



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ELECTRODOS DE BI-IN Y BI-SN PARA ELECTROANÁLISIS DE  
DETECCIÓN DE CADMIO EN SOLUCIÓN ACUOSA**

**TESIS**

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

**PRESENTA**

**UKARI MEJÍA GONZÁLEZ**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX, 2023**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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:** Dr. Sergio López León  
**VOCAL:** Dra. Sandra Elizabeth Rodil Posada  
**SECRETARIO:** Dra. Paola Roncagliolo Barrera  
**1er. SUPLENTE:** M. en I. José Fernando Flores Álvarez  
**2° SUPLENTE:** Dr. Leopoldo Abelardo Rodríguez Reyes

## **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:**

---

Ukari Mejía González

***Agradecimiento a DGAPA-PAPIIT IV200222 por el apoyo económico brindado durante el periodo de realización de la presente tesis.***

## Índice

Lista de Figuras.....	4
Lista de Tablas .....	5
Resumen.....	7
1. Introducción .....	8
2. Hipótesis.....	13
3. Objetivos .....	14
3.1. Objetivo general.....	14
3.2. Objetivos particulares .....	14
4. Marco teórico.....	15
4.1. Materiales .....	15
4.2. Electroquímica.....	18
4.3. Celda Galvánica .....	19
4.4. Técnicas electroanalíticas.....	20
4.5. Potencial Redox.....	24
4.6. Método de Depósito: Magnetron Sputtering .....	25
5. Desarrollo experimental.....	27
5.1. Equipo .....	27
5.2. Materiales .....	27
5.3. Metodología de trabajo .....	27
5.3.1. Magnetron Sputtering.....	27
5.3.2. Preparación de los blancos.....	30
5.3.3. Perfilometría .....	35
5.3.4. Voltamperometría Cíclica.....	35
5.3.5. Celda electroquímica.....	36
5.3.6. Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada .....	39
6. Resultados .....	41
6.1. Espesor .....	41
6.2. Composición y estructura .....	41
6.3. Rugosidad.....	47
6.4. Voltamperometría cíclica .....	52
6.5. Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada .....	54
7. Análisis de Resultados .....	61

7.1. Espesor .....	61
7.2. Composición y estructura .....	61
7.3. Rugosidad.....	63
7.4. Voltamperometría Cíclica.....	63
7.5. Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada .....	65
8. Conclusiones.....	71
9. Propuestas.....	72
10. Bibliografía .....	73

## Lista de Figuras

Figura 1. Esquema de un electrodo de gotas de mercurio [3].....	10
Figura 2. Diagrama de fases binario Sn-Bi. Nótese que una aleación eutéctica presentará el punto de fusión más bajo de todas las proporciones posibles [8]. .....	16
Figura 3. Diagrama de fases Bi-In. La adición de indio reduce el punto de fusión de la aleación hasta una temperatura mínima de 71.8 °C [11].....	17
Figura 4. Sobrepotencial de evolución de hidrógeno y oxígeno de diferentes materiales [12]. ....	18
Figura 5. Ejemplo de una celda galvánica de Cu-Zn [15].....	20
Figura 6. Esquema de un sistema ASV para la determinación de trazas de cadmio y plomo en solución acuosa [19].....	22
Figura 7. Aplicación de potenciales en una Voltamperometría de Redisolución Anódica [20]. ....	23
Figura 8. Interior de la cámara de co-depósito empleando dos magnetrones con diferentes blancos. ....	30
Figura 9. Blanco de Bi puro empleado durante los depósitos de las muestras de Bi y Bi-Sn1. ....	31
Figura 10. Blanco fallido de Bi parcialmente fundido debido a la alta energía suministrada durante el co-depósito por un periodo de tiempo prolongado. ....	31
Figura 11. Blanco de Bi <sub>20</sub> Sn empleado para los depósitos de las muestras de Bi-Sn1 y Bi-Sn2. ....	32
Figura 12. Aleación Bi <sub>20</sub> Sn en el diagrama binario Bi-Sn.....	33
Figura 13. Blanco de Bi <sub>5</sub> In empleado para los depósitos de las muestras de Bi-In.....	34
Figura 14. Aleación Bi <sub>5</sub> In en el diagrama binario Bi-In. ....	34
Figura 15. Electrodo empleado durante las pruebas de SWASV con área delimitada. ....	36
Figura 16. Celda electroquímica experimental. ....	37
Figura 17. Diagrama de Pourbaix de Bi a 25°C [23].....	38
Figura 18. Diagrama de Pourbaix de Bi <sub>20</sub> Sn [23].....	38
Figura 19. Diagrama de Pourbaix de Bi <sub>5</sub> In [23].....	39
Figura 20. Resultado de XPS de un electrodo de Bi. ....	42
Figura 21. Resultado de XPS de un electrodo de Bi-Sn1. ....	42
Figura 22. Resultado de XPS de un electrodo de Bi-Sn2. ....	43
Figura 23. Resultado de XPS de un electrodo de Bi-In. ....	43
Figura 24. Composición química en peso de la película delgada de Bi-Sn1 en diferentes zonas. ....	44
Figura 25. Composición química en peso de la película delgada de Bi-Sn2 en diferentes zonas. ....	44

Figura 26. Composición química en peso de la película delgada de Bi-In en diferentes zonas. ....	45
Figura 27. Vista de un electrodo de Bi a 100,000 (Izquierda) y 10,000 (derecha) aumentos en SEM SEI. ....	45
Figura 28. Vista de un electrodo de Bi-Sn1 a 100,000 (Izquierda) y 10,000 (derecha) aumentos en SEM SEI. ....	46
Figura 29. Vista de un electrodo de Bi-Sn2 a 100,000 (Izquierda) y 10,000 (derecha) aumentos en SEM SEI. ....	46
Figura 30. Vista de un electrodo de Bi-In a 100,000 (Izquierda) y 10,000 (derecha) aumentos en SEM SEI. ....	46
Figura 31. Perfilometría de un electrodo de Bi antes (arriba) y después de 3 pruebas de SWSAV en las mismas condiciones (abajo). ....	48
Figura 32. Perfilometría de un electrodo de Bi-Sn1 antes (arriba) y después de 3 pruebas de SWSAV en las mismas condiciones (abajo). ....	49
Figura 33. Perfilometría de un electrodo de Bi-Sn2 antes (arriba) y después de 3 pruebas de SWSAV en las mismas condiciones (abajo). ....	50
Figura 34. Perfilometría de un electrodo de Bi-In antes (arriba) y después de 3 pruebas de SWSAV en las mismas condiciones (abajo). ....	51
Figura 35. Comparativa de una prueba de Voltamperometría Cíclica entre las 4 muestras. Nótese que la ventana de potencial de la muestra de Bi es más extensa que en muestras dopadas. ....	53
Figura 36. Comparativa de 3 pruebas contiguas de SWASV a un electrodo de Bi. La prueba C (En azul) muestra gran ruido inicial. ....	57
Figura 37. Comparativa de 3 pruebas contiguas de SWASV a un electrodo de Bi-Sn1. La segunda cresta formada se debe a la oxidación del estaño. ....	57
Figura 38. Comparativa de 3 pruebas contiguas de SWASV a un electrodo de Bi-Sn2. Presenta una cresta adicional al igual que Bi-Sn1. ....	58
Figura 39. Comparativa de 3 pruebas contiguas de SWASV a un electrodo de Bi-In. No hay picos de detección de Cd apreciables. ....	58
Figura 40. Comparativa de experimentos de SWSAV de las 4 muestra en mismas condiciones experimentales. ....	59
Figura 41. Comparativa de experimentos SWASV de las 4 aleaciones para la detección de iones de Zn. ....	60
Figura 42. Intervalos de las ventanas de potencial obtenidas de las muestras. Nótese que la adición de Sn o In como dopante reduce el rango de la ventana. ....	65

## Lista de Tablas

Tabla 1. Potencial estándar de reducción de las especies químicas involucradas durante la fase experimental respecto a un electrodo estándar de hidrógeno. ....	25
Tabla 2. Especificaciones de co-depósito de las muestras fabricadas. ....	29
Tabla 3. Configuración del potencióstato para todas las pruebas de SWASV. ....	40
Tabla 4. Espesores de película de las 4 muestras empleadas. ....	41
Tabla 5. Rugosidades de electrodos antes y después de las pruebas de SWASV. ....	47

Tabla 6. Ventanas de potencial experimentales de las aleaciones trabajadas contra un electrodo de Ag/AgCl saturado. ....	54
Tabla 7. Potenciales de reducción de los iones de interés respecto a un electrodo de Ag/AgCl sat. ....	56
Tabla 8. Comparación del valor de corriente máxima de las 3 pruebas de SWASV aplicadas a un electrodo de Bi. ....	66
Tabla 9. Comparación del valor de corriente máxima de las 3 pruebas de SWASV aplicadas a un electrodo de Bi-Sn1. ....	67
Tabla 10. Comparación del valor de corriente máxima de las 3 pruebas de SWASV aplicadas a un electrodo de Bi-Sn2. ....	68
Tabla 11. Compilación de los promedios del potencial y amperaje donde se encuentra la punta del pico de detección de cadmio 200 ppb. ....	69

## Resumen

En el presente trabajo de tesis se investigó la obtención de electrodos en película delgada de bismuto dopados con estaño e indio con la finalidad de mejorar la capacidad de detección de iones de cadmio en disolución acuosa y extender o desplazar la ventana de potencial respecto al electrodo base con la necesidad de desarrollar electrodos elaborados con materiales no tóxicos para sustituir a los electrodos de mercurio en la detección de iones metálicos. Los procesos de depósito por evaporación catódica (Sputtering), perfilometría, espectroscopía y voltamperometría realizados involucraron un gran conjunto de muestras depositadas bajo diferentes condiciones y se reportan los resultados de 4 electrodos con películas delgadas de diferente composición (Bi, Bi-Sn1, Bi-Sn2 y Bi-In) que fueron comparadas entre sí en cada proceso. Las pruebas más cruciales fueron las de Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada debido a que permitieron conocer el comportamiento de los electrodos en un medio que simuló un ambiente acuoso contaminado por cadmio. Los resultados permitieron valorar la utilidad de los electrodos dopados a nivel laboratorio, así como posibles variables que podrían optimizarlos para un mayor campo de aplicación.

Palabras clave: Electrodo, bismuto, técnicas electroanalíticas, cadmio, detección iónica.

## 1. Introducción

El trabajo presentado en la tesis consiste en la fabricación de electrodos compuestos de bismuto en conjunto con otros metales con el fin de emplearlos para la detección de cadmio en solución acuosa. A lo largo de la historia de la industria, los procesos de fabricación han dejado grandes cantidades de residuos, entre ellos, metales pesados que pueden disolverse en solución acuosa, representando un problema ambiental y de salud. Se han desarrollado varias técnicas para la detección de dichos contaminantes y su posterior tratamiento de separación.

Los metales pesados son componentes naturales de la corteza de tierra. Como elementos de rastro, algunos metales pesados como Cu, Sn, Zn, entre otros, son esenciales para mantener el metabolismo del cuerpo humano. Sin embargo, en concentraciones altas contaminan el ambiente y pueden provocar efectos adversos en la salud de numerosos seres vivos, incluyendo al ser humano.

Los metales pesados son peligrosos porque tienden a bioacumularse. La bioacumulación significa un aumento en la concentración de un producto químico en un organismo biológico en un cierto plazo, comparada a la concentración del producto químico en el ambiente.

La actividad industrial y minera arroja al ambiente metales tóxicos como plomo, mercurio, cadmio, arsénico y cromo, muy dañinos para la salud humana y para la mayoría de las formas de vida. Además, los metales originados en las fuentes de emisión generadas por el hombre, incluyendo la combustión de gasolina con plomo, se encuentran en la atmósfera como material suspendido que respiramos. Por otro lado, las aguas residuales no tratadas, provenientes de minas y fábricas, llegan a los ríos, mientras los residuos industriales contaminan las aguas subterráneas. Cuando se abandonan metales tóxicos en el ambiente, contaminan el suelo y se acumulan en las plantas y los tejidos orgánicos.

La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, pueden permanecer en el

ambiente durante cientos de años. Además, su concentración en los humanos aumenta a medida que son ingeridos por otros seres vivos, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede provocar síntomas de intoxicación. De hecho, la toxicidad de estos metales ha quedado documentada a lo largo de la historia: los médicos griegos y romanos ya diagnosticaban síntomas de envenenamientos agudos por plomo mucho antes de que la toxicología se convirtiera en ciencia [1].

La exposición a estos elementos está relacionada con problemas de salud como retrasos en el desarrollo, varios tipos de cáncer, daños en riñones, e, incluso, con casos de muerte. La relación con niveles elevados de mercurio, oro y plomo ha estado asociada al desarrollo de la autoinmunidad que puede derivar en el desarrollo de dolencias en las articulaciones y riñones, tales como la artritis reumática y en enfermedades de los sistemas circulatorio o nervioso central [2].

Una herramienta empleada para la detección de iones metálicos son los Electrodo de Gotas de Mercurio (Drop Mercury Electrodes, DME) como se muestra en la Figura 1 y los Electrodo de Película de Mercurio (Mercury Film Electrodes, MFE) debido a su renovabilidad simple, alta sensibilidad y reproducibilidad para el análisis voltamperométrico. El primer método voltamperométrico aplicado experimentalmente fue la polarografía con la cual fue posible la obtención de resultados reproducibles haciendo uso de Electrodo de Gotas de Mercurio. En este método se forman gotas de mercurio al final de un tubo capilar como resultado de la gravedad, se registra la corriente a través del tiempo de vida de la gota de mercurio, dicho goteo se realiza de manera controlada para comparar su reacción en el sistema aplicando un escalón de potencial mayor con cada gota aplicada. El electrodo de mercurio muestra una ventana de potenciales de trabajo, también conocida como ventana de electroactividad la cual se define como el intervalo de potencial en el cual pueden ocurrir reacciones electroquímicas. La ventana de electroactividad depende del electrolito inerte con el que se encuentre en contacto y su pH e idealmente, el electrodo de trabajo no debe presentar reacciones de oxidación-reducción en

dicha región de potencial, para el mercurio dicha ventana es de -2.0 V a +0.4 V. La gota de mercurio, de forma aproximadamente esférica con un diámetro aproximado de 1 mm, actúa como electrodo de trabajo y el baño de mercurio en el fondo de la celda de medida como contraelectrodo.

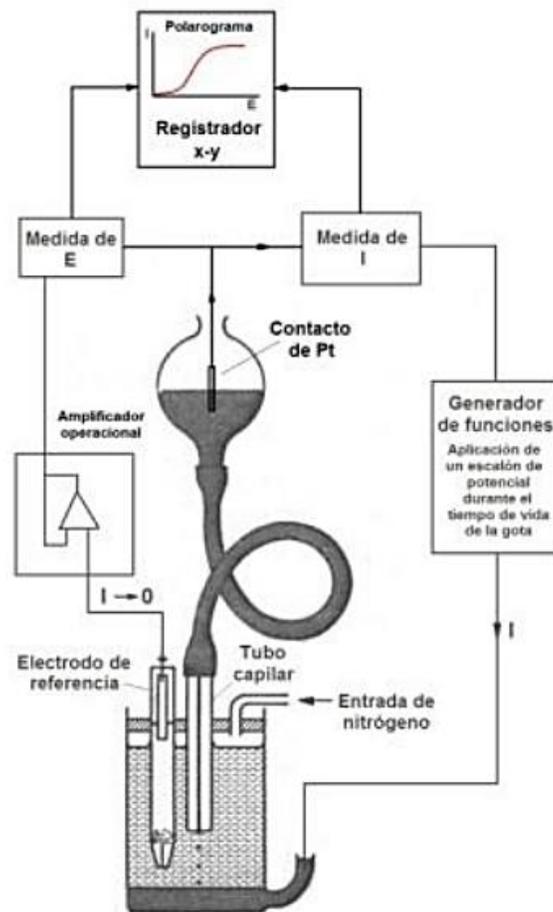


Figura 1. Esquema de un electrodo de gotas de mercurio [3].

Por su parte, el MFE consiste en un electrodo sólido, típicamente empleando carbono como substrato, platino u oro al cual se le deposita una película delgada de mercurio. La película se forma electroquímicamente colocando una solución de  $Hg^{2+}$  a un potencial donde la reducción de  $Hg^{2+}$  a  $Hg$  es favorable, depositando la película sobre la superficie del electrodo sólido. Los electrodos sólidos se pueden usar en un rango de potenciales amplio, incluyendo potenciales negativos y positivos con respecto al electrodo de referencia (normalmente este siendo el Electrodo de Calomel Saturado) extendiendo la ventana de potencial. Un electrodo

sólido puede reemplazar un DME para muchos análisis voltamperométricos que requieren potenciales negativos, y es el electrodo de elección a potenciales más positivos [4].

Sin embargo, el mercurio y los compuestos que forma resultan ser altamente tóxicos, el contacto puntual con el mercurio provoca graves deterioros en el sistema respiratorio, nervioso, espasmos musculares violentos, ceguera, entre otros. Asimismo, el mercurio tiene un gran impacto ambiental, siendo las centrales termoeléctricas la razón antropogénica que más cantidad de este metal libera a la atmósfera [5]. En las últimas décadas, se ha buscado la sustitución del mercurio por materiales que presenten un menor riesgo al ambiente y a la salud, además que presenten menores costos de producción. En el caso de la Voltamperometría de Redisolución anódica (Anodic Stripping Voltametry, ASV), se han ido cambiando los electrodos de mercurio por electrodos de películas metálicas delgadas generada in situ como el bismuto.

En años recientes, los Electrodo de Película de Bismuto (Bismuth Electrode Films, BEF) se han vuelto un punto de interés dentro de la comunidad electroquímica debido a las propiedades eléctricas y fisicoquímicas del bismuto. Una de las propiedades más atractivas de este material es su alto sobrepotencial de evolución de hidrógeno con una ventana de potencial aproximada entre  $-1.2\text{ V}$  y  $-0.2\text{ V}$  [6]. Desde hace años, el bismuto se ha sugerido como uno de los mejores sustitutos de los MFE al ser amigables con el ambiente, baja toxicidad, mejor manejo residual y amplia aplicación ambiental, clínica y de laboratorio.

La modificación de un electrodo de película de bismuto para la detección de metales pesados involucra el electroplatinado de una película de Bi sobre la superficie de un sustrato que puede ser llevado a cabo ex situ o in situ. En ex situ, el electroplatinado de la película de bismuto se lleva a cabo antes de transferir el electrodo a la solución donde se encuentra presente el metal a detectar. En in situ, los iones de bismuto son añadidos directamente a la solución a analizar, el analito se incorpora a la vez que se forma la película de bismuto. Los electrodos de bismuto preparados en métodos ex situ son apropiados para el análisis de metales

pesados como plomo, cadmio, zinc o arsénico debido a su amplio rango y buena precisión a bajas concentraciones iónicas [7].

## 2. Hipótesis

La adición de estaño o indio a electrodos de bismuto en película delgada permitirá ampliar o desplazar la ventana de potencial mejorando la detección de metales pesados en solución acuosa.

## 3. Objetivos

### 3.1. Objetivo general

Demostrar la capacidad de detección de iones de cadmio disueltos en solución acuosa empleando electrodos de película delgada de bismuto dopados con estaño e indio depositadas por Magnetron Sputtering mediante la Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada para comparar su efectividad de detección en comparación a una película delgada de bismuto.

### 3.2. Objetivos particulares

- Establecer las condiciones óptimas de depósito de Bi-Sn y Bi-In para la obtención de electrodos duraderos y funcionales.
- Identificar los cambios en las propiedades físicas y electroquímicas en los co-depositos de Bi-Sn y Bi-In respecto a los realizados con Bi puro.
- Evaluar el efecto de la adición de Sn o In en las ventanas de potencial y su efecto en la detección de iones de cadmio a una concentración definida.

## 4. Marco teórico

### 4.1. Materiales

El bismuto es un elemento químico metálico altamente diamagnético, se expande al solidificarse, es un mal conductor térmico y eléctrico, posee un bajo punto de fusión ( $271^{\circ}\text{C}$ ) y entre los elementos no radioactivos, presenta la mayor masa atómica (208.98 u). Este elemento en la ciencia de materiales se ha empleado como sustituto de aquellos elementos que presentan riesgos a la salud y/o ambientales como es en el caso del plomo, debido a su pequeña diferencia de densidad. En el caso de este experimento, los electrodos con películas delgadas de bismuto muestran un desempeño comparable al de los electrodos de mercurio, estas películas se suelen depositar en sustratos de carbono vítreo o fibra de carbono. Las pruebas de Voltamperometría de Redisolución Anódica realizadas con este tipo de electrodos han formado picos bien definidos de soluciones que contiene cadmio, plomo, talio y zinc. Además, presentan una ventana de potencial entre  $-1.2\text{ V}$  a  $-0.2\text{ V}$  que permite la cuantificación de la mayoría de los metales medidos empleando un electrodo de mercurio con la excepción del cobre, antimonio y el propio bismuto. Pese a la efectividad de las películas de bismuto, estas no se han introducido en gran medida al mercado industrial y aún hay posibilidad de aumentar su capacidad de experimentación [6].

Siendo el objetivo principal de la tesis el desarrollar electrodos de película delgada de bismuto en conjunto con otros metales, se optó por el uso de estaño e indio.

El estaño es un metal pesado no ferroso con bajo punto de fusión ( $232^{\circ}\text{C}$ ), baja dureza, alta plasticidad y baja temperatura de recristalización, suele ser procesado en placas y rollos empleados en sectores industriales, agricultura, medicina, entre otros. Como elemento aleante, el estaño presenta una alta resistencia a la corrosión y son ampliamente utilizadas como recubrimientos. En conjunto, el bismuto y el estaño dan origen a aleaciones de bajo punto de fusión, sobre todo en la aleación eutéctica, como se puede apreciar en su respectivo diagrama de fases binario (Figura 2) [8].

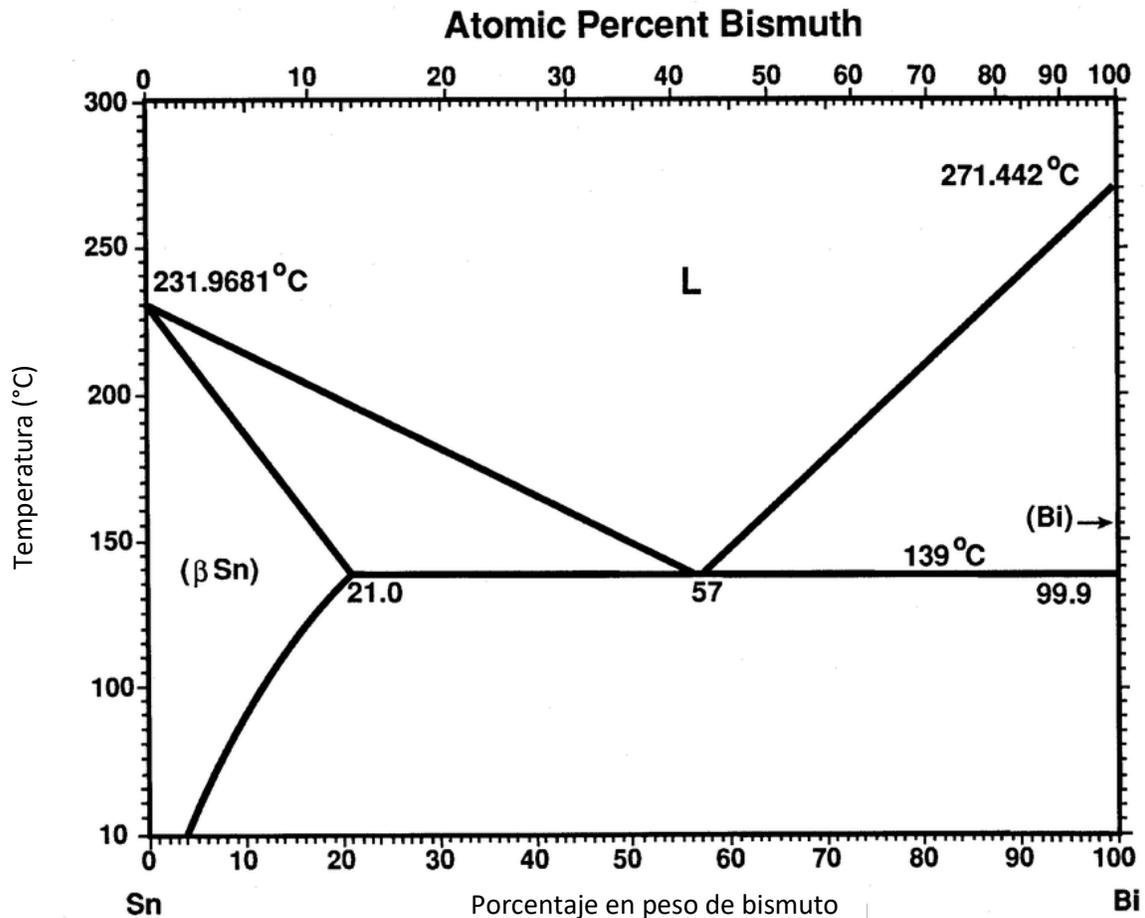


Figura 2. Diagrama de fases binario Sn-Bi. Nótese que una aleación eutéctica presentará el punto de fusión más bajo de todas las proporciones posibles [8].

El indio es un elemento químico de naturaleza metálica de aspecto lustroso, bajo punto de fusión (157 °C), alta ductilidad, maleable y de propiedades similares al galio y talio (ambos elementos del grupo 13 al igual que el indio) [9]. La mayoría de las aplicaciones modernas del indio es en aleaciones de este elemento en vez de su variante pura. Como elemento aleante es compatible con el galio formando aleaciones de bajo punto de fusión que han sustituido al mercurio, sin embargo, el indio también se amalgama fácilmente con el bismuto. Los equipos electrónicos actuales emplean al indio como un dopante del nitruro de germanio para la fabricación de luces LED, transistores, termistores y celdas fotovoltaicas, pero la aplicación más importante del indio se encuentra en sus óxidos en conjunto con estaño que se usan como revestimiento en vidrios como gafas para soldar, ventanas y pantallas táctiles aprovechando su capacidad conductora de

electricidad y el poder reflejar determinadas longitudes de onda evitando el sobrecalentamiento [10]. Respecto a las aleaciones de Bi-In, las combinaciones resultantes presentan bajos puntos de fusión (Figura 3) que son aprovechados para emplearse como soldadores de buena mojabilidad que son capaces de soldar materiales no metálicos facilitando procesos de fabricación [11].

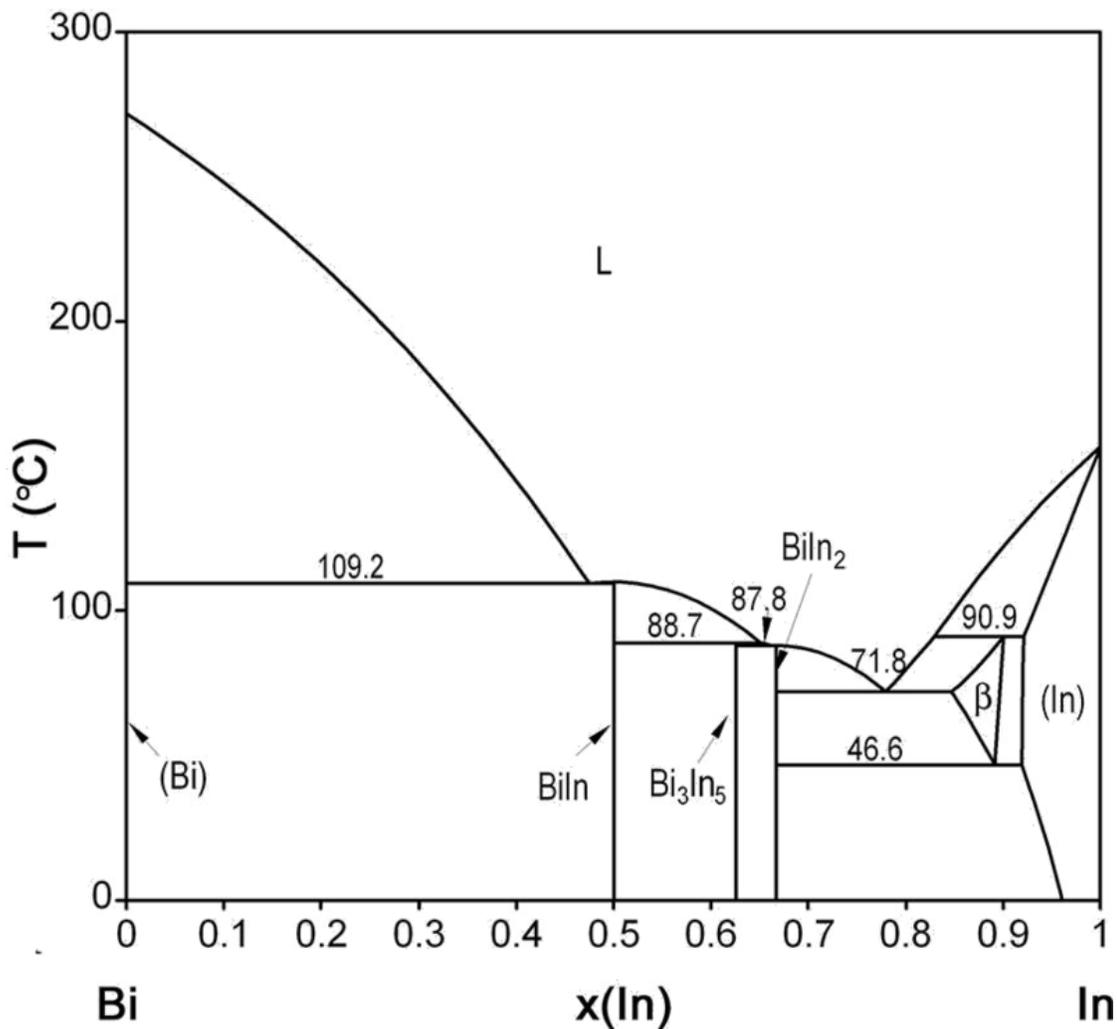


Figura 3. Diagrama de fases Bi-In. La adición de indio reduce el punto de fusión de la aleación hasta una temperatura mínima de 71.8 °C [11].

En un artículo reciente de Heard y Lennox sobre materiales propuestos para electrodos utilizados en procesos de electrosíntesis, se presentan los sobrepotenciales de evolución de hidrógeno de diferentes elementos (Figura 4), en donde se observa que tanto Sn como In se encuentran más negativos que el Bi. Con base en esta información se planteó la hipótesis del presente trabajo,

proponiendo investigar si la adición de Sn o In al Bi podría ampliar la ventana de potencial hacia valores más negativos [12].

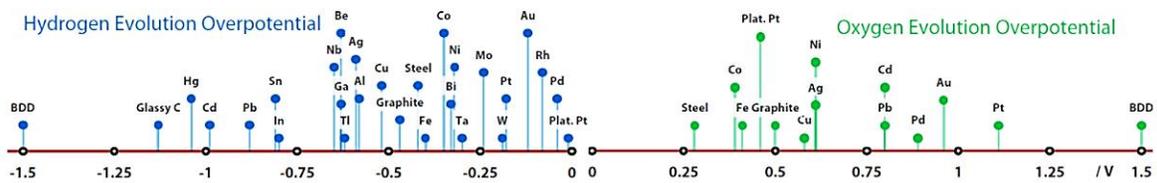


Figura 4. Sobrepotencial de evolución de hidrógeno y oxígeno de diferentes materiales [12].

## 4.2. Electroquímica

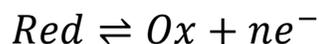
La electroquímica estudia las reacciones químicas que producen la electricidad y los cambios asociados con el paso de la corriente eléctrica a través de la materia. Las reacciones involucran la transferencia de electrones, por eso son reacciones de oxidación-reducción (Reacción redox).

Los dispositivos como los automóviles, teléfonos inteligentes, tabletas electrónicas, relojes, marcapasos y muchos otros usan las baterías como energía. Las baterías usan las reacciones químicas que producen la electricidad de forma espontánea y que se pueden convertir en trabajo útil. Todos los sistemas electroquímicos involucran la transferencia de los electrones en un sistema de reacción. En muchos sistemas, las reacciones ocurren en una región conocida como la celda, donde la transferencia de los electrones ocurre en los electrodos. La electroquímica permite a los investigadores analizar una amplia variedad de sistemas que abarcan desde moléculas a materiales con diversos campos de aplicación en distintas áreas [13].

Una reacción redox involucra la transformación de la materia mediante el intercambio de electrones a nivel atómico. Cuando una especie química pierde uno o más electrones, se oxida. Cuando gana electrones, se reduce. Dicha transformación es conocida como semirreacción de óxido-reducción o semirreacción redox. Involucra dos especies cuyos elementos existen en dos formas distintas llamadas el oxidante (o agente oxidante) y el reductor (o agente

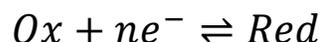
reductor) denotados como Ox y Red respectivamente que en conjunto forman un par redox [14].

La ecuación general de la semirreacción redox para la oxidación es la siguiente:



Donde Ox es el oxidante y Red es el reductor.

La ecuación general de la semirreacción redox para la reducción es la siguiente:



Donde Ox es el oxidante y Red es el reductor.

### 4.3. Celda Galvánica

Las celdas galvánicas, también llamadas las celdas voltaicas, son celdas electroquímicas en las que las reacciones espontáneas de oxidación-reducción producen energía eléctrica. En una celda galvánica, los dos electrodos deben estar unidos externamente para completar el circuito eléctrico con una carga externa y así evitar el cortocircuito. De este modo, la corriente puede aprovecharse y utilizarse para suministrar energía eléctrica en baterías o pilas de combustible. Así, la conversión energéticamente favorable de las sustancias químicas da lugar a la energía eléctrica por medio de las reacciones redox.

Dentro de una celda galvánica, las semirreacciones de oxidación y reducción están separadas y conectadas a través de un cable, lo que obliga a los electrones a fluir a través de este (Figura 5). En una de las configuraciones, las semirreacciones se conectan mediante un disco poroso, en la otra, las semirreacciones están conectadas a través de un puente salino cuyo propósito es permitir que los iones fluyan entre las semirreacciones sin que las soluciones se mezclen, lo que permite mantener la neutralidad de carga de las soluciones.

La transferencia de electrones de la semicelda de oxidación a la semicelda de reducción conduce a una acumulación de carga positiva en la primera y de carga negativa en la segunda. Por otra parte, si no hubiera forma de que los iones fluyeran entre la solución, esta acumulación de carga se opondría y reduciría a la mitad el flujo de electrones entre el ánodo y el cátodo [15].

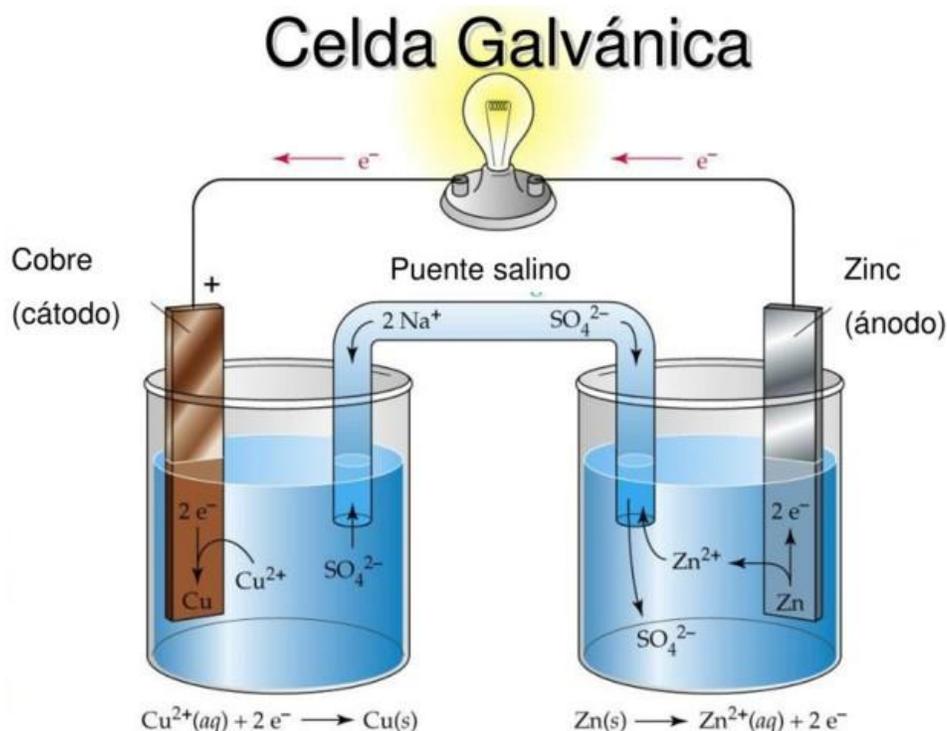


Figura 5. Ejemplo de una celda galvánica de Cu-Zn [15].

#### 4.4. Técnicas electroanalíticas

Existen diversos métodos electroanalíticos, todos ellos se basan en la medida de una magnitud eléctrica, dividiéndose en métodos iónicos y electrónicos [16].

Los métodos electrónicos, son aquellos que se encargan de la medida de magnitudes que están asociadas a procesos del electrodo. Todos estos procesos tienen lugar en la interfase electrodo-disolución. Los métodos que tienen lugar en la interfase pueden ser estáticos o dinámicos en función de cómo actúen las celdas electrolíticas en ausencia o presencia de corriente eléctrica. La diferencia

entre estos reside en que el potencial de los estáticos se mide en el equilibrio, mientras que en los dinámicos se produce el fenómeno de electrólisis.

Según las propiedades electroquímicas medidas se distinguen una serie de técnicas electro analíticas:

- Potenciometría: Técnica que mide el potencial de un sistema electroquímico en equilibrio para determinar la actividad de algunas sustancias de la disolución sin paso de corriente apreciable. Se podría considerar que es el más utilizado en cuanto a medidas instrumentales químicas.
- Conductimetría: Método que se utiliza para medir la conductividad de una disolución iónica o salina y se realiza por medio del movimiento de estos en la disolución.
- Electrogravimetría: El fin es la determinación de la cantidad de analito presente mediante su conversión electrolítica en un producto que se deposita y se pesa en uno de los electrodos. Es necesario que haya una corriente eléctrica.
- Coulombimetría: En este caso la cantidad de analito se determina midiendo la cantidad de descarga eléctrica necesaria para convertirlo totalmente en producto. Estos dos últimos métodos descritos son electrolíticos, es decir, hay una carga neta y una reacción de celda neta. Son métodos relacionados en los cuales la electrólisis se lleva a cabo durante un tiempo determinado para asegurar la oxidación-reducción completa de la sustancia a analizar y formar un producto de composición conocida.
- Voltamperometría: Este método se basa en la medida de la corriente en función del potencial aplicado a un electrodo pequeño sumergido en una disolución que contiene una especie electroactiva en condiciones de polarización. El consumo de analito es mínimo, mientras que en otros métodos casi todo el analito se convierte en producto [17].

Entre las técnicas de detección de metales pesados, destacamos la Voltamperometría de Redisolución Anódica (ASV por sus siglas en inglés), se trata de una técnica analítica electroquímica versátil que permite la detección y

cuantificación de una gran variedad de especies iónicas metálicas en baja concentración en disolución acuosa (Figura 6) [18].

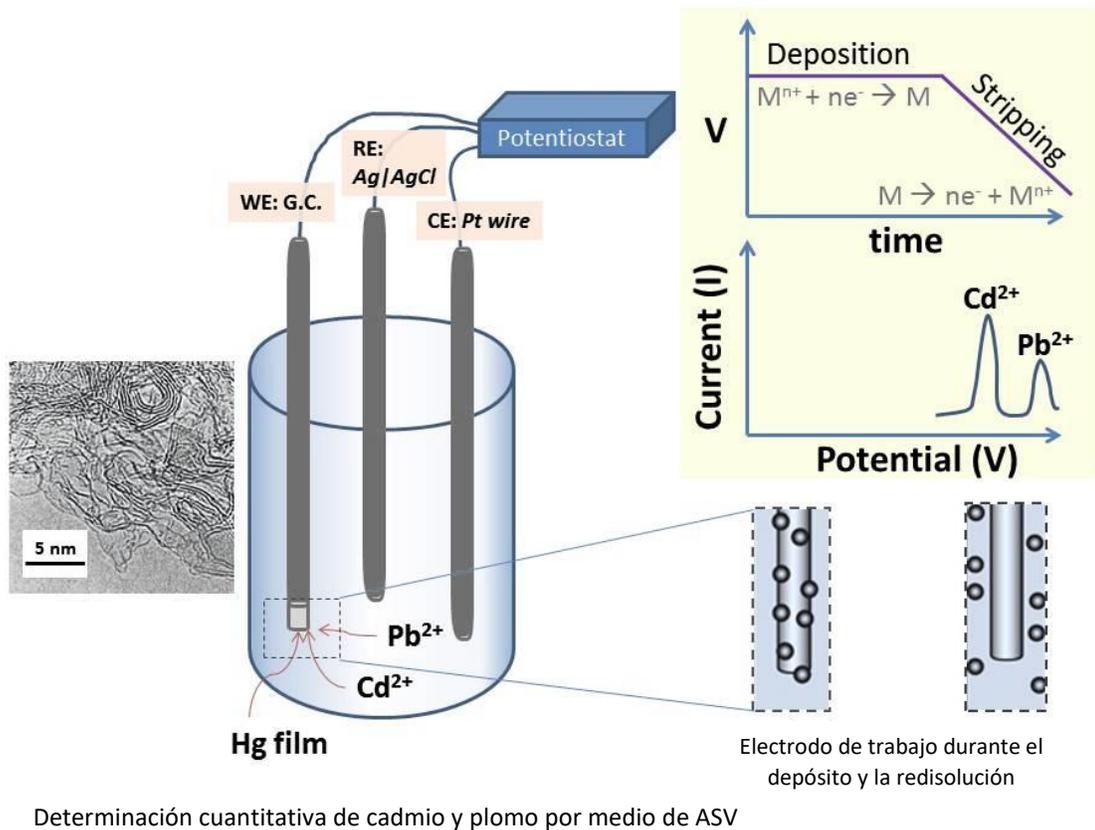


Figura 6. Esquema de un sistema ASV para la determinación de trazas de cadmio y plomo en solución acuosa [19].

En Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) se miden los espectros de fotoelectrones a partir de la excitación de los electrones de los átomos del material mediante un haz de rayos X. Esta técnica semi-cuantitativa permite obtener información de los átomos presentes en las muestras (excepto H y He), así como una cuantificación de la concentración elemental de la muestra en cuestión. El objetivo de aplicar esta prueba a los electrodos fue en detectar la presencia del elemento dopante, así como de posibles contaminantes atrapados en la película delgada.

La prueba de Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) consiste en un haz de electrones proporciona suficiente energía para expulsar los electrones de la capa exterior de los átomos del material a analizar y causar la

emisión de rayos X con un espectro característico basado en su átomo de origen. Este tipo de espectroscopía fue empleada para la obtención de la composición química de las películas delgadas de los electrodos puntualmente y en un área delimitada, además de que el haz de electrones penetra más profundo en la muestra que en XPS.

La técnica principal empleada para medir las capacidades electroquímicas de los electrodos de bismuto fabricados fue la Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada (Square Wave Anodic Stripping Voltammetry, SWASV). Esta técnica electroanalítica es una extensión de la Voltamperometría de Onda Cuadrada (SWV), la cual es una de las técnicas voltamperométricas más rápidas y sensibles, sus límites de detección son comparables con las técnicas cromatográficas y espectroscópicas además de que los parámetros de caracterización de esta técnica también permiten la evaluación de la cinética y el mecanismo del electrodo estudiado. En SWV la forma de la curva del potencial de corriente deriva de la aplicación de potenciales de altura  $\Delta E$  (Amplitud de pulso), variando de acuerdo con el escalón de potencial  $E_{step}$  (en mV) y el tiempo de duración (periodo).

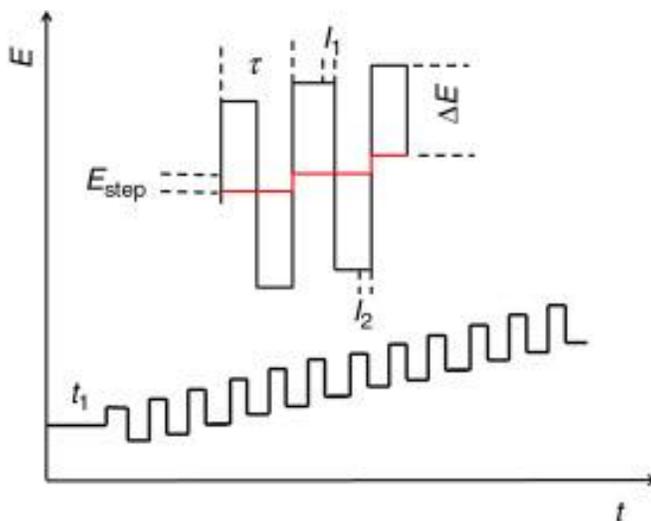


Figura 7. Aplicación de potenciales en una Voltamperometría de Redisolución Anódica [20].

Las curvas de corriente-potencial muestran perfiles bien definidos y usualmente simétricos (Figura 7) debido a que todas las corrientes son medidas solamente al

final de cada semiperiodo y que las variaciones en la altura y ancho del pulso de potencial siempre son constantes para un determinado rango de potencial. Se requiere de un tiempo de acumulación previo donde los iones de la especie de interés se acumulan sobre la superficie del electrodo, posteriormente el potencial aplicado provocará la oxidación de la especie acumulada detectando el punto donde esta reacción sucede. Así, las técnicas electroquímicas pueden ser utilizadas en la síntesis y caracterización de materiales a través de métodos voltamperométricos que relacionan la corriente y el potencial eléctrico en la celda electroquímica.

En sensores amperométricos, se aplica un potencial eléctrico constante a la celda electroquímica y aparece una corriente correspondiente debido a las reacciones redox que ocurren en la superficie del electrodo de trabajo. Esta corriente se puede utilizar para cuantificar las reacciones involucradas. Los sensores amperométricos pueden operarse a través de Voltamperometría Cíclica, otra poderosa técnica para la síntesis y caracterización de diferentes especies electroactivas, y la relación entre la característica corriente-potencial de cada reacción de oxidación o reducción involucrada. En general, los sensores voltamperométricos se utilizan en la detección de especies en reacciones redox que ocurren en la celda electroquímica.

Los electrodos de película delgada son laminados junto con la especie que funge de analito en la superficie del electrodo primario, produciendo un electrodo de metal compuesto del cuál su analito puede ser reducido, identificado y cuantificado [19].

#### 4.5. Potencial Redox

El potencial estándar de reducción permite determinar el potencial de un electrodo dentro de una celda galvánica. Los valores de potencial están dados respecto al Electrodo Estándar de Hidrógeno (Standard Hydrogen Electrode) [21]. Las condiciones estándar presentan las siguientes especificaciones:

Temperatura 25°C/298.15 K

Presión 1 atm/100 KPa

Concentración 1 M

Los potenciales estándar de las especies químicas de interés para esta tesis se enlistan en la Tabla 1.

*Tabla 1. Potencial estándar de reducción de las especies químicas involucradas durante la fase experimental respecto a un electrodo estándar de hidrógeno.*

Elemento	Reacción			(V)
Bi	$\text{Bi}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-}$	→	$\text{Bi}(\text{s})$	+0.32
Sn	$\text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	→	$\text{Sn}(\text{s})$	-0.14
In	$\text{In}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^{-}$	→	$\text{In}(\text{s})$	-0.34
Cd	$\text{Cd}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	→	$\text{Cd}(\text{s})$	-0.40
Zn	$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^{-}$	→	$\text{Zn}(\text{s})$	-0.76

#### 4.6. Método de Depósito: Magnetron Sputtering

Magnetron Sputtering (MS) es una tecnología de depósito que involucra un plasma gaseoso el cual es generado y confinado en un espacio que contiene el material a ser depositado, llamado blanco. La superficie del blanco es erosionada por iones de alta energía dentro del plasma y los átomos liberados viajan a través de la cámara de vacío y es depositado sobre un sustrato para formar una película delgada.

Para empezar el proceso se emplea una bomba de vacío para minimizar las presiones parciales de los gases y de posibles contaminantes. Luego de que se ha alcanzado la presión base establecida, se deja fluir el gas que formará el plasma para el depósito y se regula la presión de trabajo en el rango de los mTorr empleando un sistema de control de presión.

La generación del plasma empieza aplicando un voltaje alto entre el cátodo y el ánodo, lo cual provoca que los electrones presentes en el gas de depósito se aceleren lejos del cátodo provocando colisiones con los átomos cercanos del gas de depósito. Cada una de estas colisiones provoca que los átomos en la superficie del blanco sean trasladados por el vacío con suficiente energía cinética para alcanzar la superficie del sustrato. Normalmente se emplea argón o xenón como gas de depósito por su alto peso molecular para permitir un mayor número de colisiones que está ligado a una mayor velocidad de depósito [20].

## 5. Desarrollo experimental

### 5.1. Equipo

- Sistema de alto vacío
- Potenciostato Gamry Reference 600 y CH900
- Perfilómetro

### 5.2. Materiales

- Blanco de Bi químicamente puro
- Blanco de Bi<sub>5</sub>In
- Blanco de Bi<sub>20</sub>Sn
- Portaobjetos
- Solución buffer de acetato pH 4.7
- Solución iónica de cadmio 200 ppb
- Solución iónica de zinc 200 ppb
- Electrodo de plata/cloruro de plata saturado
- Contra-electrodo de grafito
- Agua destilada
- Solución de ácido nítrico 3 M
- Cinta de teflón
- Cinta de poliamida

### 5.3. Metodología de trabajo

#### 5.3.1. Magnetron Sputtering

Se realizaron co-depósitos de películas de Bi, Bi-Sn y Bi-In. La técnica de Magnetron Sputtering (MS) consiste en la formación de un condensado sobre la superficie de un sustrato resultando en una película delgada. Se emplearon 3 tipos de blancos en el magnetrón:

- Blanco de bismuto puro.
- Blanco de Bi5In.
- Blanco de Bi20Sn.

El sustrato empleado para la fabricación de los electrodos fue vidrio cortado de forma rectangular con dimensiones de 2.5 cm x 1.5 cm previamente lavados en orden con solución Micro-90©, isopropanol y agua destilada. La fabricación de las películas estuvo ligada a variables que fueron modificadas entre experimentos tales como la presión, el tiempo de depósito, el ángulo de depósito y la rotación del sustrato. Para las muestras denominadas Bi-Sn1, se emplearon dos magnetrones con los blancos de Bi y Bi20Sn para obtener una aleación distinta de Bi-Sn (Figura 8).

Los parámetros de mayor relevancia se enlistan a continuación:

- Presión de trabajo: Es la presión a la cual se realiza el co-depósito dentro de la cámara de vacío. Esta presión deriva de la presión base a la cual se redujo mediante una bomba para obtener un ambiente de trabajo al vacío.
- Potencia: Cantidad de energía suministrada desde la fuente de poder al sistema de vacío. Este parámetro fue uniforme para las 4 muestras empleando 20 W.
- Flujo: Se trata del flujo del argón empleado para el co-depósito cuantificado en centímetros cúbicos estándar por minuto (sccm). Durante la fabricación de las películas delgadas no se hizo uso de gases reactivos.
- Tiempo de depósito: Periodo en el cuál las muestras fueron expuestas al magnetron con el blanco metálico. Se empezó a tomar el tiempo al momento de abrir el obturador que cubre al magnetron y finaliza al cerrarlo o cuando se apaga el magnetron desde la fuente de poder. La varianza de este parámetro entre las 4 muestras se debe a que los blancos empleados presentaron puntos de fusión distintos y aquellos con los más bajos se depositaron con un menor tiempo para evitar la fusión del blanco.

Las condiciones finales seleccionadas se especifican en la

Tabla 2.

*Tabla 2. Especificaciones de co-depósito de las muestras fabricadas.*

Parámetro	Bi	Bi-In	Bi-Sn1		Bi-Sn2
			Blanco Bi	Blanco Bi-Sn	
Presión de trabajo (mTorr)	10	15	10	10	15
Potencia (W)	20	20	20	20	20
Flujo (sccm)	16	18	16	16	18
Tiempo de depósito (min)	16	10	15	15	12



Figura 8. Interior de la cámara de co-depósito empleando dos magnetrones con diferentes blancos.

### 5.3.2. Preparación de los blancos

Se emplearon 3 diferentes blancos para el co-depósito de las muestras de vidrio, su proceso de fabricación consistió en emplear los metales involucrados en forma sólida, calentarlo dentro de un molde cilíndrico a 500°C hasta la fusión total de los componentes. Se tomaron en cuenta especificaciones considerando la cantidad de dopante disponible, el punto de fusión teórico de la aleación generada de acuerdo con su respectivo diagrama de fases binario y las condiciones de la cámara de vacío donde se llevó a cabo el co-depósito.

Bi: Se fundió un lingote de bismuto dentro del molde cilíndrico para dar la forma al blanco, posteriormente se dejó enfriar lentamente a temperatura ambiente para poder retirarse del molde y se lijó de los bordes para poder ser instalado en el magnetrón sin exceder el límite que podría dejar la pieza a desnivel (Figura 9). Este último punto fue de vital importancia debido a que el primer blanco de bismuto

empleado al no estar correctamente colocado se fundió parcialmente durante el co-depósito (Figura 10).



*Figura 9. Blanco de Bi puro empleado durante los depósitos de las muestras de Bi y Bi-Sn1.*



*Figura 10. Blanco fallido de Bi parcialmente fundido debido a la alta energía suministrada durante el co-depósito por un periodo de tiempo prolongado.*

Bi<sub>20</sub>Sn: De manera similar al blanco de Bi puro, el lingote se fundió con la diferencia de que se añadieron trozos de estaño manteniendo una relación 1:5 de Sn:Bi con el fin de generar la aleación Bi<sub>20</sub>S. Considerando que el estaño llega a su punto de fusión a aproximadamente 232°C, la cual es una temperatura inferior a la del bismuto (271°C), los trozos de estaño aseguraron su total fundición dentro de la mezcla cuando el bismuto ya se encontraba en fase líquida. Posteriormente, la mezcla se solidificó enfriándose a temperatura ambiente y se lijó para ajustarse al diámetro del magnetron y tener una superficie plana en ambas caras (Figura 11 y Figura 12).



*Figura 11. Blanco de Bi<sub>20</sub>Sn empleado para los depósitos de las muestras de Bi-Sn1 y Bi-Sn2.*

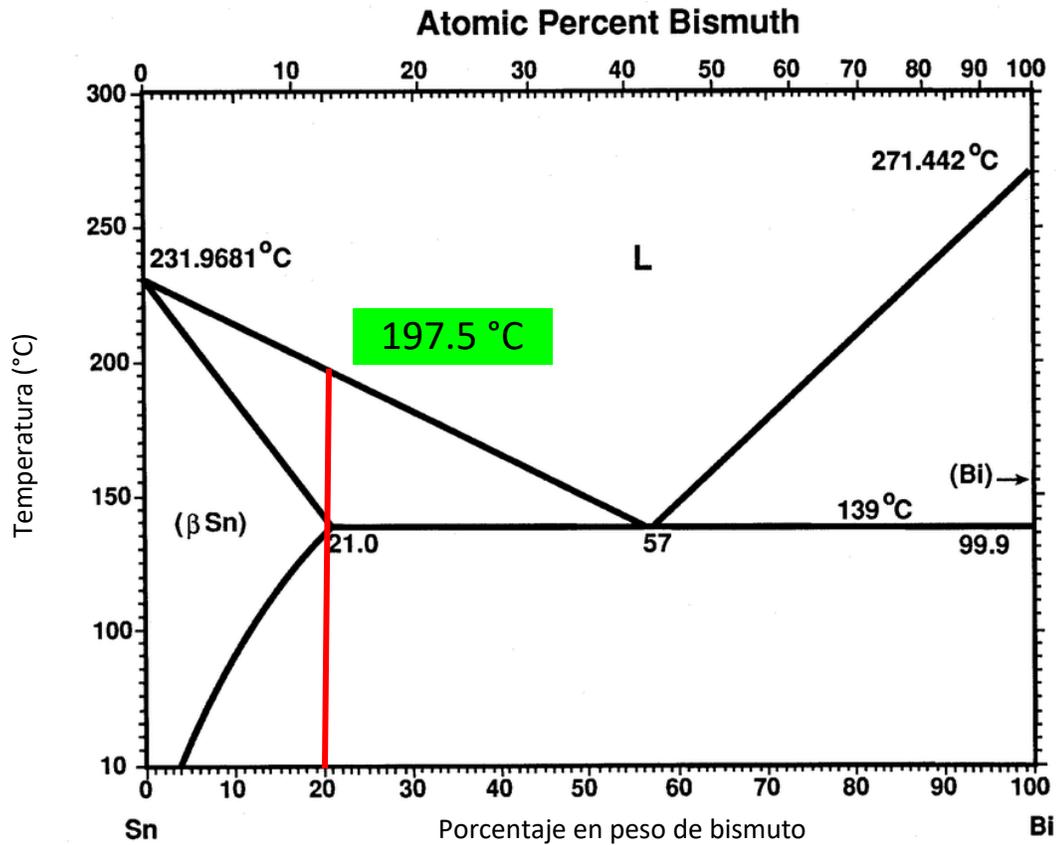


Figura 12. Aleación Bi20Sn en el diagrama binario Bi-Sn.

Bi5In: Debido a la cantidad limitada de alambre de In disponible para la experimentación (5g), se calculó la aleación con la mayor cantidad de elemento dopante, resultando en la aleación Bi5In. Además, otro factor importante considerado fue el punto de fusión de la aleación resultante, el In reduce drásticamente el punto de fusión de las aleaciones que lo involucran entre los principales componentes, por lo cual una baja cantidad de In mantuvo un punto de fusión afín al de un blanco de bismuto puro para reducir el riesgo de fusión del blanco. Para su preparación, se fundió el alambre de indio fragmentado dentro del bismuto líquido distribuyéndolo de manera uniforme. De manera similar a los dos blancos anteriores, se aseguró el lijado suficiente para su instalación en el magnetron (Figura 13 y Figura 14).



Figura 13. Blanco de Bi5In empleado para los depósitos de las muestras de Bi-In.

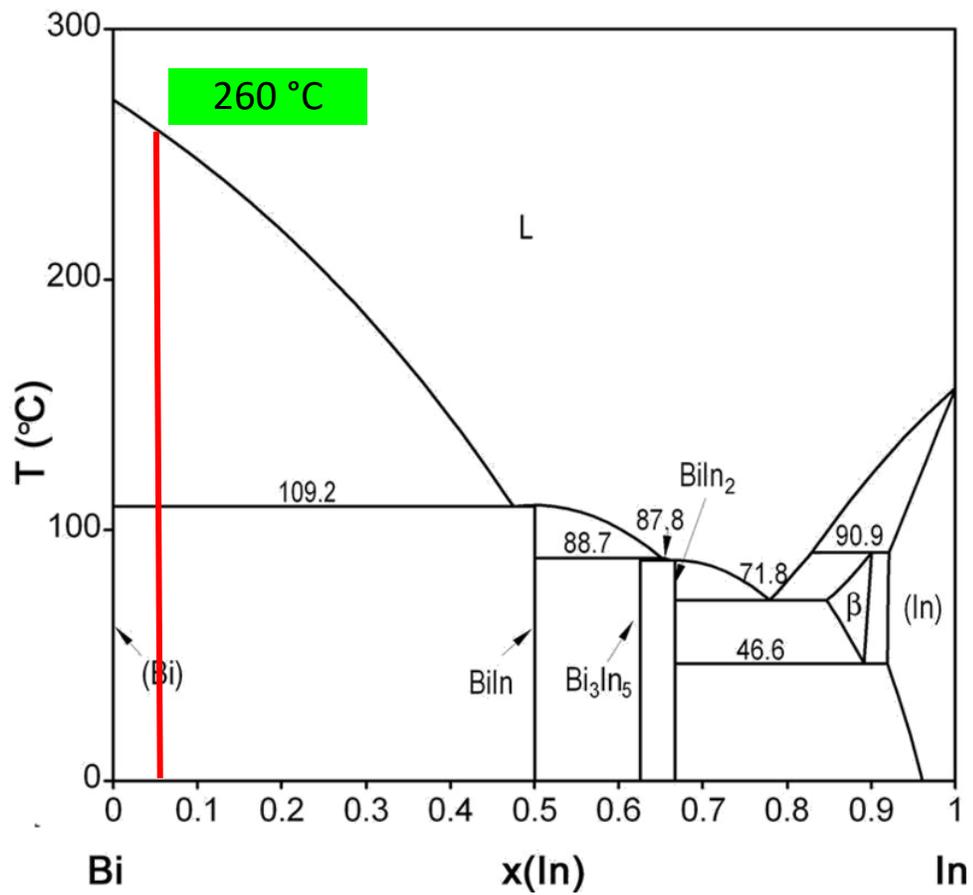


Figura 14. Aleación Bi5In en el diagrama binario Bi-In.

### 5.3.3. Perfilometría

Una vez obtenidas las películas depositadas en los electrodos, se realizaron mediciones de rugosidad y espesores de las muestras empleando un perfilómetro manual. La rugosidad de las muestras se obtuvo midiendo en zonas selectas ubicadas en tres puntos diferentes de la muestra para obtener un promedio, se rechazaron aquellas mediciones obtenidas en zonas que presenten valles y/o depresiones muy pronunciadas debido a la posible presencia de inclusiones, contaminantes superficiales o desgaste de la película.

En las muestras selectas medidas en el perfilómetro se midieron valores de rugosidad superficial ( $R_a/S_a$ ), la cual se define como la media aritmética de las desviaciones de las alturas con respecto a una línea media (Ecuación 1).

$$R_a = \frac{1}{l} \int_0^l |y(x)| dx$$

*Ecuación 1. Rugosidad superficial*

Para medir los espesores de las películas, se marcaron puntos con un marcador sobre muestras selectas, tras realizar el depósito se lavaron con acetona para remover la tinta dejando una zona libre de depósito que se empleó de referente para la medición del espesor. Se tomarán 3 medidas en el borde de la película con la zona expuesta tras el lavado procurando que el paso de la punta abarque ambas zonas para poder apreciar y medir la diferencia de alturas y obtener un promedio del espesor.

### 5.3.4. Voltamperometría Cíclica

**Preparación de los electrodos:** A partir de las muestras selectas se fabricaron electrodos empleando 3 cintas de cobre horizontales para una mejor conductividad en una mitad de la muestra. Con el fin de tener un área uniforme en todos los electrodos, se cubrió la mitad restante con cinta de poliamida perforada, gracias a sus propiedades aislantes y su adhesividad, lograron delimitar el área de los electrodos sin riesgo a fugas o desprendimiento que alterara el área fija de 0.314

cm<sup>2</sup>. Finalmente, se trazó un borde de esmalte en la mitad de los electrodos para fijar la cinta de poliamida que recubre al cobre (Figura 15).



*Figura 15. Electrodo empleado durante las pruebas de SWASV con área delimitada.*

#### 5.3.5. Celda electroquímica

Se realizó el montaje de la muestra en un sistema que consta de una barra de grafito como contraelectrodo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado, la muestra sujeta por un tornillo como electrodo de trabajo y un caimán conectado a tierra. Este sistema se sumerge parcialmente en una solución buffer con un pH específico y se coloca dentro de una jaula de Faraday para evitar interferencias externas (Figura 16).

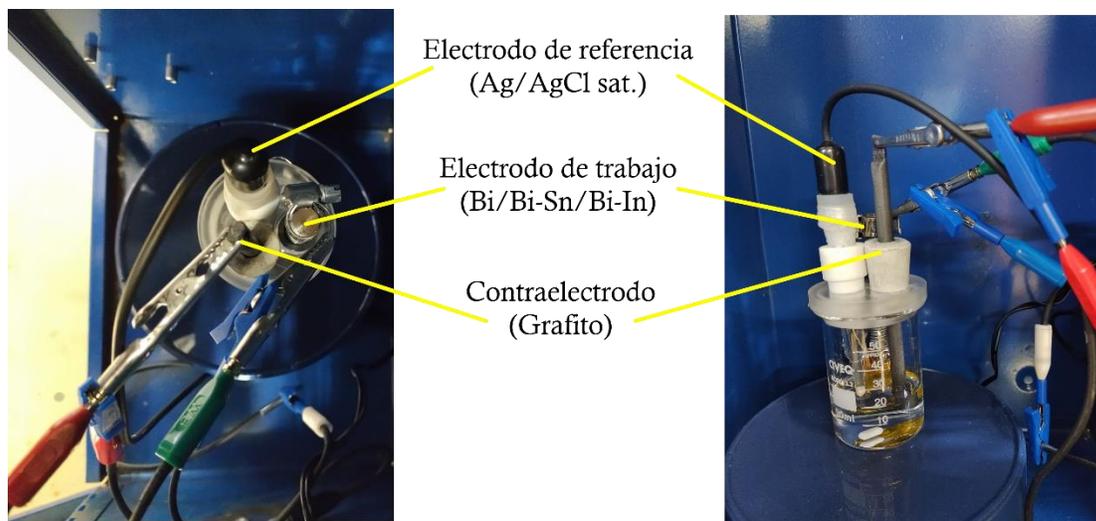


Figura 16. Celda electroquímica experimental.

Empleando el software de evaluación electroquímica del potenciostato CH900, se ajustaron las condiciones de la prueba para tener un ciclo completo de potenciales (-1.5 V a 0.6 V vs Ag/AgCl sat.). Al completar el ciclo pueden identificarse zonas como el pico de oxidación, el pico de reducción, la ventana sin reacción y a qué voltajes suceden. Posteriormente estas gráficas fueron comparadas con el diagrama de Pourbaix del Bismuto para una mejor visualización de las especies químicas oxidándose y reduciéndose durante el proceso a cada de los valores de PH trabajados. El pH empleado durante la fase experimental del presente trabajo se aproxima a 4.7, como se puede observar en los diagramas de Pourbaix generados con la aplicación de Materials Project (Figura 17, Figura 18 y Figura 19) [23], en los 3 blanco empleados a ese nivel de acidez no hay predominancia de especies iónicas en las cuales parte de la película del electrodo resulte en la desintegración de este, sin embargo, se prevé la aparición de especies oxidadas que pueden permanecer al final de la experimentación.

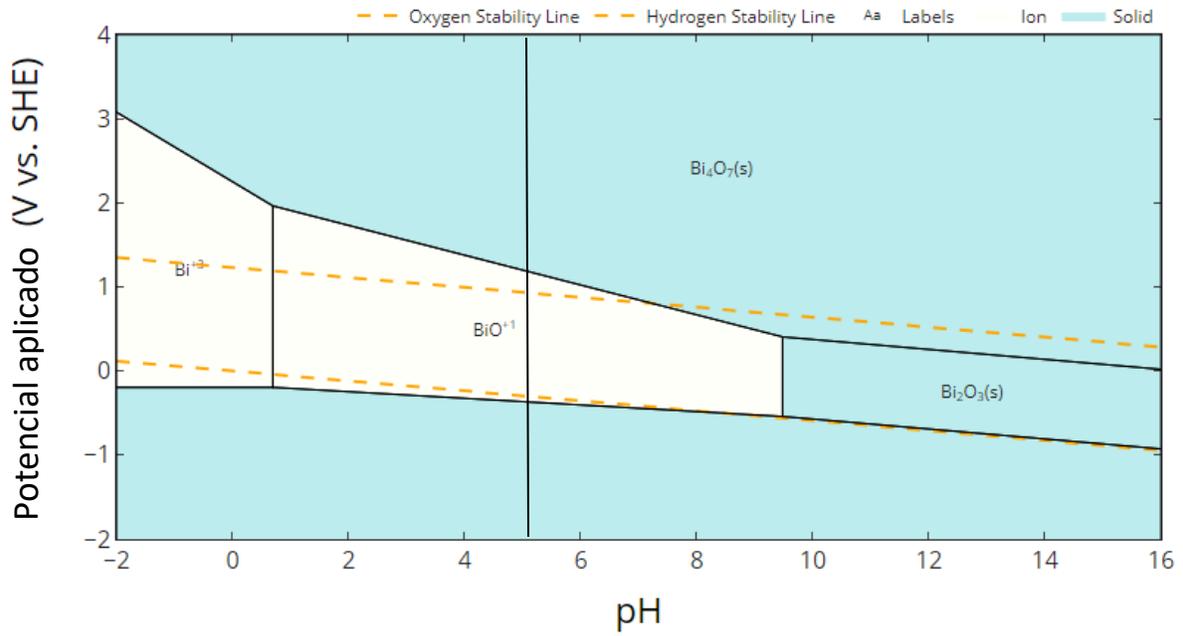


Figura 17. Diagrama de Pourbaix de Bi a 25°C [23].

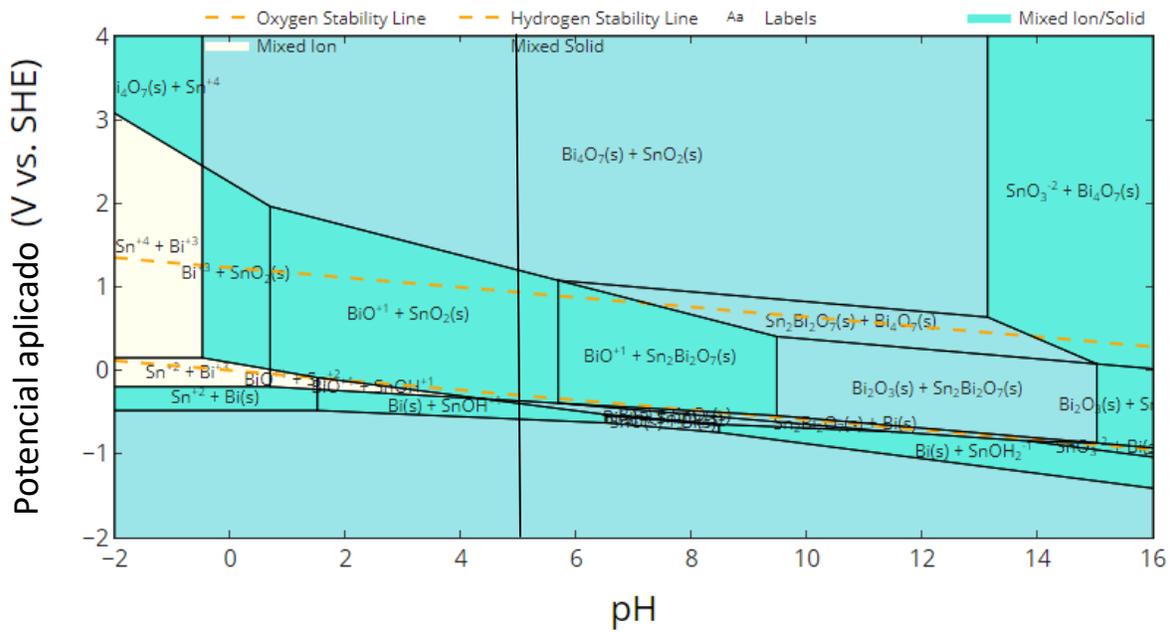


Figura 18. Diagrama de Pourbaix de Bi<sub>20</sub>Sn [23].

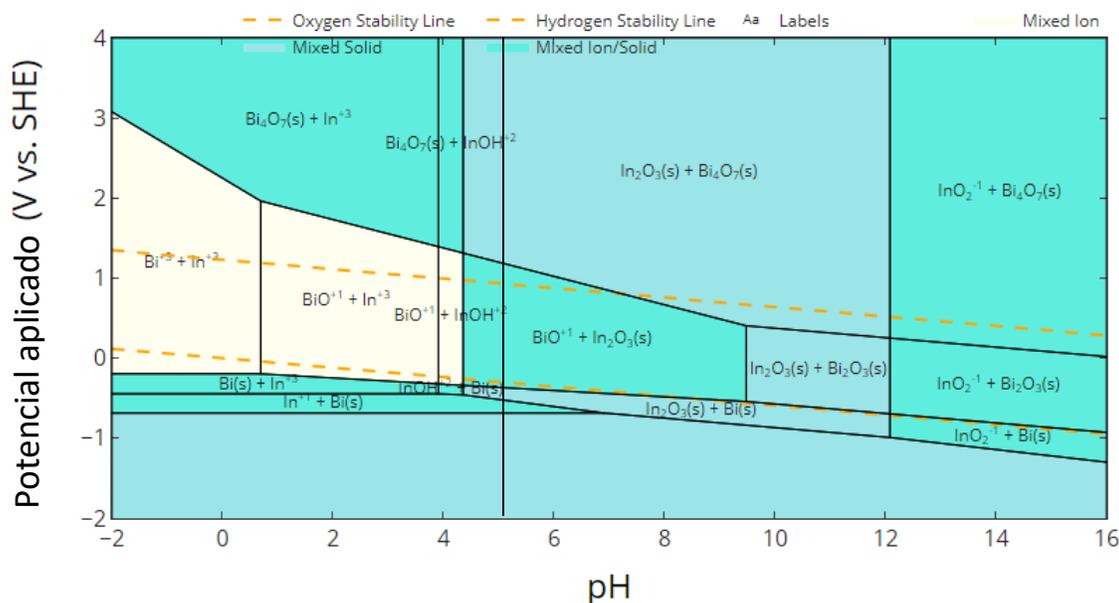


Figura 19. Diagrama de Pourbaix de Bi5In [23].

### 5.3.6. Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada

Se fabricaron electrodos a partir de muestras selectas con películas depositadas de Bi, Bi-In y Bi-Sn empleando la misma preparación del sistema que en voltamperometría cíclica, sin embargo, se hará uso de una solución iónica del metal que se busca detectar a bajas concentraciones simulando una muestra de agua contaminada con metales pesados.

Se tomó en cuenta la variable del tiempo de acumulación del metal en el electrodo y si tuvo la capacidad de detectar el elemento de interés o no. En el presente experimento, se busca que los electrodos fabricados sean capaces de detectar cadmio a una concentración de 200 ppb.

Previo a la experimentación con los electrodos definitivos, se realizaron pruebas a electrodos sin área delimitada modificando variables hasta obtener las mejores condiciones que permitieran lecturas claras y preservación de la película delgada adherida a la superficie del electrodo. Las variables con las cuales se experimentaron fueron las siguientes:

- Agitación durante la acumulación: Sí/No

- Tamaño de pulso (mV): 25/50
- Frecuencia (Hz): 25/50
- Tiempo de acumulación (s): 30/60/120
- Corriente máxima (mA): 1/2/5

Las condiciones definitivas se enlistan en la Tabla 3.

*Tabla 3. Configuración del potenciostato para todas las pruebas de SWASV.*

<b>Variable</b>	<b>Unidades</b>
Initial E/ Sobrepotencial inicial	-1.3 V
Final E/ Sobrepotencial final	-0.3 V
Pulse Size E/Tamaño de Pulso E	50 mV
Frequency/Frecuencia	25 Hz
Max Current/Corriente Máxima	2 mA
Equilibrium Time/Tiempo de Equilibrio	10 s
Electrode Area/Área del electrodo	0.3 cm <sup>2</sup>
Conditioning/Acondicionamiento	30 s
Accumulation time/ Tiempo de acumulación	120 s
IRComp/Corriente complementaria	No

## 6. Resultados

### 6.1. Espesor

Por medio de perfilometría, se obtuvieron tres valores de espesores de película delgada en cada una de las muestras. Para la toma de valores se procuró realizar el barrido en zonas distintas del escalón con la finalidad de tener un promedio de espesor, además de seleccionar una altura libre de picos o depresiones. Se procuró seleccionar un fragmento con menor presencia de picos y valles para realizar la nivelación vía software evitando datos errados debido al ángulo de inclinación de las superficies del sustrato y la película. Los valores de espesor se registraron en la Tabla 4.

Tabla 4. Espesores de película de las 4 muestras empleadas.

No. de prueba	Espesor (nm)			
	Bi	Bi-Sn1	Bi-Sn2	Bi-In
1	748.77	754.81	237.98	461.84
2	766.71	744.43	239.96	457.43
3	787.28	755.97	217.81	453.01
Promedio	767.59	751.74	231.92	457.43
$\Sigma$	15.73	5.19	10.01	3.60

### 6.2. Composición y estructura

Con la finalidad de conocer la composición química de la superficie de las películas delgadas de los electrodos fabricados e identificar posibles contaminantes atrapados en la misma, se realizaron pruebas de Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X a cada muestra. A continuación, se muestran los resultados de la prueba de XPS efectuada a cuatro muestras (Figura 20, Figura 21, Figura 22 y Figura 23).

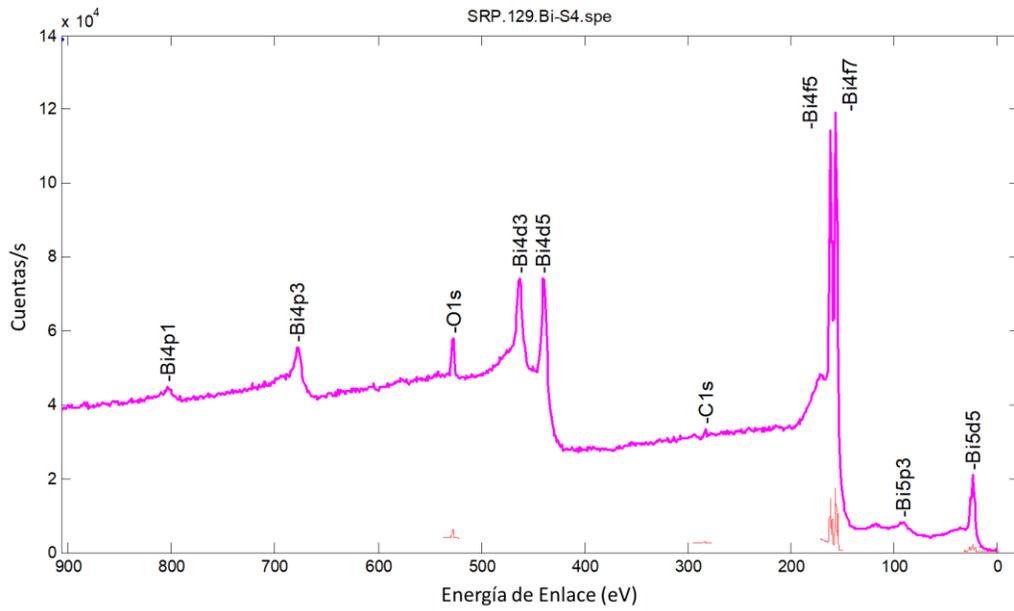


Figura 20. Resultado de XPS de un electrodo de Bi.

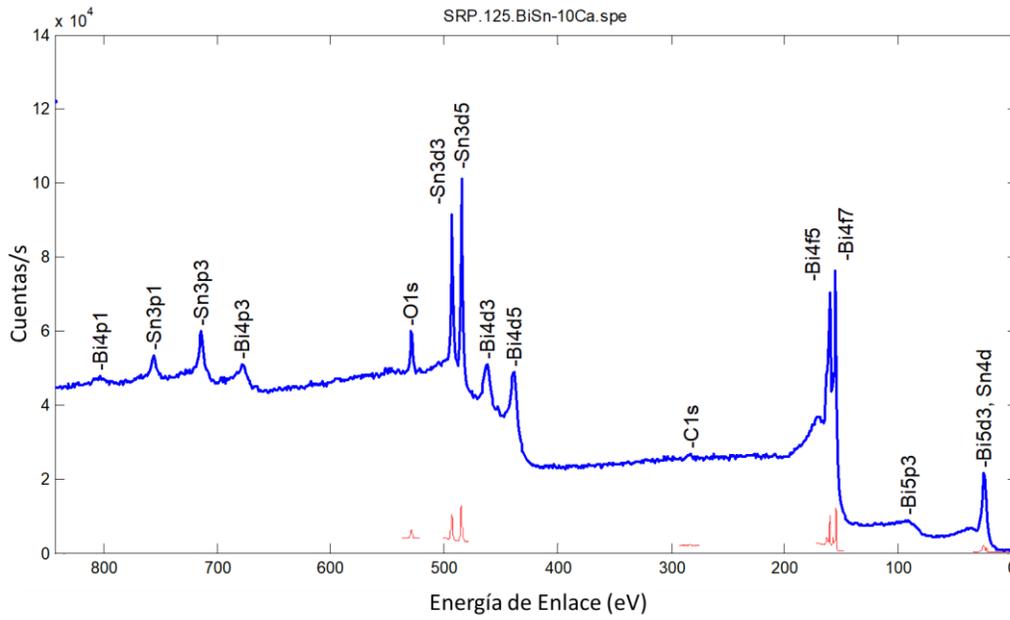


Figura 21. Resultado de XPS de un electrodo de Bi-Sn1.

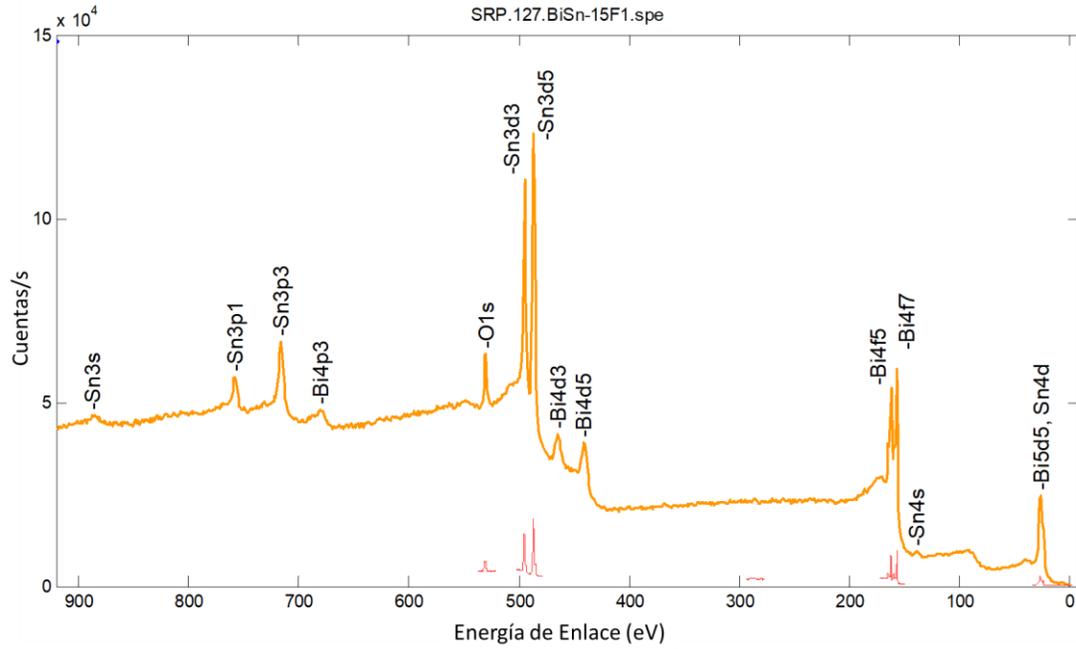


Figura 22. Resultado de XPS de un electrodo de Bi-Sn2.

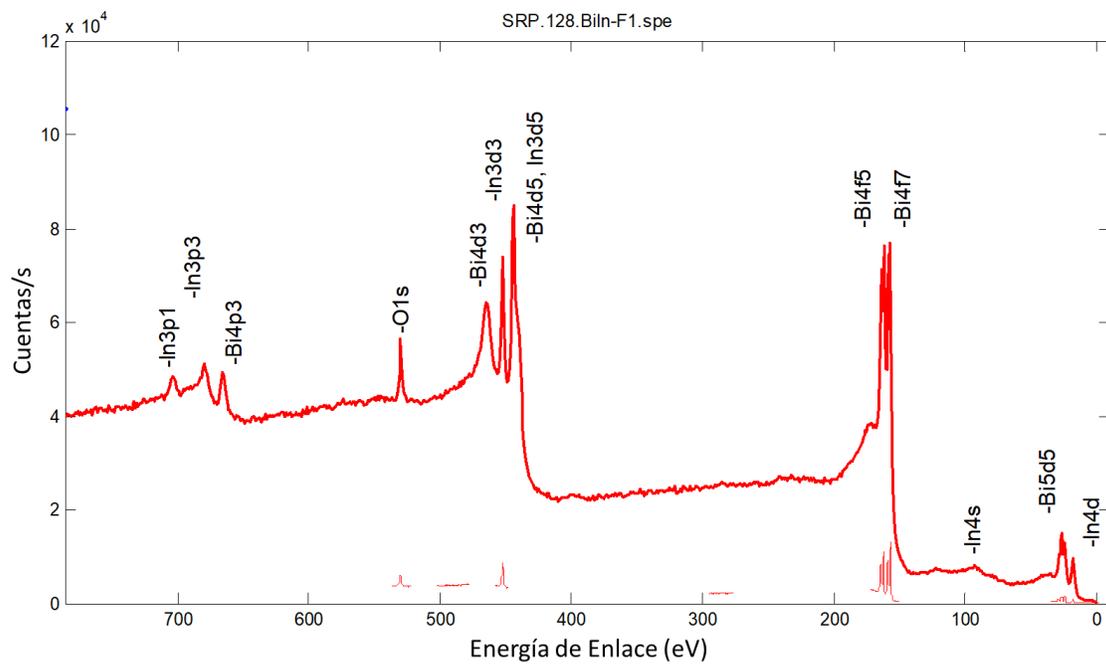


Figura 23. Resultado de XPS de un electrodo de Bi-In.

Los resultados en las muestras de Bi-Sn1 (Figura 24), Bi-Sn2 (Figura 25) y Bi-In (Figura 26) se muestran a continuación.

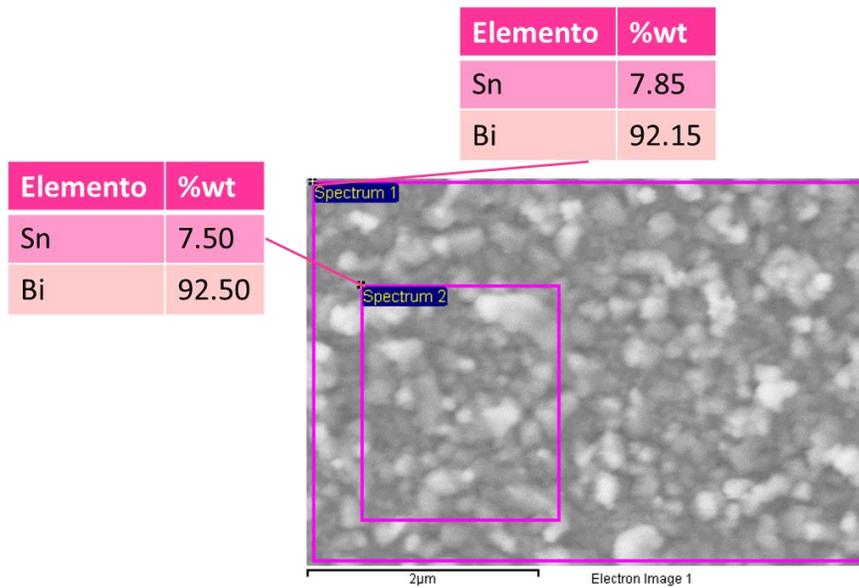


Figura 24. Composición química en peso de la película delgada de Bi-Sn1 en diferentes zonas.

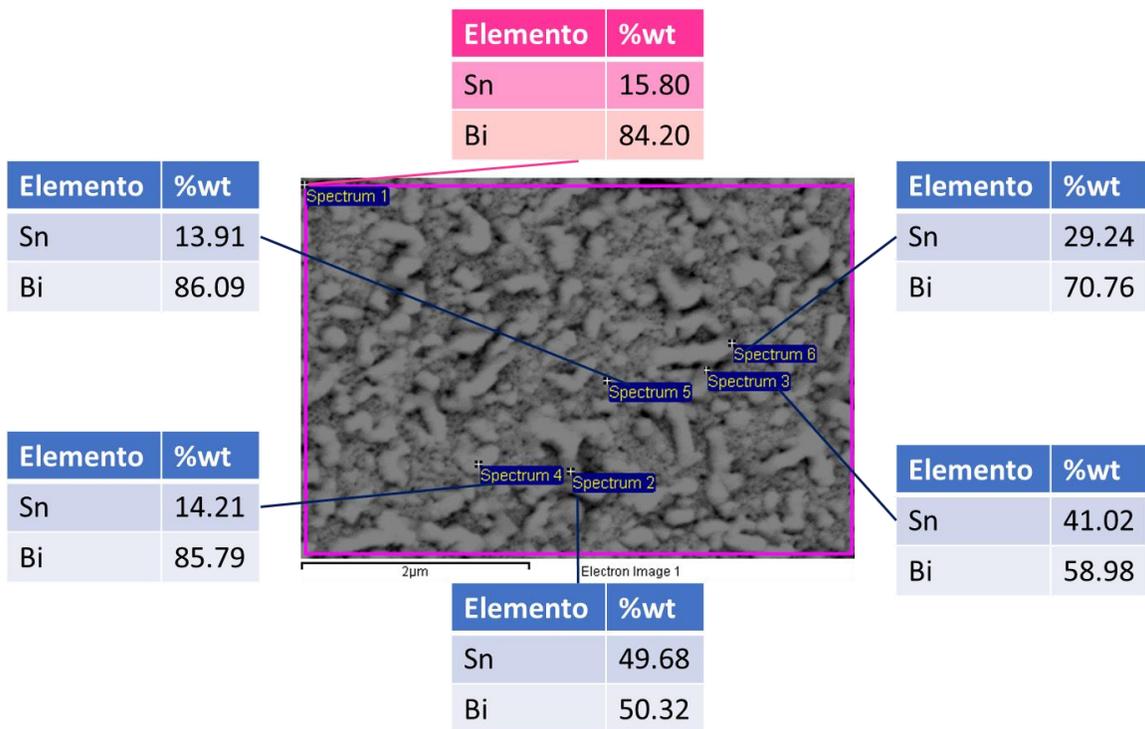


Figura 25. Composición química en peso de la película delgada de Bi-Sn2 en diferentes zonas.

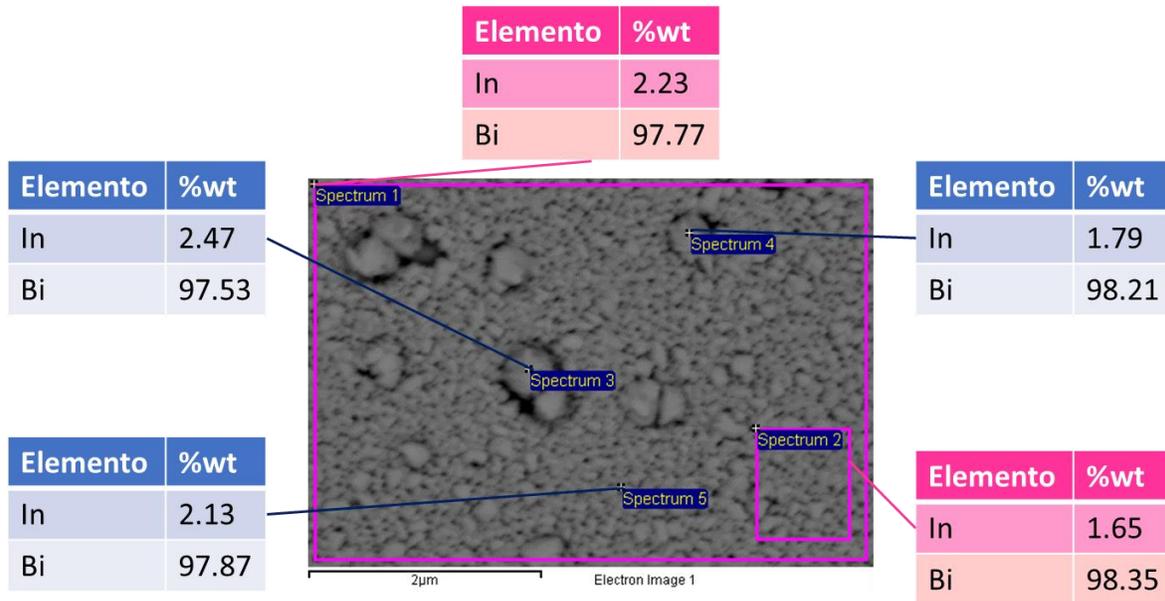


Figura 26. Composición química en peso de la película delgada de Bi-In en diferentes zonas.

Empleando un Microscopio Electrónico de Barrido se tomaron fotografías de los electrodos dopados a diferentes aumentos con la finalidad de observar la estructura superficial de los electrodos a diferentes aumentos. A continuación, se muestran las micrografías obtenidas a 100,000 y 10,000 aumentos con la técnica de Imágenes de Electrones Secundarios (SEI) (Figura 27, Figura 28, Figura 29 y Figura 30).

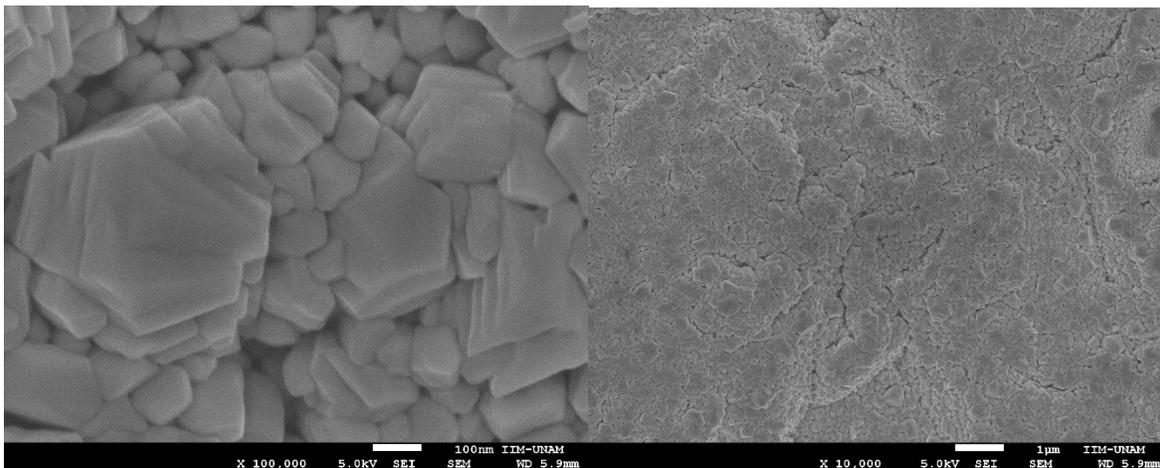


Figura 27. Vista de un electrodo de Bi a 100,000 (Izquierda) y 10,000 (derecha) aumentos en SEM SEI.

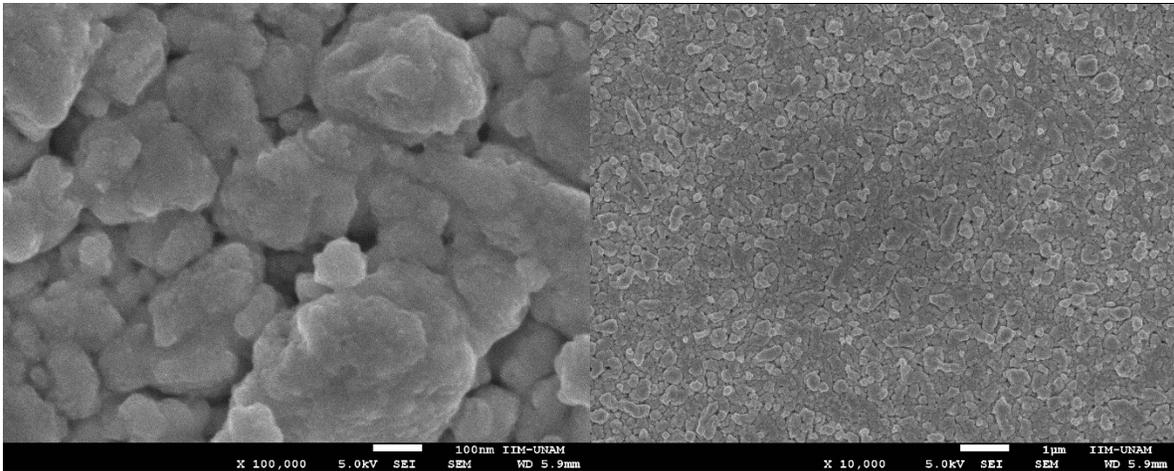


Figura 28. Vista de un electrodo de Bi-Sn1 a 100,000 (Izquierda) y 10,000 (derecha) aumentos en SEM SEI.

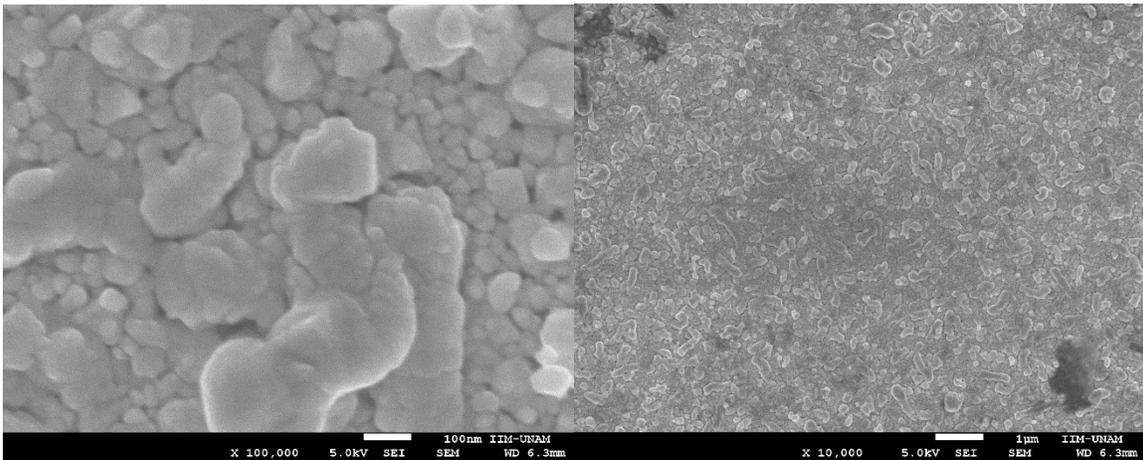


Figura 29. Vista de un electrodo de Bi-Sn2 a 100,000 (Izquierda) y 10,000 (derecha) aumentos en SEM SEI.

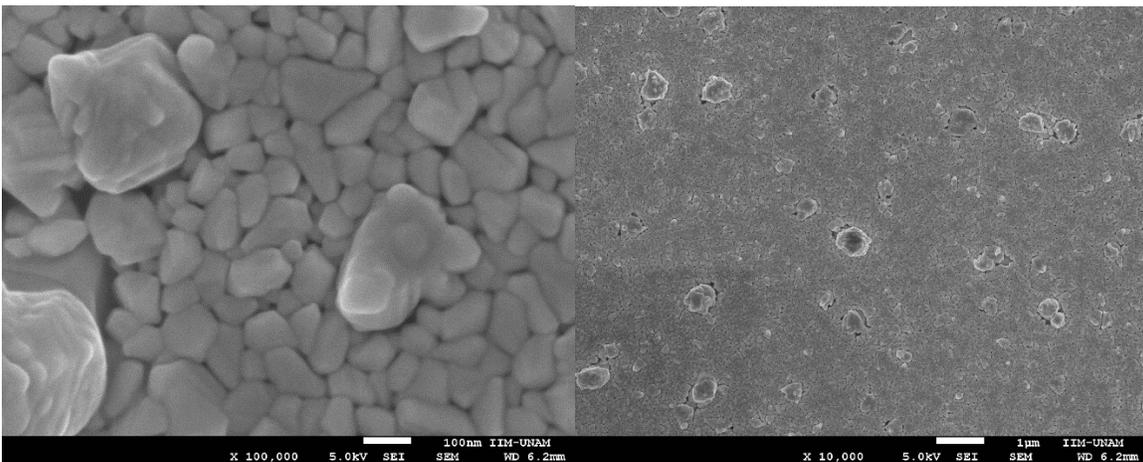


Figura 30. Vista de un electrodo de Bi-In a 100,000 (Izquierda) y 10,000 (derecha) aumentos en SEM SEI.

### 6.3. Rugosidad

Se obtuvieron las rugosidades de las 4 muestras antes y después de utilizarse en pruebas de SWSV para observar el cambio en la topografía de sus superficies luego de 3 pruebas contiguas de SWASV. Se delimitó un área de  $825.694 \mu\text{m} \times 825.694 \mu\text{m}$  en las 4 muestras, además de buscar una zona con la menor cantidad de imperfecciones posibles como rayaduras, contaminantes incrustados, óxidos, entre otros (Tabla 5, Figura 31, Figura 32, Figura 33 y Figura 34).

*Tabla 5. Rugosidades de electrodos antes y después de las pruebas de SWASV.*

Electrodo	Rugosidad de área (nm)	
	Antes	Después
Bi	13.64	5.56
Bi-Sn1	7.57	7.29
Bi-Sn2	4.22	5.21
Bi-In	1.50	3.25

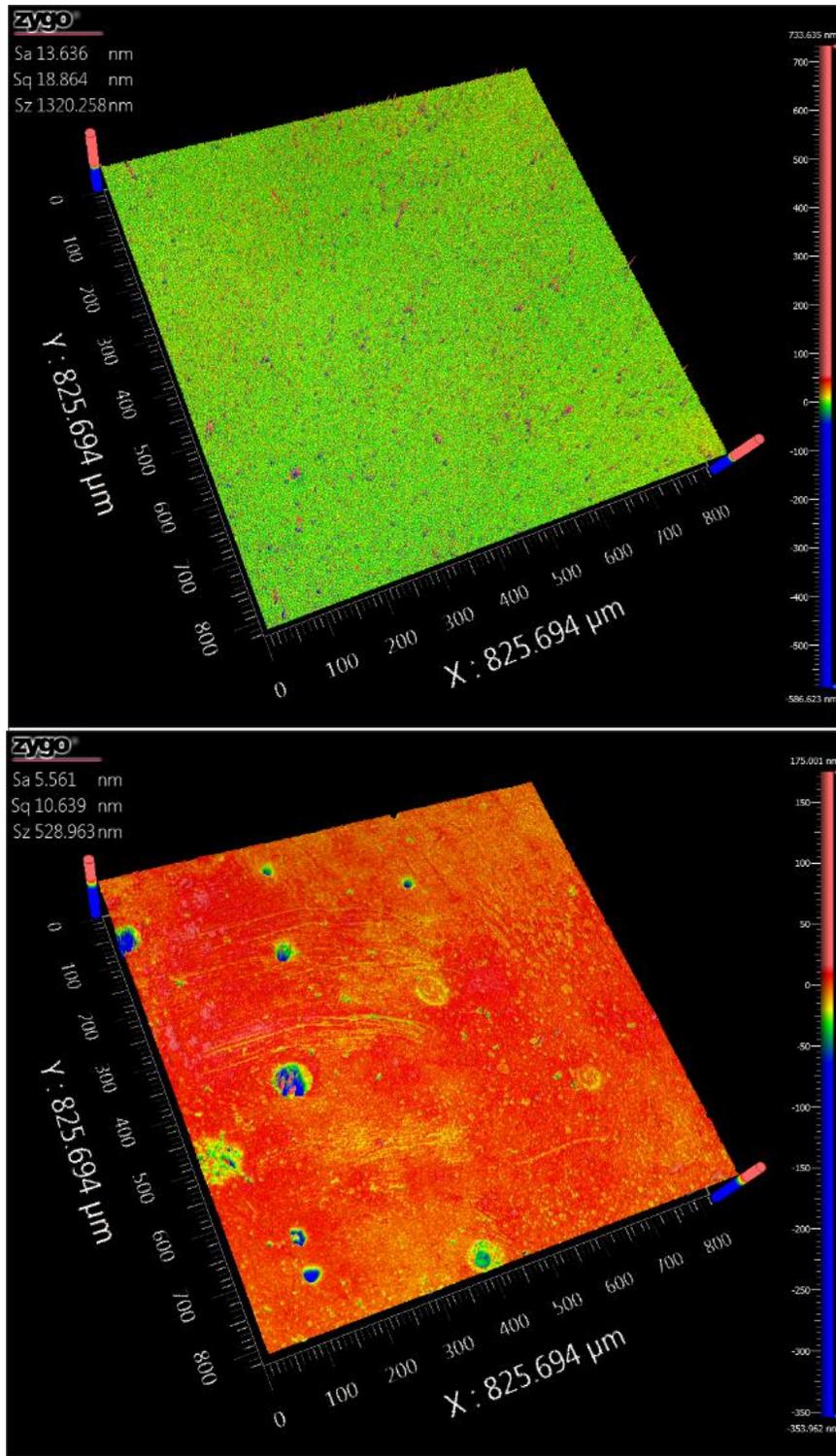


Figura 31. Perfilometría de un electrodo de Bi antes (arriba) y después de 3 pruebas de SWSAV en las mismas condiciones (abajo).

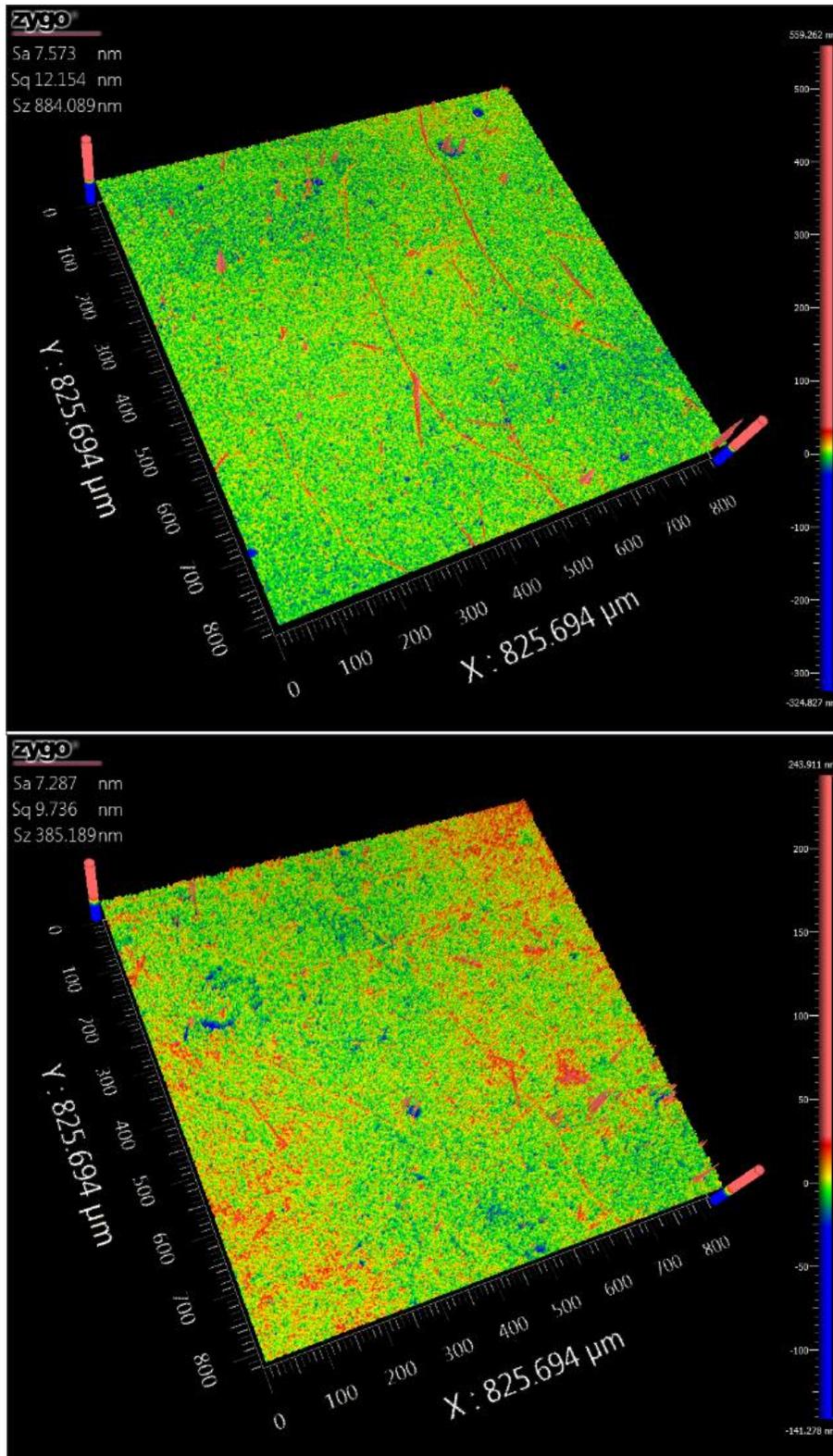


Figura 32. Perfilometría de un electrodo de Bi-Sn1 antes (arriba) y después de 3 pruebas de SWSAV en las mismas condiciones (abajo).

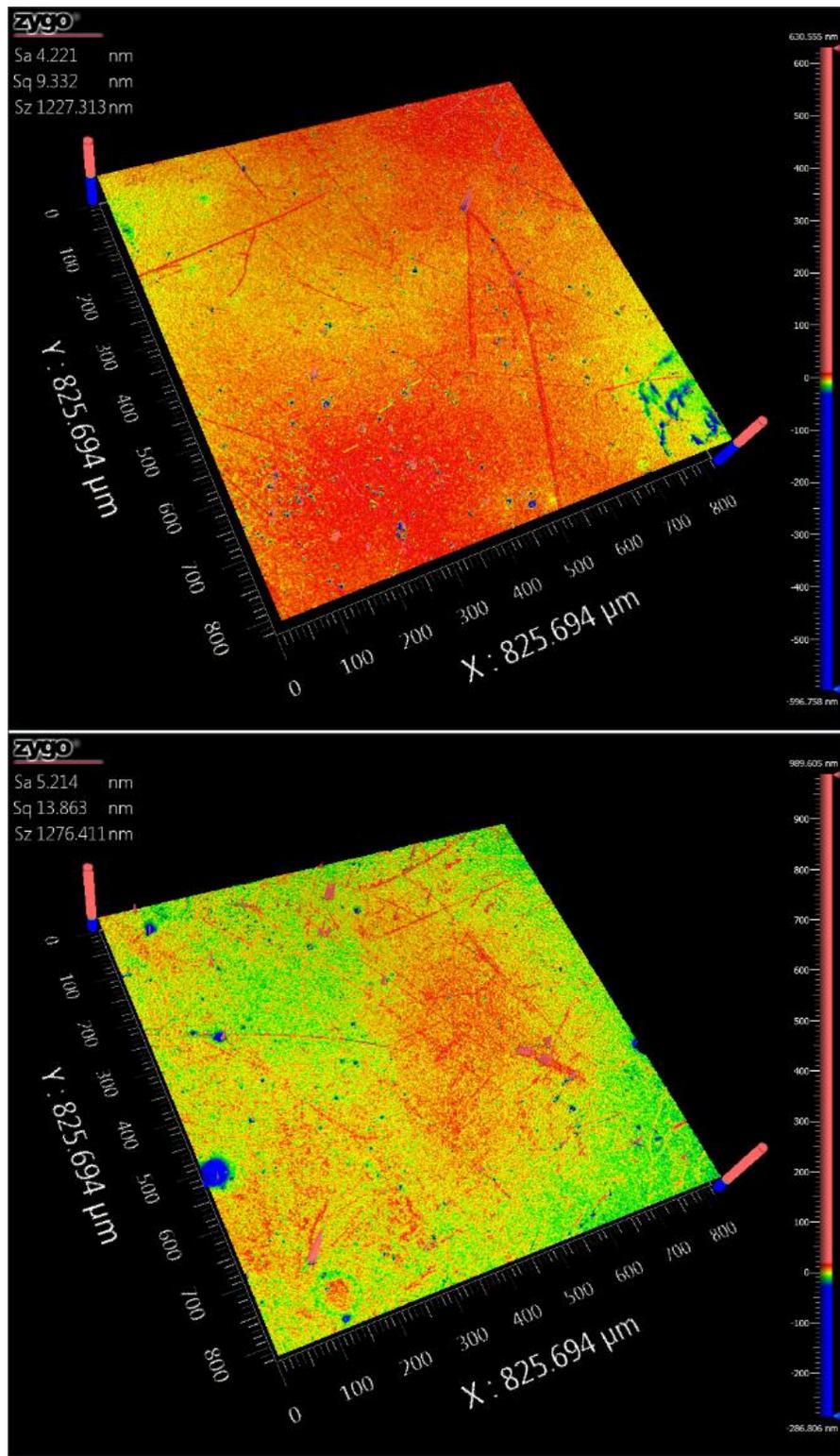


Figura 33. Perfilometría de un electrodo de Bi-Sn<sub>2</sub> antes (arriba) y después de 3 pruebas de SWSAV en las mismas condiciones (abajo).

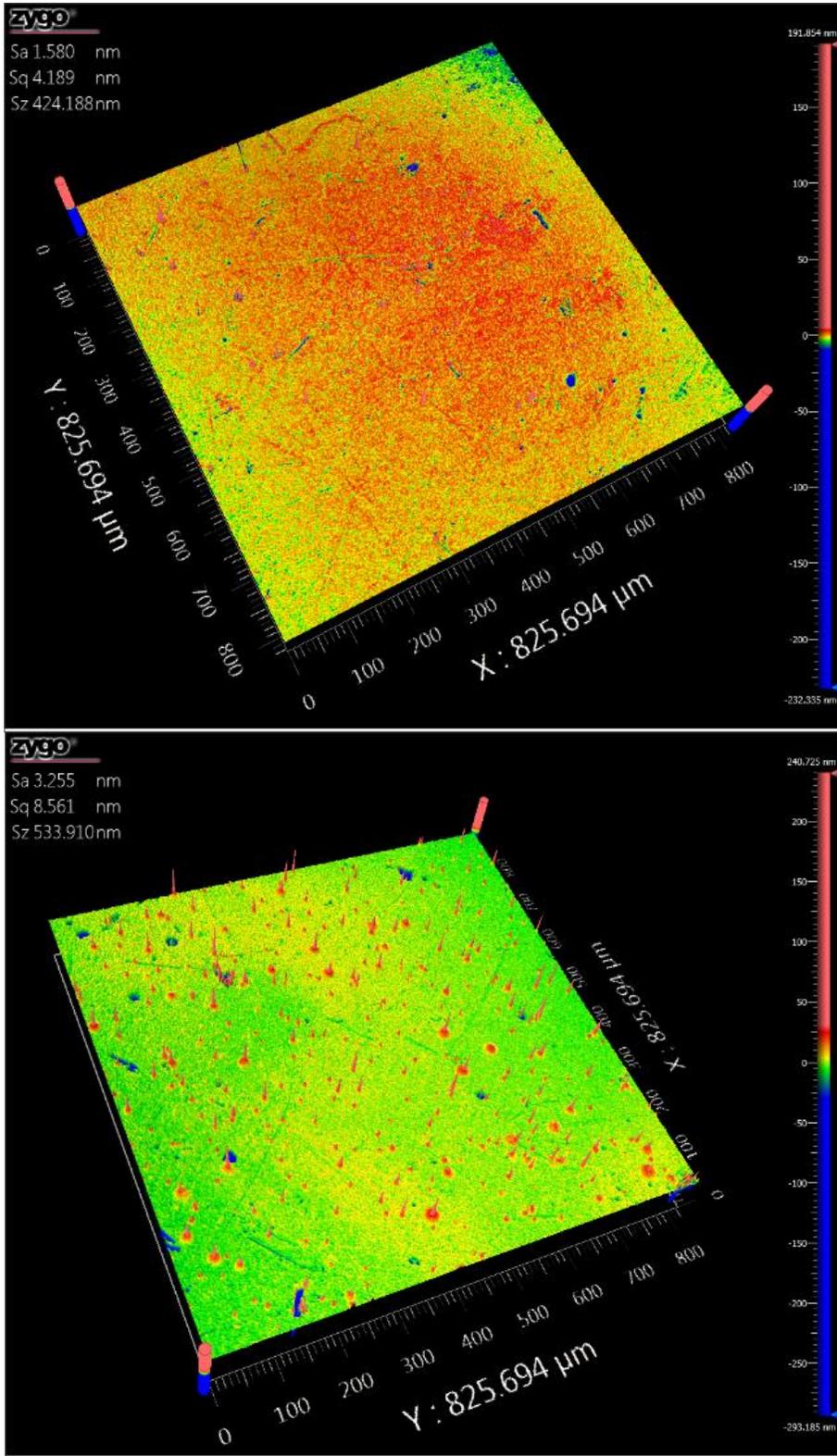


Figura 34. Perfilometría de un electrodo de Bi-In antes (arriba) y después de 3 pruebas de SWSAV en las mismas condiciones (abajo).

#### 6.4. Voltamperometría cíclica

La aplicación de la prueba de voltamperometría cíclica fue realizada empleando electrodos sin uso previo con el fin de identificar las ventanas de potencial de las cuatro muestras diferentes empleadas. El arreglo del sistema consistió en la muestra como electrodo de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado. En todas las muestras se cubrió con teflón la zona donde el tornillo del acero fija al electrodo de trabajo y hace contacto con la cinta de cobre de este, pese a mantener la varilla de acero galvanizado y el tornillo que sostienen al electrodo y permiten su conductividad libres de óxido al lijarlos y limpiarlos, previamente hubo casos de detección de iones de hierro derivados de limadura de acero retenida que se pasó a esta suspendida dentro del sistema tras el contacto con la solución buffer.

La solución empleada para esta prueba fue un buffer de acetato a un pH de 5, con cada nueva muestra medida se cambió la solución con el fin de evitar falsas lecturas provocadas por posibles desprendimientos de película por parte de los electrodos.

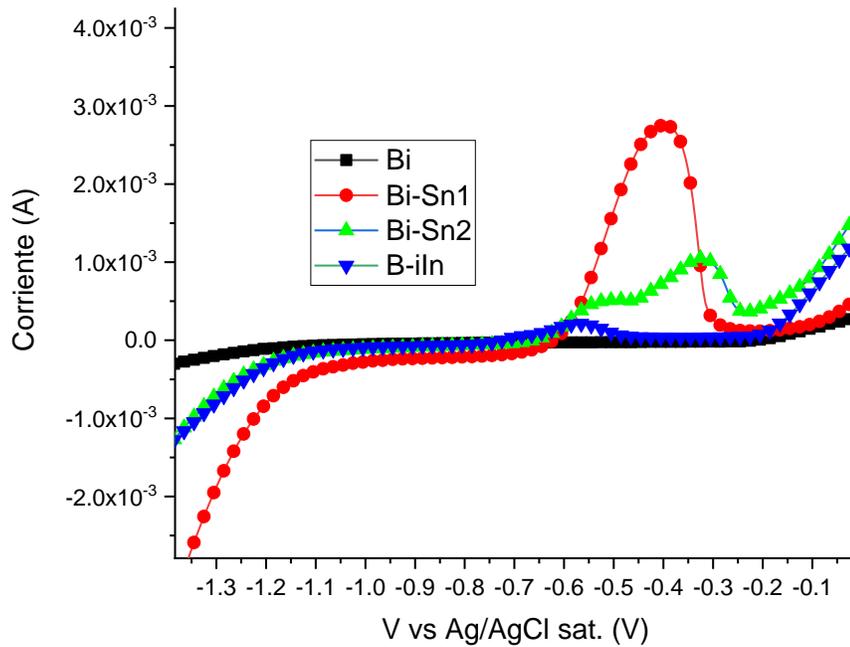


Figura 35. Comparativa de una prueba de Voltamperometría Cíclica entre las 4 muestras. Nótese que la ventana de potencial de la muestra de Bi es más extensa que en muestras dopadas.

El experimento de voltamperometría cíclica da como resultado dos líneas que representan un ciclo completo, la Figura 35 se enfoca solamente en la zona de las ventanas de potencial de las 4 muestras al ser el punto de interés. Los picos en las muestras de Bi-Sn1, Bi-Sn2 y Bi-In, interrumpen esta ventana debido a la transformación de una especie química debido a la corriente eléctrica. Las ventanas de potencias registradas se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Ventanas de potencial experimentales de las aleaciones trabajadas contra un electrodo de Ag/AgCl saturado.

Muestra	Ventana (V vs Ag/AgCl sat.)
Bi	-1.05 -> -0.26
Bi-Sn1	-1.1 -> -0.63
Bi-Sn2	-1.09 -> -0.68
Bi-In	-1.06 -> -0.76

### 6.5. Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada

El arreglo del sistema durante estas pruebas llevadas dentro de un vaso de precipitados consistió en los siguientes elementos:

- Electrodo de trabajo: Los 4 diferentes tipos de electrodos fabricados con área limitada fueron sujetos en una varilla de acero galvanizado con un tornillo haciendo contacto con las cintas de cobre del electrodo, procurando que la altura respecto al nivel de la solución dejara sumergida solamente el área expuesta del electrodo. Al igual que en la prueba de voltamperometría cíclica, se cubrió con teflón el extremo de la varilla donde se sujeta el electrodo para evitar la detección de iones de hierro o cobre. Finalmente, la posición del área expuesta dentro de la solución tuvo que estar frente al contraelectrodo todo el tiempo.
- Contraelectrodo: Se usó una varilla de grafito previamente lijada y limpia de polvo sujeta por un tapón de goma que mantuvo la varilla sumergida a la

misma altura que el electrodo de trabajo. Cada vez que se cambiada de electrodo, se realizó la limpieza de la varilla de grafito con agua destilada.

- Electrodo de referencia: Al igual que la prueba de voltamperometría cíclica, se usó un electrodo de Ag/AgCl saturado previamente limpiado con agua destilada asegurando que la punta de este se mantuviera sumergida durante la realización de la prueba. En cada cambio de electrodo de trabajo y solución de Cd, se limpió el electrodo de referencia con agua destilada.
- Solución: Al ser el cadmio la especie metálica de interés, se preparó una solución de cadmio a 200 ppb con un pH aproximado de 4.7 que fue empleado durante todas las pruebas de SWASV midiendo con una jeringa graduada 20 mL de dicha solución para llenar el vaso de precipitados dónde los electrodos se encontraban. La solución se cambió cada vez que se empleó un electrodo diferente. Con la ayuda de un agitador magnético se mantuvo la agitación constante de la solución.
- Potenciostato: Se conecta al sistema con caimanes de acuerdo con su código de color para su correcto funcionamiento. Los caimanes se conectan a la varilla de acero galvanizado siendo éste el electrodo de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl como el electrodo de referencia.

Se llevaron a cabo 3 pruebas de manera secuencial a cada muestra con el fin de obtener las pruebas suficientes de su eficacia al momento de detectar iones metálicos. La razón por la cual se decidió realizar la experimentación con el mismo electrodo 3 veces también aportó a analizar la durabilidad de cada una de las 4 muestras debido al desgaste y pérdida de la película en condiciones experimentales.

Para determinar el punto de detección de interés del cadmio, se realizó una conversión a partir de los valores teóricos del potencial de oxidación de la Tabla 1, dichos valores emplean un Electrodo Estándar de Hidrógeno como referencia, mientras que el proceso experimental se llevó a cabo empleando un electrodo de Ag/AgCl saturado dentro de una solución a un pH de 4.7.

Utilizando el conversor de potenciales de electrodos de referencia de Gamry Instruments [24], se obtuvieron los valores teóricos de potencia de reducción de los iones de  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$  respecto al electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  saturado. A continuación, se aplicó la ecuación de Nernst considerando el pH de trabajo para obtener los potenciales teóricos de las especies iónicas en las condiciones experimentales de la celda (Ecuación 2).

$$E = E_0 - 0.05916 * pH$$

*Ecuación 2. Ecuación de Nernst modificada*

Donde:

E (V): Potencial medido

$E_0$  (V): Potencial de referencia en condiciones estándar

Finalmente, las conversiones fueron registradas en la Tabla 7.

*Tabla 7. Potenciales de reducción de los iones de interés respecto a un electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  sat.*

Estado de oxidación	VS SHE pH 1 (V)	VS $\text{Ag}/\text{AgCl}$ sat pH 1 (V)	VS $\text{Ag}/\text{AgCl}$ sat pH 4.7 (V)
$\text{Bi}^{3+}$	0.308	0.111	-0.167
$\text{Sn}^{2+}$	-0.13	-0.327	-0.605
$\text{In}^{3+}$	-0.34	-0.537	-0.815
$\text{Cd}^{2+}$	-0.4	-0.597	-0.875
$\text{Zn}^{2+}$	-0.762	-0.959	-1.237

El software Origin permitió la comparación de las pruebas realizadas por cada electrodo y los 4 diferentes en conjunto para facilitar su análisis posterior. Las gráficas que se presentan a continuación (Figura 36, Figura 37, Figura 38 y Figura 39) muestran una comparativa entre los datos de las 3 pruebas efectuadas a cada electrodo de película delgada. La obtención de las gráficas se realizó empleando los datos registrados por el software Gamry Framework, mismo que se utilizó durante la experimentación, dentro del programa Gamry Echem Analyst donde se

obtuvieron los datos numéricos que fueron copiados sin modificaciones adicionales en Origin.

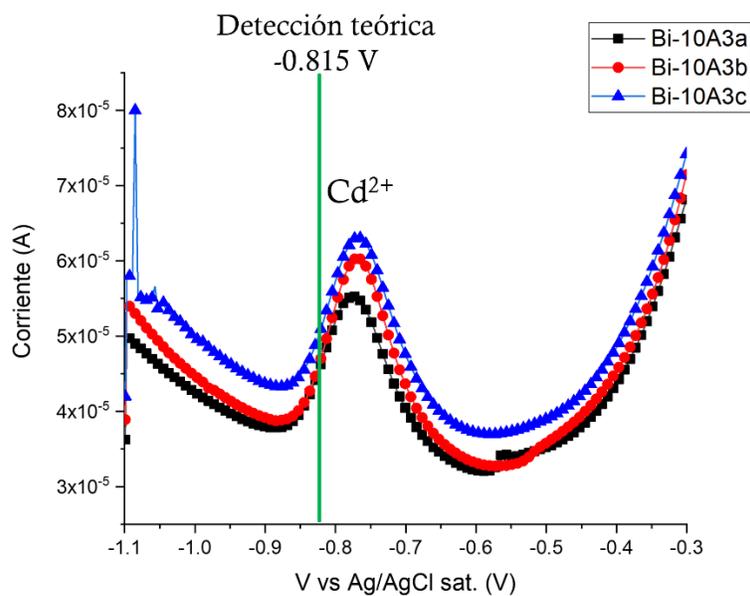


Figura 36. Comparativa de 3 pruebas contiguas de SWASV a un electrodo de Bi. La prueba C (En azul) muestra gran ruido inicial.

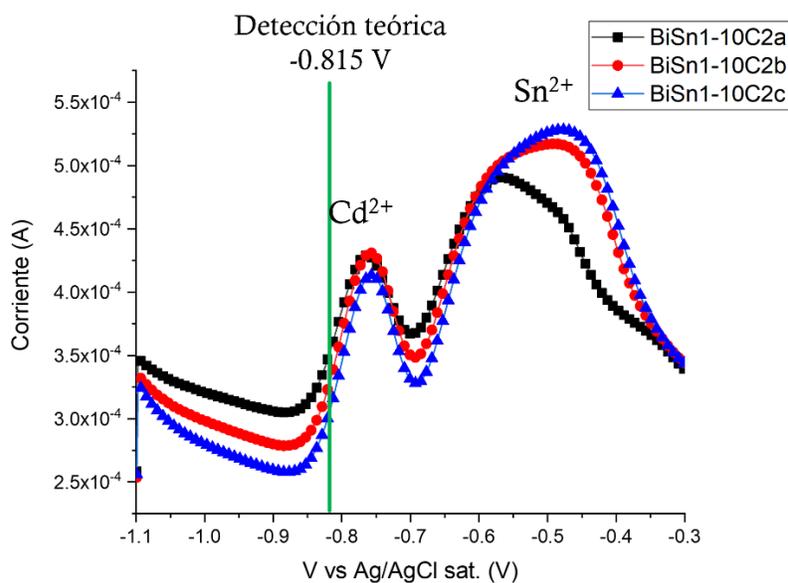


Figura 37. Comparativa de 3 pruebas contiguas de SWASV a un electrodo de Bi-Sn1. La segunda cresta formada se debe a la oxidación del estaño.

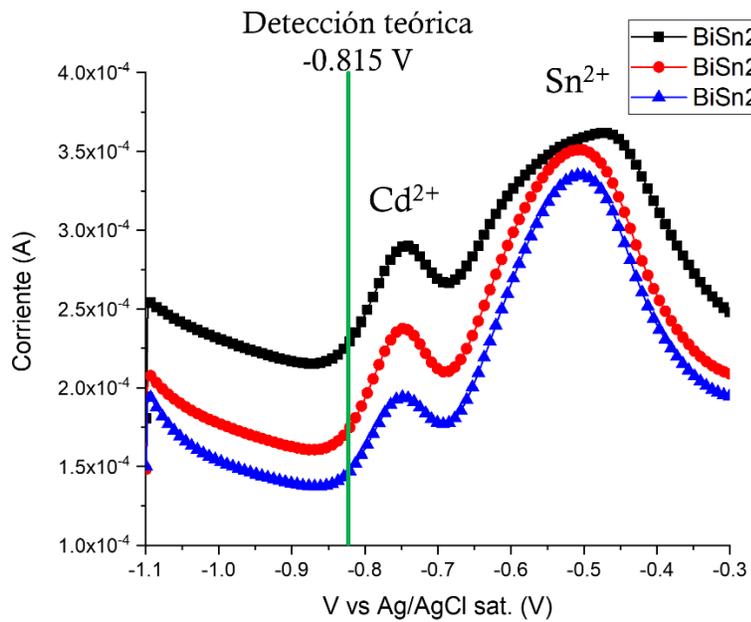


Figura 38. Comparativa de 3 pruebas contiguas de SWASV a un electrodo de Bi-Sn2. Presenta una cresta adicional al igual que Bi-Sn1.

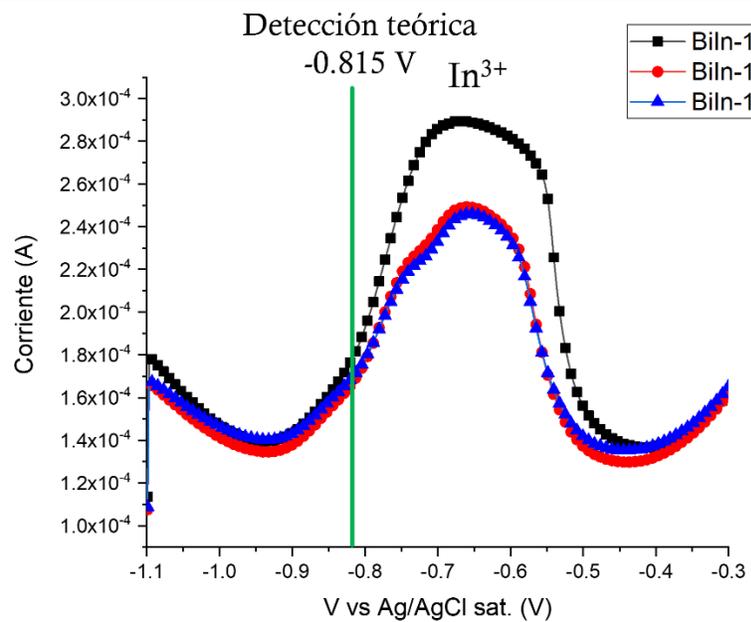


Figura 39. Comparativa de 3 pruebas contiguas de SWASV a un electrodo de Bi-In. No hay picos de detección de Cd apreciables.

Una vez obtenidos los datos de las 3 pruebas de cada electrodo, se escogió la prueba con menor cantidad de interferencias para ser comparadas entre los diferentes electrodos dentro de una misma gráfica. Con el fin de nivelar las 4 pruebas, se buscó el valor mínimo de intensidad de corriente en la zona previa a la formación del pico de detección de Cd y fue trasladado a cero, este proceso fue repetido en todas las muestras incluyendo Bi-In en la cual no hay un punto de detección de Cd, en su defecto, se tomó como referencia la primera cresta formada (Figura 40).

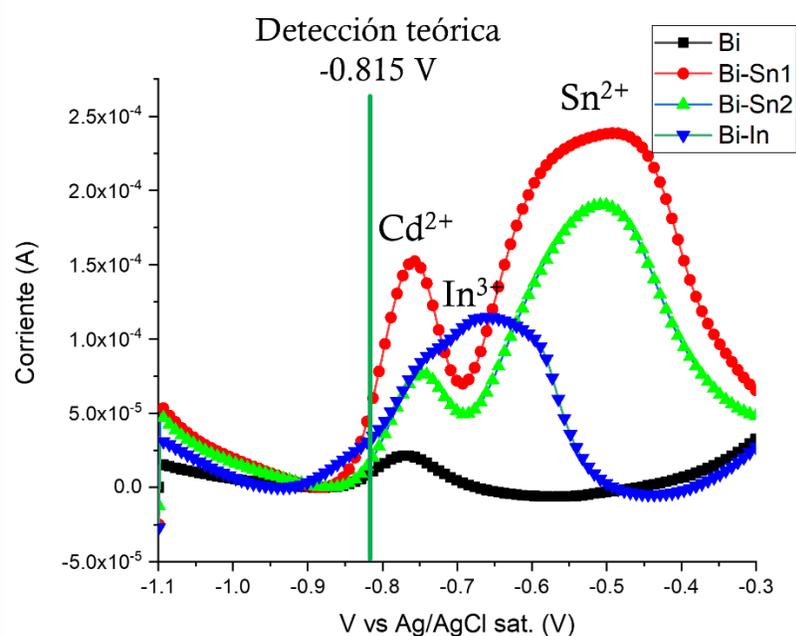


Figura 40. Comparativa de experimentos de SWSAV de las 4 muestra en mismas condiciones experimentales.

Adicionalmente, se realizaron pruebas para medir la capacidad de detección de iones de zinc en una solución a 200 ppb de Zn<sup>2+</sup> a un pH de 4.7 con la finalidad de ampliar el campo de aplicación de los electrodos fabricados a otros tipos de metales pesados (Figura 41).

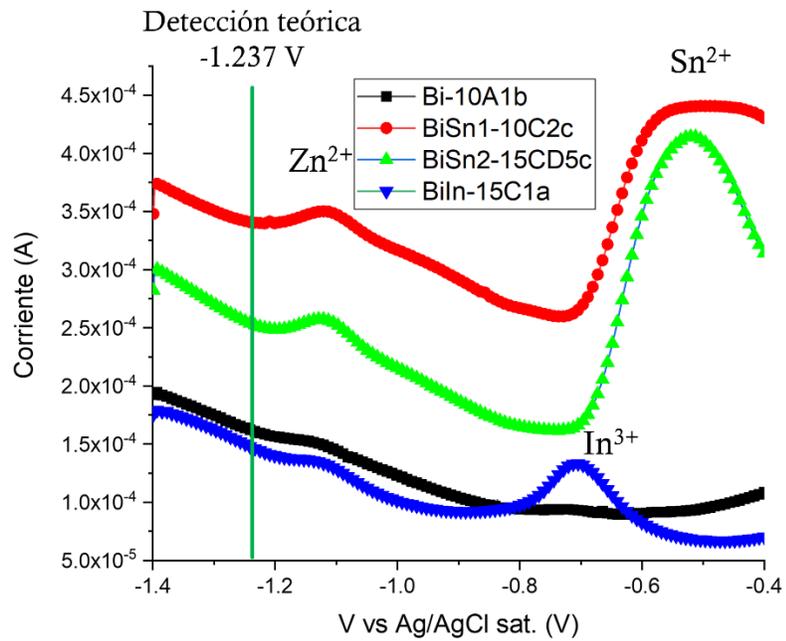


Figura 41. Comparativa de experimentos SWASV de las 4 aleaciones para la detección de iones de Zn.

## 7. Análisis de Resultados

### 7.1. Espesor

Como se observa en la Tabla 4, los espesores de las muestras de Bi y Bi-Sn1 presentan los mayores promedios de espesores en comparación a los de Bi-Sn2 y Bi-In. El tiempo de depósito afecta al espesor de las películas delgadas aumentando este valor a tiempos mayores como se aprecia con el Bi teniendo un espesor mayor de 767.59 nm al haber sido depositado por un tiempo de 16 minutos. El caso particular del Bi-Sn1 que tuvo un mayor espesor que la muestra de Bi-Sn2 se explica debido a que para el depósito de esta muestra se emplearon 2 magnetrones: Uno con el blanco de Bi<sub>20</sub>Sn y otro con el blanco de Bi, con lo cual se deduce que la cantidad de blancos involucrados aumenta la velocidad de depósito sobre el sustrato.

### 7.2. Composición y estructura

Los resultados de XPS (Figura 20, Figura 21, Figura 22 y Figura 23) permitieron determinar los elementos presentes en la superficie de las películas delgadas. Además de confirmar la presencia de los elementos dopantes en las muestras de Bi-Sn1, Bi-Sn2 y Bi-In, se detectó carbono y oxígeno los cuales se interpretan como CO<sub>2</sub> atrapado en la superficie del electrodo, dicho gas pudo haberse retenido durante el proceso de sputtering debido a que el vacío generado en la cámara no está completamente exento de todos los gases atmosféricos, lo cual genera pequeñas cavidades tras la liberación del gas por el desgaste de la película.

La obtención de resultados de EDS fue necesaria para la cuantificación del bismuto y el elemento dopante en porcentaje en peso.

Los resultados obtenidos de dos zonas de la muestra de Bi-Sn1 (Figura 24) tienen una composición general de 92.15% Bi y 7.85% Sn. La cantidad de estaño es consistente al no sobrepasar el límite de 20% de Sn del blanco de Bi<sub>20</sub>Sn, ya que

este debe representar un valor menor que el teórico debido a que se empleó un magnetrón con un blanco de Bi puro adicional para obtener una segunda composición de películas de Bi-Sn, además de que podemos relacionar la cantidad de estaño en peso a la aleación Bi<sub>8</sub>Sn. El segundo espectro muestra una relación similar en la segunda zona de menor tamaño.

Al momento de analizar la muestra de Bi-Sn<sub>2</sub> (Figura 25), en donde se obtuvieron cinco espectros puntuales además de la medida de área, observamos que en determinados puntos hay un gran enriquecimiento de estaño que llega a abarcar hasta un 49.68%, las zonas en las cuales hay cantidades de estaño que sobrepasan el valor teórico de 20% son los puntos oscuros donde se ha acumulado el estaño. Este comportamiento y tomando en cuenta que el porcentaje general de Sn es 15.80% indica que la composición química de la película no es uniforme y al momento de analizar un área amplia, no coincidirá con el valor teórico que puede atribuirse a un enriquecimiento del dopante en áreas localizadas.

Por su parte, la muestra de Bi-In (Figura 26) tiene valores de porcentaje de indio que oscilan entre 1.65% a 2.47% con un valor general de 2.23%. Aunque no hubo enriquecimiento de dopante como en el caso de Bi-Sn<sub>2</sub>, los valores se encuentran debajo del porcentaje teórico de 5% In, lo cual puede implicar que el blanco de Bi<sub>5</sub>In no presenta una composición uniforme o que el indio no se deposita totalmente en el sustrato debido a su naturaleza lisa.

Finalmente, las imágenes obtenidas por electrones secundarios en la microscopía electrónica de barrido nos permiten observar con mayor aumento la superficie de los electrodos. Observamos similitudes entre el aspecto de las muestras de Bi y Bi-In (Figura 27 y Figura 30) a nivel microscópico manifestando granos poligonales con esquinas relativamente puntiagudas a 100,000 aumentos, mientras que a 10,000 aumentos observamos en ambas una zona relativamente uniforme que incluye cristales incrustados en la muestra de Bi-In.

Las imágenes de Bi-Sn1 y Bi-Sn 2 (Figura 28 y Figura 29) presentan granos irregulares de tamaños variables a 100,000 aumentos, siendo estos relativamente más grandes que en las muestras de Bi y Bi-In al observarlas a 10,000 aumentos debido a que se pueden distinguir los granos individuales con una mayor facilidad, lo cual le da a las muestras de Bi-Sn un aspecto más rugoso.

### 7.3. Rugosidad

Tras la obtención de imágenes tridimensionales digitales y datos numéricos de Sa, podemos observar que en la Tabla hay cambios notables en los valores de rugosidad siendo los más evidentes en las muestras de Bi y Bi-In (Figura 31 y Figura 34), cualitativamente vemos numerosos boquetes en la película de Bi y numerosos picos en la superficie de Bi-In, representando pérdida de película y oxidación de los metales que la componen, lo cual ha sido detectable macroscópicamente contrario a las muestra de Bi-Sn, en donde aparentemente la película no ha sufrido pérdidas u oxidación, pero podemos ver la ligera variación de su rugosidad respecto a las originales (Figura 32 y Figura 33) dando a entender que si presenta cambios estructurales menos notorios que al utilizar Bi y Bi-In.

### 7.4. Voltamperometría Cíclica

El objetivo de esta prueba fue la medición de las ventanas de potencial de las cuatro muestras y observar si los blancos dopados presentaron la capacidad de extenderlas o desplazarlas. La Figura 42 muestra la comparativa de la primera curva del proceso haciendo énfasis en la zona de las ventanas de potencial donde la zona plana de la recta representa la ausencia de transformaciones químicas. Para el análisis de este experimento se usó como material de referencia los valores teóricos del potencial estándar de reducción (Tabla 1) de los iones metálicos que componen a la película delgada.

El Bi con un rango aproximado entre los -1.05 V y -0.26 V presenta la mayor ventana de potencial comparando las cuatro muestras, la ausencia de anomalías

como la formación de crestas denota que la superficie del electrodo estaba libre de impurezas que pudieran afectar la lectura del potencial durante el experimento. No obstante, al analizar las ventanas de las muestras dopadas (Figura 42), observamos que se tienen ventanas de potencial mucho más pequeñas viéndose interrumpidas por la formación de crestas a un potencial entre -0.63 V y -0.68 V en muestras dopadas con Sn, mientras que aquella dopadas con In ven su ventana interrumpida en -0.78 V. La razón de estas interrupciones en la ventana de potencial por parte de los blancos dopados se debe al proceso de oxidación de los iones de Sn e In antes del límite de Bi.

Al momento de comparar estos resultados con sus respectivos diagramas de Pourbaix (Figura 17, Figura 18 y Figura 19), se observa que cuando solo existe bismuto en el sistema en un pH cercano a 5 se obtienen iones  $\text{BiO}^+$  que llegan a desprenderse de la superficie del electrodo y pasan a ser iones disueltos en la solución acuosa aun cuando ya ha terminado el proceso experimental.

Por su parte, los electrodos dopados con Sn al momento de llegar al potencial final, además de iones  $\text{BiO}^+$ , hay presencia del sólido  $\text{SnO}_2$ , dicho óxido presenta menos probabilidad de desprendimiento que una especie iónica como el caso de la transformación del bismuto, explicando por qué el desgaste en la película es mucho menor que en un electrodo de película de bismuto, sin embargo, no todo el  $\text{SnO}_2$  vuelve a ser estaño sólido tras el proceso, reduciendo paulatinamente la durabilidad y utilidad del electrodo a un ritmo lento.

Finalmente, los electrodos dopados con In a un pH próximo a 5 culmina en una mezcla ion-óxido ( $\text{BiO}^+ + \text{In}_2\text{O}_3$ ) dentro del sistema al momento de llegar al potencial final con la diferencia que a un potencial cercano de -0.5 V, el indio sólido se transforma en  $\text{In}^+$  en solución antes de la formación del óxido, promoviendo la pérdida de dicho metal en la película al igual que el bismuto, explicando así el porqué de la baja durabilidad de este electrodo en comparación con aquellos dopados con Sn.

Estos análisis son también aplicables para el análisis realizado a los resultados de SWASV que emplearon condiciones de trabajo similares.

La hipótesis propuesta para esta investigación, así como uno de sus objetivos particulares involucra la capacidad de aumentar y/o desplazar la ventana de potencial de los electrodos dopados fabricados. Sin embargo, tras el proceso experimental vemos que los electrodos dopados con Sn e In son desfavorables para este cometido, descartando las aleaciones Bi<sub>20</sub>Sn y Bi<sub>5</sub>In como blancos que permitan una modificación benéfica en la ventana de potencial con el propósito de extenderla o desplazarla (Figura 42).



Figura 42. Intervalos de las ventanas de potencial obtenidas de las muestras. Nótese que la adición de Sn o In como dopante reduce el rango de la ventana.

### 7.5. Voltamperometría de Redisolución Anódica de Onda Cuadrada

La experimentación con la técnica SWASV para la detección de iones de cadmio en solución acuosa fue el enfoque principal del presente proyecto, teniendo múltiples pruebas con electrodos de áreas no delimitadas y diferentes condiciones del potenciostato hasta la obtención de las especificaciones listadas en la Tabla 3 que permitieron la obtención de los resultados. A continuación, se enlistan los análisis de las tres pruebas contiguas aplicadas a cada una de las 4 muestras, así como su comparativa entre estas.

Bi: Se esperaba que la experimentación con un electrodo de película de bismuto presentará resultados positivos debido a previas investigaciones con este tipo de electrodos al detectar iones metálicos, incluyendo al cadmio. La Figura 36 muestra picos bien definidos de detección del cadmio en las tres pruebas efectuadas, a continuación, se buscó el mayor valor que representa la punta del pico de detección y se organizaron en la Tabla 8 donde notamos que el potencial en el cual el pico llega a su máximo valor promedio en  $2.17 \times 10^{-5}$  A. Se puede notar que el punto máximo de detección en las pruebas B y C son mayores y que el potencial coincide, este comportamiento puede deberse al acondicionamiento aplicado al electrodo tras la primera prueba. Pese a tener los electrodos almacenados en bolsas de plástico selladas es posible que partículas atmosféricas se hayan adherido a la superficie del electrodo y fuesen removidas tras el acondicionamiento aplicado. Tras remover el electrodo del sistema, notamos zonas de oxidación en la superficie de la película.

*Tabla 8. Comparación del valor de corriente máxima de las 3 pruebas de SWASV aplicadas a un electrodo de Bi.*

Prueba	Potencial (V)	Valor de corriente máxima (A)
A	-0.777	1.93E-05
B	-0.769	2.38E-05
C	-0.769	2.21E-05
Promedio	-0.771	2.17E-05
$\sigma$	0.004	1.83E-06

Bi-Sn1: Este electrodo dopado con estaño mostró un punto de detección promedio en -0.759 V con un pico de detección mucho más pronunciado (Figura 37) que las pruebas realizadas con Bi presentando un promedio del pico a  $1.01 \times 10^{-4}$  A registrado en la Tabla 9. No obstante, a partir de un potencial de -0.65 V en las 3 pruebas se da la formación de una curva pronunciada por el resto del experimento. Dicha curva se ha identificado como la detección de los iones de Sn que conforman la película del electrodo, por lo cual todo ion metálico en disolución cuyo potencial se encuentre bajo el área de la curva formada por el Sn tendrá su

lectura traslapada con el metal dopante. Como se ha mencionado en el análisis de la rugosidad, los cambios físicos y químicos ocurridos en la película no son apreciables macroscópicamente, lo que indica que el Sn es benéfico en el aspecto de durabilidad del electrodo. A pesar del traslape de las señales de  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Sn}^{2+}$ , considero que el electrodo de BiSn es viable para la detección de Cd en disolución, ya que se aumenta la intensidad de la señal.

Tabla 9. Comparación del valor de corriente máxima de las 3 pruebas de SWASV aplicadas a un electrodo de Bi-Sn1.

Prueba	Potencial (V)	Valor de corriente máxima (A)
A	-0.765	8.43E-05
B	-0.757	1.08E-04
C	-0.757	1.11E-04
Promedio	-0.759	1.01E-04
$\sigma$	0.004	1.17E-05

Bi-Sn2: Obtuvimos un comportamiento similar con el descrito anteriormente en la muestra de Bi-Sn1, con la diferencia de que, tras realizar cada prueba, empezaba a decrecer la altura del pico de detección (Figura 38 y Tabla 10), además que la curva formada por la presencia de  $\text{Sn}^{2+}$ , la cual se manifiesta como una amplia cresta luego del pico de detección se ha vuelto a formar en las 3 pruebas realizadas, confirmando que esto es propio de electrodos que tengan una película delgada con una aleación BiXSn, además de que a mayor cantidad de Sn dentro del aleación, se verá reducida la capacidad de detección iónica de la película.

Por el contrario, sería interesante evaluar muestras con menor concentración de Sn que en la muestra BiSn1, aunque para esto es importante entender el proceso de enriquecimiento de Sn que sufrieron las películas con respecto a la concentración en el blanco.

Tabla 10. Comparación del valor de corriente máxima de las 3 pruebas de SWASV aplicadas a un electrodo de Bi-Sn2.

Prueba	Potencial (V)	Valor de corriente máxima (A)
A	-0.745	4.14E-05
B	-0.749	4.41E-05
C	-0.749	3.12E-05
Promedio	-0.747	3.89E-05
$\sigma$	0.002	5.55E-06

Bi-In: Tras las pruebas de SWASV realizadas al electrodo con película de Bi-In ha presentado resultados desfavorables. Al igual que los electrodos de Bi-Sn, se ha formado una curva que opaca la detección de los iones metálicos de cadmio debido a que en esta ocasión dicha curva empezó a formarse a partir de un potencial aproximado de -0.78 V, valor en el cual la ventana de potencial de la muestra de Bi-In se vio interrumpida en el experimento de Voltamperometría Cíclica (Figura 39). Considerando que los promedios de detección de cadmio en las muestras de Bi y Bi-Sn oscilan entre -0.771 V y -0.747 V, es altamente probable que la curva formada por la detección de In este opacando el pico de cadmio, lo cual impide realizar un análisis numérico alrededor de la detección de cadmio. Al retirar el electrodo del sistema, se observa oxidación en la superficie de manera similar al electrodo de Bi. El valor promedio del punto máximo en la detección de In es -0.655 V, dicho valor se antepone a los valores de detección de cadmio mencionados con anterioridad, además de que al convertir dicho valor a un potencial empleando un SHE, se obtiene un valor de -0.458 V, esta conversión tuvo la finalidad de compararse con el diagrama de Pourbaix de Bi5In (Figura 19) donde en un valor de -0.458 V encontramos la mezcla ión-sólido de  $\text{In}^{3+} + \text{Bi}_{(s)}$ , confirmando que las lecturas obtenidas en SWASW corresponden al ión  $\text{In}^{3+}$ , obstruyendo la posible lectura de  $\text{Cd}^{2+}$  debido a la gran amplitud de la cresta.

Al momento de comparar las cuatro muestras en la Figura 40 y Tabla 11, notamos que pese a tener resultados positivos en el electrodo de Bi, su pico de detección es menos pronunciado que en las muestras de Bi-Sn, teniendo el resultado más

definido con Bi-Sn1. El análisis nos llevó a concluir que una baja cantidad de Sn añadida al Bi da como resultado un electrodo capaz de detectar iones de cadmio a baja concentración, presentan la ventaja de poseer una durabilidad superior en comparación a electrodos con películas delgadas de Bi y Bi<sub>5</sub>In, una mejor resistencia a la erosión ambiental y por lo general, su adherencia al sustrato es aceptable.

*Tabla 11. Compilación de los promedios del potencial y amperaje donde se encuentra la punta del pico de detección de cadmio 200 ppb.*

Muestra	Potencial (V)	Valor de corriente máxima (A)
Bi	-0.771	2.17E-05
Bi-Sn1	-0.759	1.01E-04
Bi-Sn2	-0.747	3.89E-05
Bi-In	NA	NA

Tras la obtención de nuestros resultados y su análisis se optó por realizar la misma prueba de detección iónica a una solución de Zn<sup>2+</sup> con una concentración de 200 ppb con la finalidad de dejar la propuesta para una futura aplicación de estos electrodos empleando otras soluciones iónicas para ampliar su uso debido a que además de estaño, se ha reportado experimentalmente que los electrodos de película delgada de bismuto han sido capaces de detectar zinc, plomo, arsénico y otros metales pesados a bajas concentraciones.

La Figura 41 muestra la comparativa de las 4 muestras empleando zinc como solución, dicha concentración se encontraba a un pH aproximado de 5 para tener condiciones de experimentación similares a aquellas pruebas realizadas con Sn, en dicho gráfico notamos la formación de un pico amplio de baja altura en las cuatro muestras entre potenciales de -1.2 V y -1.1 V. La realización de esta prueba cualitativa con Zn 200 ppb podría otorgarles una utilidad a los electrodos de Bi-In que no obtuvieron resultados favorables con una solución de Cd 200 ppb considerando que respecto a un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado la

lectura de iones de  $Zn^{2+}$  se encuentra en un valor aproximado de  $-1.237\text{ V}$  de acuerdo con las conversiones mostradas en la Tabla 7, además del hecho de que el zinc puede oxidarse con mayor facilidad que el cadmio.

## 8. Conclusiones

Los electrodos de película delgada de bismuto dopados con estaño permiten la detección de iones de cadmio en bajas concentraciones de 200 ppb con valores de corriente máxima y picos de detección con mayor definición comparado con el electrodo de película de bismuto puro y dopado con indio. Además, las transformaciones que sufre el estaño durante el proceso de SWASV no involucran iones de estaño que puedan liberarse en el medio acuoso debido a la estabilidad de dicho elemento en estado sólido a valores de pH afines a 5, lo que otorga una mayor durabilidad del electrodo con un desgaste mínimo incluso si se es utilizado de manera continua, mientras que los electrodos de Bi-In son más propensos a un mayor desgaste y un posible desprendimiento de la película al usarse de manera continua. La experimentación tuvo resultados replicables que favorecieron a la utilidad de los electrodos dopados con estaño, haciendo énfasis en los denominados Bi-Sn1 que presentaron los picos mejor definidos entre las muestras derivadas de la aleación Bi<sub>20</sub>Sn.

Dopar un electrodo de película delgada de bismuto con indio o estaño no presenta efectos favorables en la ventana de potencial, esta se ve reducida con ambos dopantes debido a los potenciales en los cuales el Sn y el In sólido se reducen para formar especies iónicas u óxidos.

## 9. Propuestas

Existe la posibilidad de detectar otros metales pesados en baja concentración cuyos iones disueltos se encuentren dentro de la ventana de potencial de los electrodos dopados como en la prueba efectuada en la solución de cadmio.

El campo de utilidad de los electrodos con películas de Bi-Sn y Bi-In podría ampliarse al realizar cambios en materiales como el tipo de vidrio empleado como sustrato o emplear un material distinto sobre el cual se depositará la película delgada.

Utilizar una aleación de Bi-In con una mayor cantidad de indio podrían generar resultados diferentes no contemplados en esta tesis.

## 10. Bibliografía

1. La Rioja. (2022). *Salud y metales pesados*. larioja.org. Gobierno de La Rioja. Recuperado de <https://www.larioja.org/medio-ambiente/es/calidad-aire-cambio-climatico/calidad-aire/red-biomonitorizacion-metales-pesados-rioja/salud-metales-pesados#:~:text=Qu%C3%A9%20es%20la%20contaminaci%C3%B3n%20por%20metales%20pesados&text=Cuando%20se%20abandonan%20metales%20t%C3%B3xicos,ser%20qu%C3%ADmica%20ni%20biol%C3%B3gica%20degradables>.
2. S. E. Pabón, R. Benítez, R. A. Sarria-Villa y J. A. Gallo. (2020). Contaminación del agua por metales pesados, métodos de análisis y tecnologías de remoción. Una revisión. 9/05/2022, de SciELO Sitio web: <http://www.scielo.org.co/pdf/ecei/v14n27/1909-8367-ecei-14-27-9.pdf>
3. Métodos Experimentales en Electroquímica; Volumen 2 .Primera parte. Capítulo I . Polarografía - Scientific Figure on ResearchGate. Recuperado de [https://www.researchgate.net/figure/Figura-11-Diagrama-esquemático-de-un-electrodo-de-gotas-de-mercurio\\_fig1\\_338449980](https://www.researchgate.net/figure/Figura-11-Diagrama-esquemático-de-un-electrodo-de-gotas-de-mercurio_fig1_338449980)
4. Bryan R. Wygant and Timothy N. Lambert. (2022). Thin Film Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry: A Mini-Review. 4/05/2022, de Sandia National Laboratories. Recuperado de <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2021.809535>
5. WHO. (2017). El mercurio y la salud. 8/05/2022, de World Health Organization. Recuperado de <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/mercury-and-health>
6. Joseph Wang, Jianmin Lu, et al.. (2000). Bismuth-Coated Carbon Electrodes for Anodic Stripping Voltammetry. 4/05/2022, de American Chemical Society. Recuperado de <https://doi.org/10.1021/ac000108x>

7. Arduini, Fabiana et al. (2010). Bismuth-modified electrodes for lead detection. *Trends in Analytical Chemistry*, (29), pp.1295-1304.
8. H. Okamoto. (2010). Bi-Sn (Bismuth-Tin). 9/05/2022, de Springer Link. Recuperado de <https://link.springer.com/article/10.1007/s11669-010-9659-y>
9. Calvo Rebollar, Miguel (2019). Construyendo la Tabla Periódica. Prames, Zaragoza. pp. 240-241.
10. Lenntech. (2022). Propiedades químicas del Indio. Lenntech. Lenntech. Recuperado de <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/in.htm>
11. Manasijević, I., Balanović, L., Grgurić, T. H., Minić, D., & Gorgievski, M.. (2018). Study of Microstructure and Thermal Properties of the Low Melting Bi-In-Sn Eutectic Alloys. *Materials Research*, 21(Mat. Res., 2018 21(6)). Recuperado de <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0501>
12. Heard D, Lennox A. (2020). Electrode Materials in Modern Organic Electrochemistry. *Angewandte Chemie*, (59), 18866 – 18884.
13. Chang, Raymond (2007). Electro Química. Química (Novena Edición edición). McGraw Hill. p. 1100
14. Hill J, Kolb D. (1999). Química para el nuevo milenio. México: Pearson. pp 204.
15. Lifeder. (18 de marzo de 2020). Celda galvánica: partes, como funciona, aplicaciones, ejemplos. Recuperado de <https://www.lifeder.com/celda-galvanica/>
16. Anónimo. (11 de Noviembre de 2012). 2º Semestre Ingeniería Ambiental Universidad de Guanajuato. [Métodos electroanalíticos]. Recuperado de <http://ambientalquimicos.blogspot.com/2012/11/metodos-elctroanaliticos.html>
17. González, J. (2020). Métodos Experimentales en Electroquímica. Volumen II. España: Cultivalibros. pp 3-5.
18. Abollino, O. (2019). *Encyclopedia of Analytical Science (Thrid Edition)*. UK: Elsevier. pp 238-257.

19. Clare T [Tami Clare]. (26/enero/2016). Anodic Stripping Voltammetry Pre-lab lecture. [Video]. Recuperado de <https://www.youtube.com/watch?v=Zk6gw0xq7jQ>
20. F.R. Simões, M.G. Xavier. (2017). *Electrochemical Sensors*. Nanoscience and its Applications. Science Direct. Recuperado de <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780323497800000065>
21. Milazzo, G., Caroli, S., and Sharma, V. K. (1978). *Tables of Standard Electrode Potentials* (Wiley, Chichester).
22. Angstrom Engineering. (2022). *MAGNETRON SPUTTERING: OVERVIEW*. Angstrom Engineering. Angstrom Engineering. Recuperado de <https://angstromengineering.com/tech/magnetron-sputtering/>
23. Materials Project. (2022). *Pourbaix Diagram*. Materials Project Organization. Materials Project Organization. Recuperado de <https://materialsproject.org/pourbaix>
24. Gamry Instruments. (2022). *Convert Potentials to Another Reference Electrode*. Gamry Instruments. Gamry Instruments Recuperado de <https://www.gamry.com/resources-2/electrochemical-calculators-tools/convert-potentials-to-another-reference-electrode/>