

Método voltamperométrico para el análisis de cadmio en aguas residuales

Voltammetric method for cadmium analysis in wastewater

Daniel Benítez-Fernández^{1*} <https://orcid.org/0000-0002-9303-1986>

Javier Ernesto Vilasó-Cadre² <https://orcid.org/0000-0001-5172-7136>

María de los Ángeles Arada-Pérez¹ <https://orcid.org/0000-0001-9262-2066>

Jorge Arce-Castro¹ <https://orcid.org/0000-0002-5443-6796>

Héctor Rodríguez-de la Rosa³ <https://orcid.org/0000-0002-6312-0435>

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Oriente, Cuba.

²Instituto de Metalurgia. Universidad Autónoma de San Luis Potosí, México.

³Hospital Lomas de San Luis Internacional, Investigación y Desarrollo Médico, San Luis Potosí, México.

*Autor para la correspondencia: correo electrónico: danielbenitezf64@gmail.com

RESUMEN

Se presenta un método de redisolución anódica para cuantificación de cadmio en aguas residuales empleando el potenciostato construido. La corriente fue estable en KCl 1 mol/L y buffer ácido acético/acetato, fijando como tiempo de muestreo 10 s. Se produjo un aumento de la corriente de pico a pH 5 y -1300 mV, y el tiempo de electrodeposición no mostró influencia significativa. El intervalo lineal fue $6 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Los límites de detección y cuantificación fueron

10^{-5} mol/L y $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L. El método presentó coeficientes de variación para la repetibilidad entre 3 y 3,9 %, con homogeneidad estadística en días diferentes. El porcentaje de recuperación fue $102 \pm 4,83$ %. La incertidumbre asociada a la concentración fue $1,3 \cdot 10^{-5} - 1,2 \cdot 10^{-6}$ mol/L. El análisis de muestras de un residual líquido mostró una concentración de cadmio de $199 \pm 8,9$ mg/L, con un coeficiente de variación de un 4,5 %.

Palabras clave: cadmio; redisolución anódica; mínima instrumentación.

ABSTRACT

The validation of a stripping voltammetric method for the cadmium quantification in wastewater using the built potentiostat is presented. Stability of current intensity was observed in KCl 1 mol/L and in acetic acid/acetate buffer, setting 10s as the sampling time. At pH 5 and -1300 mV an increasing of the peak current was observed, and the electrodeposition time did not show significant influence. The linear range was $6 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. The detection and quantification limits were 10^{-5} mol/L and $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L. The method presented coefficients of variation for repeatability between 3 and 3,9% and with statistical homogeneity in different days. The recovery percentage was $102 \pm 4,83$ %. The associated uncertainty with concentration was $1,3 \cdot 10^{-5} - 1,2 \cdot 10^{-6}$ mol/L. The quantification of samples of wastewater showed a cadmium concentration of $199 \pm 8,9$ mg/L, with a variation coefficient of 4,5 %.

Keywords: cadmium; anodic stripping; minimal instrumentation.

Recibido: 12/3/2021

Aprobado: 1/6/2021

Introducción

El cadmio es un metal con importantes aplicaciones. Se emplea en la elaboración de baterías recargables, como aditivo para plásticos y vidrios, en la galvanización y recubrimiento de superficies debido a su resistencia a la corrosión, y como mordiente en tinturas textiles. Sin embargo, es uno de los elementos más monitoreados en aguas naturales y residuales pues sus compuestos son tóxicos, incluso en muy bajas concentraciones, causando problemas renales, infertilidad, afectaciones nerviosas e inmunológicas, cáncer, entre otras. También es bioacumulado por peces y crustáceos, pudiendo entrar fácilmente a la cadena de alimentación humana. Por tanto, el control de los niveles de este metal es importante debido a su marcada toxicidad sobre los ecosistemas.⁽¹⁾

Este metal se puede encontrar en las aguas residuales de laboratorio, de procesos de galvanotecnia y del procesamiento de minerales, formando diferentes tipos de compuestos: solubles, insolubles, inorgánicos, organometálicos, compuestos de coordinación, entre otros. Las concentraciones en las que se pueden encontrar en estos efluentes son variables; por ejemplo, en los efluentes de procesamientos industriales de metales las concentraciones más pequeñas del mismo pueden encontrarse entre 7 y 30 mg/L aproximadamente⁽²⁾; en los procesos de galvanotecnia las concentraciones son mayores, pudiendo estar entre 1 y 3 g/L ⁽³⁾; e incluso, algunos autores reportan concentraciones muy elevadas, con valores cercanos a 30 g/L como óxido de cadmio.⁽⁴⁾

El cadmio ha sido determinado fundamentalmente mediante métodos espectroscópicos como la Espectroscopía de Absorción Atómica, la Espectrometría de Emisión con Plasma Acoplado Inductivamente, así como la Espectroscopía de Absorción Molecular.⁽⁵⁻⁶⁾ Sin embargo, un método económico y experimentalmente más sencillo que puede emplearse con este fin es la voltamperometría.^(1, 7) La detección voltamperométrica se realiza a partir de la reducción del metal sobre electrodos de grafito, carbono vítreo y mercurio. Es posible emplear el método de preconcentración por redisolución anódica sobre electrodos de película de mercurio para disminuir los límites de detección.⁽⁸⁾

Una de las ventajas de los métodos electroquímicos es que han demostrado la posibilidad de usar mínima instrumentación no comercial, logrando bajos costos en las determinaciones de las

diferentes sustancias. En el caso de la voltamperometría, esta se desarrolla con el circuito mínimo necesario para provocar una electrólisis a potencial controlado y registrar la corriente, con resultados similares a los obtenidos cuando se emplean instrumentos comerciales.⁽⁹⁾

Existen pocos reportes de determinación de metales pesados por métodos de redisolución empleando mínima instrumentación.⁽¹⁻⁸⁾ Con este trabajo se presenta un método de determinación de cadmio por redisolución anódica, que permitirá disponer de un método sencillo y económicamente más factible para cuantificar este metal, al emplear equipamiento construido con materiales de fácil adquisición. Se presenta la evaluación de la linealidad y sensibilidad, límites de detección y cuantificación, precisión y exactitud de un método voltamperométrico de redisolución anódica; empleando electrodos de película de mercurio *in situ* y un potenciostato construido de forma manual reportado por Vilasó y col.⁽¹⁰⁾ La investigación es la continuidad a la validación de la determinación de cadmio empleando el mismo equipo, pero sobre electrodos de grafito.⁽¹¹⁾ Con la redisolución anódica sobre película de mercurio se logra una disminución de los límites de detección y cuantificación para ajustar el método a las concentraciones reales en las cuales podría encontrarse este metal en aguas naturales y residuales.

Materiales y métodos

Muestras

Todos los reactivos descritos en este trabajo fueron de calidad Puro para Análisis (PA), de la marca UNI-CHEM. Los materiales y equipamiento empleados estuvieron certificados y calibrados. El residual líquido empleado en esta investigación se tomó del envase de vertimiento de residuos del laboratorio de Electroquímica Analítica, del Departamento de Química de la Facultad de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Oriente.

Instrumentación electroquímica y medio de electrólisis

Para el desarrollo del método voltamperométrico de determinación de cadmio en el residual líquido de laboratorio se utilizó el micropotenciostato de mínima instrumentación reportado por Vilasó y col.⁽¹⁰⁾ El electrodo de trabajo empleó una película de mercurio generada *in situ* sobre grafito a partir de una disolución de HgCl_2 1 g/L, como electrodo auxiliar fue utilizada una barra de grafito también y como electrodo de referencia un alambre de plata. El electrolito soporte que se empleó fue KCl 1 mol/L.

El medio de electrólisis que se utilizó fue un buffer de ácido acético/acetato de sodio.⁽¹²⁾ El buffer fue preparado mezclando 7,3 mL de CH_3COOH 1 mol/L con 5 mL de NaOH 1 mol/L para 50 mL de disolución.⁽¹³⁾

Establecimiento de las condiciones de trabajo

Para realizar los experimentos de redisolución anódica del cadmio inicialmente se realizó la preconcentración potencioestática del analito a un potencial y tiempo determinados en agitación. Posteriormente se detuvo la agitación, se esperó un tiempo de estabilización de la corriente de 10 s y luego se registraron los voltamperogramas, realizando barridos lineales de potenciales de -1200 a -10 mV, a una velocidad de generada al azar entre 2,45 y 10,90 mV/s. Se empleó una microcelda electrolítica de 5 mL. Para mayor información sobre parámetros instrumentales de este potencioestato pueden consultarse los resultados mostrados por Vilasó y col.^(10, 11, 14)

El estudio del comportamiento de la corriente a un potencial fijo, se realizó mediante cronoamperometría. Esta técnica permite visualizar la variación de la corriente en el tiempo cuando se fija un potencial para detectar posibles anomalías durante la electrólisis, teniendo en cuenta que una voltamperometría es un conjunto sucesivo de electrólisis potencioestáticas.⁽⁷⁾ Además, permite fijar el tiempo de lectura de la corriente para la obtención de los voltamperogramas. La cronoamperometría se realizó sobre una muestra del residual líquido a los potenciales: -1300, -900 y -500 mV.

Finalmente se establecieron las condiciones experimentales óptimas para el método voltamperométrico de redisolución mediante un diseño de experimentos factorial 2^3 . Los factores y niveles evaluados fueron: potencial de electrodeposición (-1300 y -1500 mV), tiempo de agitación (5 y 10 min) y pH del medio (3 y 5).

Linealidad y sensibilidad

Para obtener la curva de calibración se registraron los voltamperogramas correspondientes a las concentraciones: $6 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $2 \cdot 10^{-4}$; $3 \cdot 10^{-4}$ y $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L de CdCl_2 a pH 5 ajustado con buffer acetato/ácido acético y se graficó la intensidad de corriente en función de la concentración. Las diferentes disoluciones se prepararon por dilución a partir de un patrón de CdCl_2 0.1 mol/L. Se obtuvieron tres curvas de calibración mediante regresión lineal y se generó la ecuación de la curva de calibración promedio. Se realizó un Análisis de Varianza Simple (ANOVA) de la regresión.⁽¹⁵⁾

Límites de detección y cuantificación

Los límites de detección y cuantificación se evaluaron siguiendo la metodología descrita por la Norma Cubana.⁽¹⁵⁾ Se registraron 20 voltamperogramas del blanco (buffer+KCl+ Hg^{2+} sin analito) y se determinó la corriente residual correspondiente al intervalo de potenciales donde aparece el pico de cadmio. Cada una de esas corrientes se introdujeron en la curva de calibración y se determinó la concentración correspondiente. El límite de detección se calculó como 3 veces la desviación estándar de las concentraciones de blanco, mientras que el límite de cuantificación se calculó como 10 veces la desviación estándar.⁽¹⁵⁾

Precisión

La precisión se evaluó en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad del método. Para la repetibilidad se registraron 10 voltamperogramas a las concentraciones $6 \cdot 10^{-5}$; $3 \cdot 10^{-4}$ y $5 \cdot 10^{-4}$

mol/L de CdCl₂, y se calculó el coeficiente de variación para cada concentración como medida de la dispersión de los resultados.⁽¹⁵⁾

Para evaluar la reproducibilidad se emplearon dos analistas en dos días de análisis diferentes. Se registraron 5 voltamperogramas y se realizó una comparación de medias mediante una prueba t de Student para verificar si existían diferencias entre los resultados obtenidos por ambos analistas en días diferentes.

La incertidumbre asociada a la concentración de cadmio se estimó según la Guía para la Estimación de la Incertidumbre de Medición.⁽¹⁶⁾ Solo se consideró la incertidumbre de la repetibilidad del método. Se desestimaron las restantes posibles fuentes de incertidumbre, teniendo en cuenta los resultados reportados por Vilasó y col.⁽¹⁰⁾ donde se demuestra que los errores sistemáticos asociados a la medición de la corriente empleando el potenciostato no comercial solo contribuyen a la incertidumbre expandida en un 0,3 %, por lo que pueden considerarse insignificantes ante el aporte de la repetibilidad.

La incertidumbre asociada a la repetibilidad se calculó según la ecuación (1) para 10 determinaciones.

$$u_{rep} = \frac{1}{\sqrt{10}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{10} (c_i - \bar{c})^2}{9}} \quad (1)$$

La incertidumbre expandida se calculó según la ecuación (2), teniendo en cuenta que la incertidumbre combinada se hace igual a la incertidumbre asociada a la repetibilidad.

$$U = 2u_{rep} \quad (2)$$

El factor de cobertura igual a 2 está asociado a un 95 % de confianza. La concentración determinada según el método voltamperométrico empleando un potenciostato no comercial queda reportada finalmente como [c(Cd²⁺) ± U].

Exactitud

La exactitud se evaluó mediante ensayos de recuperación según la metodología descrita por la Norma Cubana.⁽¹⁵⁾ Se seleccionó una concentración de cadmio de $2 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Se cuantificaron 5 muestras del patrón y posteriormente se realizaron adiciones de 0.0001 mol de cadmio a cada uno, para luego realizar nuevamente la cuantificación voltamperométrica. El porcentaje de recuperación se calculó según la ecuación (3).

$$\%R = \frac{CA-SA}{A} \cdot 100 \quad (3)$$

donde:

%R: porcentaje de recuperación

C.A: concentración de la disolución con adición

S.A: concentración de la disolución sin adición

A: cantidad añadida

Procesamiento de datos

El software Statgraphics Centurion se empleó para el procesamiento de resultados, las pruebas estadísticas y el análisis de regresión lineal.

Resultados y discusión

Establecimiento de las condiciones de trabajo

La figura 1 muestra el comportamiento cronoamperométrico modular a tres potenciales. Como puede observarse, a -1300 mV ocurre la electrodeposición del cadmio, a -900 mV aún no ha ocurrido la redisolución y a -500 mV ha ocurrido completamente el proceso.

El estudio del comportamiento cronoamperométrico a estos potenciales evidenció que a -900 mV ocurre una inestabilidad de la corriente en un rango cerca de los 8 s, lo cual puede estar asociado con la variabilidad inicial del potencial cuando se realiza la imposición del mismo. De manera general en los tres casos se observa un comportamiento estable de la corriente en el tiempo. Esto demuestra que la señal de respuesta es estable; por tanto, el tiempo de lectura puede ser fijado en cualquier momento después de imponer el potencial. En este trabajo el tiempo fijado fue de 10 s.

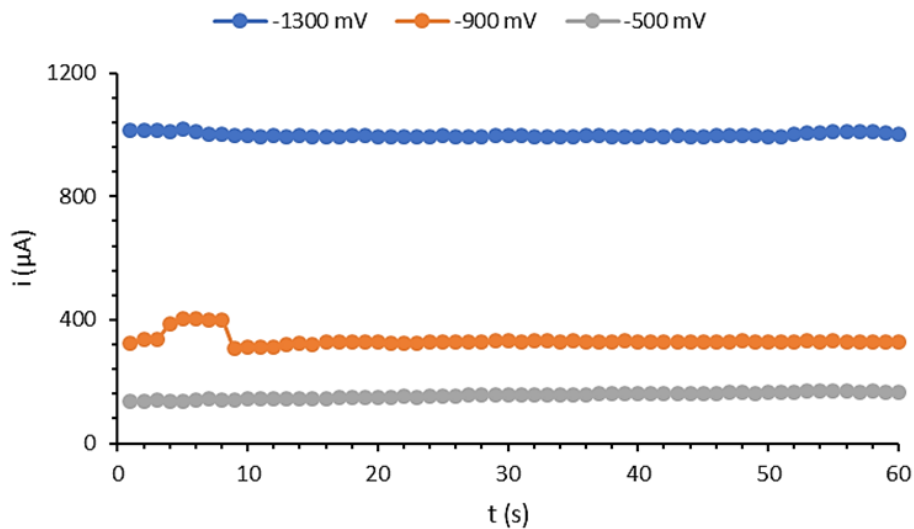


Fig. 1- Cronoamperometría a tres potenciales para la redisolución anódica del cadmio

La tabla 1 muestra el análisis de varianza para el establecimiento de las condiciones experimentales para la cuantificación de cadmio empleando el método voltamperométrico. De los factores estudiados, el potencial de electrodeposición y el pH del medio tienen un valor p inferior al nivel de significación (0.05), indicando que tienen influencia estadísticamente significativa en

la corriente de pico, con un nivel de confianza del 95 %; por tanto, son parámetros experimentales a tener en cuenta durante la determinación voltamperométrica de cadmio.

Tabla 1- Análisis de varianza simple de efectos principales sobre la intensidad de corriente de pico (i_p).

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A: E electrodeposición	252,016	1	252,016	7,20	0,027 8
B: t electrodeposición	9,765 63	1	9,765 63	0,28	0,611 7
C: pH	446,266	1	446,266	12,75	0,007 3
bloques	147,016	1	147,016	4,20	0,074 6
Error total	280,0	8	35,0		
Total (corr.)	1 272,86	15			

El efecto de las diferentes condiciones estudiadas sobre la corriente de pico (i_p) puede observarse en la figura 2. Al aumentar modularmente el potencial de electrodeposición, se observa una significativa disminución de la corriente de pico. Esto puede estar asociado fundamentalmente al hecho de que la electrodeposición de cada metal ocurre a un potencial específico,⁽¹⁷⁻¹⁹⁾

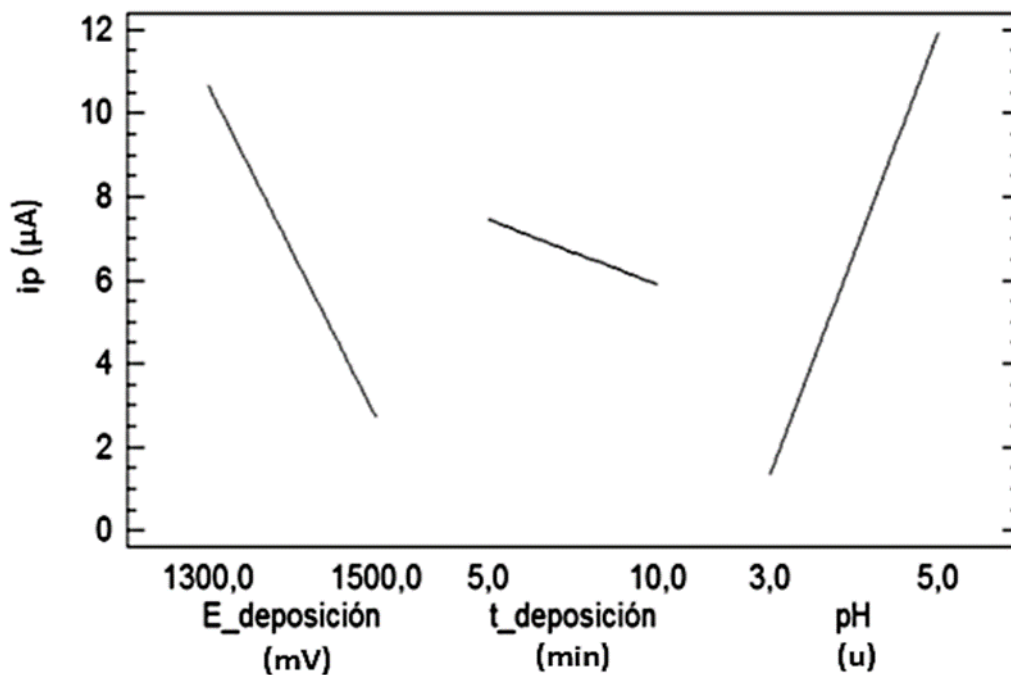


Fig. 2- Efectos principales sobre la intensidad de corriente de pico (i_p)

La corriente de pico no tiene una variación significativa con el aumento del tiempo de electrodeposición de 5 a 10 min; sin embargo, este es un factor que ha sido reportado en ocasiones como importante para la electrodeposición.^(17, 19,20) Este hecho experimental puede deberse a que a los 5 min ya se ha electrodepositado todo el cadmio en el electrodo, por lo que a tiempos de deposición mayores no se evidencia un incremento de la corriente de pico.

Al aumentar el pH de 3 a 5, la corriente de pico aumenta, esto se debe a que a valores de pH más ácidos la evolución de hidrógeno interfiere en el proceso de electrodeposición de este metal, casi siempre el cadmio se determina voltamperométricamente a pH porque es donde mejor ocurre su electrodeposición.^(1, 21, 22)

Las condiciones óptimas fijadas a partir de estos resultados son: potencial de electrodeposición de -1300 mV, pH 5, tiempo de electrodeposición de 5 min en agitación, barrido lineal de potenciales de -1200 mV a -10 mV.

Voltamperogramas y curva de calibración

La figura 3 muestra los voltamperogramas de la redisolución anódica del cadmio, que fueron obtenidos bajo las condiciones de trabajo establecidas con anterioridad. Se pueden observar los picos típicos de los voltamperogramas obtenidos por redisolución. La corriente de pico aumenta con el potencial hasta alcanzar un valor máximo cerca de los -800 mV, indicando la presencia de cadmio. Se observa la variación de la corriente de pico con la concentración, lo que permite la construcción de una curva de calibración.

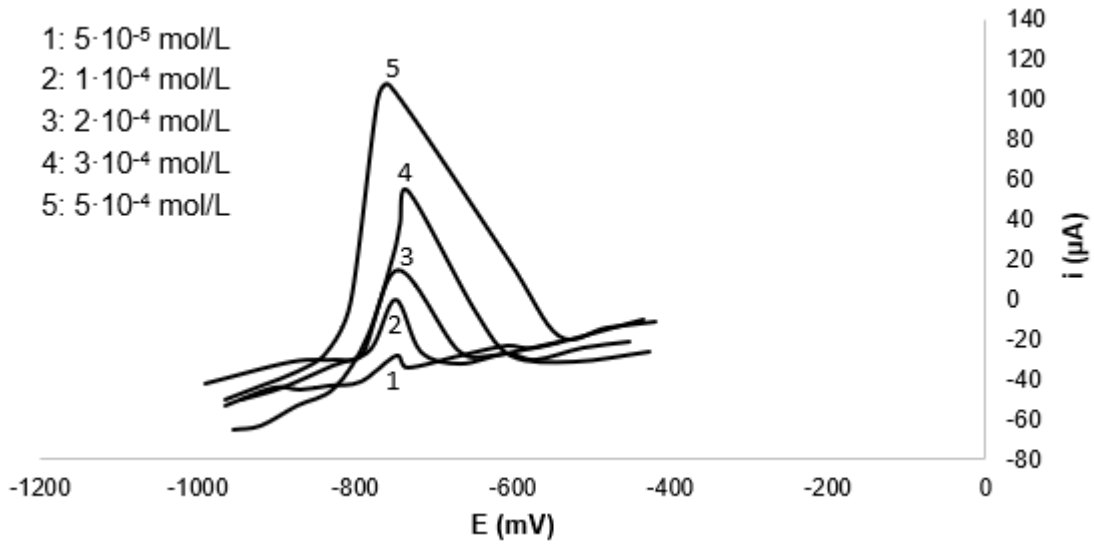


Fig. 3- Voltamperogramas de la redisolución anódica del cadmio a diferentes concentraciones en KCl 1 mol/L y medio buffer ácido acético/acetato de sodio. ET: película de mercurio sobre carbono, EA: Carbono, ER: alambre de Ag

La figura 4 muestra tres curvas de calibración y la curva promedio para el intervalo de concentraciones de $6 \cdot 10^{-5}$ a $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Al aumentar la concentración de cadmio, la intensidad de corriente correspondiente al proceso de reoxidación aumenta linealmente. El coeficiente de correlación lineal (r) de la curva promedio es 0,996 8; lo que demuestra que existe una fuerte correlación lineal entre la corriente y la concentración. El coeficiente de determinación (R^2) es 0.9936; lo que evidencia que el modelo matemático generado explica un 99.36 % de la variabilidad entre ambas variables. El coeficiente de determinación ajustado a grados de libertad ($R^2_{aj.}$) es 0,993 1.

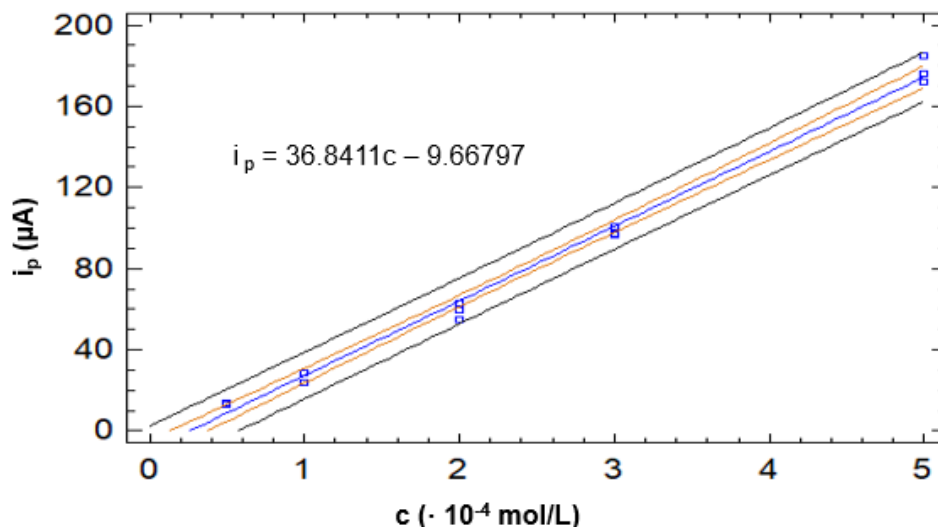


Fig. 4- Curva de calibración voltamperométrica de CdCl₂ para la cuantificación de cadmio en el residual de laboratorio

La tabla 2 muestra el ANOVA simple de la curva de calibración para la determinación de cadmio en el residual. El valor p es inferior al nivel de significación (0.05), lo que indica que existe una relación estadísticamente significativa entre la corriente de pico y la concentración para el 95 % de confianza.

Tabla 2- Análisis de varianza simple de la regresión lineal de la curva de calibración para la cuantificación de cadmio en el residual de laboratorio.

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	52 119,2	1	52 119,2	2 042,26	0,000 0
Residuo	331,764	13	25,520 3		
Total (Corr.)	52 450,9	14			

Los resultados de la regresión lineal para la curva de calibración obtenida empleando el método propuesto en este trabajo, están en correspondencia con los resultados mostrados por otros autores que emplearon la voltamperometría de redisolución para la cuantificación de cadmio en diferentes muestras. Silva y col.⁽¹⁷⁾ reportan una curva de calibración para cadmio con coeficiente de determinación de 0,995 y utilizan un electrodo de trabajo de película de mercurio sobre carbón

vítreo. Quispe ⁽²²⁾ emplea la voltamperometría de redisolución con una curva de calibración con coeficiente de determinación de 0.9935. Moreno y col.⁽¹⁾ reportan la cuantificación de cadmio a pH 5 empleando una curva de calibración con coeficiente de determinación de 0,994 3.

Límites de detección y cuantificación

Para el método voltamperométrico de determinación de cadmio por redisolución anódica sobre electrodos de película de mercurio, el límite de detección (LD) fue 10^{-5} mol/L y el límite de cuantificación (LC) fue $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Los valores obtenidos para cada uno de los límites son inferiores al valor mínimo de 10^{-4} mol/L reportado para la voltamperometría de barrido lineal sin preconcentración.⁽⁷⁾

Vilasó y col.⁽¹¹⁾ reportan la determinación de cadmio empleando mínima instrumentación, pero sobre un electrodo de grafito, o sea, sin preconcentración. Este estudio mostró un límite de detección de $3 \cdot 10^{-4}$ mol/L, y un límite de cuantificación de 10^{-3} mol/L. Se observa como en el presente trabajo los límites alcanzados son mucho menores. El límite de detección se logró disminuir en un orden de magnitud, mientras que el de cuantificación se disminuyó en dos órdenes de magnitud.

Repetibilidad

Para evaluar la repetibilidad del método voltamperométrico de redisolución se estimó la concentración del analito a partir de disoluciones patrones de cadmio a las concentraciones $6 \cdot 10^{-5}$; $3 \cdot 10^{-4}$ y $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L, correspondientes a tres puntos de la curva de calibración. La tabla 3 muestra los resultados obtenidos.

Tabla 3- Repetibilidad del método voltamperométrico de redisolución anódica para la determinación de Cd²⁺.

No.	Concentraciones de patrones		
	6·10 ⁻⁵ mol/L	3·10 ⁻⁴ mol/L	5·10 ⁻⁴ mol/L
	Concentración obtenida		
1	0,000 061	0,000 29	0,000 53
2	0,000 064	0,000 29	0,000 49
3	0,000 064	0,000 30	0,000 50
4	0,000 061	0,000 31	0,000 54
5	0,000 064	0,000 30	0,000 50
6	0,000 061	0,000 28	0,000 53
7	0,000 066	0,000 29	0,000 54
8	0,000 061	0,000 28	0,000 50
9	0,000 061	0, 000 29	0,000 50
10	0,000 064	0,000 29	0,000 49
\bar{X}	0,000 063	0,000 29	0,000 51
S	1,9 · 10 ⁻⁶	9,2 · 10 ⁻⁶	2,0 · 10 ⁻⁵
C.V.	3,0 %	3,1 %	3,9 %
U	1,2 · 10 ⁻⁶	5,8 · 10 ⁻⁶	1,3 · 10 ⁻⁵

La desviación estándar es pequeña en cada caso, siendo de orden menor que la concentración del patrón correspondiente. Esto indica que existe poca dispersión de los valores. Los coeficientes de variación son aceptables, teniendo en cuenta que todos son inferiores al intervalo de 4 a 6 % reportado para el método voltamperométrico.⁽¹⁾ Los coeficientes de variación en voltamperometría se reportan en un amplio intervalo. Valdivieso ⁽²³⁾ muestra coeficientes de variación en el intervalo de 2 a 9 %. Quispe ⁽²²⁾ reporta un coeficiente máximo de un 8 %. Romero y col. ⁽²⁴⁾ obtienen coeficientes de variación de 6,5 y 7,5 % para diferentes concentraciones de cadmio empleando un electrodo de carbón vítreo modificado con película de bismuto.

Tomando en cuenta los resultados reportados por Vilasó y col. ⁽¹⁰⁾ en un estudio de incertidumbre para el método voltamperométrico, la única fuente de incertidumbre incluida en la estimación fue la repetibilidad de los resultados. La incertidumbre en todos los casos es de orden menor que el correspondiente a cada concentración de patrón, lo que está de acuerdo con lo establecido por la

Guía para la Estimación de Incertidumbre de Medición.⁽¹⁶⁾ Esto demuestra que el método es preciso en condiciones de repetibilidad.

Reproducibilidad

La tabla 4 muestra los resultados para cinco repeticiones de la determinación de cadmio bajo condiciones de reproducibilidad interdía-interanalista, es decir, usando dos analistas en días diferentes.

Tabla 4- Reproducibilidad del método voltamperométrico de redisolución anódica para la determinación de Cd²⁺.

c (mol/L)		
No.	Analista 1- Día 1	Analista 2 – Día 2
1	0,001 6	0,001 6
2	0, 001 7	0,001 8
3	0,001 8	0,001 7
4	0,001 8	0,001 7
5	0,001 6	0,001 8
\bar{X}	0,001 7	0,001 7
S	0,000 1	0,000 08
C.V.	5,9	4,9

Una prueba Fisher para la comparación de las varianzas arrojó un estadístico F de 1,428 57 y un valor p de 0,738 042. Teniendo en cuenta que el valor p es mayor que el nivel de significación de la prueba ($\alpha=0,05$), no existen diferencias estadísticamente significativas entre las varianzas para las determinaciones realizadas por ambos analistas en días diferentes.

Se realizó una prueba t para la comparación de los resultados obtenidos por ambos analistas partiendo de la hipótesis nula de que las medias son iguales. La prueba arrojó un estadístico t de -0,342 997 y un valor p de 0,740 439. Teniendo en cuenta que el valor p es mayor que el nivel de significación de la prueba ($\alpha=0,05$), es posible afirmar que no existen diferencias

estadísticamente significativas entre las concentraciones determinadas por ambos analistas en días diferentes, con un 95% de confianza.

Esto demuestra que el método voltamperométrico de redisolución anódica para la cuantificación de cadmio es reproducible.

Exactitud

La tabla 5 muestra los valores del porcentaje de recuperación de cinco muestras de un patrón a las cuales se les realizó una adición de estándar de 0,000 1 mol de cadmio. Los porcentajes de recuperación en todos los casos son superiores al 80 % y menores que el 110 %, límites mínimo y máximo establecidos por la Norma Cubana.⁽¹⁵⁾ El porcentaje promedio fue de un 102 %. Esto demuestra que el método es exacto.

Tabla 5- Porcentajes de recuperación de cadmio sobre una disolución patrón.

c_{SA} ($\cdot 10^{-4}$ mol/L)	c_{CA} ($\cdot 10^{-4}$ mol/L)	A ($\cdot 10^{-4}$ mol)	R (%)
2.0	3,0	1	103
1.8	2,8	1	104
1.8	2,8	1	104
2.0	2,9	1	93
1.9	2,9	1	104
$R_{promedio}$ (%)			102

SA: Concentración sin adición, CA: Concentración con adición, A: Cantidad añadida,

R: Porcentaje de recuperación

Análisis de muestras de un residual líquido

La figura 5 muestra un voltamperograma de redisolución anódica para el análisis del residual líquido del laboratorio de Electroquímica Analítica. Se observa correspondencia con la forma esperada para este tipo de voltamperometría. Aparecen dos picos de redisolución, el primero a - 750 mV y el segundo a -200 mV. El primer pico es el correspondiente al cadmio, teniendo en cuenta que el valor del potencial corresponde con el observado en los voltamperogramas de los

patrones de cadmio en la figura 3. El segundo pico corresponde a la redisolución de níquel, debido a que la muestra analizada contiene también este metal.

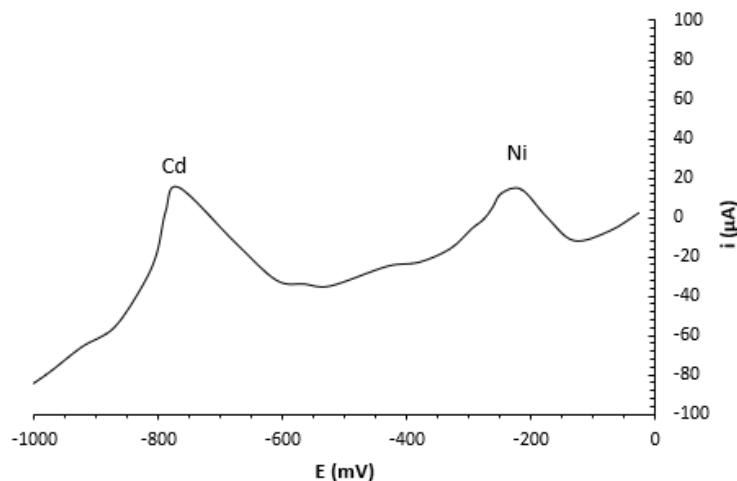


Fig. 5- Voltamperograma de redisolución anódica para el residual líquido analizado

La tabla 6 muestra los resultados obtenidos del análisis de 10 muestras del residual. Se reporta además el promedio, desviación estándar y coeficiente de variación. El coeficiente de variación tuvo un valor aceptable, estando en el intervalo teórico reportado para el método voltamperométrico de un 4 a un 6 %.^(7, 25)

Tabla 6- Resultados para 10 análisis de muestras del residual líquido mediante el método voltamperométrico de redisolución anódica.

No.	ρ (mg/L)
1	204
2	208
3	209
4	198
5	202
6	196
7	186
8	196
9	185
10	209
\bar{X}	199
S	8,927 3
C.V.	4,5 %

Conclusiones

Se desarrolló el método voltamperométrico de redisolución anódica para la determinación de cadmio en aguas residuales. Se observó un aumento de la corriente de pico a pH 5 y a un potencial de -1300 mV, mientras que los tiempos de electrodeposición estudiados no mostraron influencia significativa. El intervalo lineal del método estuvo entre $6 \cdot 10^{-5}$ y $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. El límite de detección fue 10^{-5} mol/L y el límite de cuantificación fue $5 \cdot 10^{-5}$ mol/L. El método es preciso y reproducible, con coeficientes de variación en correspondencia con lo reportado para este tipo de Voltamperometría. Es exacto, con porcentajes de recuperación dentro de los límites establecidos en la literatura. La incertidumbre asociada a la determinación de la concentración de cadmio fue de orden menor que la concentración correspondiente. El análisis de muestras del residual líquido mostró una concentración de cadmio de $199 \pm 8,9$ mg/L, con un coeficiente de variación aceptable.

Referencias bibliográficas

1. Moreno, Y.L.; García, J.M.; Chaparro, S.P. “Cuantificación voltamétrica de plomo y cadmio en papa fresca”. *Revista U.D.C.A Actualidad & Divulgación Científica*. 2016, **19** (1), 97-104. ISSN: 2619-2551.
2. Slater, S.; Ferrari, A.; Wisniewski, P. “Removal of cadmium from metal processing wastewaters by reverse osmosis”. *Journal of Environmental Science and Health – Part A Environmental Science and Engineering*. 707-728. ISSN: 1532-4117.
3. Bhadrinarayana, N. S.; Basha, C. A.; Anantharaman, N. “Electrochemical Oxidation of cyanide and simultaneous cathodic removal of cadmium present in the plating rinse water”. *Ind. Eng. Chem.* 2007, 6417-6424. ISSN: 1520-5045.

4. Marder, L.; Moura, A.; Zoppas, J. “Cadmium electroplating wastewater treatment using a laboratory-scale electro dialysis system”. *Separation and Purification Technology*. 2004, **37**, 247-255. ISSN: 1383-5866.
5. Sarvar, T.; *and others*. “Quantification and risk assessment of heavy metal build-up in soil–plant system after irrigation with untreated city wastewater in Vehari, Pakistan”. *Environ Geochem Health*. 2019, **42** (12), 4281-4297. ISSN: 1573-2983.
6. Ayub, S.; *and others*. “Performance evaluation of agro-based adsorbents for the removal of cadmium from wastewater”. *Desalination and Water Treatment*. 2019, **142**, 293-299. ISSN: 1944-3994.
7. Skoog, D.A.; Holler, F.J.; Crouch, S.R. *Principios de Análisis Instrumental*. 6ta Edición. Ciudad de México, México: Cengage Learning, 2008. ISBN: 978-607-481-390-6.
8. Yang, F.; *and others*. “Fast-Scan Anodic Stripping Voltammetry for Detection of Pb (II) at Picomolar Level”. *Russian Journal of Electrochemistry*. 2019, **55**(3), 222–228. ISSN: 1608-3342.
9. Baltuano, O.; Hernández, Y.; Montoya, E. Desarrollo de un potenciostato analítico de bajo costo y altas prestaciones. *Informe Científico Tecnológico*. 2012, **12**, 165-169. ISSN: 1684-1662.
10. Vilasó, J.E.; *and others*. “Construction and Metrological Characterization of a Minimal Instrumentation Micropolarograph”. *Portugaliae Electrochimica Acta*. 2016, **34**(5), 309-320. ISSN: 1647-1571.
11. Vilasó, J.E.; *and others*. “Voltammetric method for the quantification of cadmium using non-commercial electrodes and minimal instrumentation”. *Eclética Química Journal*. 2019, **44**(1), 53-61. ISSN: 1647-1571.
12. Segura, R.; *and others*. “Preparation of Glassy Carbon Electrode Modified with Polymeric Meso–Tetrakis(tetrabromo Thieryl)porphyrin for Determination of Cadmium and Lead by Anodic Stripping Voltammetry”. *Int. J. Electrochem. Sci*. 2013, **8**, 12005-12014. ISSN: 1452-3981.

13. Lurie, J. Handbook of Analytical Chemistry. 2da Edición. Moscú: Mir Publishers, 1978. ISBN: 9780828506540.
14. Vilasó, J.; “and others”. Study of the potential sweeps in the manual staircase voltammetry. *Rev. Cubana Quím.* 2020, **32**(2), 287-298. ISSN 2224-5421.
15. Oficina Nacional de Normalización. Guía para la Validación de Métodos Químicos de Ensayo, NC-TS-368-2010. La Habana, 2010.
16. International Union of Pure and Applied Chemistry. Guide to the expression of uncertainty in measurement. BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAP, IUPAC, OIML. (1995).
17. Silva, N.; “and others”. Simultaneous Monitoring of Toxic Metals on White Poplar (*Populus*) by SWASV. *Journal Brazilian Chemical Society.* 2005, **16**(6), 1275-1282. ISSN: 1678-4790.
18. Wang, X.; “and others”. Rapid Detection of As (III) in Coal Gangue with Anodic Stripping Voltammetry Method. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 2019, **358**, 1-8. ISSN: 1755-1315.
19. Abollino, O.; “and others”. Stripping voltammetry for field determination of traces of copper in soil extracts and natural waters. *Microchemical Journal.* 2019, **149**, 1-8. ISSN: 0026-265X.
20. Singh, D.; Kumar, N.; Piara, S. Trace determination of cadmium in water using anodic stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with coconut shell powder. *Journal of Analytical Science and Technology.* 2014, **5** (19), 1-8. ISSN: 2093-3371.
21. Kokkinos, C.; “and others”. Lithographically fabricated disposable bismuth-film electrodes for the trace determination of Pb(II) and Cd(II) by anodic stripping voltammetry. *Electrochimica Acta.* 2008, **53** (16), 5294-5299. ISSN: 0013-4686.
22. Quispe, J. L. *Estudio de niveles de Pb (II) y Cd (II) en macroalgas marinas del litoral arequipeño, como propuesta de bioindicador marino.* Tesis de Maestría, Escuela de Postgrado, Universidad Católica de Santa María, Arequipa, Perú, 2016. Disponible en: <http://repositorio.concytec.gob.pe/handle/20.500.12390/108>. Revisado: 1ro de abril de 2019.

23. Valdivieso, J.; “y otros”. Validación de un método electroanalítico para determinación *in situ* de cadmio y plomo en agua potable. *Revista Cumbres*. 2017, **3** (1), 47-53. ISSN: 1390-3365.

24. Romero, H.I.; Chiriboga, J.C.; Siguenza, A.P. Determinación de ultratrazas de cadmio (II) por técnicas voltamétricas con electrodo de carbón vítreo modificado con película de bismuto. *Revista de la Sociedad Química de Perú*. 2018, **84**(1), 57-67. ISSN: 1810 - 634X.

25. Kounave, S. Voltammetric Techniques. En: Settle, F. (Ed.). *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*. New York, Estados Unidos de América: Prentice Hall, 1997, pp. 709-725. ISBN: 978-0131773387.

Conflicto de interés

Los autores expresan que no hay conflictos de intereses en el manuscrito presentado.

Contribución de los autores

Lic. Daniel Benítez Fernández: discusión de los resultados. Revisión y aprobación de la versión final del trabajo.

MSc. Javier Ernesto Vilasó Cadre: revisión y aprobación de la versión final del trabajo.

Dra. C. María de los Ángeles Arada Pérez: revisión y aprobación de la versión final del trabajo.

Lic. Jorge Arce Castro: discusión de los resultados.

Lic. Héctor Rodríguez de la Rosa: discusión de los resultados.