoño-muñoz, P.; Gerardo Muñoz-garcía, F. Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal risk of heavy metals in human and animal health risco de metais pesados na saúde humana e animal. *Biotechnol. en el Sect. Agropecu. y Agroindustrial* **2016**, *14* (2), 145–153.
 - (2) 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> (accessed Sep 19, 2017).
 - (3) Bai, J.; Zhou, B. Titanium Dioxide Nanomaterials for Sensor Applications. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 10131–10176.
 - (4) Chamier, J.; Crouch, A. M. Improved Photoelectrochemical Detection of Mercury (II) with a TiO₂-Modified Composite Photoelectrode. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *132* (1), 10–16.
 - (5) Groover, M. P.; Cordero Pedraza, C. R.; Enríquez Brito, J.; Murrieta Murrieta, J. E. *Fundamentos de Manufactura Moderna: Materiales, Procesos Y Sistemas*, 3era ed.; McGraw -Hill: México, 2007.
 - (6) Portis, A. M.; Young, H. D. *Electrónica de Semiconductores (Berkeley Physics Laboratory Vol.12)*, 2a ed.; Reverté: Barcelona, 1974.
 - (7) Ochoa, Y.; Ortegón, Y.; Enrique, J.; Páez, R. Synthesis of TiO₂, Anatase Phase by the Sol-Gel Method: Study of the Effect of the Presence of AcacH in the System. *Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia N.º* **2010**, *52*, 29–40.
 - (8) Khataee, A. R. (Ali R.; Mansoori, G. A. (G. A. *Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications*; World Scientific, 2012.
 - (9) Gordillo, F., Mendoza, J., Zelaya, O. Actividad fotocatalítica con luz visible de películas de TiO₂ crecidas por r.f sputtering reactivo. *Rev. Colomb. Física* **2006**, *38* (1), 129–132.
 - (10) Li, Z.; Hou, B.; Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y. Hydrothermal Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Performance of Silica-Modified Titanium Dioxide Nanoparticles. *J.*
-

-
- Colloid Interface Sci.* **2005**, 288 (1), 149–154.
- (11) Kao, L.-H.; Hsu, T.-C.; Lu, H.-Y. Sol–gel Synthesis and Morphological Control of Nanocrystalline TiO₂ via Urea Treatment. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, 316 (1), 160–167.
- (12) Akurati, K. K.; Bhattacharya, S. S.; Winterer, M.; Hahn, H. Synthesis, Characterization and Sintering of Nanocrystalline Titania Powders Produced by Chemical Vapour Synthesis. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2006**, 39 (10), 2248–2254.
- (13) Byun, D.; Jin, Y.; Kim, B.; Kee Lee, J.; Park, D. Photocatalytic TiO₂ Deposition by Chemical Vapor Deposition. *J. Hazard. Mater.* **2000**, 73 (2), 199–206.
- (14) Mori, K.; Maki, K.; Kawasaki, S.; Yuan, S.; Yamashita, H. Hydrothermal Synthesis of TiO₂ Photocatalysts in the Presence of NH₄F and Their Application for Degradation of Organic Compounds. *Chem. Eng. Sci.* **2008**, 63 (20), 5066–5070.
- (15) Tacchini, I.; Ansón-Casaos, A.; Yu, Y.; Martínez, M. T.; Lira-Cantu, M. Hydrothermal Synthesis of 1D TiO₂ Nanostructures for Dye Sensitized Solar Cells. *Mater. Sci. Eng. B* **2012**, 177 (1), 19–26.
- (16) Xu, Y.; Fang, X.; Zhang, Z. Formation of Single-Crystalline TiO₂ Nanomaterials with Controlled Phase Composition and Morphology and the Application in Dye-Sensitized Solar Cell. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 255 (21), 8743–8749.
- (17) Bavykin, D. V.; Friedrich, J. M.; Walsh, F. C. Protonated Titanates and TiO₂ Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv. Mater.* **2006**, 18 (21), 2807–2824.
- (18) Serpone, N. Brief Introductory Remarks on Heterogeneous Photocatalysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **1995**, 38 (1–4), 369–379.
- (19) Kennedy, J. F.; Kay, I. M. Hydrous Titanium Oxides—new Supports for the Simple Immobilisation of Enzymes. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, No. 3, 329–335.
- (20) Johnson, K. S.; Needoba, J. A.; Riser, S. C.; Showers, W. J. Chemical Sensor Networks for the Aquatic Environment. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (2), 623–640.
- (21) Morozova, M.; Kluson, P.; Krysa, J.; Vesely, M.; Dzik, P.; Solcova, O. Electrochemical Properties of TiO₂ Electrode Prepared by Various Methods. *Procedia Eng.* **2012**, 42, 573–580.
-

-
- (22) Silva C., C. Síntesis de Nanomateriales Funcionalizados Con Derivados de Ácido Borónico Para La Determinación de Carbohidratos, Instituto Tecnológico de Tijuana, Centro de Graduados e Investigación en Química, Tijuana, B. C, 2014.
- (23) Gründler, P. *Chemical Sensors : An Introduction for Scientists and Engineers*; Springer, 2007.
- (24) Begoña, M.; García, G.; García, C. Los Biosensores Electroquímicos: Herramientas de La Analítica Y Del Diagnóstico Clínico. **2010**, *6*, 197–222.
- (25) Czaban, J. D. Electrochemical Sensors in Clinical Chemistry. *Anal. Chem.* **1985**, *57* (2), 345A–356A.
- (26) Escalona, L.; Manganiello, L.; López, M.; Fonseca, –; Vega, C. Los Sensores Químicos Y Su Utilidad En El Control de Gases Contaminantes. **2012**, *19* (1), 74–88.
- (27) Alegret, S.; Valle, M. del.; Merkoçi, A.; Universitat Autònoma de Barcelona. Servei de Publicacions. *Sensores Electroquímicos : Introducció a Los Quimiosensores Y Biosensores : Curso Teórico-Práctico*; Universitat Autònoma de Barcelona, 2004.
- (28) Alev, O.; Şennik, E.; Kılınç, N.; Öztürk, Z. Z. Gas Sensor Application of Hydrothermally Growth TiO₂ Nanorods. *Procedia Eng.* **2015**, *120*, 1162–1165.
- (29) Lin, H.-M.; Hsu, T.-Y.; Tung, C.-Y.; Hsu, C.-M. Hydrogen Sulfide Detection by Nanocrystal PT Doped TiO₂-Based Gas Sensors. *Nanostructured Mater.* **1995**, *6* (5–8), 1001–1004.
- (30) Tian, X.; Liu, L.; Li, Y.; Yang, C.; Zhou, Z.; Nie, Y.; Wang, Y. Nonenzymatic Electrochemical Sensor Based on CuO-TiO₂ for Sensitive and Selective Detection of Methyl Parathion Pesticide in Ground Water. *Sensors Actuators B Chem.* **2018**, *256*, 135–142.
- (31) Martín-Yerga, D.; González-García, M. B.; Costa-García, A. Electrochemical Determination of Mercury: A Review. *Talanta* **2013**, *116*, 1091–1104.
- (32) Martín-Yerga, D.; Costa-García, A. Recent Advances in the Electrochemical Detection of Mercury. *Curr. Opin. Electrochem.* **2017**, *3* (1), 91–96.
- (33) Gao, C.; Huang, X.-J. Voltammetric Determination of mercury(II). *TrAC Trends Anal. Chem.* **2013**, *51*, 1–12.
- (34) Watson, C. M.; Dwyer, D. J.; Andle, J. C.; Bruce, A. E.; Bruce, M. R. M. Stripping
-

- Analyses of Mercury Using Gold Electrodes: Irreversible Adsorption of Mercury. *Anal. Chem.* **1999**, *71* (15), 3181–3186.
- (35) Fu, X.-C.; Wu, J.; Nie, L.; Xie, C.-G.; Liu, J.-H.; Huang, X.-J. Electropolymerized Surface Ion Imprinting Films on a Gold Nanoparticles/single-Wall Carbon Nanotube Nanohybrids Modified Glassy Carbon Electrode for Electrochemical Detection of Trace mercury(II) in Water. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *720*, 29–37.
- (36) Mao, A.; Li, H.; Cai, Z.; Hu, X. Determination of Mercury Using a Glassy Carbon Electrode Modified with Nano TiO₂ and Multi-Walled Carbon Nanotubes Composites Dispersed in a Novel Cationic Surfactant. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *751*, 23–29.