

## Determinación electroquímica de ultratrazas de mercurio iónico utilizando $\beta$ -MnO<sub>2</sub> reciclado

Dra. Carolina Silva Carrillo,<sup>a</sup> Dr. Edgar Alonso Reynoso Soto<sup>b</sup>, Dra. Rosa María Félix Navarro<sup>b</sup>, Dra. Emigdia Guadalupe Sumbarda Ramos<sup>c</sup>, Dr. Javier Emmanuel Castillo Quiñones<sup>a</sup>, Dra. Eva Viviana Sarmiento Gutiérrez<sup>d</sup>, Dr. Arturo Estolano Cobián<sup>a</sup>, Dr. Juan Manuel Quintana Melgoza<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería. Universidad Autónoma de Baja California. C.P.22390 · Tijuana, B. C., México.

<sup>b</sup> Centro de Graduados e Investigación. Tecnológico Nacional de México-Instituto Tecnológico de Tijuana. C. P. 22430. Tijuana, B. C., México.

<sup>c</sup> Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Baja California. C.P.21500 · Tijuana, B. C., México.

<sup>d</sup> Facultad de Odontología. Universidad Autónoma de Baja California. C.P.22390 · Tijuana, B. C., México.

### Resumen

En este trabajo se recicló el electrocatalizador anódico de MnO<sub>2</sub> procedente de una pila alcalina mediante una metodología muy sencilla. Se purificó en una solución ácida y se trató térmicamente en una mufla. El material de MnO<sub>2</sub> se caracterizó mediante diversas técnicas como SEM, XRD y DLS. Se demostró que el electrocatalizador era un material granulado y aglomerado. Además, el patrón de difracción mostró que el material tenía una fase beta ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>). Por su parte, la DLS muestra un alto índice de dispersión, debido a las aglomeraciones formadas.

Se utilizó  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> como sensor electroquímico de mercurio iónico (Hg<sup>2+</sup>) en agua mediante extracción anódica de barrido lineal. Se realizó el estudio de parámetros de análisis donde las mejores condiciones de trabajo fueron: voltaje de deposición de -1.0 V vs Ag/AgCl con un tiempo de deposición de 240 s y una velocidad de escaneo de 50 mV/s. El sensor demostró actividad para la detección de Hg<sup>2+</sup> en agua en un rango lineal de 0 a 140 ppb con una sensibilidad de 0,0113  $\mu$ A/ppb, además de ser altamente selectivo frente a otros metales con potenciales de oxidación similares al del Hg<sup>2+</sup>.

**Palabras clave**— mercurio, electroquímica, óxido de manganeso, reciclado, sensor.

### Abstract

*In this work, the anodic MnO<sub>2</sub> electrocatalyst from an alkaline cell was recycled using a very simple methodology. It was purified in an acid solution and heat treated in a muffle. The MnO<sub>2</sub> material was characterized by various techniques such as SEM, XRD and DLS. The electrocatalyst was shown to be a granular and agglomerated material. Additionally, the diffraction pattern showed that the material had a beta phase ( $\beta$ -MnO<sub>2</sub>). Furthermore, the DLS shows a high dispersion index, due to the clusters formed.*

*$\beta$ -MnO<sub>2</sub> was used as an electrochemical sensor of ionic mercury (Hg<sup>2+</sup>) in water by linear scanning anodic extraction. The study of analysis parameters was carried out where the best working conditions were: deposition voltage of -1.0 V vs Ag/AgCl with a deposition time of 240 s and a scanning speed*

*of 50 mV/s. The sensor demonstrated activity for the detection of Hg<sup>2+</sup> in water in a linear range of 0 to 140 ppb with a sensitivity of 0.0113  $\mu$ A/ppb, in addition to being highly selective against other metals with oxidation potentials similar to that of Hg<sup>2+</sup>.*

**Keywords**— mercury, electrochemical, manganese oxide, recycling sensor.

## 1. INTRODUCCIÓN

El mercurio a pesar de su toxicidad es un metal ampliamente utilizado en la industria minera para la extracción de oro y plata, como catalizador para la producción de cloro-álcali, es fundamental para la producción de manómetros para presión, termómetros, interruptores eléctricos y electrónicos, lámparas fluorescentes y en empastes de amalgama dental [1].

El mercurio es muy tóxico, es fatal si se inhala y dañino si se absorbe a través de la piel. Puede causar efectos nocivos en los sistemas nervioso, digestivo, respiratorio e inmunológico, así como en los riñones. Los efectos adversos para la salud derivados de la exposición al mercurio pueden ser temblores, problemas de visión y audición, parálisis, insomnio, inestabilidad emocional, déficits de desarrollo durante el desarrollo fetal y déficit de atención y retrasos en el desarrollo durante la infancia [2].

La determinación precisa y sensible del mercurio es ahora un problema desafiante. Debido a los niveles extremadamente bajos de mercurio en diversas matrices, se requiere una alta sensibilidad y sofisticación en los procedimientos analíticos para su determinación. Los métodos más utilizados son la espectrometría de absorción atómica de vapor frío, [3], la espectrometría de fluorescencia atómica de vapor, [4], la espectrometría de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente [5], espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente [6] y electroquímica [7].

Diversos autores reportan el uso de materiales de MnO<sub>2</sub> para la determinación electroquímica de iones de mercurio en agua. Por ejemplo, Fayazi y colaboradores [8], reportan el uso de un nanocompuesto de nanotubos de halloysita, óxido de hierro y óxido de manganeso (HNTs-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-MnO<sub>2</sub>), la determinación electroquímica se llevó a cabo aplicando voltamperometría de pulso diferencial. El método propuesto mostró una relación lineal con concentraciones de Hg<sup>2+</sup> que oscilaban entre 0.5 y 150 ppb. El límite de detección alcanzado fue de 0.2 ppb. Otro trabajo es el reportado por Wen y colaboradores [9], modificaron un electrodo de carbón vítreo con óxido de grafeno reducido dopado con N y nanocompuesto de MnO<sub>2</sub> (N-RGO/MnO<sub>2</sub>). La sensibilidad hacia Hg<sup>2+</sup> fue de 72.16  $\mu$ A/ $\mu$ M y un LOD de 0.0414 nM.

## 2. CONTENIDO

### 2.1 Experimental

#### 2.1.1 Recuperación y tratamiento de $\beta$ -MnO<sub>2</sub> de pilas alcalinas.

Para recuperar el material  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, se desarmó una pila alcalina de la marca Duracell tipo D. El material  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> se

trató con una solución de HNO<sub>3</sub> 0.1 M a reflujo. Finalizado el tiempo de reacción se le realizaron lavados sucesivos con agua hasta alcanzar el pH neutro, centrifugando a 3000 rpm/min. Se secó los catalizadores lavados a 80 °C por 12 horas. El material tratado se trató a 400 °C por 3 horas en una mufla.

### 2.1.2 Caracterización fisicoquímicas del material MnO<sub>2</sub>

La caracterización del material β-MnO<sub>2</sub> se realizó mediante diversas técnicas fisicoquímicas como análisis de microscopía electrónica de transmisión (SEM), difracción de rayos X (XRD) y dispersión de luz dinámica (DLS). La identificación de la fase cristalina se analizó utilizando un difractómetro modelo D8 Advance, marca Bruker. Los datos se colectaron con un rango 2θ desde 20 a 80° con un tamaño de paso 0.018 y un tiempo de paso de 190 s. Los análisis de microscopía se realizaron utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo modelo Schottky JSM-7800F, marca JEOL. La dispersión de luz dinámica (DLS), es una técnica utilizada para medir el tamaño y la distribución de tamaño de moléculas y partículas en suspensiones o emulsiones, típicamente en la región sub micrométrica. Se utilizó el equipo Nanosizer de Malvern Co.

### 2.1.3 Caracterización electroquímica y determinación electroquímica de mercurio

La caracterización del β-MnO<sub>2</sub> tratado y la determinación electroquímica de mercurio en agua se realizó utilizando un potenciostato / galvanostato modelo SP-50e marca BioLogic. Se empleó una celda de tres electrodos, un electrodo de carbón vítreo modificado con el material β-MnO<sub>2</sub> como electrodo de trabajo, un espiral de Pt como contraelectrodo y un electrodo Ag/AgCl como electrodo de referencia. Se empleó la voltamperometría cíclica para la caracterización electroquímica del material en un electrolito de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M. Para la determinación de mercurio iónico en agua se utilizó la voltamperometría de redisolución anódica.

## 2.2 Resultados

### 2.2.1 Caracterización fisicoquímica del material MnO<sub>2</sub>

El material β-MnO<sub>2</sub> se caracterizó mediante diversas técnicas para identificar sus propiedades fisicoquímicas utilizando SEM, XRD y DLS. Para conocer la morfología del material β-MnO<sub>2</sub> se utilizó la técnica de SEM (Figura 1). En la micrografía de baja (Figura 1a) resolución se observa un material particulado compacto, en la micrografía a alta resolución de la Figura 1b se logra observar un material disperso y poroso. Las micrografías con mapeo EDS se muestran las Figuras 1c-1f, donde se muestra que el Mn y O están dispersos en todo el material de manera homogénea.

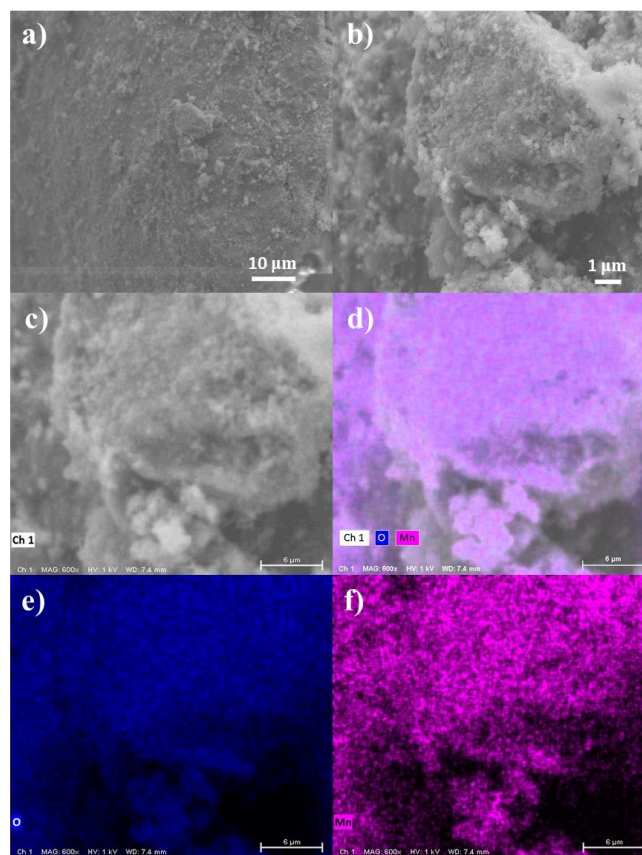


Figura 1. Micrografías de β-MnO<sub>2</sub> a baja resolución (a) y alta resolución (b). Microscopía con análisis EDS (c-f).

En la Figura 2 se muestra el espectro de XRD del material MnO<sub>2</sub>, los picos de difracción a 26.8, 37.2, 41.2, 44.2 y 56.7° de 2θ, correspondientes a los planos (110), (101), (200), (111) y (211) respectivamente, de la fase β-MnO<sub>2</sub> con JCPDS No.24-0735 [10-11]. El tamaño medio de partícula de las partículas de β-MnO<sub>2</sub> se ha calculado mediante la ecuación de Scherrer como se muestra a continuación [11]:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

donde D es el tamaño de partícula, k es el factor de forma (k = 0,9, para partículas esféricas), λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho total a la mitad del máximo (FWHM) en radianes y θ es el ángulo de difracción. Se encuentra que el tamaño promedio de partícula (promedio de todos los picos de difracción) es 1.43 nm.

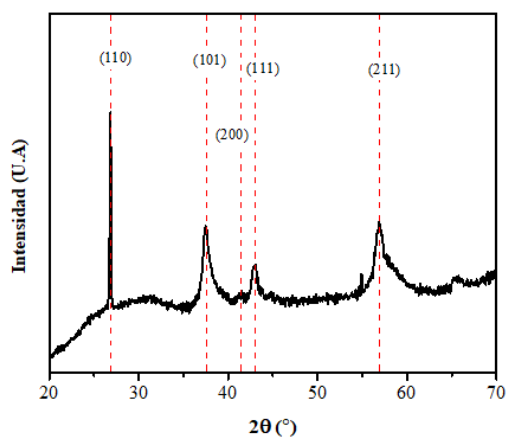


Figura 2. Patrón de XRD de  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

La distribución de tamaño por DLS, mostró que el tamaño de  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> fue de alrededor de 1472 nm (Figura 3) con un índice de polidispersidad de 0.513. El aumento en el valor del tamaño de partícula se puede atribuir a que el material se protonó con el tratamiento ácido lo cual modifica su geometría molecular, incluso podría modificar la celda unitaria del mismo. En la medición por DLS esto se ve reflejado en micro aglomeraciones o indica que se estructura de manera laminar.

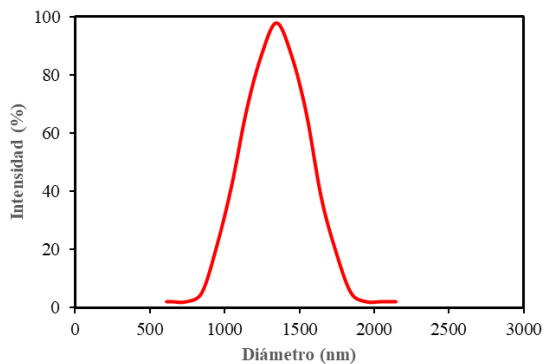


Figura 3. Distribución de tamaño hidrodinámico del material  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

### 2.2.2 Determinación electroquímica de mercurio en agua

La determinación electroquímica de mercurio se llevó a cabo mediante de redisolución anódica. En la Figura 4 se muestran los resultados de los parámetros seleccionados para llevar a cabo la cuantificación de mercurio en agua. En la Figura 4a se observan los resultados al variar el potencial de reducción de Hg<sup>2+</sup> en el electrodo  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>, lo que es evidente es que el potencial óptimo es -1.0 V vs. Ag/AgCl, ya que por debajo de ese potencial la corriente no varía significativamente. Una vez fijado el potencial, se varía el tiempo de reducción de Hg<sup>2+</sup> como se ilustra en la Figura 4b. Se determinó que el tiempo óptimo fue de 240 s. Finalmente se varió una velocidad de

barrido manteniendo constante el potencial y tiempo de reducción de Hg seleccionado, la velocidad de barrido ideal fue de 50 mV/s.

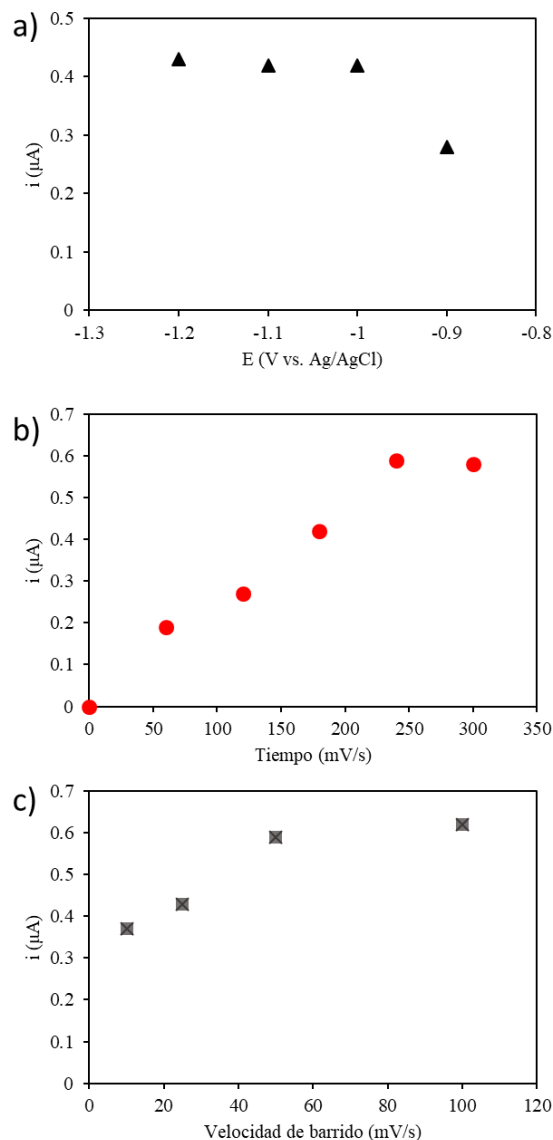


Figura 4. Condiciones para la determinación de Hg<sup>2+</sup> en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M a pH3 por voltamperometría de redisolución anódica de barrido lineal con el electrocatalizador  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>.

En la Figura 5 se muestra la determinación electroquímica de diversas concentraciones de Hg<sup>2+</sup> en agua utilizando el material  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>. El aumento de corriente conforme aumenta las concentraciones de Hg<sup>2+</sup> es evidente. En el inserto de la Figura 5 se muestra la curva de calibración donde la sensibilidad fue de 0.0113  $\mu$ A/ppb Hg en un intervalo lineal de 0 a 140 ppb de mercurio. El límite de detección (LOD) calculado fue de 0.034 ppb (método 3 $\sigma$ ).

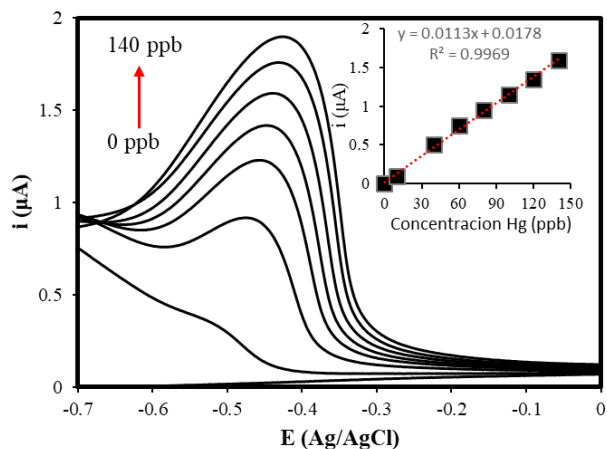


Figura 5. Voltamperometría de redisolución anódica de barrido lineal del electrocatalizador  $\beta$ -MnO<sub>2</sub> en presencia de diferentes concentraciones de Hg<sup>2+</sup> en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M a pH = 3. Velocidad de barrido de 50 mV/s. Inserto: curva de calibración.

La selectividad del material hacia Hg<sup>2+</sup> fue evaluada mediante voltamperometría de pulso diferencial en Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M. La evaluación se llevó a cabo en presencia de iones de cadmio, cobre, plomo, aluminio y níquel con un exceso de dos veces la concentración de Hg<sup>2+</sup>. La Figura 6 muestra un gráfico de barras que representa el porcentaje en corriente relativa de la determinación de mercurio. Las presencias de otros iones metálicos no generaron cambios considerables en la corriente generada en la determinación de Hg<sup>2+</sup>.

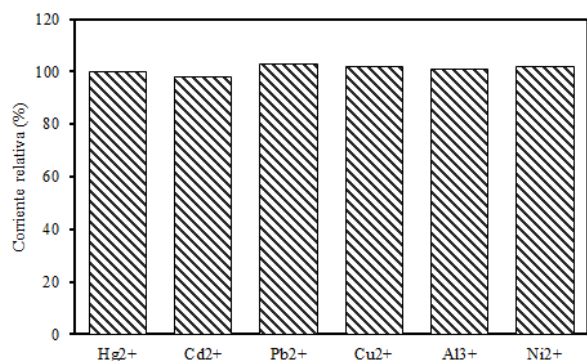


Figura 6. Relación de corriente relativa de Hg<sup>2+</sup> en presencia de otros iones metálicos coexistentes con una relación Hg<sup>2+</sup>: M<sup>n+</sup> = 1: 5)

### 3. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se recuperó el electrocatalizador anódico MnO<sub>2</sub> de pilas alcalinas de manera sencilla. Se obtuvo un electrocatalizador con un tamaño de cristal pequeño, aunque su diámetro hidrodinámico fue elevado, lo que sugiere sería un material macroporoso y aglomerado, las micrografías SEM lo evidencian. El material mostró ser sensible para la determinación de ultratrazas de Hg<sup>2+</sup> en agua en un intervalo

lineal de 0 a 140 ppb y una sensibilidad de 0.0113 µA/ppb, además de ser selectivo al ion.

### 4. REFERENCIAS

[1] N. Rustagi, R. Singh, “Mercury and health care”, Indian J Occup Environ Med., 14(2), PP. 45–48, 2010.

[2] Cincinnati, OH: US Environmental Protection Agency Region, “Mercury response guidebook”, Tetra Tech EM Inc., 2004.

[3] M. Atasoy, D. Yildiz, I. Kula, A. Imran Vaizogullar. “Determination and speciation of methyl mercury and total mercury in fish tissue samples by gold-coated W-coil atom trap cold vapor atomic absorption spectrometry”, Food Chemistry 401, pp. 134152, 2023.

[4] F. A. da Silva Cunha, M. J. de Oliveira, P. P. Florez-Rodriguez, J. C. Caldas Santos. “Mercury speciation in estuarine water using dithiol-based magnetic solid-phase extraction and cold vapor atomic fluorescence spectrometry”, Spectrochim Acta B: At Spectrosc., 192, pp. 106412, 2022.

[5] J. C.A de Wuilloud, R. G. Wuilloud, M. F. Silva, R. A. Olsina, L. D. Martinez. “Sensitive determination of mercury in tap water by cloud point extraction pre-concentration and flow injection-cold vapor-inductively coupled plasma optical emission spectrometry”, Spectrochim Acta B: At Spectrosc., 57, pp. 365-374, 2002.

[6] B. Passariello, M. Barbaro, S. Quaresima, A. Casciello, A. Marabini. “Determination of mercury by inductively coupled plasma—mass spectrometry”, Microchem J., 54, pp. 348-354, 1996.

[7] I. Kathuria, P. Kaur, S. Kumar. “A light-responsive, highly sensitive probe to perceive mercuric ions in both water and biological samples using fluorescence, colorimetric & electrochemical techniques”, J Photochem Photobiol., A 436, pp.114413, 2023.

[8] M. Fayazi, M. A. Taher, D. Afzali, A. Mostafavi, “Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and MnO<sub>2</sub> assembled on halloysite nanotubes: A highly efficient solid-phase extractant for electrochemical detection of mercury(II) ions”, Sens Actuators B Chem., 228, pp. 1-9, 2016.

[9] G.-L. Wen, W. Zhao, X. Chen, J.-Q. Liu, Y. Wang, Y. Zhang, Z.-J. Huang, Y.-C. Wu, “N-doped reduced graphene oxide /MnO<sub>2</sub> nanocomposite for electrochemical detection of Hg<sup>2+</sup> by square wave stripping voltammetry”, Electrochim Acta, 291, pp. 95-102, 2018.

[10] Y. Y. Rivera-Lugo, R.M. Felix-Navarro, B. Trujillo-Navarrete, E.A. Reynoso-Soto, C. Silva-Carrillo, C.A. Cruz-Gutierrez, E. Quiroga-Gonzalez, J.C. Calva-Yañez. “Flower-like  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> as cathode material of Li-ion batteries of high charge-discharge rates”, Fuel 287, pp. 119463, 2021.

[11] M. Musil, B. Choi, A. Tsutsum. “Morphology and Electrochemical Properties of  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - and  $\delta$ -MnO<sub>2</sub> Synthesized by Redox Method”, J. Electrochem. Society, 162 (10), pp. A2058-A2065, 2015.