



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA RUGOSIDAD EN LA CAPACIDAD
ELECTROANALÍTICA DE PELÍCULAS DE
BISMUTO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA

Alejandro Oswaldo Vázquez Colín

TUTOR

Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesora: BALBINA OJEDA RAMIREZ
VOCAL: Profesora: BLANCA PAZ DIAZ
SECRETARIO: Profesora: SANDRA ELIZABETH RODIL POSADA
1er. SUPLENTE: Profesora: MARIA DEL PILAR CAÑIZARES MACIAS
2° SUPLENTE: Profesora: PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**LABORATORIO PLASNAMAT, EDIFICIO E, INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES,
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**

ASESOR DEL TEMA:



Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada

SUSTENTANTE (S):



Alejandro Oswaldo Vázquez Colín

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a la profesora, Dra. Sandra, quien me apoyo en cada momento desde que tuve el gusto de conocerla. Gracias por enseñarme tanto, por darme la oportunidad de realizar mi tesis, mi proyecto y tantas cosas que ni siquiera puedo enumerar. En verdad no encuentro palabras para decirle lo mucho que la admiro, usted para mi es una de las mejores profesoras que he tenido en mi vida. Espero haber sido digno de su confianza y su dedicación.

Para la presidenta de mi jurado, la profesora Mtr. Balbina, a quien he conocido prácticamente toda mi licenciatura y quien me ha guiado por muchos años con conocimiento y su consejo. Profesora, sabe que la veo como una madre y que siempre la he buscado porque la quiero y admiro. Usted me ha mostrado el camino todo este tiempo.

Para la vocal de mi jurado, la profesora Dra. Blanca quien no solo ha sido mi profesora y nunca ha dudado en apoyarme cuando busco de su apoyo, sino que también la considero una amiga a quien acudir. Profesora, gracias por estar ahí siempre y darme consejos, platicas y apoyo en todo momento.

Para mi mamá, quien ha dedicado toda su vida para lograr esta meta que hoy hacemos realidad. Hemos pasado por tantas cosas, pero quiero que sepas que todo lo que hago, lo hago con el amor que te tengo y con la intención de llenarte de orgullo. Nunca voy a poder pagar todo lo que haz echo por mí, pero siempre te lo voy a retribuir.

Para mi papá, que pese a todo siempre ha estado ahí apoyándome y tratando de mostrarme el mejor camino para llegar a mi mejor versión. Aunque sé que no coincidimos en mucho, hoy sé que me entiendes y me amas y te quiero agradecer por todos estos años y todo es esfuerzo que invertiste en mí, te amo.

Para Frida, a quien siempre le daré mi apoyo y quiero que sepas que puedes contar conmigo en lo que sea. Gracias por ser mi hermana y darme risas de pequeños como cuando jugamos a los juegos del hambre, gracias por compartir todos esos momentos de nuestra vida y gracias por ser parte de mi vida, te amo.

Para Rodrigo, espero poder ser tu ejemplo por seguir y que con esto puedas elegir tu camino y formarte como la gran persona que eres y que puedes ser. Gracias por confiar en mí y buscarme cuando algo pasa, gracias por formar parte de esto y gracias por ser mi hermano, te amo.

Para mi Ruby y mi Rose a quienes amo más que a mí. Se que ustedes no entienden todo esto, pero sé que saben que las amo y que siempre las voy a cuidar. Todo el

tiempo que tengamos mi vida será de ustedes y cada logro es por ustedes. Los amo y agradezco el día que llegaron a mi vida porque no me imagino la vida sin ustedes.

Para Titis, a quien espero te haga feliz este logro porque es también tuyo. Agradezco que siempre has estado pendiente de nosotros y nos has cuidado buscando darnos un todo del amor que tienes.

Para Bertita y Juanito que dieron todo por nosotros y me amaron incondicionalmente. Aunque no estén aquí ya, espero que supieran que podría llegar hasta este punto y eso los hiciera felices.

A mi tía Lupe y mi tío Juan quienes no se olvidaron de nosotros y quienes siempre han cuidado de nosotros. Se que puedo contar con ustedes siempre, que nos ven por lo que somos y que siempre seremos una familia.

Para mi tía Angie, quien piensa en nosotros siempre y siempre ha mostrado que nos ama. Aunque estemos lejos siempre estamos cerca.

A mi tía Claudia, que cada vez que nos vemos se alegra de vernos y comparte nuestra alegría. Tío David, que desde niño me mostraste tu cariño y protección. Para mi tía Tere, a quien siempre me alegra verla y sentir su cariño con en su sonrisa y su abrazo. A mi tía Mary, que pese a estar tan lejos siempre cuida de nosotros.

Para Karla, que desde que recuerdo estás conmigo y a quien le he contado cosas que a nadie más. Se que siempre me vas a apoyar y te agradezco por nunca faltar en mi vida.

A la gordita, con quien he entendido muchas cosas y me has dado apoyo en momentos muy difíciles quiero agradecerte por todo eso.

Para mis primos, Claudia tu fuiste un ejemplo muy grande para poder llegar a este lugar y desde que paso eso me enseñaste a cuidarme. Tania que siempre me has visto por la persona que soy y nunca te olvidaste. Ricardo y Gael que siempre que nos vemos están atentos de nosotros y eso significa mucho para mí.

Para mi novio, Jesús. Nene, en verdad no sabes lo agradecido que estoy porque me ayudaras tanto en todo esto, revisando la tesis hasta las 5 de la mañana y dándome tu apoyo. No sé qué nos depara el mañana, pero sé que te amo y soy muy feliz contigo, quiero estar contigo y espero así sea.

A Lucero, no se si no te lo he demostrado, pero te amo. Eres la amiga que invito siempre a todos lados y con la que me gusta pasar el tiempo. Eres demasiado importante para mí y nunca te voy a faltar. Puedes contar conmigo por siempre.

Para Marisol y Pilar quienes a pesar de los años sé que seguimos siendo amigos y que eso no va a cambiar. Cuando nos vemos es como estar de nuevo en la prepa, me siento feliz, cómodo y seguro de estar con ustedes. Las amo amigas.

A Zyanya que se hemos tenidos altibajos, pero siempre los hemos superado. Nuestra amistad es muy especial porque tú sabes lo que significa y todo lo que es. Con nadie puedo ser como lo soy contigo y eso hace único lo que paso contigo. Gracias por todas las cosas que compartimos.

Para Vianey con quien he estado desde la prepa y hemos vivido tantas cosas que ya ni siquiera puedo recordarlas todas. No sé en qué momento llegamos hasta este punto, pero gracias por acompañarme todos estos años. Pame, todos nosotros formamos parte de este pequeño grupo que, aunque pocos la verdad nos la pasamos muy bien, con tus ocurrencias soy muy feliz. Gracias por estar pendiente de esto los últimos meses y por darme consejos para terminar de la mejor manera con esto, gracias por ser mi amiga.

Jackie y Alejandro, sin ustedes todo esto no hubiera sido posible. En verdad que siempre que los busque me ayudaron. Esa ayuda sin pensar me saco de momentos difíciles. Pero también su amista me ayudo en todo este camino. Siempre les estaré agradecido y espero que todos los que sigan de mi tengan la oportunidad de conocerlos y ver las personas maravillosas que son.

A todos en el grupo de PLASNAMAT que me apoyaron en mis ensayos, en el laboratorio y a quienes admiro y respeto por recibirme con gusto y alegría. Benja, Karen, Lore y el profesor Agileo muchas gracias.

Para todos mis profesores que me formaron y aportaron mucho para ser la persona que soy hoy. Profesora Olivia, Rita, Adriana, Alberto, Paola, Abel, Bruno, Margarita.

Y para todos esos amigos que siempre querré. Gerardo, Alejandro, Liz, May, Eli, Samuel, Arantxa, Citlali, Méndez, Uriel, Cinthya, Jos, Enrique, Ari, Xel, Oscar, Pastrana, Axel, Mario, Enrique y Ricardo.

Me gustaría agradecer al DGAPA-PAPIIT CV200222 por al apoyo en el desarrollo de este proyecto. Al profesor Carlos Flores por su enseñanza en la técnica de AFM. A Omar Novelo por al apoyo en SEM. Lázaro Huera por sus mediciones en XPS. Francisca García por la preparación de la solución de Cadmio. Carlos Ramos por su apoyo en general al momento de generar depósitos y a Caín Gonzales por la ayuda en computo.

Perdón por no poder decir todas las palabras que representan todo lo que siento por cada uno de ustedes, pero espero sepan lo importantes que son para mí. Esta tesis y el titulo que viene con ella no es mío, es de ustedes, siéntanse felices y orgullosos

de su logro porque hoy, 28 de julio del 2023, ustedes lograron llegar aquí conmigo, ustedes formaron a esta persona, a este ingeniero y él siempre les estará agradecido.

Índice

1.0 Introducción	10
2.0 Hipótesis	12
3.0 Objetivo general	12
3.1 Objetivos específicos	12
4.0 Marco teórico	13
4.1 Rugosidad	13
4.1.1 Técnicas para obtención de parámetros de rugosidad	15
4.3 Microscopía electrónica de barrido	16
4.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X	17
4.5 Películas delgadas	18
4.6 Sputtering	19
4.6.1 Rugosidad y Magnetron Sputtering	21
4.7 Electroquímica	23
4.7.1 Voltamperometría	24
4.7.2 Voltamperometría cíclica	26
4.7.3 Voltamperometría de redisolución anódica	27
4.8 Metales pesados	29
04.9 Electrodo de bismuto	30
5.0 Metodología	32
5.1 Preparación sustrato	32
5.2 Depósito Magnetron Sputtering	32
5.2.1 Electrodo BiFEs comparación ángulo de incidencia y tiempo de acumulación	32
5.2.2 Electrodo BiFEs comparación espesor de película	33
5.2.3 Electrodo BiFEs comparación sustrato, presión de depósito y concentración	33
5.3 Producción de electrodos	33
5.4 Medición rugosidad y espesor	34
5.5 Voltamperometría cíclica	34
5.6 Voltamperometría de redisolución anódica	35
6.0 Resultados	37
6.1 Ángulo de incidencia, depósito MS	37
6.2 Tiempo de depósito, depósito MS	42
6.3 Presión de depósito, depósito MS y tipo de sustrato	44
6.4 Determinación de mejor electrodo a bajas concentraciones	54
6.5 Detección de Zn ²⁺	58
6.6 Análisis visual de los electrodos	60
7.0 Análisis de resultados	62
8.0 Conclusiones	65
9.0 Bibliografía	66
10.0 Anexo	69

Lista de figuras

	Pag.
Figura 1. Esquema de auto afinidad para superficies rugosas.	13
Figura 2. Esquema para parámetros de rugosidad. Donde P significa pico, V valle y L la longitud total del perfil medido.	14
Figura 3. Esquema del microscopio electrónico de barrido.	17
Figura 4. A) Esquema del proceso físico para la técnica de Sputtering. B) Esquema del sistema de depósito para Sputtering.	19
Figura 5. Esquema para el proceso de Sputtering con magnetrones.	20
Figura 6. Cambio en la morfología del recubrimiento por Sputtering en función del ángulo de depósito y la rotación del sustrato.	21
Figura 7. Modelo tridimensional de estructura de zonas de Thornton.	23
Figura 8. Esquema de una celda electroquímica.	23
Figura 9. Diferentes técnicas electroanalíticas.	24
Figura 10. Esquema de celda voltamperométrica.	25
Figura 11. Voltamograma cíclico.	27
Figura 12. Cambio de potencial durante una ASV.	28
Figura 13. Esquema del proceso para una ASV.	29
Figura 14. Pico característico en los voltamogramas de ASV.	29
Figura 15. Sustratos de vidrio sometidos a diferentes ataques abrasivos. A) Sustrato Li. B) Sustrato RuM. C) Sustrato Ru.	32
Figura 16. Esquema de distribución para los electrodos BiFEs dentro de cámara para MS con sus respectivos ángulos de trabajo al momento del depósito de bismuto.	32
Figura 17. Ejemplo de electrodo BiFEs obtenido por Magnetron Sputtering. Electrodo recubierto con cinta de cobre en la parte superior y cinta de poliamida en la parte inferior. El electrodo muestra un orificio de diámetro 0.314 cm ² sobre la cinta de poliamida. A) Electrodos BiFEs, sustrato sin ataque abrasivo. B) Electrodos BiFEs, sustrato con ataque abrasivo, lija 120. C) Electrodos BiFEs, sustrato con ataque abrasivo, sandblasting.	33
Figura 18. Celda de trabajo para voltamperometría	35

Figura 19.	Morfología electrodos BiFEs en función del ángulo de depósito. Presión de depósito 6 mTorr, electrodos sin ataque abrasivo. Imágenes obtenidas por microscopía SEM, aumento 5000 KX. A) Ángulo de depósito 80°. B) Ángulo de depósito 44°. C) Ángulo de depósito 29°.	37
Figura 20.	Distribución de tamaño de grano, granos más grandes, para los diferentes electrodos en función del ángulo de depósito.	38
Figura 21.	Voltamperometría cíclica. Comparación en la ventana de trabajo para electrodos BiFEs en función del pH. Área de electrodo 1 cm ² , sustrato sin ataque abrasivo con presión de depósito de 6 mTorr.	39
Figura 22.	Voltamperometría de redisolución anódica. Comparación de sensibilidad entre electrodos BiFEs en función del tiempo de acumulación para la detección de Cd ²⁺ , (200 ppb), producidos a diferentes ángulos de incidencia para depósito de bismuto. Área de electrodo 0.283 cm ² , sustrato sin ataque abrasivo con presión de depósito de 6 mTorr. A) Tiempo de acumulación 120 s. B) Tiempo de acumulación 150 s. C) Tiempo de acumulación 200 s. pH 4.95.	40
Figura 23.	A) Comportamiento de la sensibilidad en electrodos BiFEs, área bajo la curva, para la detección de Cd ²⁺ , (200 ppb), en función del ángulo de depósito. B) Comportamiento de la sensibilidad en electrodos BiFEs, área bajo la curva, para la detección de Cd ²⁺ , (200 ppb), en función de la rugosidad dada por el ángulo de depósito.	41
Figura 24.	Voltamperometría de redisolución anódica. Comparación de sensibilidad la detección de Cd ²⁺ (200 ppb), entre electrodos BiFEs en función del tiempo de depósito para la película de bismuto. Área de electrodo 0.283 cm ² , tiempo de acumulación 120 s, sustrato sin ataque abrasivo con presión de depósito de 6 mTorr. pH 4.95.	43
Figura 25.	Comportamiento de la sensibilidad en electrodos BiFEs, área bajo la curva, para la detección de Cd ²⁺ , (200 ppb), en función del tiempo de depósito	44
Figura 26.	Morfología electrodos BiFEs en función de la presión de depósito. Ángulo de depósito 44°, tiempo de depósito 16 minutos, electrodos sin ataque abrasivo. Imágenes obtenidas por microscopía SEM, aumento 50000 x. A) Presión de depósito 5 mTorr. B) Presión de depósito 10 mTorr. C) Presión de depósito 15 mTorr. D) Presión de depósito 30 mTorr.	45
Figura 27.	Distribución de tamaño de grano, granos más grandes, para los diferentes electrodos en función de la presión de depósito.	46

- Figura 28. Imágenes de perfilometría óptica para la rugosidad de electrodos BiFEs sin ataque abrasivo. Aumento 10 x. A) Electrodo BiFEs 5 mTorr. B) Electrodo BiFEs 10 mTorr. C) Electrodo BiFEs 15 mTorr. D) Electrodo BiFEs 24 mTorr. E) Electrodo BiFEs 30 mTorr. 47
- Figura 29. Imágenes de perfilometría óptica para la rugosidad de electrodos BiFEs con ataque abrasivo, lija de grano 120. Aumento 10 x. A) Electrodo BiFEs 5 mTorr. B) Electrodo BiFEs 10 mTorr. C) Electrodo BiFEs 15 mTorr. D) Electrodo BiFEs 24 mTorr. E) Electrodo BiFEs 30 mTorr. 48
- Figura 30. Imágenes de perfilometría óptica para la rugosidad de electros BiFEs con ataque abrasivo, sandblasting. Aumento 10 x. A) Electrodo BiFEs 5 mTorr. B) Electrodo BiFEs 10 mTorr. C) Electrodo BiFEs 15 mTorr. D) Electrodo BiFEs 24 mTorr. E) Electrodo BiFEs 30 mTorr. 49
- Figura 31. Imágenes de perfilometría óptica para el espesor de electrodos BiFEs sin ataque abrasivo. Aumento 10 x. A) Electrodo BiFEs 5 mTorr. B) Electrodo BiFEs 10 mTorr. C) Electrodo BiFEs 15 mTorr. D) Electrodo BiFEs 24 mTorr. E) Electrodo BiFEs 30 mTorr. 49
- Figura 32. Espectro de profundidad por XPS para la presencia de bismuto para electrodo BiFEs producido a 10 mTorr. A) Espectro de profundidad por XPS para la presencia de oxígeno para electrodo BiFEs producido a 10 mTorr. 51
- Figura 33. Espectro obtenido por XPS para electrodos BiFEs producidos a diferentes presiones de depósito. A) Electrodo BiFEs producido a 5 mTorr. B) Electrodo BiFEs producido a 10 mTorr. C) Electrodo BiFEs producido a 15 mTorr. D) Electrodo BiFEs producido a 30 mTorr. 51
- Figura 34. Voltamperometría de redisolución anódica. Comparación de sensibilidad entre electrodos BiFEs para la detección de Cd^{2+} (200 ppb), producidos a diferentes presiones de depósito de bismuto y tipo de sustrato. Área de electrodo 1 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s. pH 4.6. A) Electrodos BiFEs, sustrato sin ataque abrasivo, con diferentes presiones de depósito. B) Electrodos BiFEs, sustrato con ataque abrasivo lija 120, con diferentes presiones de depósito. C) Electrodos BiFEs, sustrato con ataque abrasivo sandblasting, con diferentes presiones de depósito. 52
- Figura 35. Comportamiento de la sensibilidad en electrodos BiFEs, área bajo la curva, para la detección de Cd^{2+} , (200 ppb), en función de la rugosidad del electrodo. Área de electrodo 1 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s. 53

- Figura 36. Voltamperometría de redisolución anódica. Comparación de sensibilidad entre electrodos BiFEs para la detección de Cd^{2+} , a diferentes concentraciones. Área de electrodo 0.283 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s, presión de depósito del bismuto 5 mTorr. pH 4.6. A) Electrodo BiFEs sin ataque abrasivo detectando cadmio a diferentes concentraciones. B) Electrodo BiFEs con ataque abrasivo, sandblasting, detectando cadmio a diferentes concentraciones. 54
- Figura 37. Voltamperometría de redisolución anódica. Comparación de sensibilidad entre electrodos BiFEs para la detección de Cd^{2+} , a diferentes concentraciones. Área de electrodo 0.283 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s, presión de depósito del bismuto 30 mTorr. pH 4.6. A) Electrodo BiFEs sin ataque abrasivo detectando cadmio a diferentes concentraciones. B) Electrodo BiFEs con ataque abrasivo, sandblasting, detectando cadmio a diferentes concentraciones. 56
- Figura 38. A) Comportamiento de la sensibilidad en electrodos BiFEs, área bajo la curva, producidos a 5 mTorr en función de la concentración de Cd^{2+} . B) Comportamiento de la sensibilidad en electrodos BiFEs, área bajo la curva, producidos a 30 mTorr en función de la concentración de Cd^{2+} . 56
- Figura 39. Voltamperometría de redisolución anódica. Sensibilidad para electrodo BiFEs en la detección de Cd^{2+} , a diferentes concentraciones. Área de electrodo 0.283 cm^2 , tiempo de acumulación 60 s, presión de depósito del bismuto 30 mTorr, electrodo BiFEs con ataque abrasivo sandblasting, pH 4.6. 57
- Figura 40. Comparación de la sensibilidad en electrodos BiFEs, área bajo la curva, producidos a 30 mTorr, con diferentes tiempos de acumulación, en función de la concentración de Cd^{2+} . 58
- Figura 41. Voltamperometría de redisolución anódica. Sensibilidad para electrodo BiFEs en la detección de Zn^{2+} a diferentes concentraciones. Área de electrodo 0.283 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s, presión de depósito del bismuto 5 mTorr, electrodo BiFEs con ataque abrasivo sandblasting, pH 4.95. 59
- Figura 42. Comportamiento de la sensibilidad en electrodo BiFEs, área bajo la curva, producido a 5 mTorr en función de la concentración de Zn^{2+} . 60
- Figura 43. Voltamperometría de redisolución anódica. Electrodos BiFEs, detección de Cd^{2+} y Zn^{2+} a 200 ppb. Presión depósito de bismuto 5 mTorr, área de electrodo 0.283 cm^2 , tiempo de acumulación 60 s, electrodo BiFEs con ataque abrasivo sandblasting, pH 4.95. 60

Figura 44.	Comparación física de los electrodos BiFEs después de diferentes pruebas voltamétricas. A) Electrodos BiFEs 5 mTorr ataque abrasivo sandblasting. B) Electrodos BiFEs 5 mTorr sin ataque abrasivo. C) Electrodos BiFEs 30 mTorr ataque abrasivo sandblasting. D) Electrodos BiFEs 30 mTorr sin ataque abrasivo.	61
Figura 45.	Diagrama de pourbaix para el bismuto.	69
Figura 46.	Diagrama de Pourbaix para el cadmio.	69
Figura 47.	Diagrama de Pourbaix para el zinc.	70

Lista de tablas

	Pag.
Tabla 1. Parámetros aritméticos de rugosidad.	14
Tabla 2. Comparación entre las técnicas para caracterización de superficies y determinación de rugosidad.	15
Tabla 3. Tipos de electrones y sus características en el SEM.	16
Tabla 4. Técnicas de Sputtering y sus características.	20
Tabla 5. Límites máximos permisibles de metales en agua para consumo humano.	30
Tabla 6. Relación presión de depósito y rugosidad de sustrato al momento del recubrimiento por Magnetron Sputtering.	33
Tabla 7. Condiciones operativas para la voltamperometría cíclica.	34
Tabla 8. Tipos de electrodos para diferentes pruebas voltamperométricas.	35
Tabla 9. Condiciones operativas para la voltamperometría de redisolución anódica.	36
Tabla 10. Rugosidad para electrodos BiFEs en función del ángulo de depósito. Presión de depósito 6 mTorr.	38
Tabla 11. Porcentaje de área ganada en función del ángulo de depósito.	39
Tabla 12. Rugosidad para electrodos BiFEs en función del tiempo de depósito. Presión de depósito 6 mTorr.	41
Tabla 13. Porcentaje de área ganada en función del tiempo de depósito.	42
Tabla 14. Área bajo la curva para voltamperometrías de redisolución anódica en la comparación de sensibilidad de Cd^{2+} , (200 ppb), con electrodos BiFEs de diferentes tiempos de acumulación. Área de electrodo 0.283 cm^2 , sustrato sin ataque abrasivo con presión de depósito de 6 mTorr y pH 4.95.	42
Tabla 15. Área bajo la curva para voltamperometrías de redisolución anódica en la comparación de sensibilidad de Cd^{2+} , (200 ppb), con electrodos BiFEs con diferentes tiempos de depósito. Área de electrodo 0.283 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s, sustrato sin ataque abrasivo con presión de depósito de 6 mTorr.	43
Tabla 16. Espesor y comparación de rugosidad para electrodos BiFEs con diferente sustrato y presión del depósito de bismuto.	47

Tabla 17.	Porcentaje de área ganada en función de la rugosidad del sustrato. Analizado por perfilómetro óptico.	50
Tabla 18.	Área bajo la curva para voltamperometrías de redisolución anódica en la comparación de sensibilidad de Cd^{2+} , (200 ppb), con electrodos BiFEs de diferentes rugosidades y presiones del depósito de bismuto. Área de electrodo 1 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s y pH 4.6.	53
Tabla 19.	Área bajo la curva para voltamperometrías de redisolución anódica en la comparación de sensibilidad de Cd^{2+} , diferentes concentraciones, con electrodos BiFEs de diferentes rugosidades y presiones del depósito de bismuto. Área de electrodo 0.283 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s y pH 4.6.	55
Tabla 20.	Área bajo la curva para voltamperometría de redisolución anódica en la comparación de sensibilidad en la detección de Cd^{2+} a diferentes concentraciones. Modificación del tiempo de acumulación para electrodos BiFEs. Presión de depósito 30 mTorr. Área de electrodo 0.283 cm^2 .	57
Tabla 21.	Área bajo la curva para voltamperometrías de redisolución anódica en la comparación de sensibilidad en la detección de Zn^{2+} a diferentes concentraciones. Presión de depósito 5 mTorr. Área de electrodo 0.283 cm^2 .	59

Lista de abreviaturas

2D	Dos dimensiones.
3D	Tres dimensiones.
A/V	Amper por volt.
AFM	Microscopía de fuerza atómica.
Ag/AgCl	Electrodo de plata/cloruro de plata.
ASV	Voltamperometría de redisolución anódica.
Bi	Bismuto.
BiFEs	Electrodos de película de bismuto.
Cd	Cadmio.
Cd ²⁺	Catión de cadmio.
cm	Centímetro.
cm ²	Centímetro cuadrado.
E	Voltaje.
g/mL	Concentración gramos por mililitro.
I	Corriente.
kHz	Kilohercio.
kV	Kilovolt.
Li	Sustratos o electrodos sin ataque abrasivo.
m	Metro.
M	Concentración molar.
MFE	Electrodo de capa de mercurio.
mg/Kg	Concentración miligramo por kilogramo.
min	Minutos.
mm	Milímetro.
MS	Magnetron Sputtering.
mTorr	Militorr.
mV	Milivolt.

nm	Nanómetro.
pH	Escala de potencial de hidrógeno.
ppb	Concentración partes por billón.
Ra	Rugosidad promedio.
Rq	Rugosidad media cuadrática.
Ru	Sustratos o electrodos sometidos a un ataque con sandblasting.
RuM	Sustratos o electrodos sometidos a un ataque con lija de grano 120.
s	Segundo.
SCE	Electrodo saturado de calomel.
SEM	Microscopía electrónica de barrido.
T	Temperatura durante el proceso de depósito.
ti	Máximo potencial.
Tm	Temperatura del punto de fusión del material a depositar.
U.S. EPA	Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos Americanos.
V	Volt.
V/s	Volt por segundo.
vs	Contra.
XPS	Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X.
Zn ²⁺	Catión zinc.
μA	Microamperio.
μm	Micrómetro.

1.0 Introducción

Durante los últimos años, la evidencia de contaminación por metales pesados debido a la actividad humana, así como sus efectos en la salud humana y el medio ambiente, demandan el desarrollo de métodos de detección oportuna de metales como el plomo, cadmio, zinc entre otros.

Las técnicas electroanalíticas proporcionan una herramienta útil en la detección de contaminantes peligrosos, como los metales pesados, dadas su sensibilidad satisfactoria, alta selectividad y equipos de costo relativamente bajo. Un ejemplo de estas técnicas es la Voltamperometría de redisolución anódica (ASV). Consiste en el depósito, sobre un electrodo de trabajo, de materiales de interés mediante la aplicación de un potencial. Esta técnica es altamente sensible a concentraciones sumamente pequeñas, partes por millón o hasta partes por billón, como las presentes en trazas de metales pesados. Antiguamente, para el desarrollo del ASV se utilizaba el Electrodo de capa de Mercurio (MFE) por su facilidad de formar amalgamas con los metales en disolución. Sin embargo, el incremento del riesgo asociado con su uso, manipulación y eliminación de desechos debido a su toxicidad generó diferentes investigaciones para superar estos inconvenientes.

Es así como alrededor del año 2000 fueron introducidos los electrodos de película de bismuto (BiFEs), formados de una capa de bismuto que se deposita en un substrato adecuado. Estos electrodos de bismuto surgen como una idea para sustituir los electrodos MFE en las técnicas de Voltamperometría, ya que además de su despreciable toxicidad, se ha demostrado que los BiFEs tienen propiedades electroanalíticas muy similares a la de los MFE tales como su habilidad para formar aleaciones con diferentes metales, su amplia ventana de potencial, su parcial insensibilidad al oxígeno disuelto, señales bien definidas y una preparación simple.

En el presente trabajo se muestran los resultados en la investigación del efecto de la rugosidad superficial en la capacidad electroanalítica de electrodos de bismuto producidos por la técnica de evaporación física, conocida como Magnetron Sputtering (MS).

La rugosidad se produjo con el manejo de diferentes variables. En primera instancia, se modificaron algunas de las condiciones de depósito, como el ángulo de depósito, espesor de la película y la presión de depósito con la finalidad de registrar sus efectos sobre la rugosidad de los BiFEs. Posteriormente, se realizaron depósitos sobre sustratos de vidrio con diferentes ataques abrasivos permitiendo tener 3 tipos de rugosidad distintas.

En cuanto al estudio de la parte electroanalítica, los electrodos BiFEs se sometieron a una voltamperometría cíclica para la determinación de su ventana de trabajo. Seguido a esto, los BiFEs se utilizaron para el desarrollo de ASV con el fin de

determinar la presencia de cadmio en solución acuosa en una concentración constante (200 ppb). Posteriormente, las concentraciones fueron disminuyendo para determinar la sensibilidad de los BiFEs en función de las rugosidades.

Al finalizar el trabajo se consiguió definir algunas condiciones para la mejora de los electrodos BiFEs considerando la rugosidad, condiciones de depósito de estos y parámetros de trabajo en ASV.

2.0 Hipótesis

La rugosidad será una variable fundamental en la capacidad electroanalítica de los electrodos de bismuto. A mayor rugosidad, los electrodos presentan una mayor sensibilidad en la detección de cadmio en solución acuosa.

3.0 Objetivo general

Determinar el efecto de la rugosidad en la capacidad electroanalítica de electrodos BiFEs, fabricados por la técnica de Magnetron Sputtering (MS), para la detección de trazas de cadmio presente en disoluciones acuosas.

3.1 Objetivos específicos

- Realizar el depósito de películas de bismuto por MS con diferentes ángulos de incidencia.
- Efectuar el depósito de películas de bismuto por MS utilizando sustratos con diferentes ataques abrasivos.
- Llevar a cabo el depósito de películas de bismuto por MS utilizando diferentes presiones de trabajo.
- Determinar el efecto de las variables de depósito en la rugosidad de los electrodos BiFEs.
- Delimitar la ventana de trabajo de los electrodos BiFEs mediante la técnica de voltamperometría cíclica.
- Establecer la sensibilidad de los electrodos BiFEs para la detección de Cd^{2+} mediante la técnica de ASV.
- Especificar los límites de detección, en función de la concentración, de los electrodos BiFEs para Cd^{2+} .
- Definir las mejores condiciones de rugosidad para la producción de electrodos.

4.0 Marco teórico

4.1 Rugosidad

La rugosidad es la medida empleada para caracterizar la textura de la superficie. La rugosidad evalúa las pequeñas desviaciones de la superficie que vienen normalmente determinadas por las características del material, el proceso de transformado de la pieza o las aportadas por recubrimientos [1]. En los materiales se presentan picos, irregularidades que se encuentran por encima de la línea media de la superficie; y valles, irregularidades presentes por debajo de la línea media de la superficie. Estos conforman la topografía tridimensional de la superficie [2].

Para el ojo humano diferentes superficies muestran una morfología lisa pero que al ser vista con mayor aumento presenta irregularidades. Cuando estas irregularidades se estudian detenidamente, se muestran patrones complejos de ondulaciones sobre los cuales se presenta otro patrón similar pero a menor escala, al cual se le llama auto afinidad, Figura 1 [1].

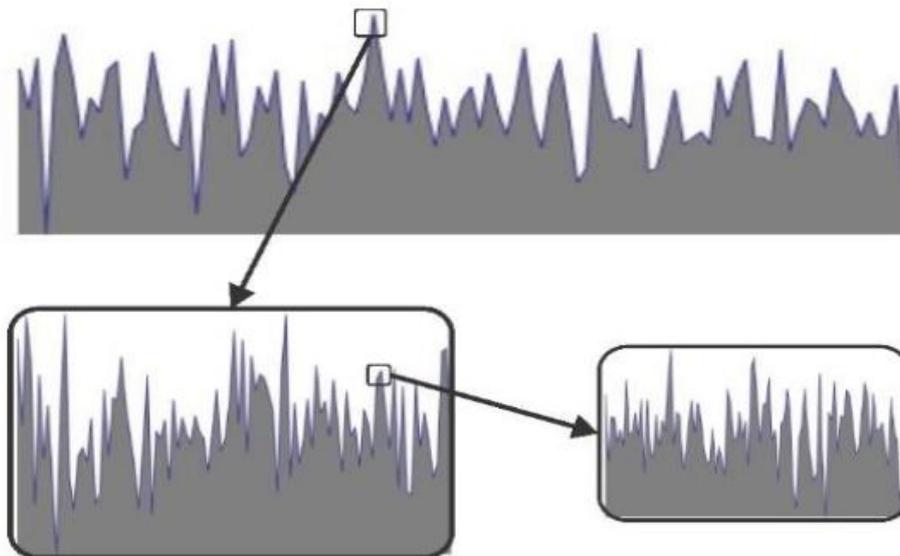


Figura 1. Esquema de auto afinidad para superficies rugosas [1].

Para poder estimar los valores de rugosidad de una superficie, se definen parámetros que son el producto de los procesos a los que ha sido sometida la superficie. Un ejemplo es la rugosidad promedio (R_a), Figura 2, la cual es una media estadística definida por la desviación promedio de la medición de picos y valles a partir de la elevación media aritmética del perfil de rugosidad. Por otro lado, la rugosidad media cuadrática (R_q), Figura 2, es la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las desviaciones individuales, a partir de la línea media dentro de la longitud de la muestra [1].

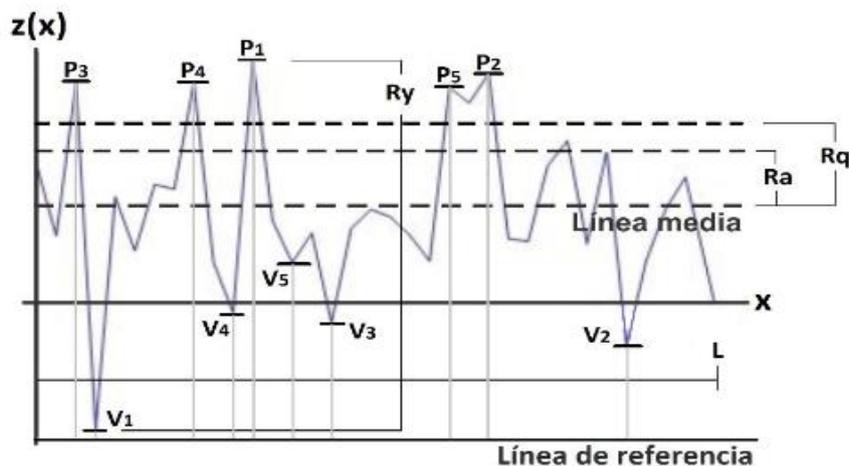


Figura 2. Esquema para parámetros de rugosidad. Donde P significa pico, V valle y L la longitud total del perfil medido [1].

La Ra es el parámetro más utilizado para describir una superficie ya que es un parámetro fácil de medir y da una buena descripción general de las variaciones de alturas. Otros parámetros por considerar son presentados en la Tabla 1 [3].

Tabla 1. Parámetros aritméticos de rugosidad [3].

Parámetro	Definición
Rugosidad media de diez puntos	Diferencia en altura entre la media de los 5 picos más altos y los 5 valles más profundos a lo largo del perfil (2D) o superficie (3D). Se calcula como la media aritmética de los valores de rugosidad parcial correspondiente a cada uno de los cinco módulos en los que se puede dividir un perfil. Es un parámetro sensible a altos picos y valles profundos.
Profundidad máxima de los valles	Es la profundidad del valle más grande respecto a la línea media dentro del perfil.
Altura máxima de los picos	La altura del pico más grande respecto a la línea media dentro del perfil.
Distancia pico-valle	Distancia vertical entre el pico más alto y el valle más profundo del perfil.

En la caracterización de rugosidad se cuenta con diferentes técnicas que permiten de manera cuantitativa y cualitativa determinar la rugosidad que presenta una superficie. La microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y la perfilometría, son algunas de estas técnicas que al ser comparadas presentan diferentes ventajas como se presenta en la Tabla 2.

Tabla 2. Comparación entre las técnicas para caracterización de superficies y determinación de rugosidad [3].

Técnica	SEM	AFM	Perfilometría mecánica	Perfilometría óptica
Limitaciones	Sin contacto. Posibles daños por calentamiento. Necesita vacío.	Contacto/no contacto.	Contacto.	No contacto.
Medidas	Operador experto. Muestra conductora o cubierta de oro. No medición cuantitativa de rugosidad. Posibilidad de combinar microscopía con análisis elemental de rayos X.	Operador experto. Muestra sin preparación previa. Poca profundidad en la dirección Z. Lento. Parámetros de rugosidad de perfiles y de áreas.	Fácil manejo. Muestra sin preparación previa. Parámetros de rugosidad de perfiles y de áreas.	Fácil manejo. Muestra sin preparación previa. Escanea rápido. Análisis simultáneo 2D y 3D. Parámetros de rugosidad de perfiles y de áreas.
Costos	Alto. Reemplazo periódico de filamento.	Medio/alto. Reemplazo frecuente de punta.	Medio/alto. Reemplazo frecuente de punta.	Bajo

4.1.1 Técnicas para obtención de parámetros de rugosidad

La perfilometría tiene dos ramas muy importantes y utilizadas. Perfilometría mecánica, es una técnica de medición del perfil topográfico de una superficie mediante contacto. Una punta especial con un diámetro muy pequeño barre la superficie de forma precisa mientras se registra su movimiento vertical con resolución nanométrica. Los perfiles medidos permiten el análisis de la forma, los valores de rugosidad, medir la topografía y espesores [4].

Perfilometría óptica, es una técnica de caracterización no destructiva que permite la obtención y tratamiento de imágenes tridimensionales de una muestra de estudio con una resolución que puede llegar a las pocas decenas de nanómetros. Fundamentalmente, un perfilómetro óptico es un equipo de medición topográfica de superficie 3D sin contacto, formado por un microscopio de imagen de profundidad infinita que permite obtener imágenes sucesivas a lo largo del eje Z [3].

Como se mencionó con anterioridad, existen más técnicas que permiten el estudio de la rugosidad como lo son SEM y AFM. Si bien SEM no permite la medición cuantitativa de la rugosidad, es bastante habitual su utilización para obtener imágenes de la superficie a distintas magnificaciones y una caracterización morfológica de su topografía. Por otro lado, AFM permite obtener un perfil topográfico cuantitativo de la superficie y es una técnica fiable para la determinación de rugosidades a escala micrométrica y nanométrica; sin embargo, tiene algunas limitaciones como la imposibilidad de efectuar barridos muy grandes. Además, no es una técnica adecuada para el estudio de superficies de elevada rugosidad, dado que el barrido máximo en la dirección perpendicular Z es de 1 μm [3].

4.3 Microscopía electrónica de barrido

En la microscopía existen diferentes equipos que permiten observar con diferentes aumentos distintos tipos de materiales. Uno de estos equipos es el microscopio electrónico de barrido (SEM), que se fundamenta en el uso de un haz de electrones para formar una imagen [5].

El equipo está constituido por un filamento en el cual se genera el haz de electrones que incide sobre la muestra, el cual barre línea por línea una pequeña área de la superficie. Así, cada punto que es impactado por el haz de electrones emite electrones secundarios. Sin embargo, existen otro tipo de electrones, llamados de retrodispersión, que de acuerdo con otro mecanismo son formados. Cada tipo de electrones son descritos de manera detallada en la Tabla 3 [6,7].

Tabla 3. Tipos de electrones y sus características en el SEM [6].

Electrones	Características	Tipo de imagen
Secundarios	Se producen cuando un electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de un átomo de la muestra, proporcionando la suficiente energía a uno o varios de los electrones interiores para saltar fuera de la muestra.	Proporcionan una valiosa información topográfica de la muestra, y son los utilizados principalmente en microscopía de barrido.
Retrodispersados	Se producen cuando un electrón del haz choca frontalmente con el núcleo de un átomo de la muestra, siendo repelido en sentido contrario fuera de la muestra.	Se utilizan para obtener un mapa con información sobre la composición superficial de la muestra.

Mediante el uso de diferentes equipos se detectan los electrones generados por la interacción entre el haz y la superficie de la muestra, con lo que se genera una imagen que logra mostrar las características superficiales de la muestra como la forma,

textura y composición química de está. Este tipo de microscopio permite una resolución de 4 nm con una magnificación de hasta 300000 x [6,8].

De manera general, un microscopio SEM está constituido de un filamento dentro de una columna de alto vacío (10^{-5} mmHg), donde se genera el haz de electrones (5-30 kV). Los electrones generados son acelerados por un ánodo polarizado positivamente a una tensión de entre 5 y 30 kV. El haz es colimado y focalizado por una serie de lentes electrónicas, imanes, hacia la muestra. Finalmente, el microscopio cuenta con una cámara con cierre de vacío donde se encuentra una platina con la muestra que puede ser desplazada en los ejes xyz. Esquemáticamente un microscopio SEM se observa como en la Figura 3 [8].



Figura 3. Esquema del microscopio electrónico de barrido [9].

4.4 Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X

Mediante la técnica de espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), se pueden estudiar diferentes materiales de manera superficial. Un haz de fotones de rayos X incide sobre la superficie del material, la energía con la que el haz incide sobre los átomos del material excede a la energía de los enlaces, provocando la salida de electrones de los niveles más internos [10, 11].

Los electrones adquieren una energía cinética, al momento de salir del átomo, que es detectada y forma un espectro. Este espectro está formado por picos sobre un fondo (Background). Cada pico es característico de cada elemento permitiendo identificar de manera clara cualquier elemento, a excepción del hidrógeno y el helio. Sumado a esta caracterización cualitativa, la intensidad que presentan los picos es directamente

proporcional a la densidad de átomos de cierto elemento presente en la superficie del material [11, 12].

Si bien esta técnica se considera superficial por su capacidad de análisis: máximo 15 nm de profundidad es posible generar un desbaste de la superficie, con iones de Argón, mientras se genera el análisis de XPS [11, 12].

El equipo de XPS, cuenta con una fuente de fotones de rayos X, como al ánodo de magnesio o aluminio, convencionalmente. Para evitar que los electrones arrancados pierdan energía se somete al equipo al vacío mediante una cámara, que genera presiones de entre 1.33×10^{-7} a 1.33×10^{-8} Pascales, permitiendo que estos electrones viajen sin interferencias hasta el detector que permite obtener los espectros [10, 11].

4.5 Películas delgadas

Las películas delgadas, son aquellos recubrimientos cuyo espesor varía entre unos nanómetros (1×10^{-9} m) hasta una micra (1×10^{-6} m). Son creadas mediante el depósito continuo de los átomos o moléculas, realizado uno por uno, sobre una superficie base [13].

Actualmente las películas delgadas han tomado un papel muy importante en diferentes aplicaciones debido a que permiten el cambio de las propiedades físicas y químicas de los materiales en función del tamaño en el que estos se pueden encontrar [14].

De manera general, las películas delgadas se forman durante el proceso de dos grandes etapas, la nucleación y el crecimiento. La nucleación comienza cuando la fuente de átomos o moléculas irradia a la superficie base formando pequeños núcleos (islas, cúmulos o clusters) que presentan una movilidad dada por la cinética de los átomos. Los núcleos comienzan a incorporar dentro de ellos más átomos irradiados por la fuente de átomos, provocando un aumento en su tamaño y un aumento en la densidad de la película generando una saturación. Dada esta saturación los núcleos crecen de tal manera que comienzan a unirse a otros núcleos logrando así el comienzo de la segunda etapa, crecimiento [14].

La estructura final de la película delgada, su espesor, rugosidad y composición dependen en gran medida del ángulo de incidencia de los átomos, movilidad de los átomos en la superficie, temperatura del sustrato y composición química de la fuente de átomos [14].

En cuanto al proceso de síntesis de las películas delgadas se cuenta con dos grandes métodos, además de combinaciones entre estos dos. La evaporación por descomposición química, como por ejemplo la electrodeposición técnica común para la formación de BiFEs, donde un metal se deposita en el cátodo de una celda

electroquímica formada además por un ánodo y una solución electrolítica que contiene los iones metálicos a depositar. Por otro lado, está la evaporación por descomposición física, como la evaporación, que consiste en generar vapor por medio de ebullición o sublimación del material donador de átomos para poder transportarlo hasta la superficie base para el depósito, generando una condensación con lo que se forma una película sólida sobre la superficie. La técnica de Sputtering se clasifica como evaporación física [15].

4.6 Sputtering

La técnica de Sputtering, Figura 4, se utiliza para la producción de películas delgadas. En esta, el sustrato y el material a depositarse sobre el (blanco), se colocan en una cámara de vacío, uno frente al otro [16]. Un gas inerte se introduce y se ioniza, formando un plasma, que después colisiona con el blanco generando un proceso simple donde una partícula o átomo del plasma bombardea la superficie del blanco con la energía necesaria para sacar uno o más átomos del mismo [17]. Gracias a esto el material que se desprende del blanco viaja hasta el sustrato formando una capa delgada [16].

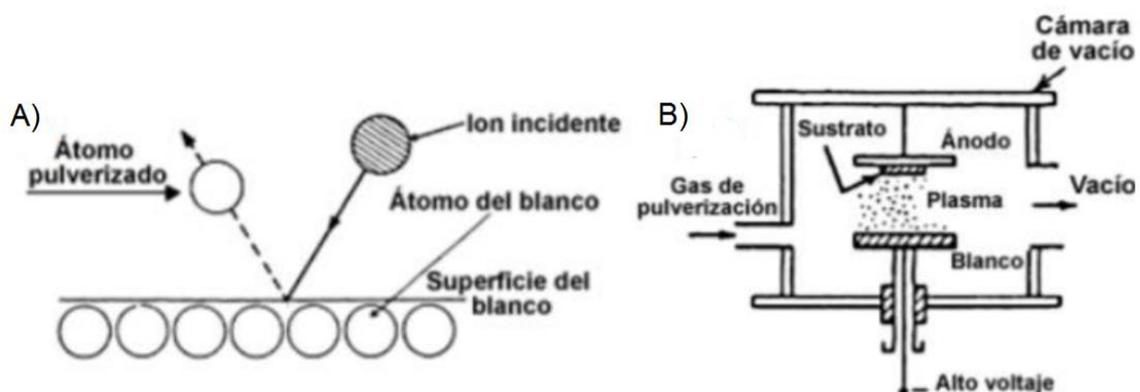


Figura 4. A) Esquema del proceso físico para la técnica de Sputtering. B) Esquema del sistema de depósito para Sputtering [18].

Existen algunas variables dentro del proceso. El uso de dos o más blancos, con diferentes materiales, la introducción de gases reactivos a la cámara, usualmente nitrógeno y oxígeno, el flujo de gas constante durante el depósito o variando para producir cambios continuos en las propiedades físicas de la película [16]. Sin embargo, otros múltiples factores dan paso a diferenciar varias técnicas de Sputtering.

Tabla 4. Técnicas de Sputtering y sus características [16].

Técnica	Características
Sputtering de corriente alterna CA	<ul style="list-style-type: none"> • El potencial del blanco es periódicamente reversible. • A frecuencias inferiores a los 50 kHz los iones tienen movilidad suficiente como para que se pueda formar una descarga.
Sputtering de diodo	<ul style="list-style-type: none"> • El blanco actúa como cátodo y el sustrato como ánodo. • La energía media de bombardeo es 1/3 del potencial aplicado. • Depósitos simples y materiales eléctricamente conductores.
Sputtering triodo CD	<ul style="list-style-type: none"> • Se genera un plasma usando un filamento caliente o cátodo hueco. • Los iones son extraídos del plasma aplicando un potencial negativo al blanco.

Tal como muestra la Tabla 4, existen diferentes técnicas de Sputtering pero una de las más importantes es el Sputtering con magnetrones (MS). En esta técnica el plasma es confinado magnéticamente cerca de la superficie del blanco. Los iones energéticos cargados positivamente del plasma chocan con el blanco cargado negativamente, y los átomos del blanco son expulsados para luego ser depositados en el sustrato, Figura 5. Debido a que se utiliza un campo magnético cerrado para atrapar electrones con lo que se aumenta la eficiencia del proceso de ionización inicial y permite la generación del plasma a presiones más bajas, lo que reduce tanto la incorporación de gas de fondo en la película en crecimiento, como las pérdidas de energía en el átomo expulsado a través de colisiones [19].

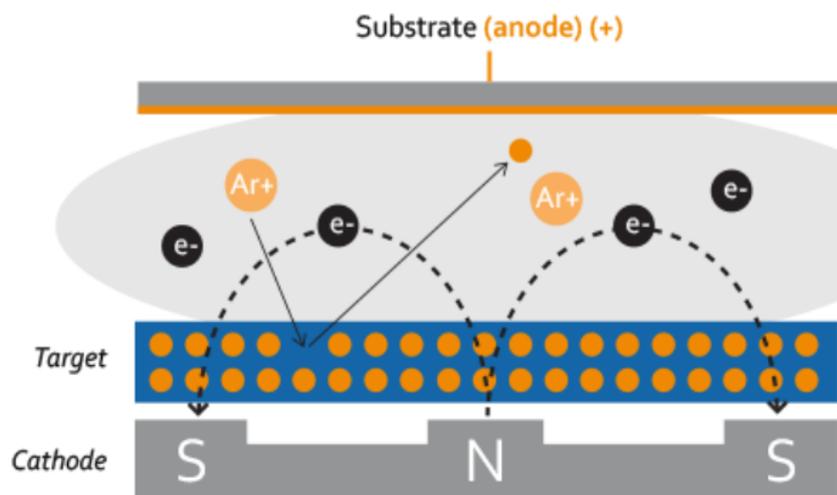


Figura 5. Esquema para el proceso de Sputtering con magnetrones [19].

La técnica de Magnetron Sputtering a menudo es elegida para el depósito de recubrimientos metálicos y aislantes que tienen propiedades ópticas o eléctricas específicas [19].

En una geometría normal, donde el sustrato se encuentra directamente frente al blanco y por lo tanto, al flujo de materia proveniente del blanco, se obtienen películas delgadas compactas que presentan estructuras alineadas verticalmente y muy compactas. Sin embargo, cuando la dirección de depósito presenta un ángulo a la superficie del sustrato, se genera una variable en el proceso de crecimiento que tiene una influencia significativa en el desarrollo de la microestructura de la película, Figura 6.

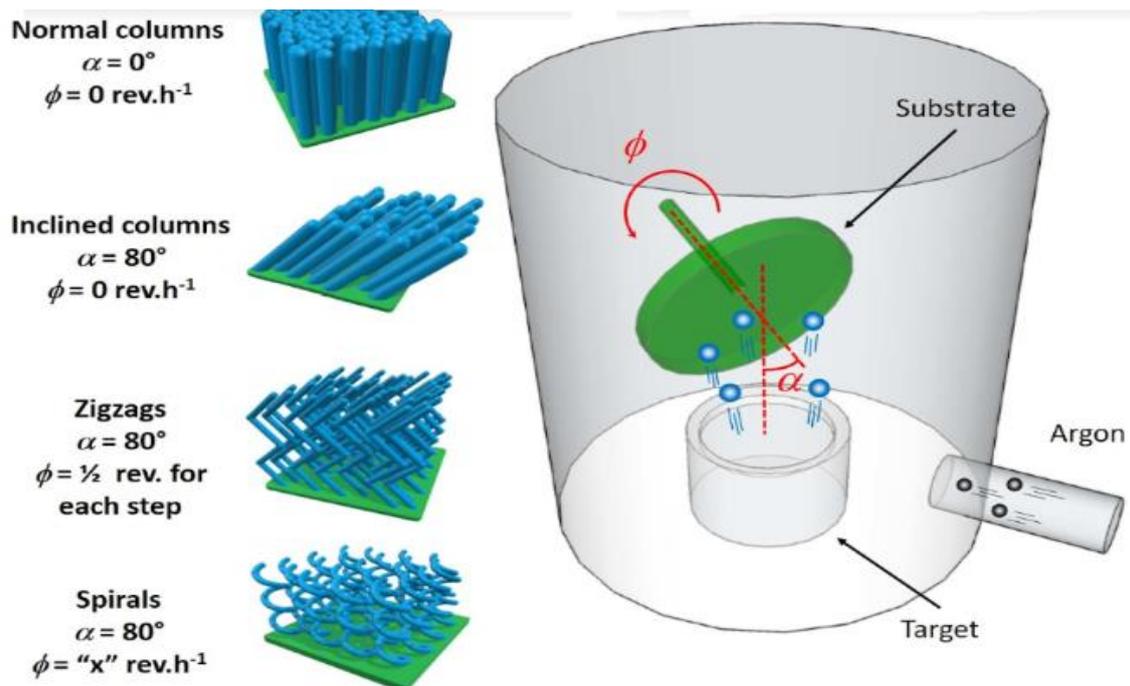


Figura 6. Cambio en la morfología del recubrimiento por Sputtering en función del ángulo de depósito y la rotación del sustrato [20].

En MS se observa un continuo cambio microestructural debido a la presión y el ángulo de inclinación del sustrato. La morfología presenta cambios que van desde una morfología compacta hasta una muy porosa formadas por nano columnas inclinadas o capas continuas con poros alargados extendiéndose a lo largo de la dirección de depósito, efectos que pueden lograrse variando el ángulo de depósito y la presión de trabajo [21].

4.6.1 Rugosidad y Magnetron Sputtering

Si bien la técnica de MS pretende formar una película plana a nivel atómico, se sabe que en la realidad se obtienen películas con ciertos valores de rugosidad que se ven afectados por diversas variables. Una variable es el tipo de sustrato, el cual de acuerdo con la rugosidad que presenta genera un frente de crecimiento rugoso, que

si aumentamos el tiempo de depósito provoca un incremento significativo en la rugosidad debido al fenómeno de sombreado químico ocasionado por la rugosidad del sustrato. En el fenómeno de sombreado atómico los picos generan un impedimento para los átomos que no cuentan con suficiente energía cinética, logrando impedirles llegar a los valles presentes en la superficie [14].

Otra variable es el ángulo de depósito que tal y como se muestra en la Figura 6, de acuerdo con el ángulo se favorecen ciertos centros de nucleación, permitiendo que estos crezcan por encima del resto aumentando la rugosidad de la película y generando un fenómeno parecido al sombreado atómico pero que en esta situación depende del ángulo de trabajo y no de la rugosidad del sustrato.

Finalmente, la presión del depósito y la temperatura de éste afectan significativamente la rugosidad final de la película como lo explica el modelo de Thornton. Con este modelo es posible predecir las propiedades y morfología que presentarán las películas metálicas. Este modelo estudia la evolución de la microestructura de los recubrimientos en función de dos parámetros. Uno es el cociente entre la temperatura durante el proceso de depósito (T) y la temperatura del punto de fusión del material a depositar (T_m). El otro parámetro es la presión del gas de deposición [22].

De acuerdo con Thornton existen cuatro zonas, que corresponden a cuatro diferentes tipos de microestructuras, zona 1, zona T, zona 2 y zona 3 que se representan en la Figura 7. La zona 1 se caracteriza por tener una estructura porosa donde al aumentar el ángulo de incidencia de recubrimiento se promueve el crecimiento de ésta. Los revestimientos característicos de esta zona tienen superficies rugosas y granos columnares-porosos. La zona T típicamente tiene una estructura columnar densa y está asociada con bajas presiones. Las presiones de depósito más bajas favorecen la movilidad de los átomos y en consecuencia contribuyen al aumento de la densidad de las películas delgadas. Los recubrimientos de la zona T presentan características ópticas, propiedades mecánicas y eléctricas cercanas a las del material másico con el que se trabaja. Por otro lado, las zonas 2 y 3 se caracterizan por tener columnas con granos cristalinos de grandes dimensiones donde se presentan estructuras porosas debido a las altas presiones [22, 23].

Sabiendo esto, las dimensiones y tamaños de la película se pueden modificar ajustando los parámetros relevantes del proceso como la presión de depósito, el ángulo de incidencia del recubrimiento, la velocidad de rotación del sustrato, características iniciales del sustrato (temperatura, rugosidad, patrón). Todo esto amplía el espectro de sus propiedades físicas y mecánicas en comparación con las películas depositadas por incidencia normal convencional [20].

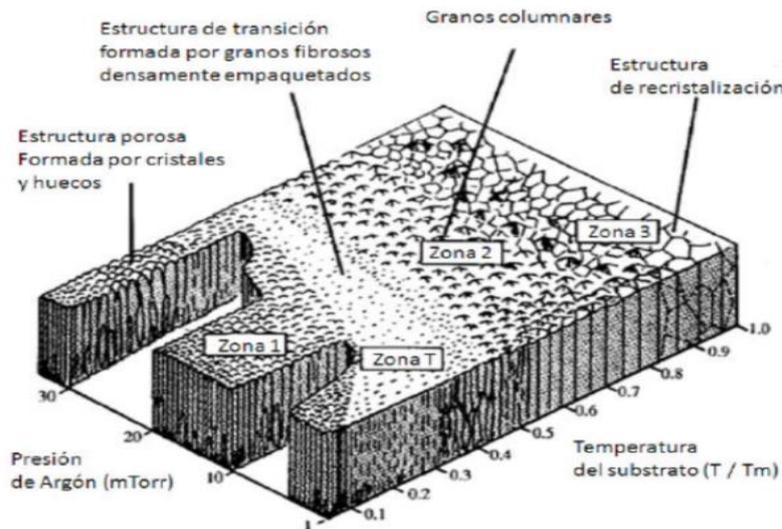


Figura 7. Modelo tridimensional de estructura de zonas de Thornton [23].

4.7 Electroquímica

La electroquímica es el área enfocada al uso de reacciones químicas para la producción de electricidad o de forma contraria el uso de electricidad para producir reacciones químicas, es decir conversión de energía química a energía eléctrica o de forma inversa [24, 25].

De forma general, la electroquímica sucede por la interacción de al menos dos conductores eléctricos, electrodos, que son puestos en contacto con una solución electrolítica. La solución electrolítica está constituida por uno o varios analitos activos electroquímicamente y un exceso de electrolitos de soporte que son inertes. Los electrodos están constituidos por uno en donde tiene lugar la reducción, cátodo, y otro en donde se lleva a cabo la oxidación, ánodo. Las interacciones entre los electrodos y la solución electrolítica suceden en la llamada celda electroquímica, Figura 8 [25, 26].

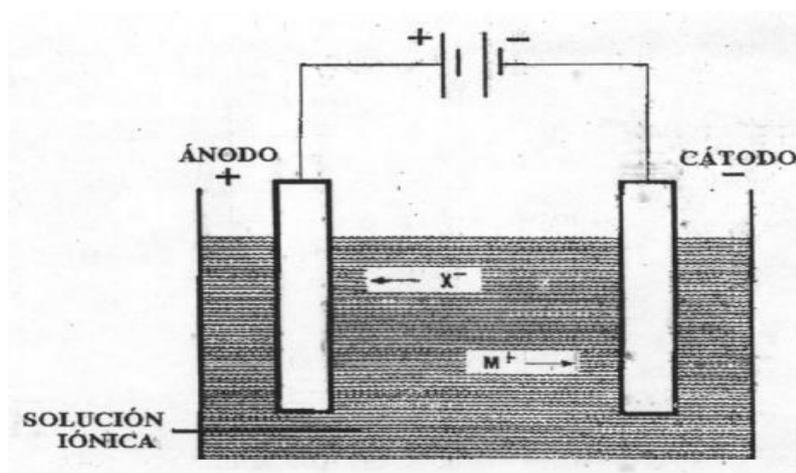


Figura 8. Esquema de una celda electroquímica [25].

En la celda electroquímica los electrodos son conectados eléctricamente a un dispositivo de medición. La corriente que fluye por este circuito se puede generar ya sea por medio de las reacciones que ocurren de forma espontánea en el electrodo o debido a las reacciones redox que son promovidas externamente por la aplicación de una diferencia de potencial. Dada la naturaleza y magnitud de las respuestas en los procesos se puede utilizar para identificar y cuantificar el analito [26].

La capacidad de medir señales eléctricas que se asocian a las propiedades moleculares de las especies químicas permiten que la electroquímica genere técnicas sensibles para la detección de metales, compuestos y sus propiedades como la resistividad, la superficie de contacto, la reactividad química, la oxidación, entre otras. Esta área, llamada electroanalítica, cuenta con dos áreas. Una de ellas se basa en la señal medida y su excitación, que a su vez se divide en dos grupos, iónicos y electródicos, Figura 9, donde los primeros tienen lugar en la interfase electrodo solución y los segundos en el seno de la solución [24, 26].

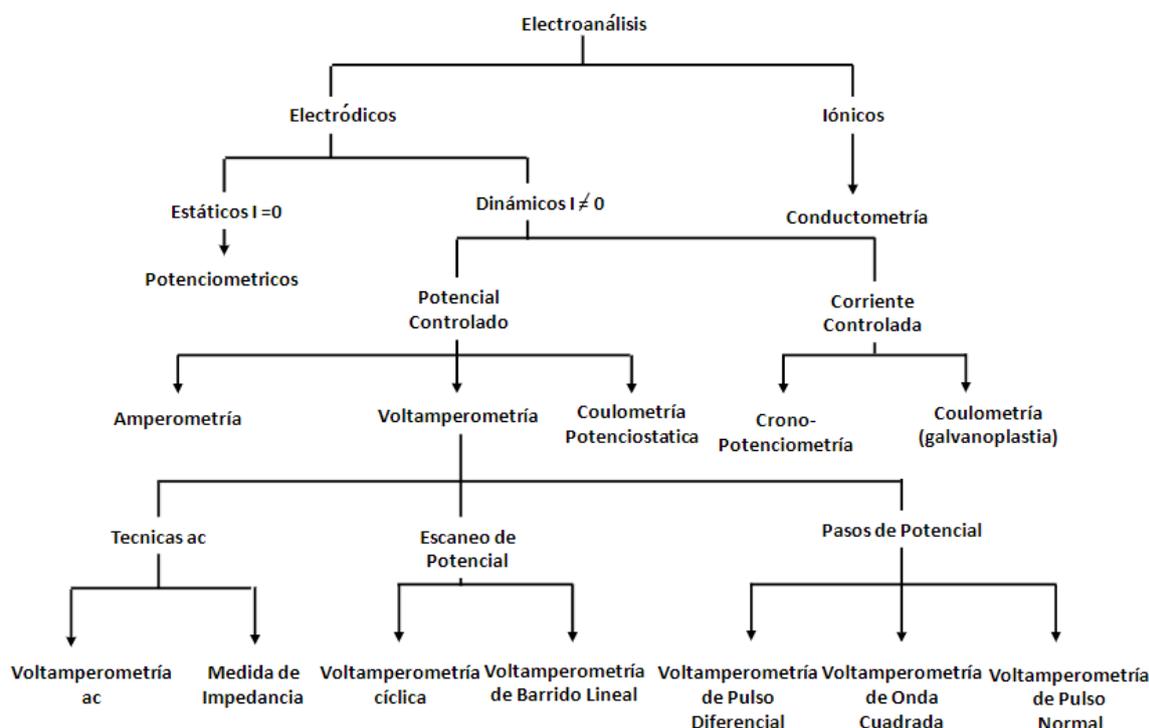


Figura 9. Diferentes técnicas electroanalíticas [26].

4.7.1 Voltamperometría

La voltamperometría es una técnica donde se requiere que el analito se oxide o reduzca al imponer un potencial suficiente para forzar que una reacción no espontánea suceda (electrólisis), generando un flujo de electrones denominado intensidad de corriente eléctrica. Para aplicar el potencial en el sistema se emplea el

electrodo de trabajo además de este la celda cuenta con un contraelectrodo y un electrodo de referencia, Figura 10 [27, 28].

En el electrodo de trabajo se lleva a cabo la reacción de interés. Este electrodo debe estar formado por un material inerte y la superficie de contacto debe ser conocida. A partir de este electrodo se hace fluir una corriente a través del electrolito hacia el contraelectrodo a partir de un barrido de potencial. Tanto el potencial del electrodo de trabajo como el del contraelectrodo se miden en relación con el electrodo de referencia [24].

El contraelectrodo es un electrodo no polarizable y se encuentra acoplado al electrodo de trabajo por medio del electrolito. Este tiene la función de coleccionar o sensar y es esencial para observar el comportamiento del electrolito en cuanto a sus variaciones de potencial y corriente [24].

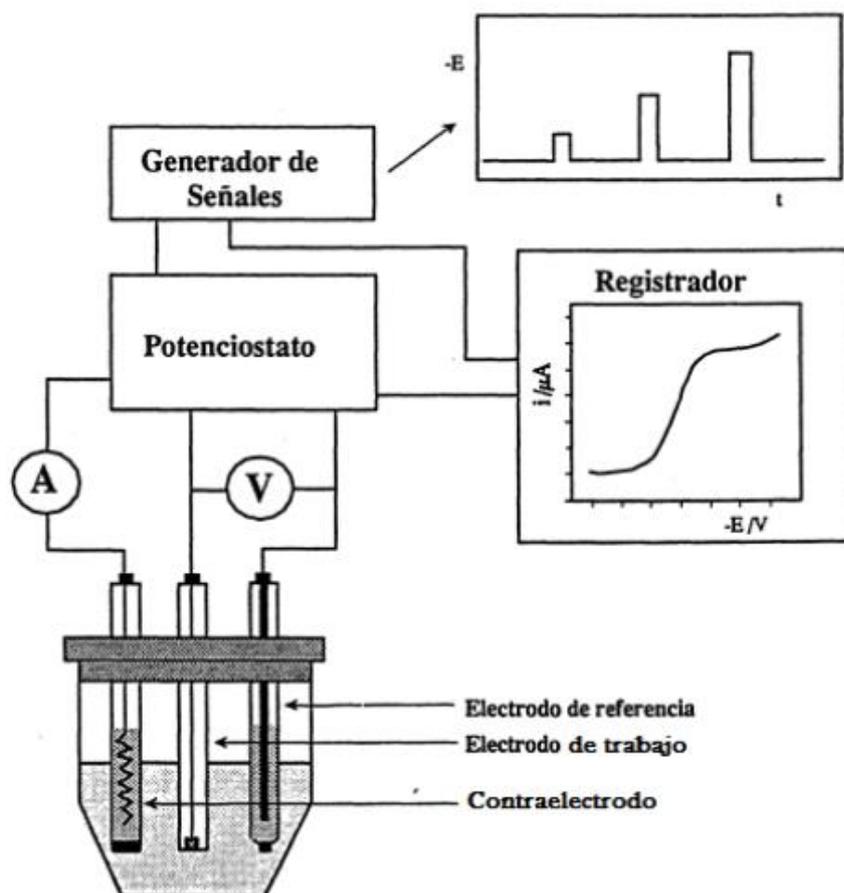


Figura 10. Esquema de celda voltamperométrica [27].

El electrodo de referencia cuenta con un valor de potencial constante y conocido. Gracias a este electrodo se pueden conocer los valores de potencial producidos por los procesos de oxidación y reducción [24].

Además de los electrodos, se requiere de un instrumento que permita obtener información sobre el analito para su posterior interpretación. Su funcionamiento se basa, en una diferencia de potencial donde se emite una respuesta, intensidad de corriente eléctrica, que se detecta y se relaciona con alguna propiedad del analito por medio de alguna de las leyes fundamentales de la fisicoquímica [28].

4.7.2 Voltamperometría cíclica

Es una técnica ampliamente utilizada en el estudio de sistemas redox con un amplio rango de potencial donde se observa la cinética de reacciones intermedias o para determinar la estabilidad de productos de reacción. Además de esto, se utiliza para evaluar un electrodo en desarrollo, para conocer el rango de electro actividad que puede abarcar el electrodo y la intensidad de corriente no faradaica o de carga que proporciona en un determinado medio electrolítico [26].

En la voltamperometría cíclica se aplica un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso a la misma velocidad de barrido mientras el potenciostato mide la corriente resultante del potencial aplicado. La parte del ciclo en la que el potencial va creciendo en sentido positivo se denomina barrido o escaneo positivo, de oxidación o anódico, el semiciclo en el cual el potencial va decreciendo se denomina barrido o escaneo negativo, de reducción o catódico [26, 29].

Todos los datos obtenidos se reúnen en los llamados voltamogramas que son gráficos que muestran la variación de la corriente versus el voltaje aplicado, Figura 11 [29].

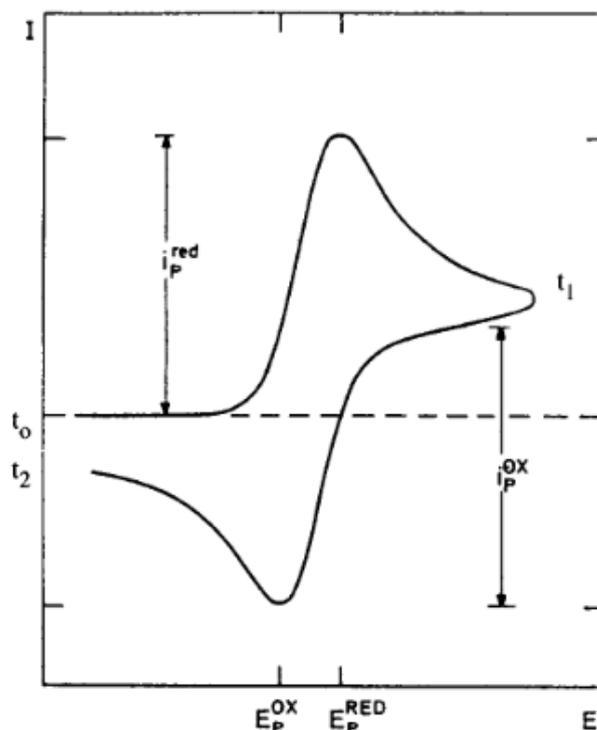


Figura 11. Voltamograma cíclico [29].

La parte inicial de la curva de corriente-potencial muestra una onda catódica a medida que la corriente crece y llega hasta un punto máximo llamado E_{pc} (potencial de pico catódico ó $E_{p^{RED}}$), en donde la corriente disminuye a medida que el potencial sigue creciendo. Esto se origina porque la especie electroactiva se agota en la periferia de la superficie del electrodo [29].

En la curva superior al momento de llegar al máximo potencial (t_i), la corriente catódica disminuye hasta un valor muy pequeño. Posterior a la llegada de t_i , el sentido de barrido de potencial se invierte, pero sigue circulando una corriente catódica debido a que el potencial es lo suficientemente negativo para que la sustancia se siga reduciendo. Una vez que el potencial se vuelve menos negativo, la sustancia reducida presente en la capa que rodea la superficie del electrodo empieza a oxidarse hasta un punto llamado E_{pa} (potencial pico anódico o $E_{p^{OX}}$) originando un pico anódico. Conforme la especie reducida se consume, la corriente anódica regresa a su valor inicial [29].

4.7.3 Voltamperometría de redisolución anódica

La voltamperometría de redisolución anódica (ASV), es una técnica que presenta una alta sensibilidad en la detección de diferentes compuestos y en especial de trazas metálicas de alrededor de 15 metales como titanio, cadmio, zinc, cobre, bismuto, indio y galio. Para ciertos metales el límite de detección se encuentra por debajo de 1×10^{-11} y 1×10^{-12} M. Esta técnica estudia la composición de las disoluciones en función de la relación que existe entre el potencial aplicado a un electrodo, electrodo de trabajo, y la corriente que fluye [26, 30].

La ASV está constituida por tres etapas. Durante la primera etapa, llamada de acumulación, ocurre la reducción de los cationes en solución a un potencial constante por varios minutos, donde convencionalmente se presenta una convección de la solución. Esto da origen a un efecto de preconcentración debido a que las especies químicas pasan de la disolución al electrodo, donde el elemento a detectar presenta una concentración mayor en el electrodo que en la solución debido a que el volumen del electrodo es mucho más pequeño en comparación al volumen de la solución. La concentración se debe a la capacidad de asociación entre las especies en disolución y el electrodo. [26, 30]

Durante la segunda etapa llamada de reposo, la convección de la solución termina, pero el potencial inicial se mantiene constante con lo que se logra homogeneizar la sustancia depositada sobre el electrodo [30].

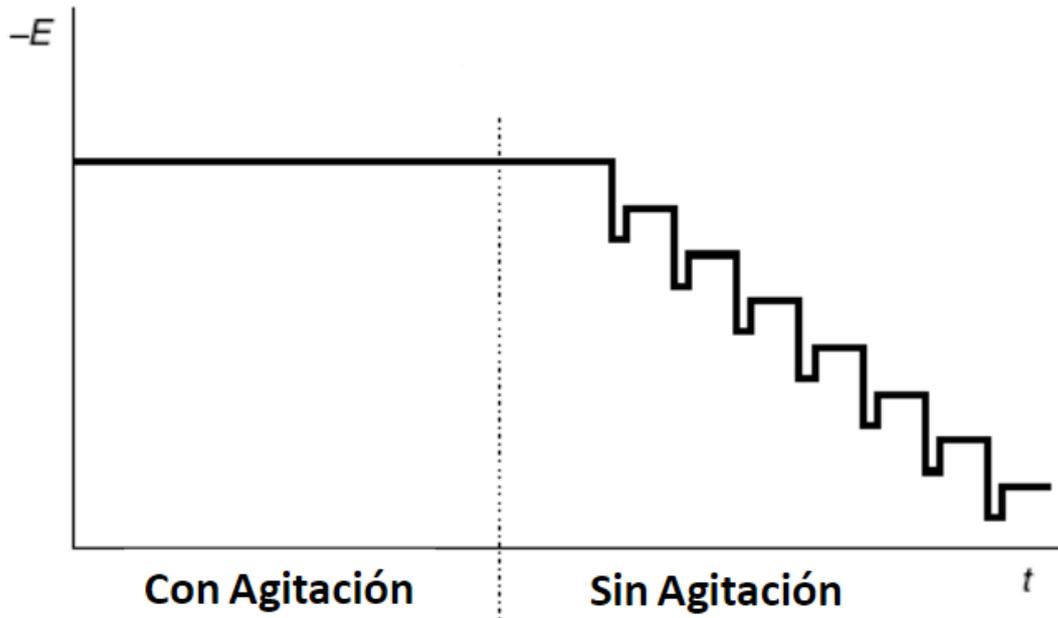


Figura 12. Cambio de potencial durante una ASV [26].

Por último, en la tercera etapa, redisolución (stripping), los elementos depositados sobre el electrodo se disuelven de nuevo en la solución. Esto se propicia por el cambio del potencial a un valor de potencial más positivo, Figura 12. Dependiendo de la forma en que se cambie el potencial pueden distinguirse diferentes modalidades de la técnica: voltamperometría de barrido lineal (CV), de pulso diferencial (DPV) o de onda cuadrada (SWASV). La especie depositada se oxida regresando de nuevo a la solución y registrando un pico de corriente debido a este proceso, Figura 13. El potencial del pico es característico de la sustancia que lo produce, lo que permite que esta sea una técnica cualitativa Figura 14 [26].

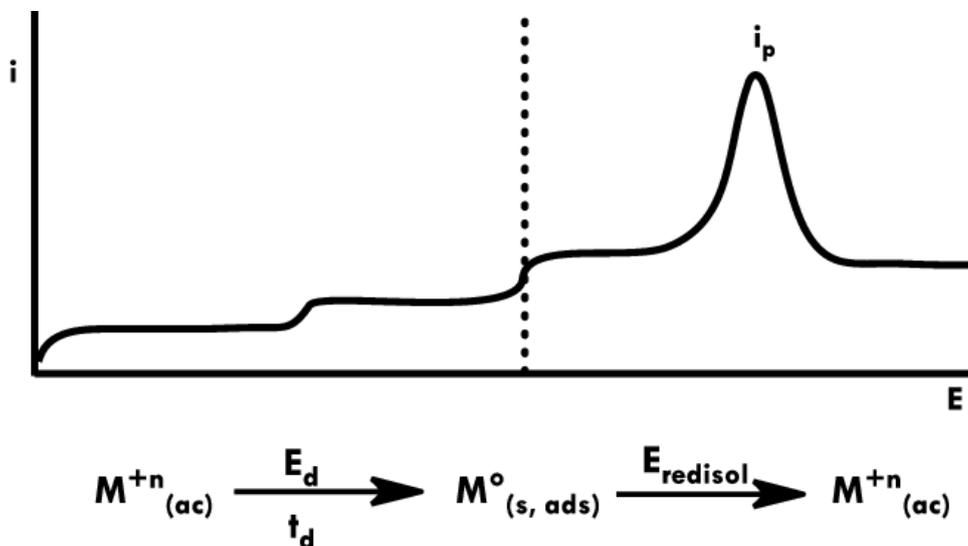


Figura 13. Esquema del proceso para una ASV [31].

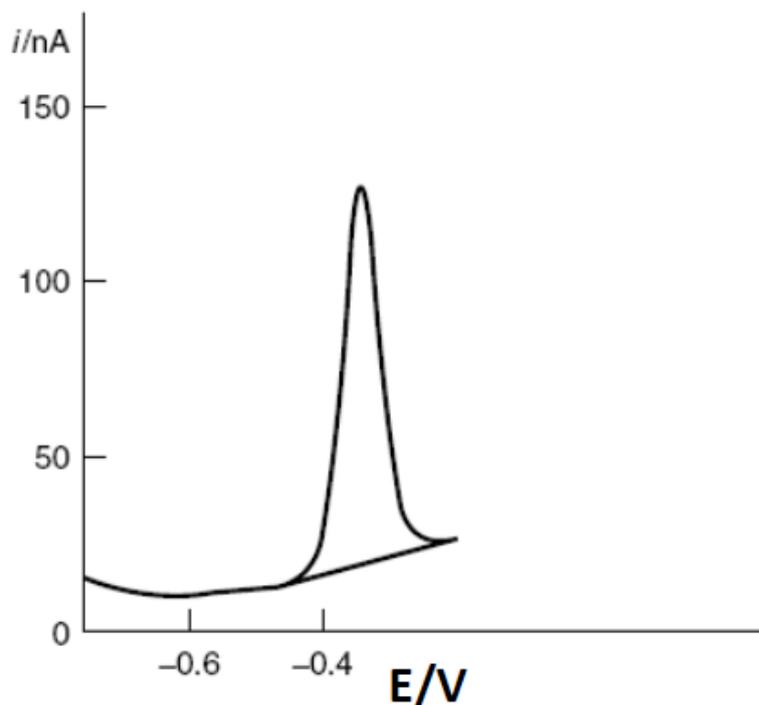


Figura 14. Pico característico en los voltamonogramas de ASV [26].

El tiempo de la primera etapa, acumulación, es un valor para considerar muy importante pues a mayor tiempo mejor detección se presentará [26].

4.8 Metales pesados

Los metales pesados son aquellos elementos químicos cuya densidad es mayor a 5 g/mL. Algunos de estos tienen un importante efecto sobre los organismos al estar en contacto con agua por la facilidad de ser consumidos, algunos de estos son el mercurio, arsénico, cadmio, plomo, cromo, zinc y níquel. La U.S. EPA (Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos Americanos), ha catalogado al mercurio, arsénico, cadmio, plomo y cromo dentro de los 10 metales tóxicos prioritarios [32].

Estos metales han presentado un aumento de concentración en la biosfera resultado de fenómenos geológicos y actividades humanas. Un ejemplo es el cadmio, que está relacionado con la práctica de actividades mineras y quema de combustibles fósiles, así como los desechos municipales y lodos en plantas de tratamientos [32].

El cadmio es un metal que posee una amplia toxicidad para todas las formas de vida, ya que se acumula en los tejidos de los organismos y lesiona principalmente los mecanismos que controlan la concentración de los iones más que afectar las funciones respiratorias o nerviosas. Por tomar un ejemplo, en lobos marinos y focas causa daño renal cuando alcanza una concentración superior a los 20 mg/Kg. En humanos genera daños en el sistema digestivo y en el sistema renal además de generar una descalcificación de los huesos y lesiones en la médula ósea. De acuerdo

con las Normas Oficiales Mexicanas existen valores de concentración aceptable, Tabla 5, para los metales pesados que pudieran estar presentes en agua y hielo para consumo humano [32, 33].

Tabla 5. Límites máximos permisibles de metales en agua para consumo humano [33].

Metal	Límite máximo permisible (ppb)
Cobre	1000
Bario	700
Arsénico	10
Níquel	20
Plomo	10
Cadmio	3
Antimonio	5

En cuanto a otros metales que no especifican las Normas Oficiales Mexicanas, como el zinc, se permiten concentraciones de hasta 5000 ppb [34].

4.9 Electrodo de bismuto

El electrodo de película de bismuto se propuso por primera vez en el año 2000 como una alternativa a los electrodos de mercurio. Los electrodos BiFEs se preparan por deposición de una película de bismuto, en lugar de mercurio, en un material apropiado. El bismuto forma aleaciones con metales pesados, que son análogas a las amalgamas que forman con el mercurio, y además revelan una insensibilidad al oxígeno disuelto, lo que permite una gran ventana de potencial para el análisis. Sin embargo, la ventaja más significativa de los electrodos BiFEs es que son "amigables con el medio ambiente", ya que la toxicidad del bismuto y sus sales es despreciable a diferencia de la toxicidad extrema del mercurio y las sales de este utilizadas en la preparación de sus electrodos [35].

Actualmente se describen algunos trabajos que apuntan a la detección de metales mediante el uso de electrodos BiFEs o variantes de este. Un ejemplo es el diseño de electrodos de grafito modificados con nanopartículas de bismuto donde gracias a la modificación de estos electrodos, con películas de bismuto o nanopartículas de bismuto, se obtienen electrodos que proporcionan buenos resultados en la determinación de cadmio y que poseen una buena reproducibilidad [36].

En otro trabajo a mencionar, se diseñaron electrodos BiFEs depositados con MS sobre vidrio, como sustrato, donde se logró detectar Cd (II) y Pb (II). La ventana de potencial registrada en este estudio para los electrodos de bismuto se situó en general en el rango de -1.2 a -0.4 V para pH de 4.6, con un ligero desplazamiento hacia valores más negativos al aumentar el pH. En este trabajo, se logró demostrar que las películas de bismuto depositadas por MS pueden funcionar como un electrodo sólido para la detección de metales pesados utilizando la técnica de voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada. Bajo las condiciones de trabajo, el intervalo de concentraciones medibles se extiende de 100 a 350 ppb. En cuanto la señal de los metales detectados se encontró que el cadmio y plomo muestran valores de -0.8 y -0.55 V vs. SCE (electrodo saturado de calomel) respectivamente [26].

Además de lo mencionado, otro estudio con electrodos BiFEs logró detectar de manera simultánea la presencia de zinc y cobre en solución acuosa. La ventana de trabajo se sitúa entre -1.4 a 0.2 V con un pH de 4.4 donde se trabajaron hasta concentraciones de 40 ppb. La señal para el Zinc y Cobre se registró en -1.0 y 0.0 V vs. Ag/AgCl (Electrodo de plata/cloruro de plata) respectivamente [37].

5.0 Metodología

5.1 Preparación sustrato

El sustrato que se utilizó fue vidrio. Con la finalidad de obtener sustratos de diferentes rugosidades, los vidrios fueron sometidos a técnicas abrasivas. Una serie de vidrios permaneció sin ataque abrasivo (Li), otra serie fue lijada por 15 minutos con una lija de grano 120 (RuM) y por último otra serie fue sometida al proceso de sandblasting (Ru).

Ya sometidos a los procesos de abrasión correspondientes, los sustratos se cortan en rectángulos de 1 cm x 3 cm como se muestra en la Figura 15.

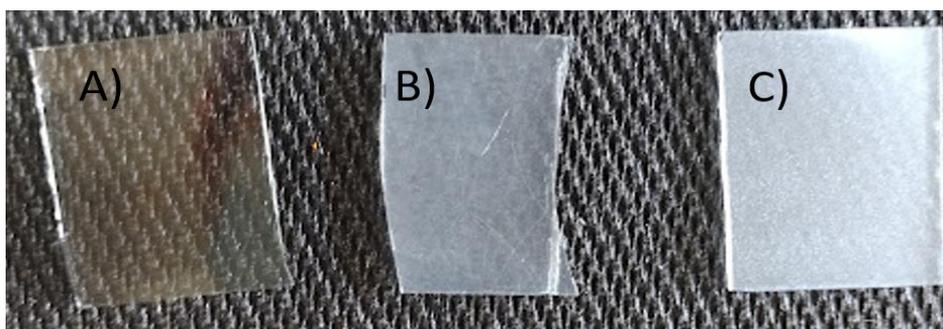


Figura 15. Sustratos de vidrio sometidos a diferentes ataques abrasivos. A) Sustrato Li. B) Sustrato RuM. C) Sustrato Ru.

5.2 Depósito Magnetron Sputtering

5.2.1 Electrodo BiFEs comparación ángulo de incidencia y tiempo de acumulación

Se generó una serie de BiFEs con una presión de depósito de 6 mTorr donde se varió el ángulo de incidencia para su producción tal como se muestra en la Figura 16. El tiempo de depósito fue de 4 minutos.

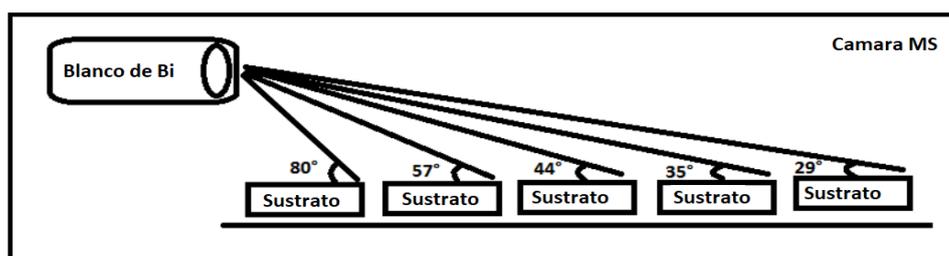


Figura 16. Esquema de distribución para los electrodos BiFEs dentro de cámara para MS con sus respectivos ángulos de trabajo al momento del depósito de bismuto.

5.2.2 Electrodo BiFEs comparación espesor de película

El espesor de los electrodos BiFEs se modifica en función del tiempo de depósito del Bi. Para esta prueba se generaron diferentes electrodos modificando el tiempo de depósito. Los tiempos de trabajo fueron 1, 2, 3 y 4 minutos. La presión de trabajo fue de 6 mTorr.

5.2.3 Electrodo BiFEs comparación sustrato, presión de depósito y concentración

Los diferentes sustratos se presentaron para generar un depósito de bismuto sobre ellos mediante la técnica de MS. Cada serie de sustrato fue sometida a depósitos de 16 minutos con presiones de depósito que variaron como se presenta en la Tabla 6.

Tabla 6. Relación presión de depósito y rugosidad de sustrato al momento del recubrimiento por Magnetron Sputtering.

Presión de trabajo (mTorr)	Tipo de sustrato		
5	Vidrio Liso	Vidrio lija 120	Vidrio sandblasting
10			
15			
24			
30			

5.3 Producción de electrodos

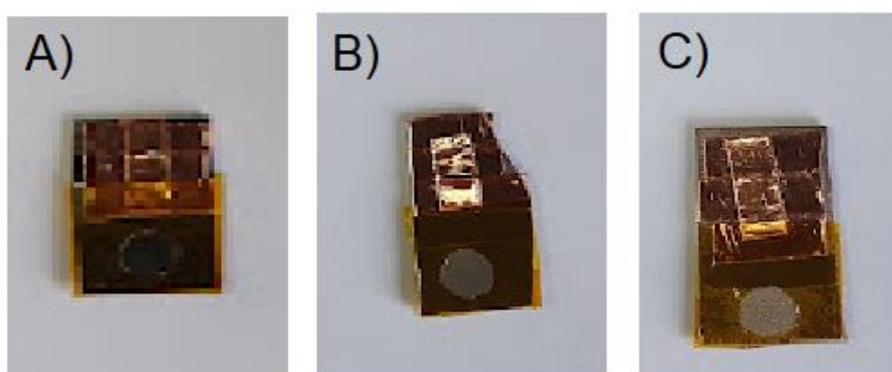


Figura 17. Ejemplo de electrodo BiFEs obtenido por Magnetron Sputtering. Electrodo recubierto con cinta de cobre en la parte superior y cinta de poliamida en la parte inferior. El electrodo muestra un orificio de diámetro 0.314 cm^2 sobre la cinta de poliamida. A) Electrodo BiFEs, sustrato sin ataque abrasivo. B) Electrodo BiFEs, sustrato con ataque abrasivo, lija 120. C) Electrodo BiFEs, sustrato con ataque abrasivo, sandblasting.

El sustrato es cubierto por cinta conductora de cobre en su parte superior y en la parte inferior se protege con cinta de poliimida la cual presenta una abertura de forma circular con un área geométrica de 0.314 cm² tal como se muestra en la Figura 17.

5.4 Medición rugosidad y espesor

El espesor y rugosidad de los diferentes electrodos se realizó utilizando un equipo zygo nexview (perfilómetro óptico). La rugosidad, para los diferentes electrodos BiFEs, se midió en un intervalo de 1 mm por 240 s y el espesor fue medido en un intervalo de 0.5 mm por 25 s.

5.5 Voltamperometría cíclica

Se realizó esta prueba a los electrodos BiFEs, depositados a presión de trabajo de 6 mTorr en diferentes pH (11.2, 7.3, 4.3 y 1.9). Estas mediciones se realizaron en función de las condiciones presentadas en la Tabla 7.

Tabla 7. Condiciones operativas para la voltamperometría cíclica.

Parámetro	Valor
Init E (V)	-1.5
High E (V)	0.6
Low E (V)	-1.5
Scan Rate (V/s)	0.003
Segment	2
Sample Interval (V)	0.001
Quiet Time (s)	2
Sensitivity (A/V)	0.001

La celda electroquímica está constituida por un electrodo de grafito como electrodo de referencia, un contra-electrodo de Ag/AgCl y los electrodos de BiFEs como electrodos de trabajo. Para esta prueba no se requiere agitación. Esta celda se muestra en la Figura 18.



Figura 18. Celda de trabajo para voltamperometría.

5.6 Voltamperometría de redisolución anódica

Los diferentes electrodos BiFEs se sometieron a diferentes mediciones con la finalidad de estudiar los efectos de la rugosidad en la detección de Cd^{2+} como se muestra en la Tabla 8.

Tabla 8. Tipos de electrodos utilizados para diferentes pruebas voltamperométricas, donde los triángulos especifican el tipo de electrodo utilizado por prueba.

Electrodos	Sensibilidad de los electrodos en función del ángulo depósito de Bi para detección Cd^{2+} concentración 200 ppb	Sensibilidad de los electrodos en función del tipo de sustrato y presión de depósito de Bi para detección Cd^{2+} concentración 200 ppb	Sensibilidad de los electrodos en función de la concentración de Cd^{2+} .
Li	▼	▼	▼
RuM		▼	
Ru		▼	▼

Estas mediciones se realizaron con un potenciostato marca GAMRY modelo Reference 620. Las condiciones operativas se presentan en la Tabla 9.

Tabla 9. Condiciones operativas para la voltamperometría de redisolución anódica.

Parámetro	Valor
Potencial inicial (V)	-1.1
Potencial final (V)	-0.3
Tiempo de acumulación (s)	120
Velocidad de barrido (mV/s)	50
Tiempo de condicionamiento (s)	20
Potencial de condicionamiento (V)	-0.2

Las pruebas de sensibilidad de los electrodos en función de la concentración de Cd^{2+} fueron realizadas disminuyendo la concentración de cadmio partiendo de una concentración inicial de 150 ppb y bajando posteriormente a las concentraciones 100 ppb, 50 ppb, 30 ppb y 10 ppb.

La celda de trabajo se muestra en la Figura 18, en este tipo de pruebas es necesario mantener una agitación durante el periodo de acumulación y apagarla en un intervalo de descanso entre esta etapa y la etapa de redisolución.

6.0 Resultados

Durante el desarrollo de este proyecto, se trabajaron diferentes variables con la fiabilidad de modificar la rugosidad de los recubrimientos de bismuto en los BiFEs. Dentro del proceso de MS se modificó el ángulo de depósito, tiempo de depósito y presión de depósito. Fuera de las variables del depósito se modificó el tipo de sustrato. Cada una de estas variables aporta de manera directa un efecto en la rugosidad absoluto del electrodo y en su capacidad electrofónica.

6.1 Ángulo de incidencia, depósito MS

Durante la producción de los electrodos mediante la técnica de MS, se trabajaron tres variables determinantes que afectan la rugosidad de la película del electrodo. El ángulo de incidencia del plasma sobre el sustrato fue la primera de estas variables. Morfológicamente, la superficie de los electrodos sufre una modificación debida al ángulo de depósito. Visualmente los granos de bismuto sobre el sustrato presentan un crecimiento proporcional al ángulo de depósito.

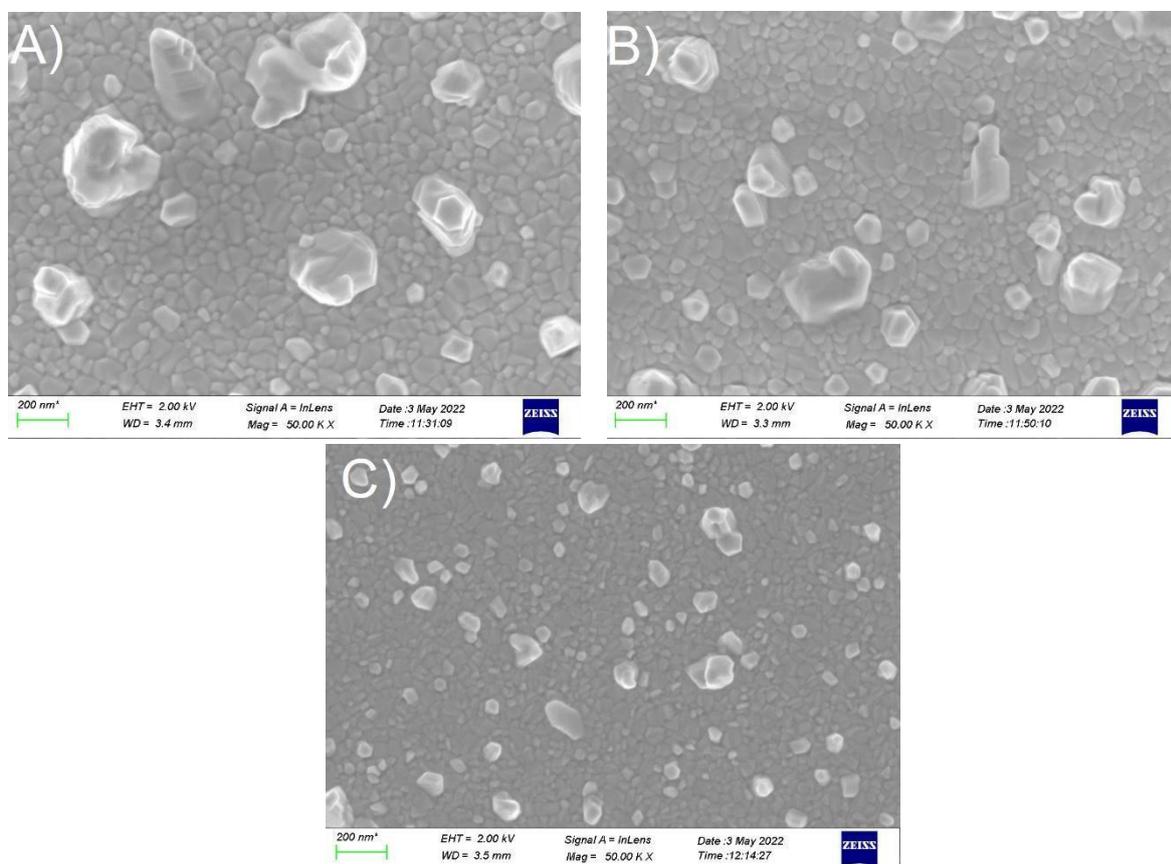


Figura 19. Morfología electrodos BiFEs en función del ángulo de depósito. Presión de depósito 6 mTorr, electrodos sin ataca abrasivo, tiempo de depósito 4 min. Imágenes obtenidas por microscopía SEM, aumentó 50 Kx. A) Ángulo de depósito 80°. B) Ángulo de depósito 44°. C) Ángulo de depósito 29°.

Al ángulo de 29° presenta una distribución normal en el tamaño de grano del orden de 100 a 150 nm, a 44° la mayor distribución se encuentra entre 150 a 200 nm y para 80° no hay una distribución que destaque algún tamaño de grano pero es aquí donde existe la presencia de granos del orden de 500 a 550 nm, Figura 20.

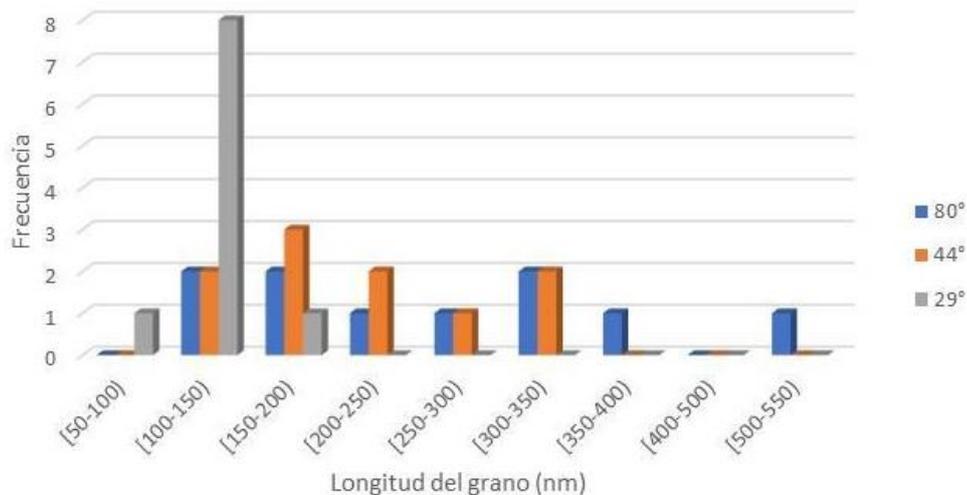


Figura 20. Distribución de tamaño de grano, granos más grandes, para los diferentes electrodos en función del ángulo de depósito.

Esta distribución del tamaño de grano presenta un efecto sobre la rugosidad de los electrodos BiFEs, Tabla 10, mientras mayor sea el ángulo de depósito mayor es la rugosidad de la película. Para el ángulo de 80° se presenta una rugosidad asociada de 0.0454 μm , siendo la mayor obtenida por esta variable, dada por la presencia de los granos de un orden mayor a 3500 nm que suman textura a la película. Por otro lado, en el extremo menor, 29°, la rugosidad disminuye llegando a 0.0101 μm gracias a la morfología más homogénea de la película.

Tabla 10. Rugosidad para electrodos BiFEs en función del ángulo de depósito. Presión de depósito 6 mTorr.

Ángulo	29°	35°	44°	57°	80°
Rugosidad (μm)	0.0101 ± 0.0002	0.0228 ± 0.0025	0.0287 ± 0.0015	0.0342 ± 0.0004	0.0454 ± 0.0024

El objetivo de modificar la rugosidad asociada al electrodo BiFEs es aumentar el área de este. A mayor rugosidad, se espera que el electrodo cuente con mayor superficie de contacto para poder generar los procesos electroquímicos de interés. Cuando se modifica el ángulo de depósito, el área proyectada del electrodo aumenta de manera directamente proporcional al ángulo, Tabla 11, donde el mayor porcentaje ganado fue de 4.80% correspondiente a un ángulo de 80°.

Tabla 11. Porcentaje de área ganada en función del ángulo de depósito.

Ángulo de depósito	% de área ganada
29°	0.04
35°	1.52
44°	2.52
57°	3.24
80°	4.80

Ya caracterizados los electrodos es necesario ponerlos a prueba por lo que se realizó un análisis para determinar la ventana de trabajo que estos presentan. Se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica, tomando como variable el pH. Es importante considerar el pH pues como los electrodos van a ser sometidos a un potencial se puede generar un proceso electroquímico en el bismuto de la misma película, Figura 45, produciendo transformaciones que no son benéficas para el bismuto como las ocurridas a pH bajos donde el bismuto pasa a solución por completo y es complicado regresarlo a su estado basal. Para los electrodos BiFEs, las ventanas de trabajo se amplían o reducen de acuerdo con el pH de trabajo. Las condiciones que permiten trabajar en una ventana más amplia y sin riesgo de pasar por un proceso electroquímico del bismuto, Figura 21, se presenta con un pH de 4.3 donde se puede trabajar desde -1.1 hasta 0.3 V.

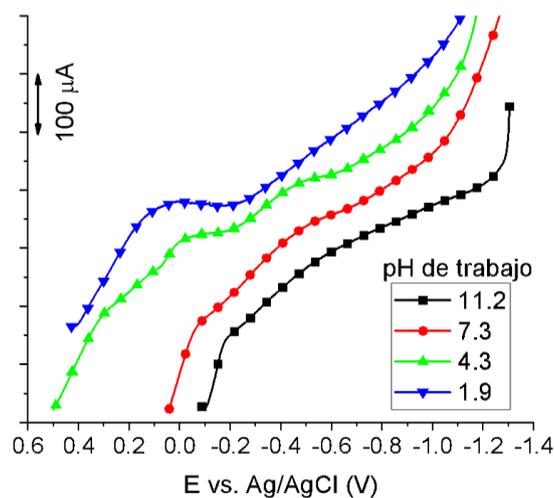


Figura 21. Voltamperometría cíclica. Comparación en la ventana de trabajo para electrodos BiFEs en función del pH. Área de electrodo 1 cm^2 , sustrato sin ataque abrasivo con presión de depósito de 6 mTorr.

Teniendo la ventana de trabajo de los electrodos se comparó la sensibilidad entre cada uno para la detección de Cd^{2+} . De estos electrodos, Figura 22, el producido con un ángulo de 44° presenta una mayor intensidad en su pico generando un área bajo la curva, Tabla 12, de $1.83 \times 10^{-6} \mu\text{AV}$. Estos electrodos generan una distribución de campana donde los extremos, Figura 23, presentan una menor sensibilidad en la ASV. La morfología de 40° , que corresponde a un intermedio entre los granos más grandes y los más pequeños, permite tener la sensibilidad necesaria para generar una mejor medición de la presencia de Cd^{2+} .

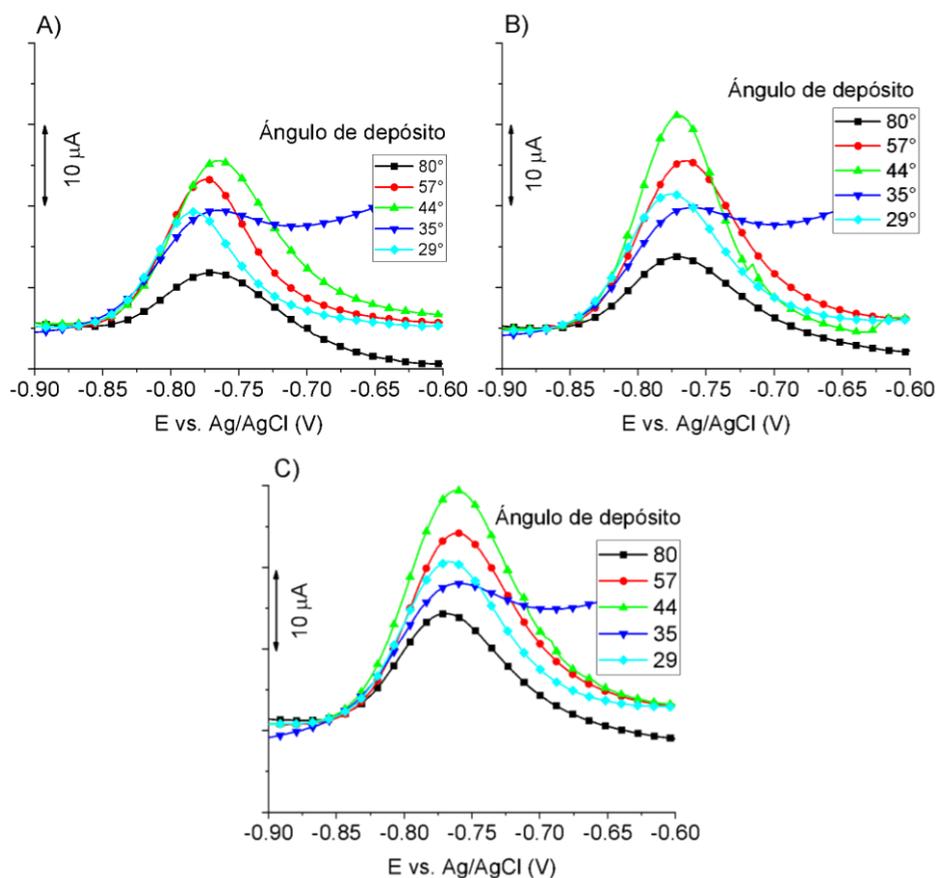


Figura 22. Voltamperometría de redisolución anódica. Comparación de sensibilidad entre electrodos BiFEs en función del tiempo de acumulación para la detección de Cd^{2+} , (200 ppb), producidos a diferentes ángulos de incidencia para depósito de bismuto. Área de electrodo 0.283 cm^2 , sustrato sin ataque abrasivo con presión de depósito de 6 mTorr. A) Tiempo de acumulación 120 s. B) Tiempo de acumulación 150 s. C) Tiempo de acumulación 200 s. pH 4.95.

El tiempo de acumulación, importante para permitir la interacción entre el electrodo y la disolución, se analizó utilizando los electrodos modificados en función del ángulo de depósito. A mayor tiempo de acumulación, mayor es la interacción entre el electrodo y la disolución generando que un mayor número de cationes logre depositarse sobre la superficie de este. Para cada electrodo, Figura 22, la intensidad del pico aumentó en función del tiempo de acumulación generando un aumento en su

área, Tabla 12, que para fines prácticos no es lo suficientemente significativo. Por citar un ejemplo, en el electrodo correspondiente a 44° para 120 s se tiene un área de $1.83 \times 10^{-6} \mu\text{AV}$ y para 200 s se llega a $2.74 \times 10^{-6} \mu\text{AV}$.

Tabla 12. Área bajo la curva para voltamperometrías de redisolución anódica en la comparación de sensibilidad de Cd^{2+} , (200 ppb), con electrodos BiFEs de diferentes tiempos de acumulación. Área de electrodo 0.283 cm^2 , sustrato sin ataque abrasivo con presión de depósito de 6 mTorr y pH 4.95.

Tiempo acumulación (s)/Angulo	Área bajo la curva (μAV)		
	120	150	200
29°	1.14×10^{-6} $\pm 1.00 \times 10^{-8}$	1.41×10^{-6} $\pm 4.00 \times 10^{-8}$	1.74×10^{-6} -----
35°	2.89×10^{-7} $\pm 1.40 \times 10^{-8}$	3.77×10^{-7} $\pm 1.40 \times 10^{-8}$	6.93×10^{-7} $\pm 2.70 \times 10^{-8}$
44°	1.83×10^{-6} -----	2.09×10^{-6} $\pm 8.00 \times 10^{-8}$	2.74×10^{-6} $\pm 4.00 \times 10^{-8}$
57°	1.49×10^{-6} $\pm 7.00 \times 10^{-8}$	1.89×10^{-6} $\pm 1.00 \times 10^{-7}$	2.24×10^{-6} $\pm 9.00 \times 10^{-8}$
80°	7.92×10^{-7} $\pm 2.00 \times 10^{-9}$	9.71×10^{-7} $\pm 4.00 \times 10^{-9}$	1.40×10^{-6} -----

El comportamiento de los electrodos, Figura 23, tanto en función del ángulo como de la rugosidad asociada a este, presentan la distribución de campana ya mencionada sin importar la variación en el tiempo de acumulación.

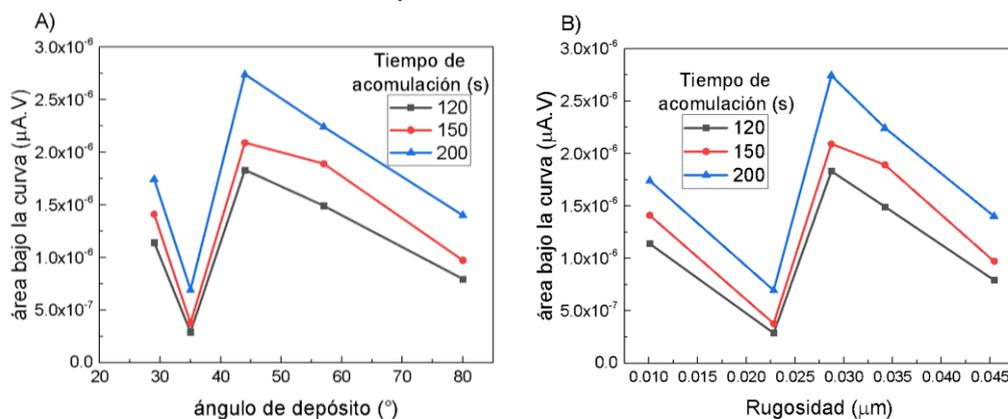


Figura 23. A) Comportamiento de la sensibilidad en electrodos BiFEs, área bajo la curva, para la detección de Cd^{2+} , (200 ppb), en función del ángulo de depósito. B) Comportamiento de la sensibilidad en electrodos BiFEs, área bajo la curva, para la detección de Cd^{2+} , (200 ppb), en función de la rugosidad dada por el ángulo de depósito.

En este punto del trabajo se determinaron variables correspondientes al proceso de producción de los electrodos y a su proceso operativo. Debido a que un ángulo de

depósito de 44°, tiempo de acumulación de 120 s y un pH de trabajo de 4.3 son los valores más favorables para la producción y operación de los electrodos se tomaron ahora como constantes para las siguientes pruebas electroquímicas.

6.2 Tiempo de depósito, depósito MS

El espesor representa la segunda variable con la cual se busca modificar la rugosidad de los electrodos. Si bien para nuestros equipos controlar de manera directa el espesor de la película no es posible, se puede modificar de manera indirecta controlando el tiempo de depósito durante el MS.

A mayor tiempo de depósito mayor será el espesor de la película, Tabla 13. El espesor para 1 minuto corresponde a 0.0101 μm y llega a valores de hasta 0.1935 μm para 4 minutos de depósito. En función de esto, para tiempos cortos, 1 minuto, se obtienen las menores rugosidades con un valor de 0.0141 μm mientras que, para tiempos de 4 minutos de depósito, la rugosidad aumenta hasta 0.0312 μm . La técnica de MS se basa en el acomodo de átomo por átomo en la superficie del sustrato que posteriormente generan centros de nucleación que conforme pasa el tiempo van aumentando de tamaño y generando mayor textura sobre la superficie, lo que se ve reflejado en la rugosidad de esta.

Tabla 13. Rugosidad para electrodos BiFEs en función del tiempo de depósito. Presión de depósito 6 mTorr.

Tiempo (min)	1	2	3	4
Rugosidad (μm)	0.0141 ± 0.0019	0.0264 ± 0.0025	0.0303 ± 0.0016	0.0312 ± 0.0006
Espesor (μm)	0.0101 ± 0.0021	0.0164 ± 0.0011	0.1276 ± 0.0169	0.1935 ± 0.0202

El tiempo de depósito permite un incremento de área superficial del electrodo constante. Donde el máximo valor corresponde a 4 minutos, mayor rugosidad y espesor, con un porcentaje de 2.52%, Tabla 14.

Tabla 14. Porcentaje de área ganada en función del tiempo de depósito.

Tiempo de depósito (min)	% de área ganada
1	0.04
2	1.92
3	2.36
4	2.52

Estos BiFEs, en función de la variable correspondiente al tiempo de depósito, Figura 24, presentan un aumento en la intensidad de su pico de manera proporcional al aumento en el tiempo de depósito, Figura 25. Para 4 minutos, el pico de mayor intensidad presenta un área, Tabla 15, de $5.96 \times 10^{-6} \mu\text{AV}$. Dicho comportamiento se debe al incremento en los centros de nucleación y su sucesivo aumento de tamaño provocando un mayor contacto electrodo solución y aumento en la conductividad del mismo.

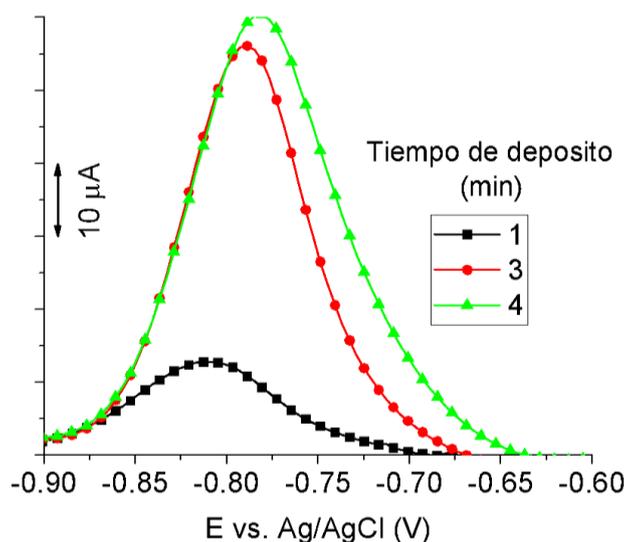


Figura 24. Voltamperometría de redisolución anódica. Comparación de sensibilidad la detección de Cd^{2+} (200 ppb), entre electrodos BiFEs en función del tiempo de depósito para la película de bismuto. Área de electrodo 0.283 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s, sustrato sin ataque abrasivo con presión de depósito de 6 mTorr. pH 4.95.

Tabla 15. Área bajo la curva para voltamperometrías de redisolución anódica en la comparación de sensibilidad de Cd^{2+} , (200 ppb), con electrodos BiFEs con diferentes tiempos de depósito. Área de electrodo 0.283 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s, sustrato sin ataque abrasivo con presión de depósito de 6 mTorr.

Tiempo de depósito (min)	Área bajo la curva (μAV)
1	$1.17 \times 10^{-6} \pm 1.80 \times 10^{-7}$
3	$5.65 \times 10^{-6} \pm 2.00 \times 10^{-7}$
4	5.96×10^{-6} -----

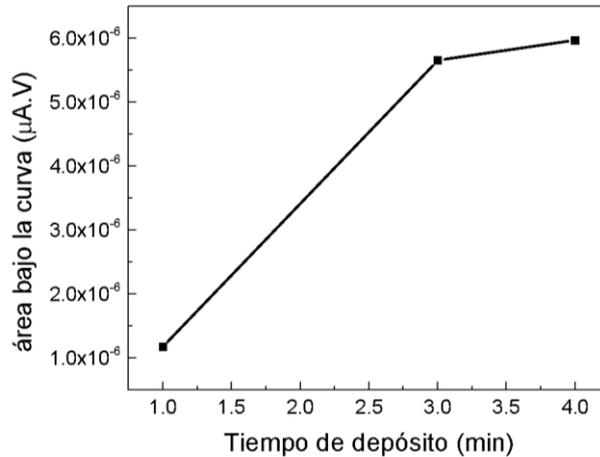


Figura 25. Comportamiento de la sensibilidad en electrodos BiFEs, área bajo la curva, para la detección de Cd²⁺, (200 ppb), en función del tiempo de depósito.

Mayor tiempo de depósito se corresponde con una mejor respuesta en la detección de Cd²⁺. Teniendo presente esto, los posteriores depósitos se realizaron a un tiempo de 16 min con la finalidad de incrementar el espesor de la película de manera significativa con un tiempo que permita esta operación de manera eficaz.

6.3 Presión de depósito, depósito MS y tipo de sustrato

Partiendo de las variables de producción ya establecidas, ángulo y tiempo de depósito, se produjeron electrodos BiFEs en función de la presión de depósito siendo la última variable estudiada dentro del proceso de producción de MS que afecta la rugosidad de la película de bismuto.

Si la presión de depósito se modifica, los electrodos cambian morfológicamente dependiendo de esta. Para presiones bajas, 5 mTorr, la película presenta visualmente granos grandes, Figura 26, comparados con los presentes a una presión mayor como lo es 30 mTorr. Sumado a estas observaciones, los electrodos cuentan con un cambio significativo en su morfología, con presiones bajas como 5 mTorr, la película se observa compacta mientras que conforme aumenta la presión los granos comienzan a mostrar huecos entre ellos, porosidad, llegando a los espacios significativos que se observan en 30 mTorr.

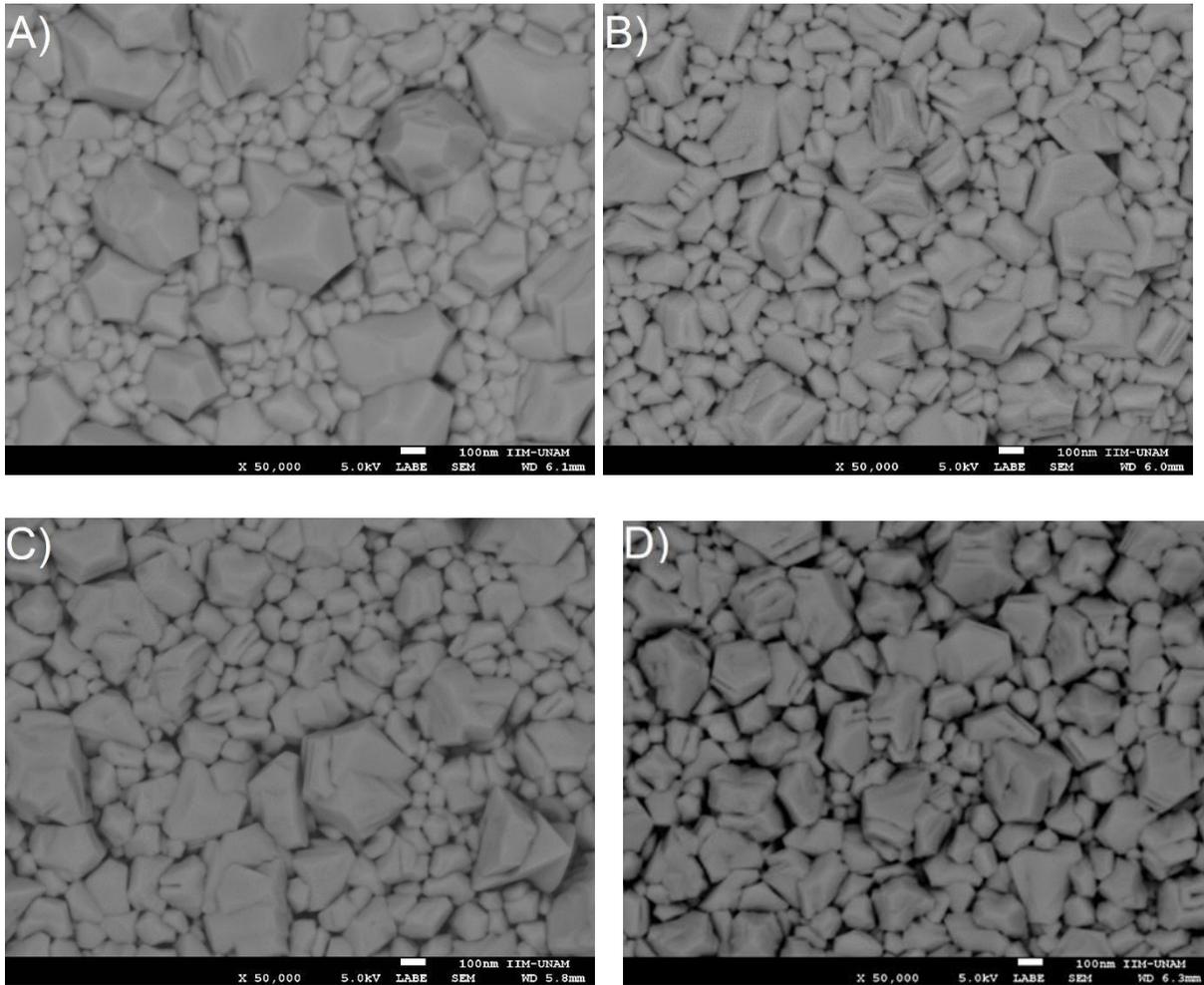


Figura 26. Morfología electrodos BiFEs en función de la presión de depósito. Ángulo de depósito 44°, tiempo de depósito 16 minutos, electrodos sin ataque abrasivo. Imágenes obtenidas por microscopía SEM, aumento 50000 x. A) Presión de depósito 5 mTorr. B) Presión de depósito 10 mTorr. C) Presión de depósito 15 mTorr. D) Presión de depósito 30 mTorr.

Confirmando lo mencionado en el párrafo anterior, la distribución del tamaño de grano en electrodos de 5 mTorr llega a tamaños de 500 a 550 nm mientras que si la presión aumenta los granos comienzan a disminuir su tamaño llegando a tener una alta distribución en el orden de 250 a 350 nm, Figura 27.

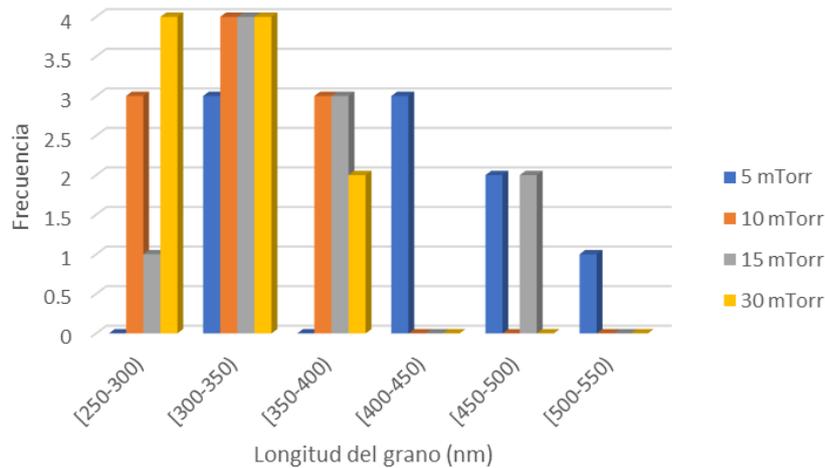


Figura 27. Distribución de tamaño de grano, granos más grandes, para los diferentes electrodos en función de la presión de depósito.

La rugosidad asociada a los electrodos en función de la presión de depósito no muestra un gran cambio entre las diferentes muestras, llegando a tener una rugosidad que va desde $0.012 \mu\text{m}$ para 24 mTorr y la mayor de $0.015 \mu\text{m}$ para 5 mTorr. El espesor, de igual manera, se mantiene prácticamente igual para todas las muestras, Tabla 16.

Hasta este punto se conocen los efectos que ocasionan el tiempo de depósito, ángulo de depósito, y presión de depósito en la rugosidad de los BiFEs. Todas estas variables son parámetros que se controlan dentro del proceso de MS. Una variable aparte, resulta ser el sustrato que se utiliza para el depósito. Cada material tiene una rugosidad asociada y si se elige correctamente el material o se modifica idóneamente se puede tener un aumento o disminución en la rugosidad neta de los electrodos. Para este apartado se incorporaron dos tipos de sustratos diferentes al vidrio liso, el primero corresponde a un vidrio atacado abrasivamente por lija de grano 120 (RuM). Los electrodos RuM presentaron un aumento en la rugosidad con respecto a sus contrapartes sin ataque abrasivo (Li) presentadas en el párrafo anterior. Estos electrodos, muestran rugosidades de hasta $0.890 \mu\text{m}$ para 5 mTorr.

Tabla 16. Espesor y comparación de rugosidad para electrodos BiFEs con diferente sustrato y presión del depósito de bismuto.

Electrodo/ Presión(mTorr)	Rugosidad (μm)			Espesor (μm)
	Ru	RuM	Li	
5	4.165 \pm 0.222	0.890 \pm 0.001	0.015 \pm 0.001	0.762 \pm 0.031
10	3.258 \pm 0.359	0.766 \pm 0.042	0.014 \pm 0.001	0.731 \pm 0.032
15	3.887 \pm 0.616	0.742 \pm 0.033	0.014 \pm 0.001	0.765 \pm 0.012
24	4.548 \pm 0.224	0.708 \pm 0.069	0.012 \pm 0.001	0.625 \pm 0.030
30	3.306 \pm 0.242	0.619 \pm 0.036	0.014 \pm 0.002	0.517 \pm 0.038

El fenómeno que proporciona una rugosidad muy parecida en los electrodos sin ataque abrasivo se evidencia en la proyección de la superficie con perfilometría óptica, Figura 28 y Figura 31, donde se presenta una imagen prácticamente igual para todos los electrodos. Si bien los valores de rugosidad resultan ser iguales para estas muestras, esto no significa que las muestras son idénticas, el hecho de que el tiempo de depósito sea de 16 minutos permite que los átomos logren desaparecer la textura de la película a una escala mayor, micrometros, pero que continúan presentes, de manera muy evidente, Figura 26, por la técnica de SEM, a una escala de nanómetros.

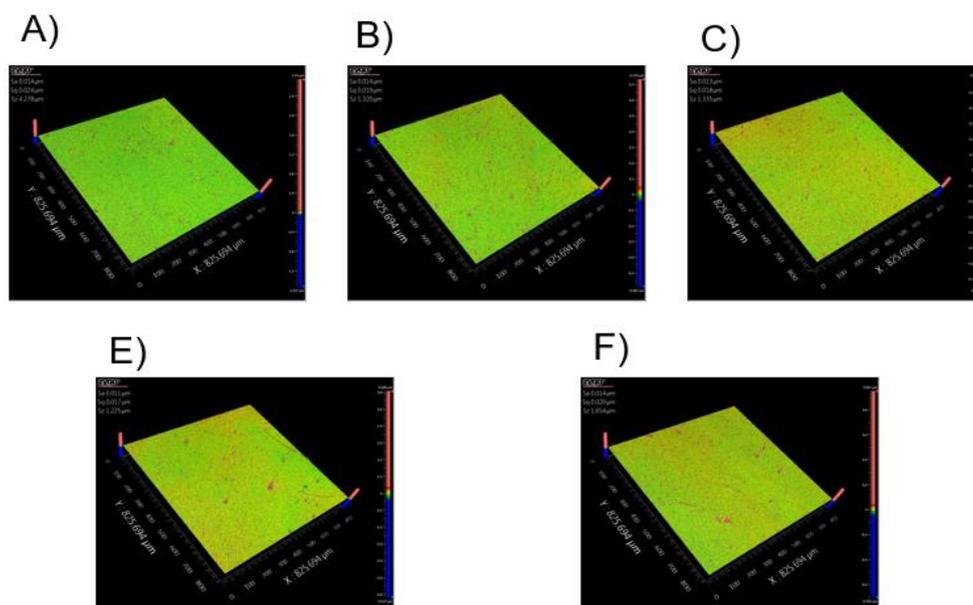


Figura 28. Imágenes de perfilometría óptica para la rugosidad de electrodos BiFEs sin ataque abrasivo. Aumento 10 x. A) Electrodo BiFEs 5 mTorr. B) Electrodo BiFEs 10 mTorr. C) Electrodo BiFEs 15 mTorr. D) Electrodo BiFEs 24 mTorr. E) Electrodo BiFEs 30 mTorr.

Para los electrodos RuM, tanto la rugosidad, Tabla 16, como la imagen obtenida por perfilómetro, Figura 29, resultan no tener un cambio significativo en función de la presión de depósito debido, de nuevo, al tiempo de depósito al que fueron sometidos al momento de su producción.

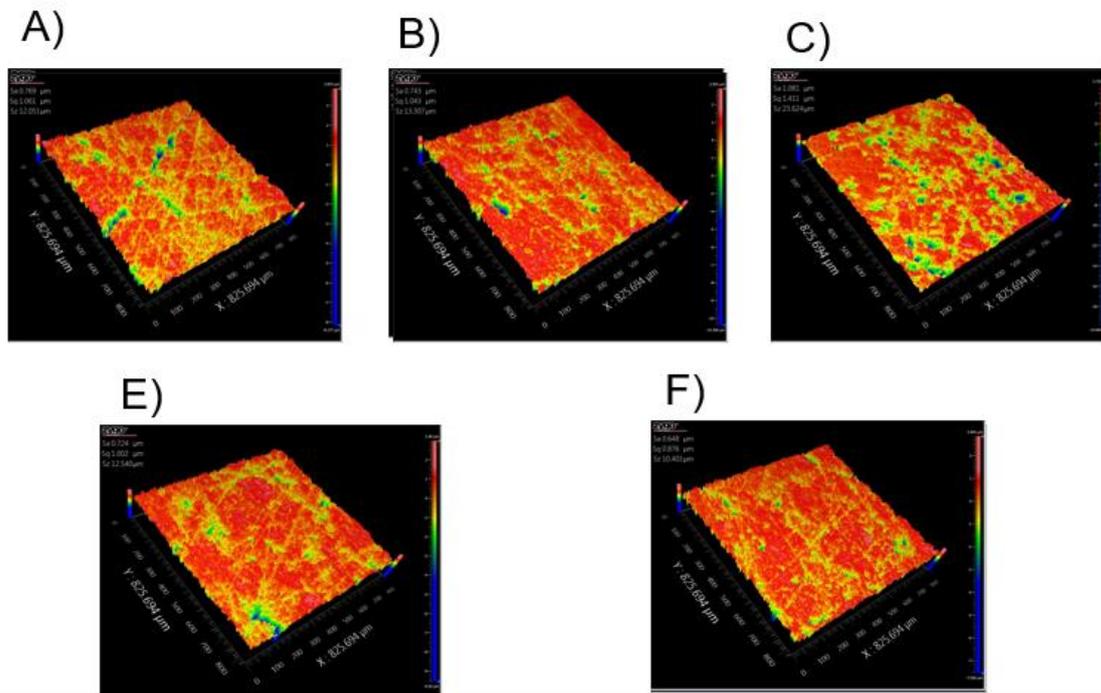


Figura 29. Imágenes de perfilometría óptica para la rugosidad de electrodos BiFEs con ataque abrasivo, lija de grano 120. Aumento 10 x. A) Electrodo BiFEs 5 mTorr. B) Electrodo BiFEs 10 mTorr. C) Electrodo BiFEs 15 mTorr. D) Electrodo BiFEs 24 mTorr. E) Electrodo BiFEs 30 mTorr.

El tercer tipo de sustrato, vidrio atacado abrasivamente por la técnica de sandblasting (Ru), cuentan con las rugosidades más grandes llegando al orden de hasta $4.548 \mu\text{m}$ para 24 mTorr, Tabla 16. Tanto valores de rugosidad, como imágenes de perfilometría, Figura 30, son prácticamente iguales pues el fenómeno provocado por el cambio de escala de la textura prevalece en estos electrodos. Es importante destacar que el espesor para los electros Ru y RuM se consideran iguales al que tienen sus pares Li, Tabla 16, con valores de hasta $0.765 \mu\text{m}$ ya que la medición de espesores en RuM y Ru no es posible pues la rugosidad asociada al sustrato es del mismo orden o mayor, respectivamente, que los espesores conseguidos con 16 minutos de depósito

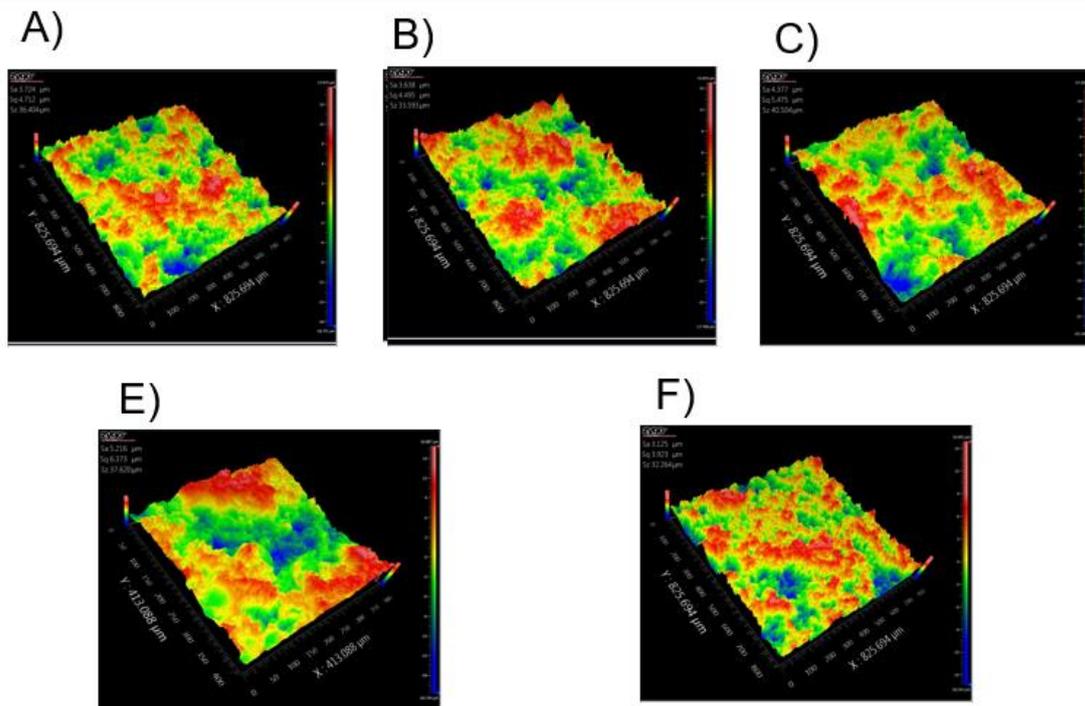


Figura 30. Imágenes de perfilometría óptica para la rugosidad de electros BiFEs con ataque abrasivo, sandblasting. Aumento 10 x. A) Electrodo BiFEs 5 mTorr. B) Electrodo BiFEs 10 mTorr. C) Electrodo BiFEs 15 mTorr. D) Electrodo BiFEs 24 mTorr. E) Electrodo BiFEs 30 mTorr.

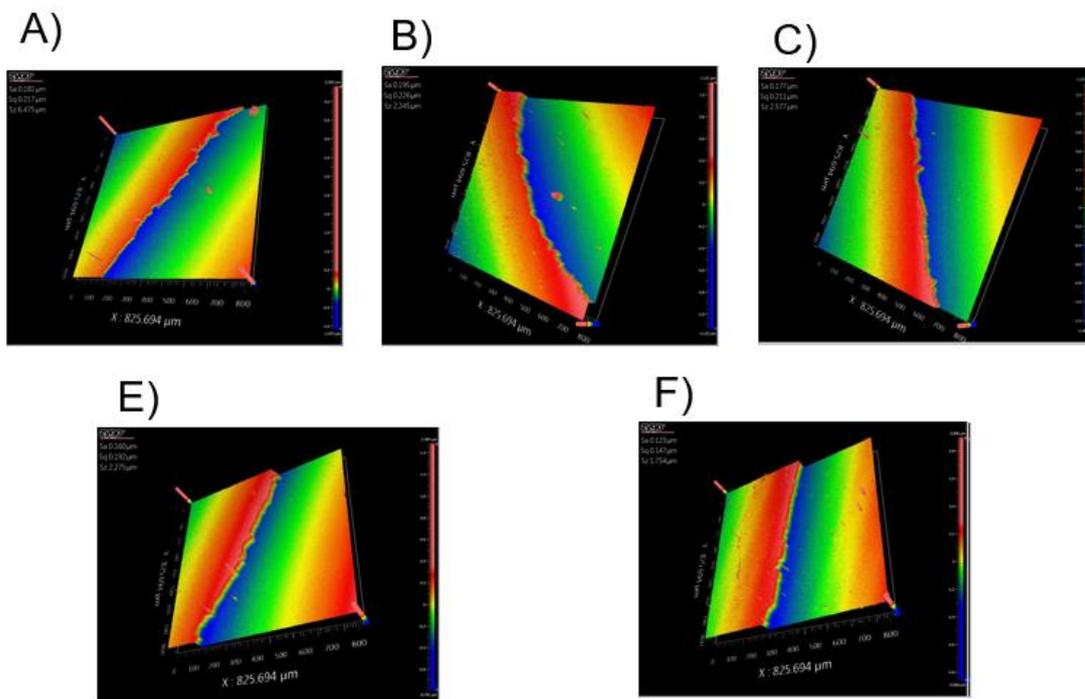


Figura 31. Imágenes de perfilometría óptica para el espesor de electrodos BiFEs sin ataque abrasivo. Aumento 10 x. A) Electrodo BiFEs 5 mTorr. B) Electrodo BiFEs 10 mTorr. C) Electrodo BiFEs 15 mTorr. D) Electrodo BiFEs 24 mTorr. E) Electrodo BiFEs 30 mTorr.

Este aumento tan significativo en la rugosidad, ocasionado por el tipo de sustrato, permite un aumento mucho mayor del área efectiva del electrodo. Para los electrodos Ru, Tabla 17, se tienen aumento en el área de hasta 19.70% para 24 mTorr, valor que no se alcanza solo modificando el ángulo, la presión y el tiempo de depósito.

Tabla 17. Porcentaje de área ganada en función de la rugosidad del sustrato. Analizado por perfilómetro óptica.

Tipo de electrodo/presión de depósito	% de área ganada		
	Li	RuM	Ru
5	0.07	5.86	15.35
10	0.05	4.87	15.00
15	0.04	6.50	17.00
24	0.03	5.10	19.70
30	0.05	6.60	16.00

Como se ha mencionado, la sensibilidad del equipo no permite mostrar un cambio en la rugosidad de las muestras, pero una manera indirecta de confirmar el cambio de esta, sobre la película de bismuto, es con la técnica de XPS. Se realizó un análisis de XPS a los diferentes electrodos, Figura 33, mostrando que a mayores presiones de depósito la presencia de oxígeno es mayor. La presencia de oxígeno en superficies metálicas es sinónimo de oxidación por contacto con la atmósfera. Para estos electrodos a mayor presión de depósito mayor concentración de oxígeno detectado por XPS lo que indica que mientras aumenta la presión se genera un aumento en la superficie de contacto con la atmósfera favoreciendo que el oxígeno de esta tenga una mayor superficie que oxidar. Este aumento del área oxidada se explica asumiendo que el aumento de la presión incrementa la rugosidad de las películas y con esto su área efectiva. Para confirmar que la presencia de oxígeno se debe a la oxidación atmosférica y no a contaminantes presentes al momento de su producción, un electrodo se sometió a un análisis de XPS de profundidad donde se desbastan capas y se analiza su composición. Conforme se desbastan las capas con iones de Argón, la concentración de oxígeno iba disminuyendo, Figura 32, y la concentración de bismuto aumentaba confirmando que solo la superficie estaba oxidada debido a un fenómeno atmosférico.

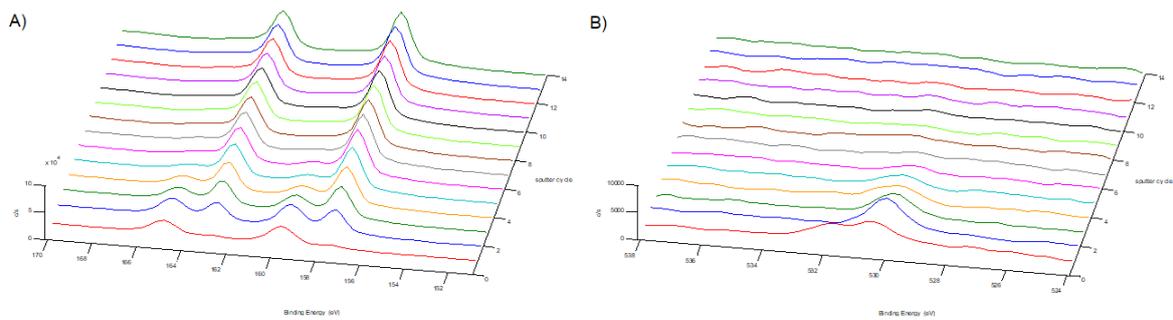


Figura 32. A) Espectro de profundidad por XPS para la presencia de bismuto para electrodo BiFEs producido a 10 mTorr. B) Espectro de profundidad por XPS para la presencia de oxígeno para electrodo BiFEs producido a 10 mTorr.

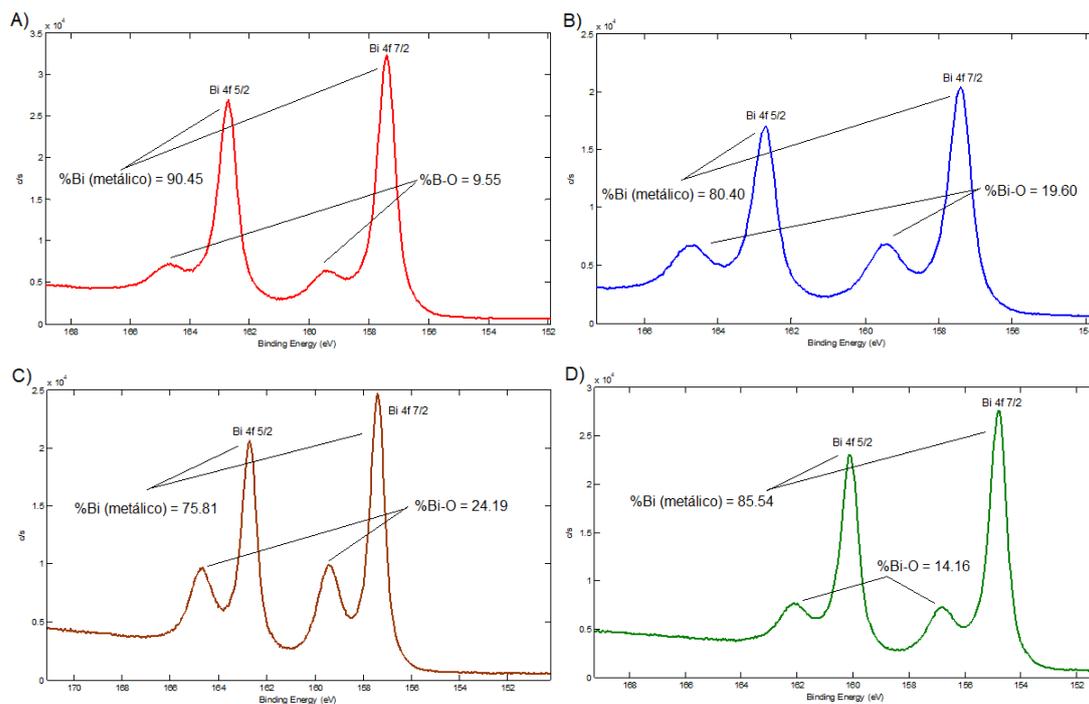


Figura 33. Espectro obtenido por XPS para electrodos BiFEs producidos a diferentes presiones de depósito. A) Electrodo BiFEs producido a 5 mTorr. B) Electrodo BiFEs producido a 10 mTorr. C) Electrodo BiFEs producido a 15 mTorr. D) Electrodo BiFEs producido a 30 mTorr.

Cada serie de electrodos fue sometida a la técnica de ASV para detectar Cd^{2+} a una concentración establecida, 200 ppb. La intensidad de los picos para cada tipo de presión se mantiene muy similar, Figura 34, y al compararlos entre serie de electrodos tampoco se nota un cambio significativo.

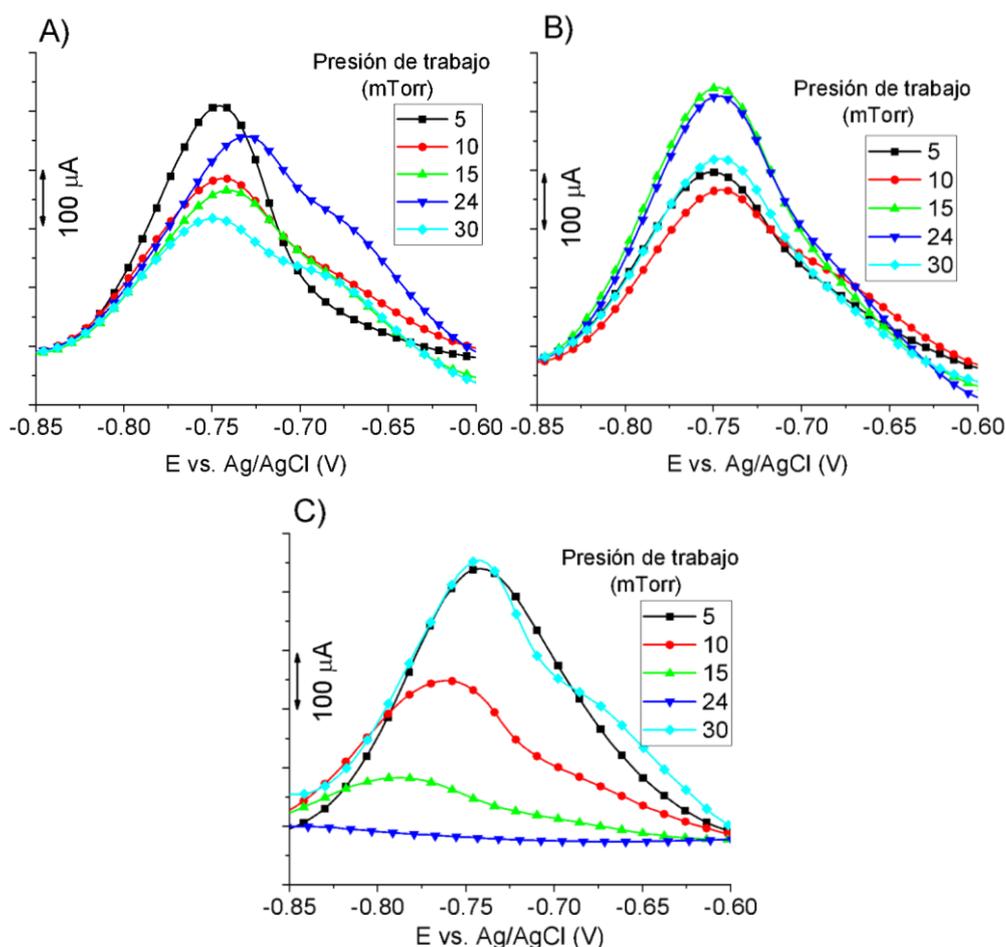


Figura 34. Voltamperometría de redisolución anódica. Comparación de sensibilidad entre electrodos BiFEs para la detección de Cd^{2+} (200 ppb), producidos a diferentes presiones de depósito de bismuto y tipo de sustrato. Área de electrodo 1 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s. pH 4.6. A) Electrodos BiFEs, sustrato sin ataque abrasivo, con diferentes presiones de depósito. B) Electrodos BiFEs, sustrato con ataque abrasivo lija 120, con diferentes presiones de depósito. C) Electrodos BiFEs, sustrato con ataque abrasivo sandblasting, con diferentes presiones de depósito.

Si se toma el valor numérico correspondiente al área bajo la curva, Tabla 18, no existe un patrón visible donde predomine una presión en la sensibilidad de detección ni una serie de electrodos que tenga un valor mayor. Sin embargo, al momento de hacer un análisis logarítmico de los datos, Figura 35, el comportamiento de los electrodos Li y RuM es el mismo. Mientras que para los electrodos Ru se observa una variación del área bajo la curva en función de la rugosidad dada por la presión de depósito, donde los mejores electrodos corresponden a los producidos a 5 y 30 mTorr

Tabla 18. Área bajo la curva para voltamperometrías de redisolución anódica en la comparación de sensibilidad de Cd^{2+} , (200 ppb), con electrodos BiFEs de diferentes rugosidades y presiones del depósito de bismuto. Área de electrodo 1 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s y pH 4.6.

Electrodo/Presión (mTorr)	Área bajo la curva ($\mu A.V$)		
	Ru	RuM	Li
5	4.62×10^{-5} $\pm 1.20 \times 10^{-6}$	3.06×10^{-5} $\pm 2.00 \times 10^{-7}$	3.64×10^{-5} $\pm 2.90 \times 10^{-6}$
10	1.35×10^{-5} $\pm 5.00 \times 10^{-7}$	3.70×10^{-5} $\pm 2.00 \times 10^{-7}$	3.66×10^{-5} $\pm 2.90 \times 10^{-6}$
15	1.18×10^{-5} $\pm 1.20 \times 10^{-6}$	5.58×10^{-5} $\pm 8.00 \times 10^{-7}$	4.14×10^{-5} $\pm 6.80 \times 10^{-6}$
24	2.67×10^{-6} $\pm 3.8 \times 10^{-7}$	5.94×10^{-5} $\pm 3.00 \times 10^{-7}$	4.98×10^{-5} $\pm 6.80 \times 10^{-6}$
30	2.97×10^{-5} $\pm 2.80 \times 10^{-6}$	4.01×10^{-5} $\pm 3.90 \times 10^{-6}$	3.53×10^{-5} $\pm 4.70 \times 10^{-6}$

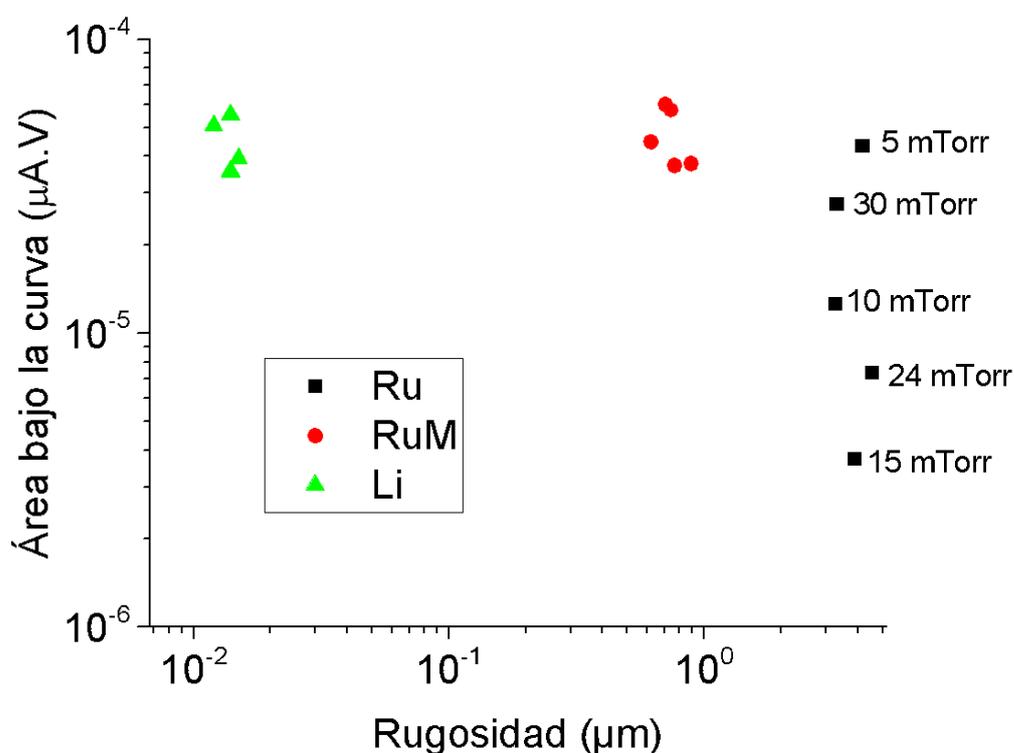


Figura 35. Comportamiento de la sensibilidad en electrodos BiFEs, área bajo la curva, para la detección de Cd^{2+} , (200 ppb), en función de la rugosidad del electrodo. Área de electrodo 1 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s.

6.4 Determinación de mejor electrodo a bajas concentraciones

Dado el comportamiento de los electrodos en función de su tipo de sustrato, los electrodos de RuM no proporcionan ventaja alguna por lo que se descartaron y se empezó a trabajar en la sensibilidad de los electrodos, Ru y Li, para concentraciones menores a la establecida, 200 ppb.

Se compara la sensibilidad de los electrodos producidos a presiones de cada extremo, 5 y 30 mTorr debido a que fueron los mejores electrodos, Figura 35, de entre las diferentes presiones. Estos se emplearon para las dos series de electrodos de interés, Ru y Li. En los electrodos de 5 mTorr, Figura 36, el electrodo sin ataque abrasivo (Li) presenta una intensidad en sus picos mucho mayor al que presenta el electrodo con ataque abrasivo sandblasting (Ru).

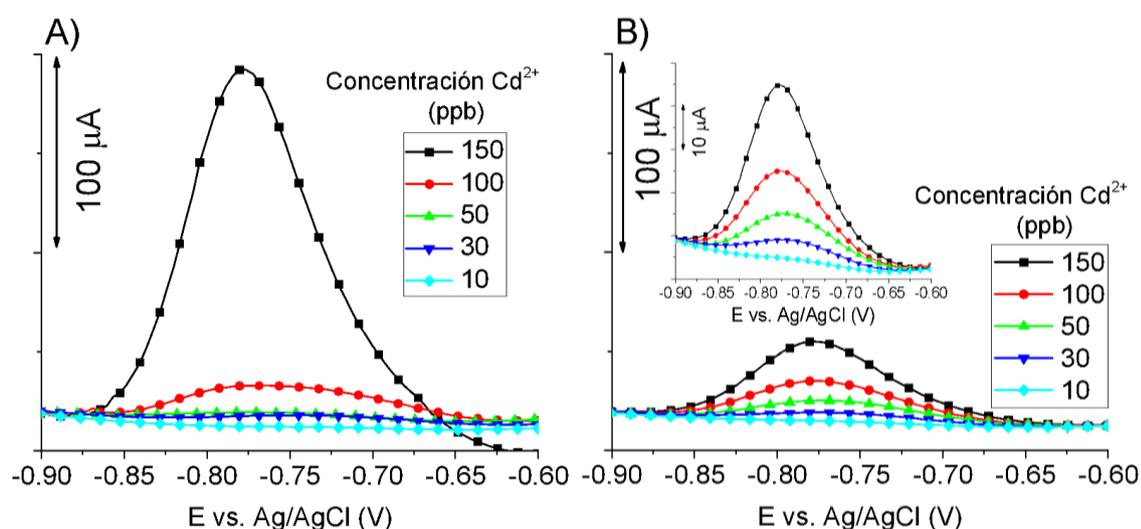


Figura 36. Voltamperometría de redisolución anódica. Comparación de sensibilidad entre electrodos BiFEs para la detección de Cd^{2+} , a diferentes concentraciones. Área de electrodo 0.283 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s, presión de depósito del bismuto 5 mTorr. pH 4.6. A) Electrodo BiFEs sin ataque abrasivo detectando cadmio a diferentes concentraciones. B) Electrodo BiFEs con ataque abrasivo, sandblasting, detectando cadmio a diferentes concentraciones.

Haciendo el análisis del área, Tabla 19, el electrodo Li resulta más sensible para concentraciones altas, 150 a 50 ppb, mientras que el electrodo Ru presenta una mayor sensibilidad al momento de disminuir la concentración, 10 ppb, es aquí, Figura 38, donde el electrodo Li presenta un valor de $9.76 \times 10^{-9} \mu\text{AV}$ y el electrodo Ru se posiciona con un orden de magnitud por encima de este, $3.54 \times 10^{-8} \mu\text{AV}$.

Tabla 19. Área bajo la curva para voltamperometrías de redisolución anódica en la comparación de sensibilidad de Cd^{2+} , diferentes concentraciones, con electrodos BiFEs de diferentes rugosidades y presiones del depósito de bismuto. Área de electrodo 0.283 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s y pH 4.6.

Presión depósito bismuto (mTorr)	Área bajo la curva (μAV)			
	5	5	30	30
Electrodo /Concentración(ppb)	Li	Ru	Li	Ru
10	9.76×10^{-9} -----	3.54×10^{-8} $\pm 6.80 \times 10^{-9}$	////////	5.36×10^{-9} $\pm 6.00 \times 10^{-10}$
30	2.76×10^{-7} -----	2.89×10^{-7} $\pm 5.30 \times 10^{-8}$	7.25×10^{-8} $\pm 7.60 \times 10^{-9}$	1.51×10^{-7} $\pm 8.00 \times 10^{-9}$
50	5.25×10^{-7} $\pm 5.80 \times 10^{-8}$	8.74×10^{-7} $\pm 2.30 \times 10^{-8}$	1.80×10^{-7} $\pm 2.00 \times 10^{-8}$	4.48×10^{-7} $\pm 7.30 \times 10^{-8}$
100	2.04×10^{-6} $\pm 4.00 \times 10^{-8}$	1.84×10^{-6} $\pm 1.00 \times 10^{-7}$	9.94×10^{-7} $\pm 3.30 \times 10^{-8}$	1.18×10^{-6} $\pm 1.30 \times 10^{-7}$
150	5.93×10^{-6} $\pm 4.60 \times 10^{-7}$	3.70×10^{-6} $\pm 7.00 \times 10^{-8}$	9.88×10^{-7} $\pm 7.50 \times 10^{-8}$	8.54×10^{-7} $\pm 2.20 \times 10^{-8}$

Su contraparte, el electrodo de 30 mTorr, presenta intensidades de pico muy similares para ambos tipos de electrodos, Figura 37, pero al momento de disminuir las concentraciones es donde se aprecia el cambio entre los electrodos. El electrodo Ru fue capaz de llegar a las concentraciones más bajas de estudio, 10 ppb, mientras que el electrodo Li no fue capaz de llegar a estas condiciones.

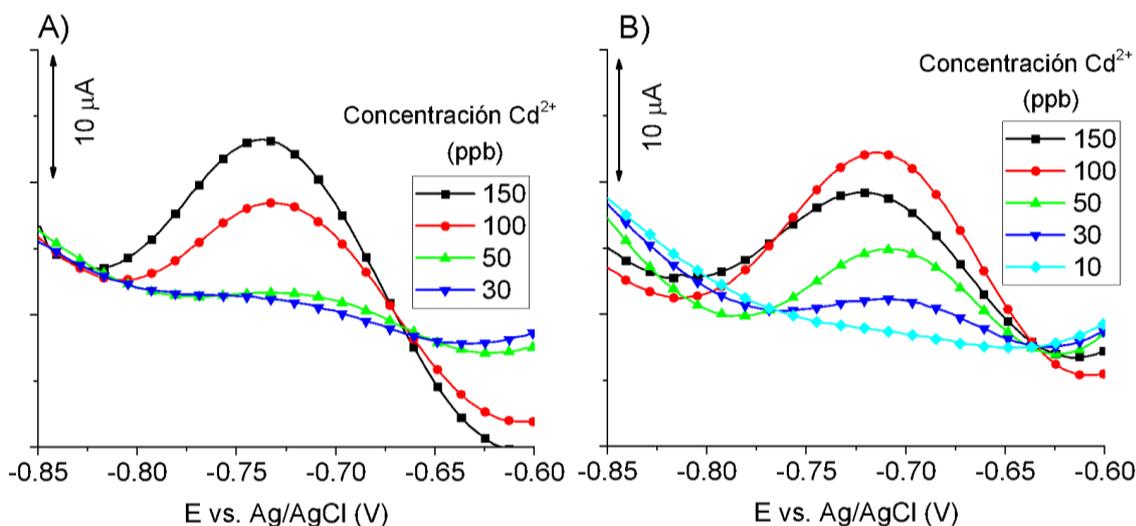


Figura 37. Voltamperometría de redisolución anódica. Comparación de sensibilidad entre electrodos BiFEs para la detección de Cd^{2+} , a diferentes concentraciones. Área de electrodo 0.283 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s, presión de depósito del bismuto 30 mTorr. pH 4.6. A) Electrodo BiFEs sin ataque abrasivo detectando cadmio a diferentes concentraciones. B) Electrodo BiFEs con ataque abrasivo, sandblasting, detectando cadmio a diferentes concentraciones.

Para concentraciones altas, en ambos electrodos de 30 mTorr, los picos de la concentración 150 y 100 ppb se encuentran invertidos, Figura 38, en intensidad, dando valores de $9.94 \times 10^{-7} \mu\text{AV}$ para 100 y $9.88 \times 10^{-7} \mu\text{AV}$ para 150, electrodo Li, mientras que para el electrodo Ru se tiene $1.18 \times 10^{-6} \mu\text{AV}$ y $8.54 \times 10^{-7} \mu\text{AV}$, para 100 y 150 respectivamente, Tabla 19. Esto ocurre porque los electrodos sufren una saturación en su superficie dada por la morfología de la misma, el hecho de tener una mayor rugosidad provoca que el cadmio depositado no se libere y quede atrapado en los poros de la película interfiriendo con la medición.

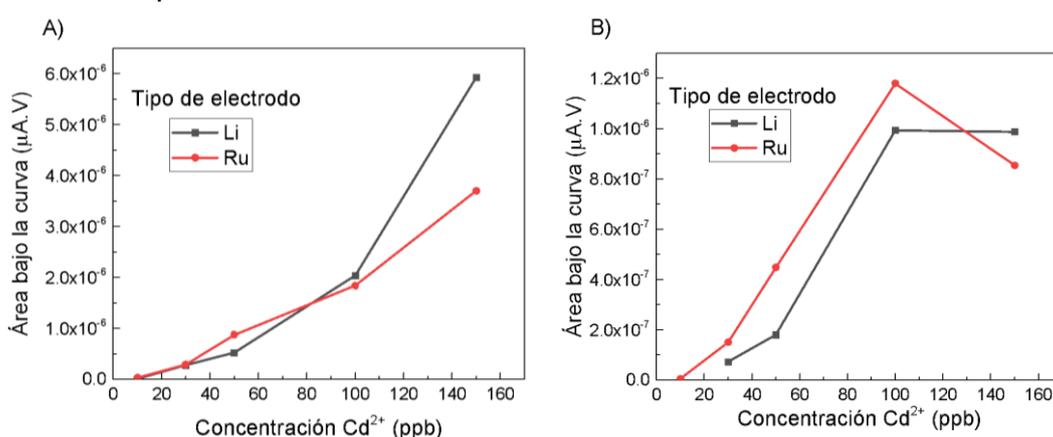


Figura 38. A) Comportamiento de la sensibilidad en electrodos BiFEs, área bajo la curva, producidos a 5 mTorr en función de la concentración de Cd^{2+} . B) Comportamiento de la sensibilidad en electrodos BiFEs, área bajo la curva, producidos a 30 mTorr en función de la concentración de Cd^{2+} .

Con la finalidad de confirmar lo mencionado en el párrafo anterior, el electrodo Ru se sometió a una ASV con un tiempo menor de acumulación, 60 s. Bajo esta condición el electrodo funcionó correctamente mostrando las intensidades de acuerdo con lo esperado, Figura 39, con un comportamiento lineal, Figura 40, pero incapaz de poder detectar a las concentraciones más bajas, Tabla 20, ya que el tiempo de acumulación no es suficiente para poder generar una respuesta en ASV.

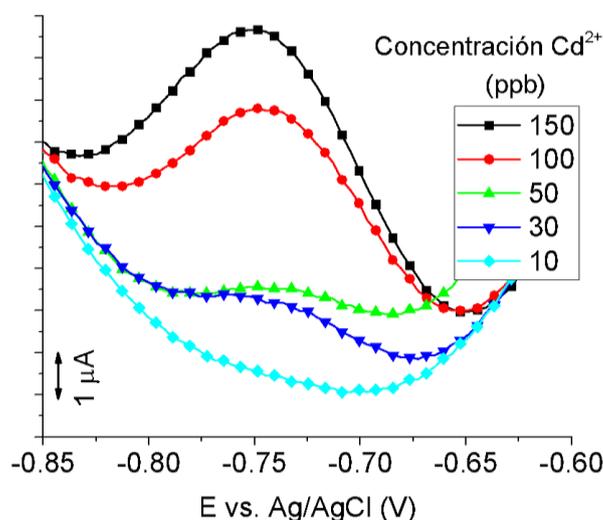


Figura 39. Voltamperometría de redisolución anódica. Sensibilidad para electrodo BiFEs en la detección de Cd^{2+} , a diferentes concentraciones. Área de electrodo 0.283 cm^2 , tiempo de acumulación 60 s, presión de depósito del bismuto 30 mTorr, electrodo BiFEs con ataque abrasivo sandblasting, pH 4.6.

Tabla 20. Área bajo la curva para voltamperometría de redisolución anódica en la comparación de sensibilidad en la detección de Cd^{2+} a diferentes concentraciones. Modificación del tiempo de acumulación para electrodos BiFEs. Presión de depósito 30 mTorr, Área de electrodo 0.283 cm^2 .

Electrodo	Área bajo la curva (μAV)	
	Ru	Ru
Tiempo acumulación (s) / Concentración (ppb)	120	60
10	$5.36 \times 10^{-9} \pm 6.00 \times 10^{-10}$	0
30	$1.51 \times 10^{-7} \pm 8.00 \times 10^{-9}$	$1.92 \times 10^{-8} \pm 9.40 \times 10^{-9}$
50	$4.48 \times 10^{-7} \pm 7.30 \times 10^{-8}$	2.88×10^{-8}
100	$1.18 \times 10^{-6} \pm 1.30 \times 10^{-7}$	$2.11 \times 10^{-7} \pm 4.60 \times 10^{-8}$
150	$8.54 \times 10^{-7} \pm 2.20 \times 10^{-8}$	$2.81 \times 10^{-7} \pm 4.70 \times 10^{-8}$

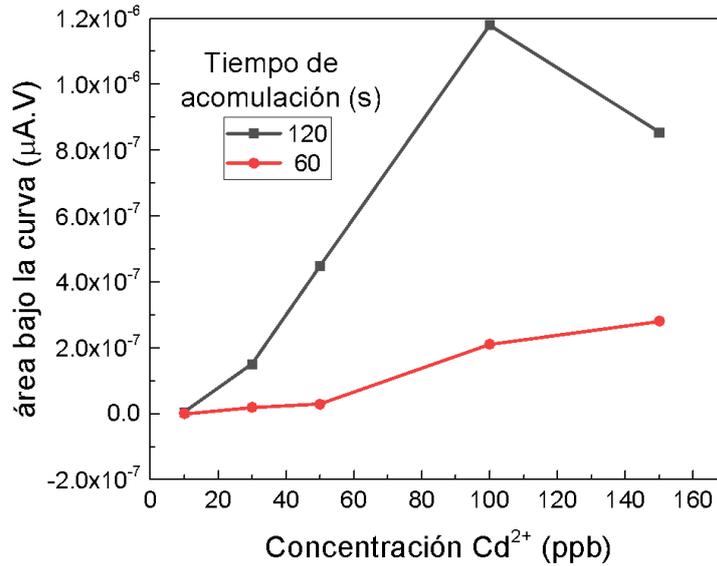


Figura 40. Comparación de la sensibilidad en electrodos BiFEs, área bajo la curva, producidos a 30 mTorr, con diferentes tiempos de acumulación, en función de la concentración de Cd²⁺.

6.5 Detección de Zn²⁺

Con la finalidad de enriquecer el trabajo de investigación se realizó un análisis para la presencia de Zn²⁺, donde comparando las respuestas de los BiFEs a la disminución de la concentración de cadmio, se seleccionó el que mejor sensibilidad mostraba, presión 5 mTorr Ru, y se sometió a una ASV para detectar Zn²⁺. El electrodo logra presentar los picos para Zn²⁺, Figura 41, sin sufrir de saturación alguna y manteniendo el comportamiento lineal esperado, Figura 42, pero no es capaz de detectar este metal en concentraciones muy bajas, Tabla 21, siendo el límite al que se llegó de 30 ppb con un área igual a 8.08×10^{-8} µA.V. El electrodo también puede detectar tanto Zn²⁺ como Cd²⁺ de manera simultánea sin ningún problema, Figura 43, mostrando los dos picos claramente y sin interferencia entre ellos.

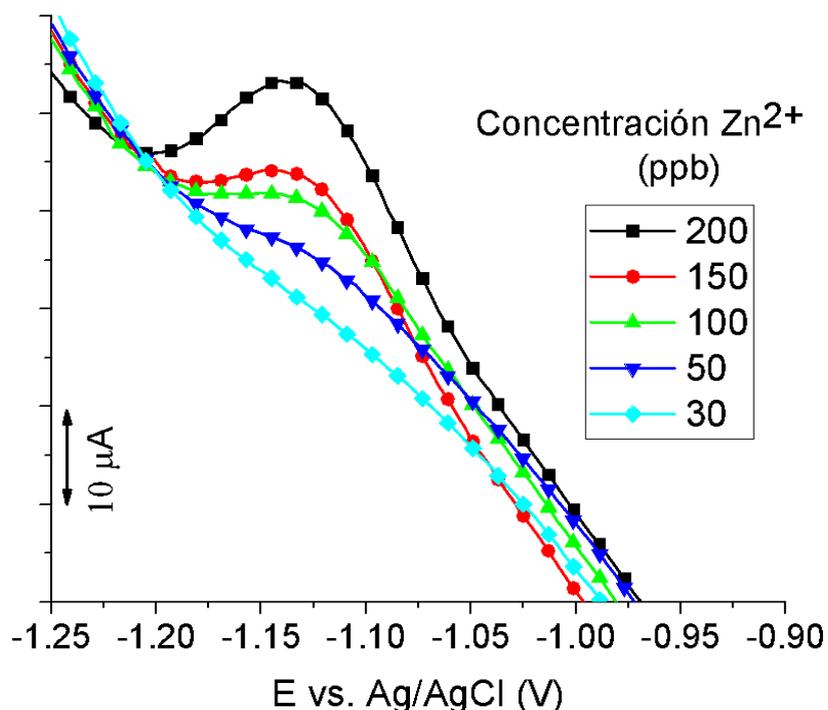


Figura 41. Voltamperometría de redisolución anódica. Sensibilidad para electrodo BiFEs en la detección de Zn^{2+} a diferentes concentraciones. Área de electrodo 0.283 cm^2 , tiempo de acumulación 120 s, presión de depósito del bismuto 5 mTorr, electrodo BiFEs con ataque abrasivo sandblasting, pH 4.95.

Tabla 21. Área bajo la curva para voltamperometrías de redisolución anódica en la comparación de sensibilidad en la detección de Zn^{2+} a diferentes concentraciones. Presión de depósito 5 mTorr, Área de electrodo 0.283 cm^2 .

Concentración (ppb)	Área bajo la curva (μAV)
30	$8.08 \times 10^{-8} \pm 8.20 \times 10^{-9}$
50	$1.71 \times 10^{-7} \pm 1.40 \times 10^{-8}$
100	$3.52 \times 10^{-7} \pm 9.90 \times 10^{-8}$
150	$4.55 \times 10^{-7} \pm 5.70 \times 10^{-8}$
200	$5.20 \times 10^{-7} \pm 1.00 \times 10^{-8}$

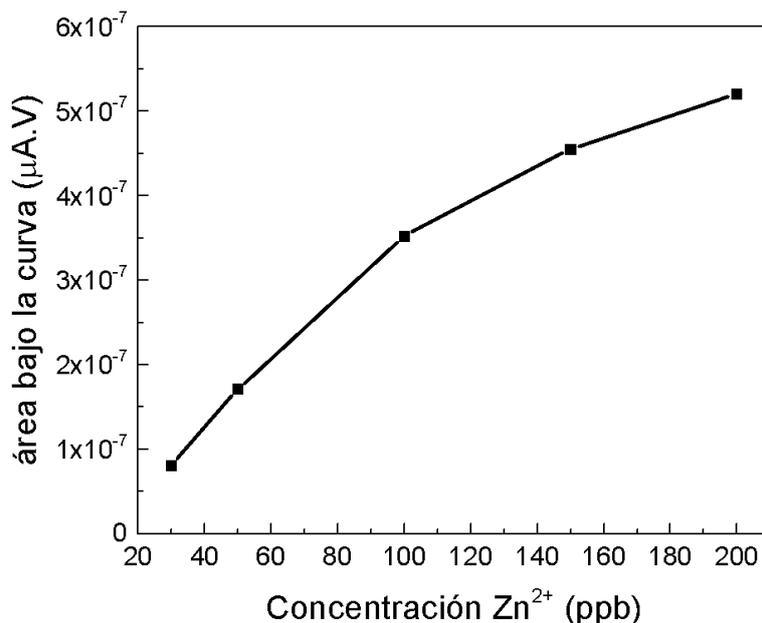


Figura 42. Comportamiento de la sensibilidad en electrodo BiFEs, área bajo la curva, producido a 5 mTorr en función de la concentración de Zn²⁺.

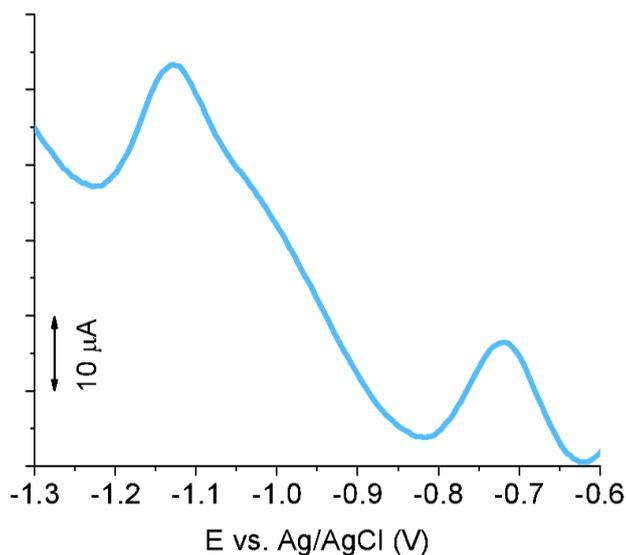


Figura 43. Voltamperometría de redisolución anódica. Electrodo BiFEs, detección de Cd²⁺ y Zn²⁺ a 200 ppb. Presión depósito de bismuto 5 mTorr, área de electrodo 0.283 cm², tiempo de acumulación 60 s, electrodo BiFEs con ataque abrasivo sandblasting, pH 4.95.

6.6 Análisis visual de los electrodos

Al final del estudio fue notorio que los electrodos atacados abrasivamente por sandblasting presentaban una sensibilidad mayor al momento de realizar ASV. También presentaban una resistencia mayor en adhesión y oxidación. Comparando los electrodos de 5 mTorr, Figura 44, el electrodo Ru no presenta manchas debidas a

la oxidación provocada por ASV a comparación de su contraparte Li. Los electrodos de 30 mTorr presentan un deterioro más evidente y para el caso del electrodo Li las películas no eran capaces de soportar múltiples pruebas pues terminaban delaminadas ocasionando la falla total del electrodo, Figura 44.

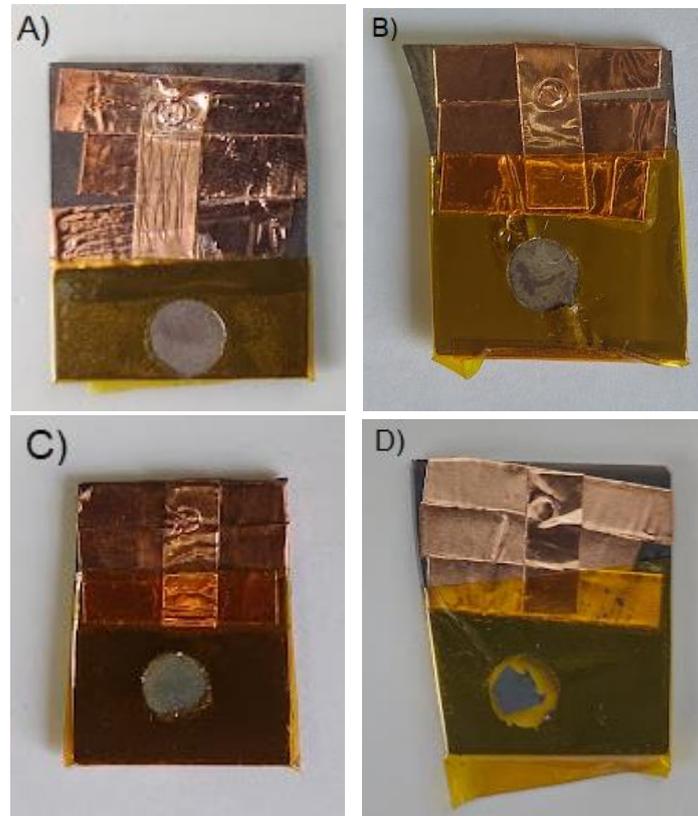


Figura 44. Comparación física de los electrodos BiFEs después de diferentes pruebas voltamétricas. A) Electrodos BiFEs 5 mTorr ataque abrasivo sandblasting. B) Electrodos BiFEs 5 mTorr sin ataque abrasivo. C) Electrodos BiFEs 30 mTorr ataque abrasivo sandblasting. D) Electrodos BiFEs 30 mTorr sin abrasivo.

7.0 Análisis de resultados

Los electrodos fueron sometidos a diferentes pruebas con la intención de tener las mejores condiciones de producción. En primer lugar, para la elaboración de los electrodos se crearon electrodos con condiciones de presión y tiempo de depósito, constantes, solo variando el ángulo de incidencia. Dado que el ángulo al cual se deposita el bismuto sobre el sustrato afecta su crecimiento se tomó como variable para modificar la rugosidad de la película. Para ángulos mayores, 80° , el bismuto presenta una preferencia al crecimiento de granos del orden de 500 a 550 nm dada su estructura cristalina romboédrica la cual al ser un ángulo próximo a 90° está dentro de su plano idóneo de crecimiento. El hecho de que a este ángulo las películas cuentan con crecimientos de granos tan grandes permite que esta misma tenga una textura propia que favorece el aumento de la rugosidad.

Conforme a la síntesis de estos electrodos, la voltamperometría cíclica constituye el primer paso para poder aplicarles diferentes técnicas electroquímicas. Los electrodos presentan una ventana de trabajo más amplia, espacio donde no existen reacciones del mismo bismuto, a un pH de 4.3. Si el pH aumenta la transformación de la superficie a óxido de bismuto se presenta a potenciales más bajos mientras que si el pH se encuentra por debajo de este punto el bismuto pasa a solución y se pierde la película del electrodo.

De acuerdo con este pH los electrodos se someten a ASV donde el mejor electrodo corresponde a un ángulo de depósito igual a 44° el cual no corresponde a la mayor rugosidad. Para esta serie de electrodos la detección de cadmio presenta una distribución de campana donde el máximo corresponde al ángulo mencionado. Esto se explica a que los granos grandes, presentes a 80° , generan un impedimento para que el cadmio entre en contacto total con la superficie para generar una buena señal. Por otro lado los ángulos pequeños, como 29° , el hecho de que el área ganada sea tan pequeña comparada con el resto de electrodos, 0.04%, provoca una respuesta baja. Estas condiciones en los extremos logran que justo en el centro se genere la mejor detección.

El tiempo de acumulación, interacción entre electrodo y la solución, se modificó en estos electrodos para determinar el que mejor desempeño tenía operativamente. A mayor tiempo la intensidad de la señal aumenta, debido a que la celda cuenta con más tiempo para depositar cadmio sobre su superficie del electrodo. Pero para fines prácticos el tiempo de 120 s resulta ser suficiente para conseguir una buena señal.

Es así como tres variables se convierten en constante; ángulo de incidencia de 44° , pH de 4.3 y tiempo de acumulación igual a 120 s. El espesor por otro lado resulta ser una variable más de estudio, la cual está dada por el tiempo de depósito. Se sabe que el espesor juega un papel fundamental en los electrodos pues a mayor espesor aumenta la conductividad lo que se ve reflejado en los resultados de esta variable.

Mayor tiempo de depósito es sinónimo de una mejor señal en la detección de cadmio por lo que se toma como constante ahora un tiempo igual a 16 min.

La técnica con la que se producen los electrodos, MS, permite controlar una considerable cantidad de variables, como se ha mencionado anteriormente. La presión de depósito es una de estas variables y afecta de manera muy significativa la morfología de los electrodos. A presiones bajas se generan películas compactas mientras que conforme se aumenta la presión se generan espacios entre los granos formando una porosidad que da lugar al aumento de la rugosidad. Con presiones bajas se tiene un fenómeno en el cual las colisiones entre los átomos que están viajando desde el blanco son mínimas ya que presentan un camino libre permitiendo su acomodo de manera constante y generando granos que crecen a mayor tamaño por el flujo constante hacia ellos. Cuando se aumenta la presión estas colisiones aumentan y se generan impedimentos en su camino, blanco-sustrato, dando lugar a estos poros.

La rugosidad para estos electrodos no aumenta en función de la presión, permanece prácticamente constante y esto se debe a que los átomos logran llenar todos los defectos a escala micrométrica ya que el MS acomoda átomo por átomo en la superficie del sustrato y gracias a esto la rugosidad se traslada a un valor nanométrico donde gracias a SEM se logran ver estas texturas dadas por la presión. de manera indirecta la rugosidad se mide con XPS generando perfiles de concentración de la superficie donde para más porosidad existe una mayor presencia de oxígeno provocada por la oxidación del bismuto con la atmósfera.

Dichos electrodos presentan una señal muy parecida entre ellos al momento de detectar cadmio por lo que parece ser una variable que no aporta mucho a los electrodos. Pero es cuando se cambia el tipo de sustrato que esta variable toma importancia. Si a el sustrato se le modifica su rugosidad asociada, con la técnica de sandblasting, la señal que se tiene de los electrodos muestra una clara diferencia entre ellos. Siendo la presión de 5 y 30 mTorr las que cuentan con la mejor respuesta. Por un lado, con 5 mTorr se tiene una película compacta que aumenta la conductividad del electrodo y por otro lado en 30 mTorr el área ganada aumenta gracias a la rugosidad generada por esta presión.

Entre electrodos lisos y con rugosidad sandblasting, los sandblasting muestran una mejor respuesta por su alta adhesión sustrato-bismuto en la cual no se genera un desgaste grande del electrodo al momento de generar una corrida de ASV. En ASV el electrodo de 5 mTorr, con una rugosidad de sandblasting, tiene la capacidad de llegar a concentraciones muy pequeñas, hasta 10 ppb gracias a esta conductividad que genera la película compacta. Por otro lado, en 30 mTorr, el electrodo no alcanza a sensar concentraciones tan bajas, posiblemente porque la porosidad asociada a esta rugosidad afecta negativamente la conductividad eléctrica.

Durante buena parte del proyecto se trabajó con cadmio, pero estos electrodos son capaces de detectar otros metales como el zinc. Gracias a la ventana de trabajo tan amplia con la que cuenta el electrodo es posible medir diferentes metales y de manera simultánea como lo fue con el zinc y el cadmio.

8.0 Conclusiones

El ángulo de depósito, tiempo de depósito y presión de depósito son variables de MS que afectan la rugosidad de las películas de bismuto que constituyen a los electrodos BiFEs.

El tipo de sustrato es una variable que afecta la rugosidad de la película de bismuto que constituye a los electrodos BiFEs.

Mayor tiempo de depósito y mayor presión de depósito provocan un aumento en la rugosidad de las películas de bismuto.

Los electrodos BiFEs cuentan con una ventana de trabajo que va de -1.1 hasta 0.3 V con un pH de 4.3.

El ángulo de depósito por MS que más favorece la sensibilidad de los electrodos BiFEs en la detección de Cd^{2+} es de 44° .

Un tiempo de acumulación de 120 s es suficiente para tener una buena sensibilidad en la detección de Cd^{2+} en concentraciones de hasta 10 ppb.

El aumento de la rugosidad en función del tiempo de depósito de MS aumenta la sensibilidad de los electrodos BiFEs en la detección de Cd^{2+} .

La presión de depósito en MS que más favorece la sensibilidad de los electrodos BiFEs en la detección de Cd^{2+} a menores concentraciones es de 5 mTorr.

Un sustrato con rugosidad asociada alta favorece la sensibilidad de los electrodos BiFEs en la detección de Cd^{2+} a menores concentraciones, esto aplica a menores presiones de trabajo.

Un electrodo BiFEs, producido a 5 mTorr, 16 minutos de depósito, ángulo de depósito de 44° , tiempo de acumulación de 120 s y con un sustrato atacado por sandblasting es capaz de detectar Cd^{2+} en concentraciones de hasta 10 ppb y Zn^{2+} en concentraciones de hasta 30 ppb. Así mismo el electrodo es capaz de detectar ambos metales de manera simultánea en concentraciones de 200 ppb.

Estos electrodos presentan resultados favorables para la detección de trazas de metales pesados, sin embargo, en la detección de cadmio se encuentra sobre el límite permitido en aguas, 3 ppb. Por tal motivo se recomienda estudiar otras variables como composiciones de sustratos, presiones más bajas a las trabajadas en esta tesis y una optimización en los parámetros de ASV para mejorar la sensibilidad de los mismos.

9.0 Bibliografía

1. NEURTEK instruments. Rugosidad. <https://www.neurtek.com/es/pintura-recubrimientos/tratamiento-superficies/rugosidad#:~:text=Medida%20empleada%20para%20caracterizar%20la,aportadas%20por%20el%20propio%20recubrimiento>. [Consultado 29 de marzo de 2022].
2. Sánchez Castellanos, D. (2018). Metodología para la caracterización de fricción, rugosidad y dureza del UHMWPE. México. Universidad Nacional Autónoma de México.
3. Afonso, E., Martínez Gómez, A., Tiemblo, P. y García, N. (2020). La perfilometría óptica como técnica de caracterización topográfica no destructiva y sin contacto. España. alimatic.
4. Scientec Ibérica. Perfilometría mecánica. (2019). <https://www.scientec.es/es/analisis-de-superficie/profilometria-mecanica/>. [Consultado 8 de diciembre de 2022].
5. Universidad de Burgos. (2020). Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). <https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb>. [Consultado 8 de diciembre de 2022].
6. UMA. (2022). Microscopía Electrónica de Barrido. <https://www.scai.uma.es/areas/micr/sem/sem.html>. [Consultado 14 de mayo de 2022].
7. Egas Ribadeneira, D. (1998). Microscopía Electrónica: Fundamentos, Teoría y Aplicaciones. Perú. Escuela Politécnica Nacional.
8. Ipohorski, M. y Bozzano, P. (2013). Microscopía Electrónica de Barrido en la Caracterización de Materiales. Argentina. Ciencia e Investigación.
9. Labrada Delgado G. y Peña Maldonado A. (2017). Microscopio electrónico de Barrido (SEM). http://www.linan-ipicyt.mx/Microscopio_de_Barrido.html. [Consultado 14 de mayo de 2022].
10. Instituto Potosino de Investigación Científica y tecnológica. (2017). Espectrómetro de electrones fotoemitidos por rayos-X (XPS). [http://www.linan-ipicyt.mx/Electrones_fotoemitidos_\(XPS\).html](http://www.linan-ipicyt.mx/Electrones_fotoemitidos_(XPS).html). [Consultado 12 de febrero de 2023].
11. Valle Martínez, M. (2015). Aplicaciones de la Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X en la Caracterización de Materiales Funcionales. España. Universidad de Málaga.
12. Centro Conjunto de Investigación en Química sustentable. (2023). Espectroscopía Foelectrónica de Rayos X. http://www.cciqs.unam.mx/index.php?option=com_content&view=article&id=83&Itemid=85. [Consultado 12 de febrero de 2023].
13. Ramirez Brizuela, C. (2005). Influencia de la rugosidad de películas de carbono amorfo en la adhesión de osteoblasto. México. Universidad Nacional Autónoma de México.

14. Quintana Silva, G. A. (2022). Análisis de la composición relativa de películas delgadas de CdTe usando espectroscopía de rompimiento inducido por láser (LIBS) asistida por doble pulso ortogonal. Universidad Nacional Autónoma de México Posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales.
15. Nieto, E., Fernandez, F., Duran, P. y Moure C. (1994). Películas delgadas: fabricación y aplicaciones. España. Sociedad Española de Cerámica y Vidrio.
16. SAOM LAB. (2022). Sputtering. http://www.saomlab.com/index.php?option=com_content&view=article&id=35:sputring-2&catid=9:contenido-espanol&lang=es&Itemid=178 [Consultado 8 de mayo de 2022].
17. López Pavón, L. (2011). Síntesis y caracterización de nanopartículas y películas delgadas por métodos físicos a partir de aleaciones con efecto de memoria de forma. Méxicio. Universidad Autónoma de Nuevo León.
18. Mossos Pitre, V. (2020). Desarrollo y caracterización de películas delgadas depositadas por la técnica de electrodeposición de la capa de Cobre/Antimonio en el compuesto ternario CuSbS_2 de manera secuencial. Colombia. Universidad de América.
19. DENTON VACUUM. (2022). Discovery. <https://www.dentonvacuum.com/products/discovery/> [Consultado 8 de mayo de 2022].
20. Martin N. (2022). GLAD process. <https://sites.google.com/site/sitenicolasmartin/calendar/glad-process>. [Consultado 8 de mayo de 2022].
21. Barranco, A., Borrás, A., Gonzalez-Elipe, A. y Palmero, A. (2015). Perspectives on oblique angle deposition of thin films: From fundamentals to devices. Spain. Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla.
22. Ohring M. (2002). Materials Science of thin films. USA. Academic Press.
23. Gómez Gracia, J. (2009). Análisis de la degradación de recubrimientos de barrera térmica mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. España. Universidad Rey Juan Carlos.
24. Flores Gómez, M. y Santos Cuevas C. (2015). Análisis de las propiedades electroquímicas de microelectrodos para aplicaciones biológicas. México. Universidad Nacional Autónoma de México.
25. Vera, M. (2007). Química general. Argentina. Universidad Nacional del Nordeste.
26. Baron Jaimez, J. (2012). Electrodo de bismuto para detectar metales pesados. México. Universidad Nacional Autónoma de México.
27. López Fonseca, J. (1995). Métodos voltamétricos de interés en química del medio ambiente. España. Universidad de Oviedo.
28. Padilla Gómez Z. (2015). Optimización de los parámetros para la determinación de Pb^{2+} , Cd^{2+} y Zn^{2+} en muestras de agua por voltamperometría de redisolución anódica. México. Universidad Nacional Autónoma de México.
29. Flores, B. (1995). VOLTAMMETRIA CICLICA: LA ESPECTROSCOPIA ELECTROQUIMICA. Perú. Pontificia Universidad Católica del Perú.

30. Espada Bellido, E. (2010). Diseño y Optimización de Nuevos Sistemas de Análisis de Metales Pesados en Aduanas mediante Voltamperometría de Redisolución Adsorptiva y Sensores Ópticos. España. Universidad de Cádiz.
31. Salinas Sanchez G. (2018). ELECTRODOS MODIFICADOS CON POLIMEROS CONDUCTORES DE LA FAMILIA DE LOS 3,4-ALCOXITIOFENOS PARA SU APLICACIÓN COMO SENSORES DE IONES METÁLICOS POR MEDIO DE VOLTAMPEROMETRIA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA. México. UNAM.
32. Calva, L. y Torres, M. (2003). Metales pesados y sus efectos en organismos. México. Universidad Autónoma Metropolitana.
33. Secretaria de Gobernación. (2015). NORMA Oficial Mexicana NOM-201-SSA1-2015, Productos y servicios. Agua y hielo para consumo humano, envasados y a granel. Especificaciones sanitarias. https://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5420977&fecha=22/12/2015#gsc.tab=0. [Consultado 23 de enero de 2023].
34. Blanco Hernández, A., Gutiérrez, D., Jiménez de Blas, O., Santiago Guervos, M. y Manzano, B. (1998). Estudio de los niveles de Plomo, Cadmio, Cinc y Arsénico, en aguas de la provincia de Salamanca. España. Revista Española de Salud Pública.
35. Leal, F., Catarino, R., Pimenta, A. y Souto, R. (2009). Importância da especiação de metais na avaliação do seu impacto na saúde humana – desenvolvimento de metodologias voltamétricas com elétrodos de filme de bismuto. Brasil. Revista da Faculdade de Ciências da Saúde.
36. Paramo, A. (2017). Diseño, caracterización y utilización con fines analíticos de electrodos modificados con nanopartículas de bismuto sobre soporte de nanoestructuras de carbono. España. Universidad de Burgos.
37. Oálora Bastidas, C. y Romero Malagon, E. (2013). Determinación simultánea de Cu, Zn y Sn mediante voltametría de stripping anódico utilizando electrodo de película de Bismuto. Colombia. Universidad Nacional de Colombia.
38. Brookins, D. (1985). GEOCHEMICAL BEHAVIOR OF ANTIMONY, ARSENIC, CADMIUM AND THALLIUM: Eh-pH DIAGRAMS FOR 25°C, 1-BAR PRESSURE. USA. University of New Mexico.
39. Zambrano Moreno, J. (2020). Tratamiento de Drenaje Ácido mediante columnas verticales conformado de arena fina, caliza y biocarbón. Ecuador. Universidad del Azuay.

10.0 Anexo

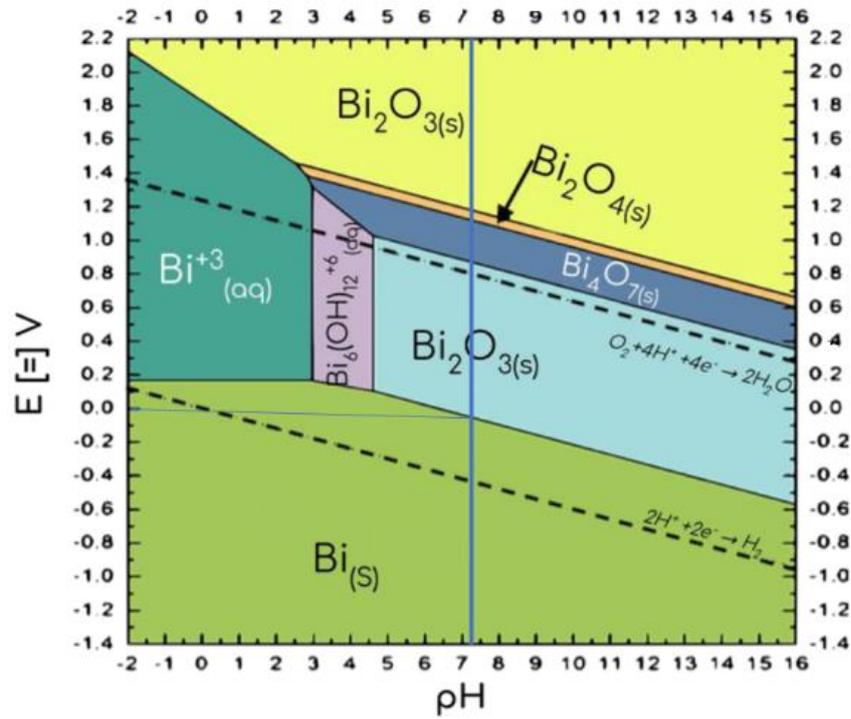


Figura 45. Diagrama de Pourbaix para el bismuto.

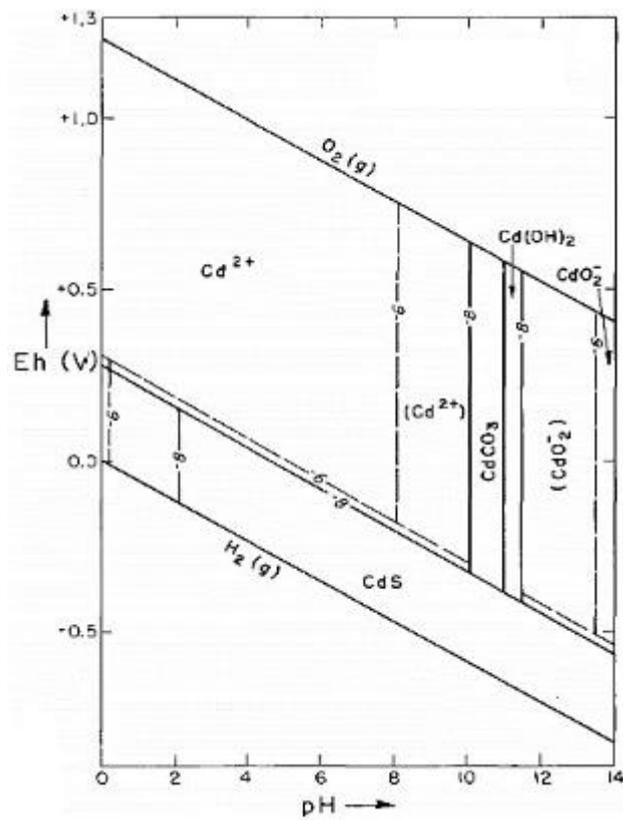


Figura 46. Diagrama de Pourbaix para el cadmio

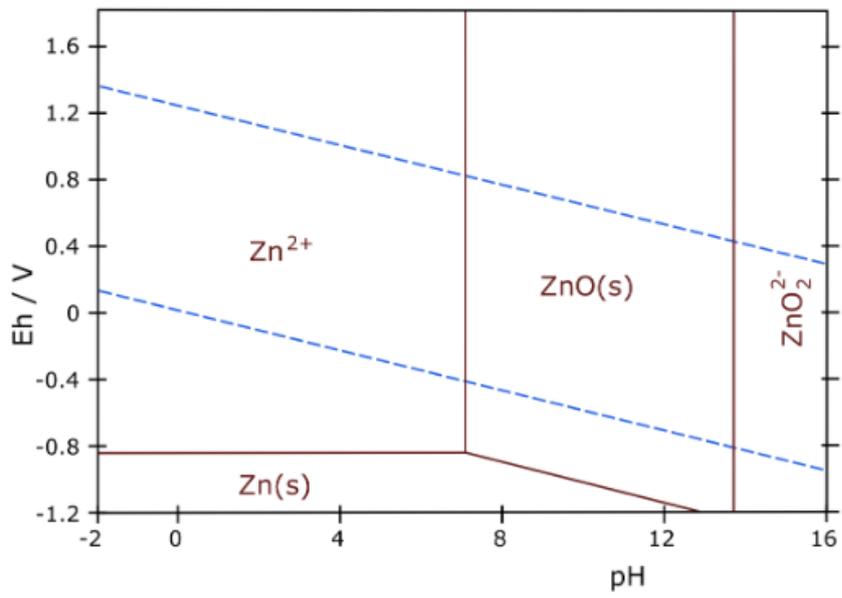


Figura 47. Diagrama de Pourbaix para el zinc.