

## Determinación de trazas de Cromo VI en aguas residuales mediante voltamperometría cíclica y voltamperometría lineal

CHÁVEZ, Joaquín†, RÍOS, Judith y GALICIA, Mónica\*

Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Av. Benjamin Franklin no. 4650, Zona PRONAF, 32310 Cd Juárez, Chih., México

Recibido Octubre 20, 2017; Aceptado Noviembre 16, 2017

### Resumen

El cromo hexavalente (Cromo VI) se encuentra en forma de anión cromato ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), cromato ácido ( $\text{HCrO}_4^-$ ) o ion Dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) dependiendo del pH del medio, y es considerado entre cien y mil veces más tóxico que el Cromo (III). El Cromo VI induce dermatitis y tiene un efecto mutagénico y carcinógeno, afectando hígado, pulmones y riñones. Por ello que resulta muy importante reducir su presencia en aguas residuales industriales. Actualmente, se han desarrollado técnicas químicas y electroquímicas para su conversión a cromo III y con ello disminuir su efecto tóxico. En este sentido, también se proponen técnicas de detección que permitan su identificación a nivel espectroscópico. En este trabajo se implementó una técnica electroquímica que básicamente identifica procesos de óxido-reducción de especies, y de reacciones químicas acopladas para esta tarea: voltamperometría cíclica, reforzada con experimentos de voltamperometría lineal. Se utilizó una celda de tres electrodos y un electrodo de grafito vidriado como electrodo de trabajo, y se midieron concentraciones de hasta  $5 \mu\text{M}$  de Cromo VI. La aplicación de estas técnicas transitorias permitirá aplicar control de calidad de aguas contaminadas cuando sea requerido en límites por debajo de los establecidos por las Normas Oficiales.

**Cromo VI, voltamperometría cíclica, electrodo de grafito vidriado**

### Abstract

Hexavalent chromium (Chromium VI) is in the form of an anion chromate ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ), acid chromate ( $\text{HCrO}_4^-$ ) or ion Dichromate ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) depending on the pH of the medium, and is considered between one hundred and one thousand times more toxic than Chromium (III). Chromium VI, induces dermatitis and has a mutagenic and carcinogenic effect, affecting liver, lungs and kidneys. For these reasons, it is very important to reduce its presence in industrial wastewater. Nowadays, chemical and electrochemical techniques have been developed for its conversion to chromium III and with this to diminish their toxic effect. In this sense, we also propose detection techniques that allow its identification at the spectroscopic level. In this work the implementation of an electrochemical technique was achieved with a technique that is capable to identify redox electrochemical processes, and coupled chemical reactions over solid electrodes: cyclic voltammetry, reinforced with linear voltammetry experiments. A three-electrode cell and a graphite electrode were used as the working electrode, and concentrations up to  $5 \mu\text{M}$  of chromium VI were measured. The application of these transition techniques will allow to obtain a quality control of contaminated water when required in limits below to those established by the Official Standards.

**Chromium VI, cyclic voltammetry, glassy carbon**

**Citación:** CHÁVEZ, Joaquín, RÍOS, Judith y GALICIA, Mónica. Determinación de trazas de Cromo VI en aguas residuales mediante voltamperometría cíclica y voltamperometría lineal. Revista de Sistemas Experimentales 2017, 4-13: 9-16

\* Correspondencia al Autor (Correo electrónico: monica.galicia@uacj.mx)

† Investigador contribuyendo como primer autor.

## Introducción

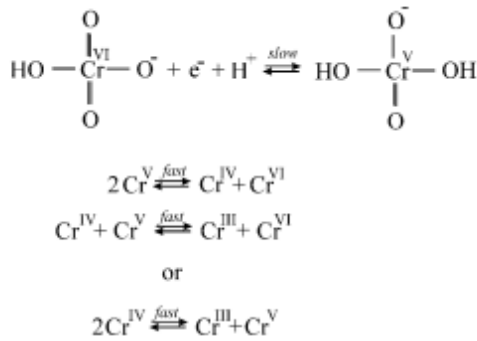
El cromo es un elemento esencial para hombres y animales, pero concentraciones elevadas de este elemento, 15  $\mu\text{g/L}$  en agua de ríos y 0.10  $\text{mg/L}$  en agua potable resultan tóxicas (Cervantes et al., 2001).

El término de metal pesado refiere a cualquier elemento metálico que tiene alta densidad y que pueda ser tóxico o venenoso en concentraciones incluso muy bajas. Los ejemplos de metales pesados o algunos metaloides, incluyen el mercurio (Hg), cadmio (Cd), arsénico (As), cromo (Cr), talio (Tl), y plomo (Pb), entre otros (Lucho et al., 2005). Este tipo de metales son peligrosos porque tienden a bioacumularse en diferentes cultivos (Angelova et al., 2004).

Los metales pesados se pueden incorporar a organismos vivos como plantas y animales por vía del alimento, a través del agua y el aire (Lucho et al., 2005).

La detección de especies de cromo es una tarea desafiante, debido a los diferentes estados de oxidación que tiene este elemento. Los dos estados de valencia más relevantes de el cromo son el Cr(III) y Cr(VI), los cuales afectan la salud y el ambiente. El cromo trivalente es relativamente inofensivo y juega un rol esencial en los procesos biológicos, mientras que el cromo hexavalente es de 100 a 1000 veces más tóxico que el cromo trivalente (Cespon-Romero, 1996). Los métodos de detección del cromo (VI) se dividen en enfoque indirecto y directo. Los métodos indirectos requieren una separación previa; éstos incluyen cromatografía, extracción o precipitación (Cranston y Murray, 1998).

Sin embargo, todos los anteriores experimentan de interferencia a través del Cr(III), el cual normalmente se presenta en concentraciones altas en muestras naturales (Turyan y Mandler, 1997). La detección directa de cromo se realiza con frecuencia mediante técnicas espectrofotométricas, donde un complejo de cromo con varios agentes de coordinación (1,5-difenilcarbazona, azul metileno, cloruro de iodonitrotetrazolium, violeta tetrazolium, dibencilditiocarbamato) es detectado (Kalembkiewicz y Soso, 2002). Recientemente, se desarrolló una reacción de difenilcarbamato con cromo (VI) en una inyección analizadora de flujo portable, dando un valor LoD de 0.25  $\text{mg L}^{-1}$  (Li et al., 2003). Si embargo, no se han reportado estudios acerca del potencial de interferencia. En contraste, las técnicas electroquímicas ofrecen una oportunidad de detección rápida y adecuada de las especies de cromo hexavalente aún en presencia de concentraciones de Cr(III) (Korolczuk y Grabarczyk, 1999). La detección electroquímica del Cr(VI) ha sido reportada en electrodos de mercurio, argumentándose que el cromo hexavalente es activo a través de toda la escala de pH (Harzdorf, 1987). Además, los mecanismos de reacción del electrodo de cromo (VI) y (III) en electrodos de mercurio han sido explorados recientemente (Sander et al., 2003). Sin embargo, esta práctica analítica ha sido reemplazada por sustratos sólidos debido al potencial tóxico del mercurio y sus limitantes operacionales. Notablemente, la reducción del Cr(VI) ha sido estudiada en electrodos de oro y platino (Burke, 1997).



**Figura 1** Mecanismo de reducción propuesto de Cromo (VI a Cromo III) (Welch *et al.*, 2005)

Por otra parte el uso de materiales de sol-gel en conjunto con la electroquímica resulta un método atractivo para detección analítica (Buckley y Greenblat, 1994). Típicamente, los sol-geles han sido depositados en superficies de electrodos usando técnicas de giro-revestimiento (Marx *et al.*, 2004). Los filmes que se han formado en esta manera son usualmente catalizados por ácido, y como resultado, tienen una estructura compacta de baja porosidad (Ge *et al.*, 1992). Un método muy prometedor que ha emergido recientemente para la formación de filmes de sol-gel de alta porosidad es el de electrodeposición de sol-geles en las superficies del electrodo (Walcarius y Sibottier, 2005). Este método de formación de sol-gel se basa en la aplicación de potenciales negativos para incrementar el pH en la superficie del electrodo, causando la condensación inmediata del sol-gel (Deepa *et al.*, 2003).

## Metodología

Las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando un potenciostato/galvanostato marca Bio-Logic USA. Se empleó una celda electroquímica de tres electrodos, siendo el electrodo de trabajo un electrodo de grafito vidriado (GV) de 3mm de diámetro.

Se utilizó alambre de malla de platino como contraelectrodo y la referencia fue el electrodo de calomel saturado (ECS). El electrodo de GV se pulió sucesivamente con lija grado 600, 800, 1200 y finalmente paño con un último lavado con agua destilada, etanol grado reactivo y acetona grado reactivo en cada serie de experimentos.

Se preparó una solución de dicromato de potasio en 10 mL de agua, con una concentración de 100  $\mu\text{M}$  y se le agregó HCl al 37% en una concentración de 0.1 M. Se utilizó la técnica de voltamperometría lineal sobre la superficie de GV a diferentes velocidades de barrido: 50mV/s, 100mV/s, 200mV/s, 500mV/s y 1000mV/s.

Por otro lado, se prepararon 5 soluciones de dicromato de potasio en 10 mL de agua, las cuales tenían una concentración de 1000  $\mu\text{M}$ , 500  $\mu\text{M}$ , 200  $\mu\text{M}$ , 100  $\mu\text{M}$  y 50  $\mu\text{M}$ . A cada una se le agregó una concentración de HCl al 37% de 0.1M. Posteriormente, se analizó sobre la superficie de GV, cada concentración por medio de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido de 50mV/s, 100mV/s, 200mV/s, 500mV/s y 1000mV/s.

## Resultados

Las respuestas voltamperométricas de 50, 100, 200, 500 y 1000  $\mu\text{M}$  de Cr (VI) en 0.1 M de HCl a distintas velocidades de barrido (50 a 1000mV/s) obtenidas sobre GV revelaron un solo pico de reducción como se puede observar en la Figura 1 y la Figura 2, los cuales se encuentran a valores más negativos conforme se incrementa el valor de la velocidad de barrido. La forma del voltamperograma y la presencia de este único pico, junto con su tendencia, son característicos de una reacción irreversible electroquímicamente, lo cual es confirmado por la pendiente de Tafel como lo estableció Welch y colaboradores, (Welch *et al.*, 2005)

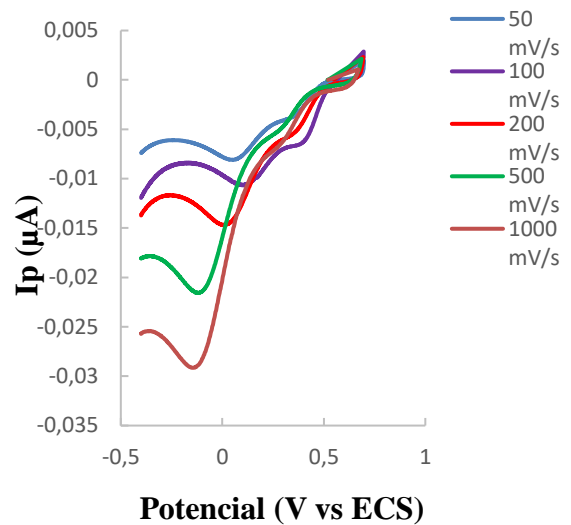
Las respuestas obtenidas sobre GV en soluciones de 0.1 M de HCl que contienen una concentración igual o mayor de 100  $\mu\text{M}$  de Cr (VI) revelan la presencia de un pre-pico a +25 V (vs. ECS) y una onda de reducción a +0.2 V (vs. ECS) como se muestra en la Figura 2.

El análisis de Randles-Sevcik que se determina con la ecuación 1 para el proceso de reducción de 50  $\mu\text{M}$ , 100  $\mu\text{M}$ , 200  $\mu\text{M}$ , 500  $\mu\text{M}$  y 1000  $\mu\text{M}$  de Cr (VI) sobre GV, demuestra ser lineal a cada velocidad de barrido, sugiriendo así que la reacción es controlada por difusión a la superficie. Se muestra el análisis de regresión lineal en las curvas de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido versus los datos de  $I_p$ , corriente pico a cada concentración.

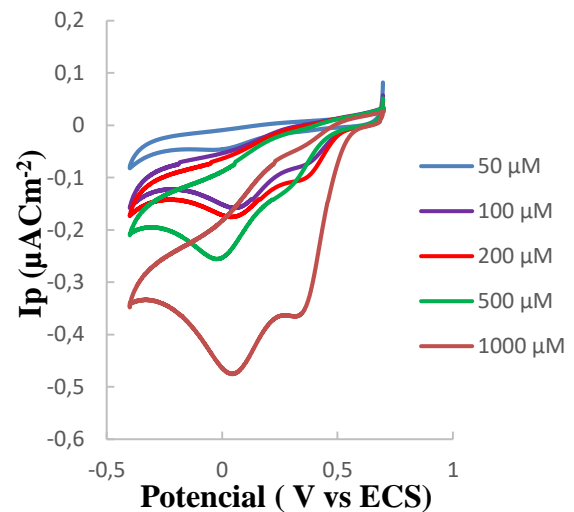
$$I_{peak} = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} D^{1/2} C_0 A V^{1/2} \quad (1)$$

Donde  $n$  es el número de electrones transferidos,  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $C_0$  es la concentración del analito ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $A$  es el área del electrodo de trabajo ( $\text{cm}^2$ ) y  $V$  es el potencial de la velocidad de barrido ( $\text{V s}^{-1}$ ).

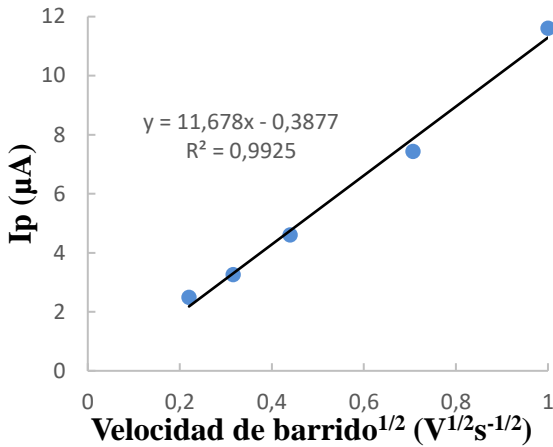
Como se ilustra en las Figuras 3 hasta Figura 6, los procesos de reducción del Cromo (VI) se encuentran controlados por la difusión del electrolito a la superficie del electrodo. Las correlaciones se encuentran en el orden de  $R=0.99$  para concentraciones de 50  $\mu\text{M}$  a 500  $\mu\text{M}$ .



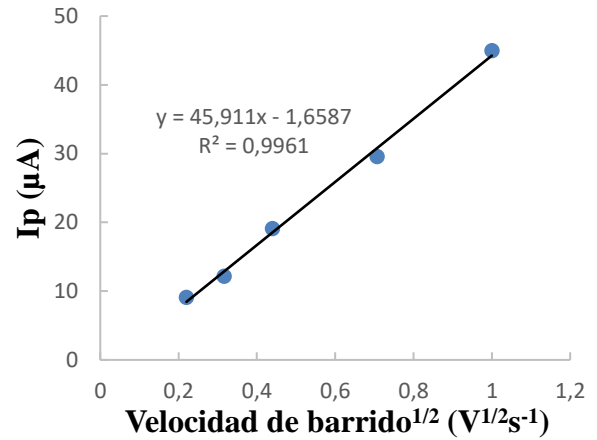
**Gráfico 1** Voltamperograma lineal de la variación de  $I_p$ , a diferentes velocidades de barrido (50  $\text{mV/s}$ - 1000  $\text{mV/s}$ ) de una concentración de dicromato de potasio de 100  $\mu\text{M}$



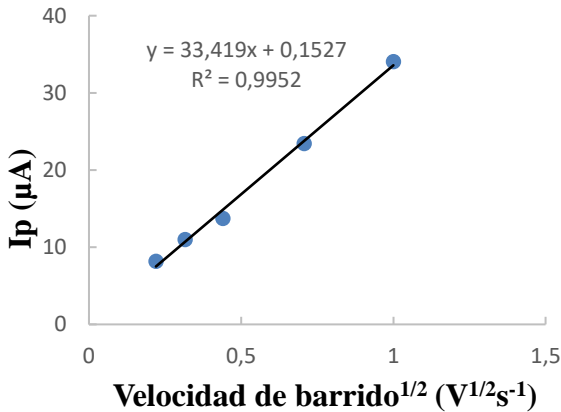
**Gráfico 2** Voltamperograma ciclico de la variación de  $I_p$ , a diferentes concentraciones de dicromato de potasio a 100  $\text{mV s}^{-1}$  sobre electrodo de grafito vidriado



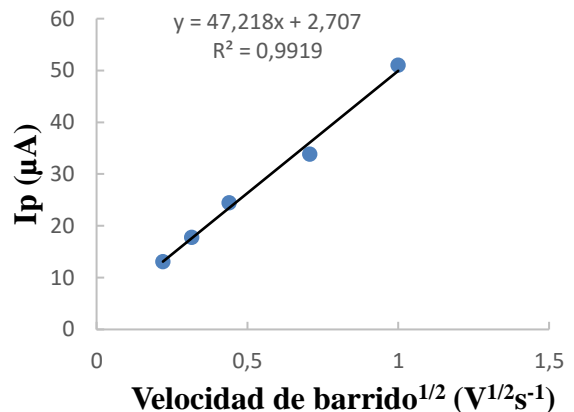
**Gráfico 3**  $I_p$  en respuesta a las distintas velocidades de barrido (50mV/s a 1000 mV/s) a una concentración de 50  $\mu$ M de Cr VI y 0.1 M de HCl



**Gráfico 5**  $I_p$  en respuesta a las distintas velocidades de barrido (50mV/s-1000mV/s) a una concentración de 200  $\mu$ M de Cr VI y 0.1 M de HCl

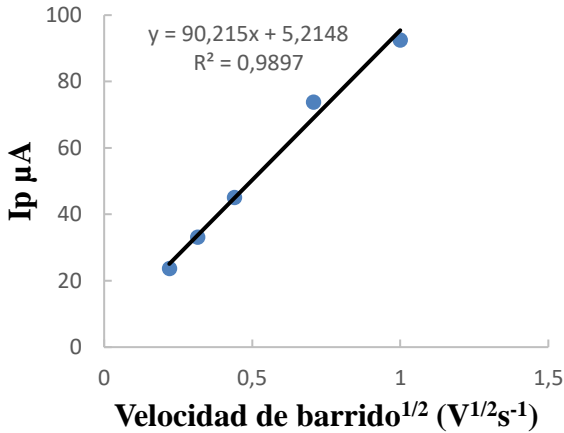


**Gráfico 4**  $I_p$  en respuesta a las distintas velocidades de barrido (50mV/s-1000mV/s) a una concentración de 100  $\mu$ M de Cr VI y 0.1 M de HCl

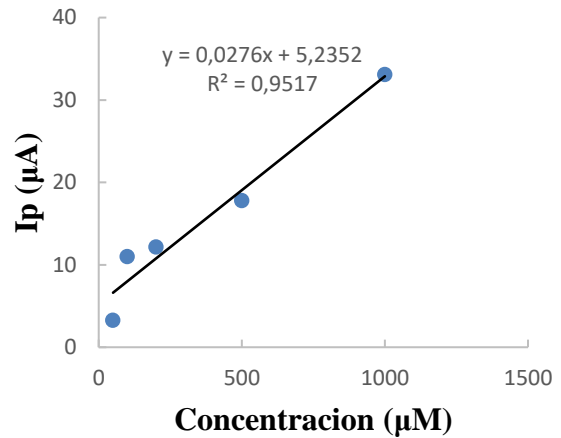


**Gráfico 3**  $I_p$  en respuesta a las distintas velocidades de barrido (50mV/s-1000mV/s) a una concentración de 500  $\mu$ M de Cr VI y 0.1 M de HCl

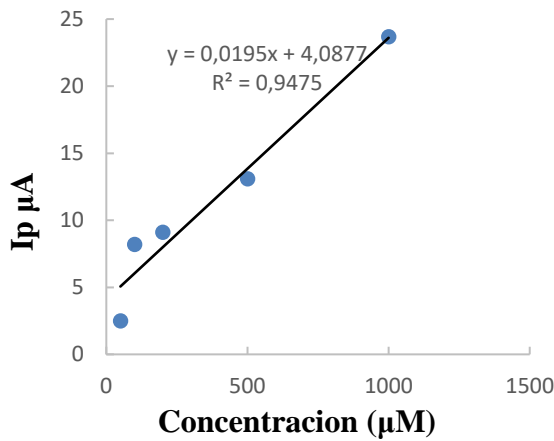
Únicamente, a una concentración de 1000  $\mu$ M que se muestra en la Figura 7, la correlación para Randles-Sevick presenta una disminución a  $R=0.98$ . Sin embargo, todavía es evidente el proceso electroquímicamente irreversible de reducción, y se pueden utilizar estos datos y los presentados finalmente en la Figura 8 hasta la Figura 12 también para asociarlos a la concentración de cromo (VI) presente en soluciones acuosas de este tipo.



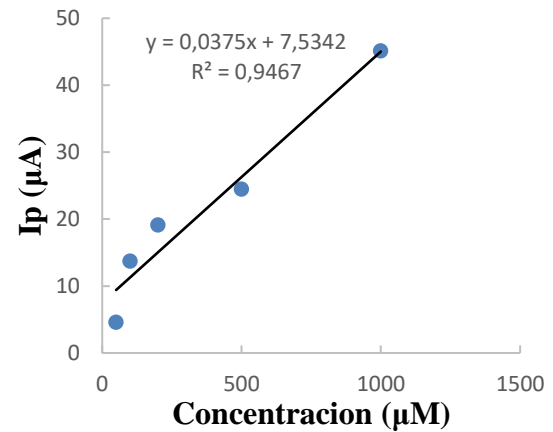
**Gráfico 7** I<sub>p</sub> en respuesta a las distintas velocidades de barrido (50mV/s-1000mV/s) a una concentración de 1000 µM de Cr VI y 0.1 M de HCl



**Gráfico 9** Relación de I<sub>p</sub> con las concentraciones de Cromo VI (50µM -1000µM) a una velocidad de barrido de 100 mV/s

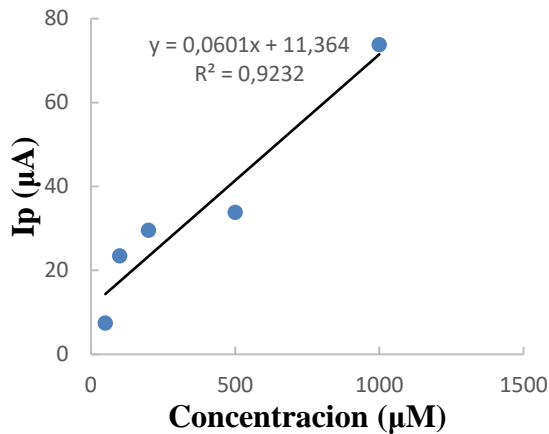


**Gráfico 8** Relación de I<sub>p</sub> con las concentraciones de Cromo VI (50µM -1000µM) a una velocidad de barrido de 50 mV/s

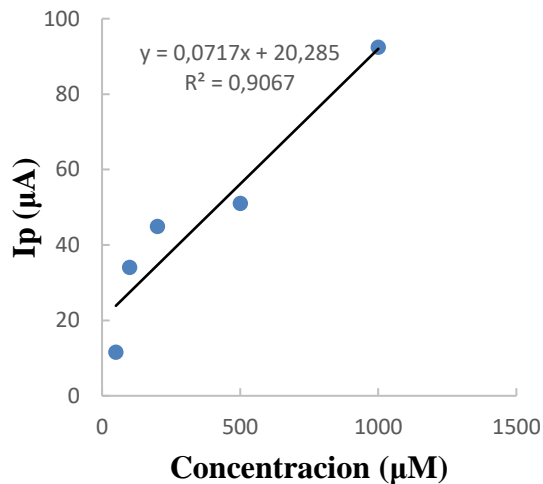


**Gráfico 4** Relación de I<sub>p</sub> con las concentraciones de Cromo VI (50µM -1000µM) a una velocidad de barrido de 200 mV/s

Por lo tanto, a partir de la gráfica que se muestra en la Figura 8, asociada a cada concentración estudiada, es posible utilizarla como una aproximación a curva de calibración de una solución que contenga concentraciones de cromo (VI) en el intervalo desde 50 a 1000 µM.



**Gráfico 11** Relación de  $I_p$  con las concentraciones de Cromo VI ( $50\mu\text{M}$  - $1000\mu\text{M}$ ) a una velocidad de barrido de  $500\text{ mV/s}$



**Gráfico 12** Relación de  $I_p$  con las concentraciones de Cromo VI ( $50\mu\text{M}$  - $1000\mu\text{M}$ ) a una velocidad de barrido de  $1000\text{ mV/s}$

### Agradecimiento

Un agradecimiento a la Coordinación de Química, por los reactivos donados de dicromato de potasio para este estudio.

### Conclusiones

Esta es una propuesta a priori para este tipo de determinaciones utilizando técnicas electroquímicas de voltamperometría. A posteriori se pretende modificar esta superficie con una solución de sol-gel para realizar determinaciones in-situ. Esta implementación permitirá realizar cuantificación de tipo espectroscópico de forma más accesible, de bajo costo y con una certidumbre científica.

### Referencias

Angelova V., Ivanova, R., Delibaltova, V. and Ivanov, K. 2004. Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp). *Industrial Crops and Products*, 19: 197–205.

Burke L.D., Nugent P.F., *Electrochim. Acta* 42 (1997)

Buckley A.M., Greenblat M., *J. Chem. Educ.* 71 (1994)

Cervantes C., Campos-García J., Devars S, Gutierrez-Corona, Lozano-Talavera H, Torres-Guzman JC & Moreno-Sánchez R (2001) Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiol. Rev.* 25: 333-347.

Cespon-Romero R.M., Yebra-Biurrun M.C., Bermejo-Barrera M.P., *Anal. Chim. Acta* 327 (1996)

Cranston R.E., Murray J.W., *Anal. Chim. Acta* 99 (1978)

Deepa P.N., Kanungo M., Claycomb G., Sherwood P.M.A., Collinson M.M., *Anal. Chem.* 75 (2003)

Ge H., Zhang J., Wallace G.G., *Anal. Lett.* 25 (1992)

Harzdorf A.C., *Int. Environ J. Anal. Chem.* 29 (1987)

Kalembkiewicz J., Soso E., *Wiadomosci Chemiczne* 56 (2002)

Korolczuk M., Grabarczyk M., *Talanta* 49 (1999)  
Li Q., Morris K.J., Dasgupta P.K., Raimundo Jr I.M., Temkin H., *Anal. Chim. Acta* 479 (2003)

Lucho, C.A., Prieto, F., Del Razo, L.M., Rodríguez, R. and Poggi, H. (2005). Chemical fractionation of boron and heavy metals in soils irrigated with wastewater in central Mexico. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 108: 57–71

Marx S., Zaltsman A., Turyan I., Mandler D., *Anal. Chem.* 76 (2004)

Sander S., Navrátil T., Bašová P., Novotný L., *Electroanalysis* 14 (2003)

Turyan I., D., *Anal. Mandler* 69 (1997)

Walcarius A., Sibottier E., *Electroanalysis* 17 (2005)

Welch C.M., Nekrassova O., Compton R.G. (2005) reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: reaction mechanism and analytical applications.