UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA FACULTAD DE CIENCIAS ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN QUÍMICA

TITULADA:

QUÍMICA EN LAS CELDAS ELECTROLÍTICAS PARA LA PRODUCCIÓN DE HIPOCLORITO DE SODIO

PRESENTADO POR:

MÁXIMO FERNANDO ESPINOZA ORIHUELA

ASESOR:

Dr. GINO PICASSO ESCOBAR

LIMA – PERÚ 2007

Dedico la presente monografía a los seres más importantes en mi vida: mis padres, por ser la fuente de mi inspiración y motivación para superarme cada día más y así poder luchar para que la vida nos depare un futuro mejor.

OBJETIVOS DEL INFORME DE SUFICIENCIA

OBJETIVO GENERAL

 Dar a conocer la química que se produce durante el modo de obtención del hipoclorito de sodio a base de salmuera, a través de una opción atractiva, vía celdas electroquímicas.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar los principales factores que inciden en la degradabilidad de la solución de hipoclorito de sodio y el procedimiento para conseguir su estabilización para garantizar la calidad de producto.
- Dar a conocer la importancia de producir in situ el hipoclorito de sodio de una manera simple, económica y efectiva.
- Dar a conocer el impacto hacia la salud humana del hipoclorito de sodio, así como también de sus sub-productos en la desinfección del agua.

GLOSARIO

ac estado acuoso

atm atmósfera (unidad de presión)

AWWA American Water Works Association

°C celcius

C carga eléctrica total

Ct cloro total

ΔG energía libre de Gibss

DSA ánodo dimensionalmente estable

fem fuerza electromotriz

E° potencial estándar a 25°C y 1atm

ENH electrodo normal de hidrógeno

EPA Agencia de Protección Ambiental

EPP Equipo de protección personal

F faraday

g estado gaseoso

HAA ácidos haloacéticos

Ka constante de ionización ácida

K kelvin

estado líquido

mL mililitro

OMS Organización Mundial de la Salud

ppm partes por millón

PVC policloruro de vinilo

redox reacción oxidación-reducción

s sólido

TD dosis sobre toxicidad

THM trihalometanos

TOC carbón orgánico total

V voltio

W trabajo

ÍNDICE

		Påg
RESU	IMEN	1
INTRO	ODUCCIÓN	2
CAPÍI	ΓULO 1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
1.1	Electroquímica	4
1.2	Aplicación de la Electroquímica	4
1.3	Reacciones de Oxidación - Reducción	5
1.4	Leyes de Faraday	6
1.5	Electrólisis	6
1.6	Serie Electroquímica	8
1.7.	Empleo de la Serie Electroquímica	11
CAPÍ	TULO 2. PRODUCCIÓN DEL HIPOCLORITO DE SODIO	14
2.1	Antecedentes	14
2.2	Principales Características del Hipoclorito de Sodio	18
2.2.1	Propiedades físicas y químicas	18
2.2.2	Naturaleza	19
2.2.3	Usos	20
2.3	Producción del Hipoclorito de Sodio	20
2.4	Tipos de Producción Electrolítica a Base de Salmuera	21
2.4.1	Instalaciones con celdas de mercurio	21
2.4.2	Instalaciones con celdas de diafragma	22
2.4.3	Instalaciones con celda de membrana	23

		Pág.
2.5	Características de los Electrodos	25
CAPÍT	ULO 3. QUÍMICA EN LA CELDA ELECTROLÍTICA EN LA	
	PRODUCCIÓN DEL HIPOCLORITO DE SODIO	27
3.1	Química en la Celda Electrolítica	27
3.2	Reacciones Secundarias	32
3.2.1	Descarga anódica de iones hidroxilo (OH ⁻) con la consiguiente	
	disminución del pH	32
3.2.2	Reducción catódica del ión hipoclorito (ClO) que produce el	
	incremento del pH	34
3.2.3	Pérdida de eficiencia	34
3.2.4	Reacción química que produce una disminución en el pH	35
3.2.5	Oxidación anódica del ión hipoclorito (CIO) que conduce	
	a la formación de cloratos y disminución del pH	36
3.3	Reacciones de Descomposición	36
3.4	Factores que influyen en su Descomposición	37
3.4.1	Alcalinidad o valor de pH de la solución	38
3.4.2	Temperatura de la solución	38
3.4.3	Concentración de impurezas	38
3.4.4	Exposición a la luz	39
CAPÍT	ULO 4. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORO	
	ACTIVO EN UNA SOLUCIÓN DE HIPOCLORITO DE SODIO	41
4.1	Objetivo	41
4.2	Fundamento Teórico	41

		Pág.		
4.3	Materiales y Reactivos	42		
4.3.1	Materiales			
4.3.2	3.2 Reactivos			
4.4	.4 Seguridad			
4.5	Procedimiento	43		
4.6	Cálculos	45		
CAPIT	ULO 5. APLICACIONES DEL HIPOCLORITO DE SODIO Y SU			
	IMPACTO EN LA SALUD	47		
5.1	Principal aplicación "Desinfección del Agua"	48		
5.1.1 Mecanismo de desinfección		50		
5.1.2	.1.2 Procedimiento de desinfección			
5.2	5.2 Impacto en la Salud			
5.3	5.3 Posibles Vias de Contacto			
5.4	Ventajas	55		
CAPÍ1	TULO 6. SUBPRODUCTOS DE LA DESINFECCIÓN	57		
6.1	Trihalometanos (THM)	58		
6.2				
6.3	Haloacetonitrilos, Haloaldehídos y Halocetonas	60 61		
6.4	MX	61		
6.5	Control de Subproductos de Desinfección	62		
0.5	Control de Subproductos de Desimección	02		

	Påg.	
CONCLUSIONES	65	
RECOMENDACIONES	67	
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68	
ANEXOS	70	

ÍNDICE DE FIGURAS	
Figura 1. Esquema de una celda electrolítica	7
Figura 2. Esquema de la electroneutralidad	
	8
Figura 3. Consumo de la producción de Cloro	16
Figura 4. Construcción de celda monopolar (a) y bipolar (b)	17
Figura 5. Hipoclorito de Sodio	19
Figura 6. Método del cátodo de mercurio	21
Figura 7. Método de la celda de diafragma	22
Figura 8. Método de la celda de membrana	24
Figura 9. Especies presentes en la celda de membrana	28
Figura 10. Fracción molar del Cl ₂ , HClO y ClO en relación con	
el pH	30
Figura 11. Curva de porcentaje de concentración de HCIO en función	
del pH de la solución	31
Figura 12. Diagrama de Pourbaix para la evolución del cloro y oxígeno	33
ÍNDICE DE TABLAS	
Tabla 1. Potenciales normales de reducción en solución acuosa a	
25 °C y 1 atm	9
Tabla 2. Tipos de reacción según ΔG	11
Tabla 3. Constante de ionización del ácido hipocloroso	30
Tabla 4. Otras aplicaciones del hipoclorito de sodio	48
Tabla 5. Principales enfermedades entéricas y vía común de transmisor	50
Tabla 6. Ventajas del hipoclorito de sodio producido in situ sobre otros	56
Tabla 7. Subproductos de la desinfección de varios desinfectantes	58

ÍNDICE DE ANEXOS

Anexo 1. Tabla de incompatibilidad con hipoclorito de sodio	70
Anexo 2. Serie Electroquímica – Lista de Valores de Potencial de	
Reducción Estándar	71
Anexo 3. Estandarización del Tiosulfato de Sodio 0.1N con Yodato	
de Potasio	72
Anexo 4 Concentraciones teóricas de cloro para desinfección	76

RESUMEN

El presente informe consiste en brindar información sobre la química desarrollada en celdas electrolíticas para la producción de hipoclorito de sodio, como medio de desinfección del agua para el consumo humano. Por tanto, resulta ser importante de antemano, desarrollar conocimientos básicos de la electroquímica que sustenten el contenido del mismo. Asimismo, describir aspectos significativos del hipoclorito de sodio, tales como sus propiedades, usos principales, modos de producción, dando énfasis a la producción por medio de celdas electrolíticas a base de salmuera, ello conlleva a obtener un conocimiento más cercano de esta sustancia. Sin embargo, el conocimiento esencial resulta ser la química desarrollada dentro de la celda electrolítica para la fabricación del hipoclorito de sodio, donde se detallan las reacciones principales que se originan; asimismo, las reacciones secundarias que disminuyen la eficiencia de conversión, y algunos factores externos que favorecen la inestabilidad del hipoclorito de sodio bajo ciertas condiciones. Por ello, se describe un método cuantitativo para determinar la concentración de cloro activo obtenido en una solución de hipoclorito de sodio. Por último, la producción del hipoclorito de sodio como agente desinfectante del agua resulta ser una opción atractiva, por ser de una manera simple, económica y eficaz; sin embargo, se recomienda controlar su uso, debido a los posibles impactos negativos hacia la salud del consumidor debido a los subproductos de la desinfección.

Mi agradecimiento a mi asesor de la presente monografía, el profesor Gino Picasso Escobar, por su paciencia, sugerencias y confianza; a mi padre, Don Jaime Espinoza Montes por sus correcciones ortográficas y a mi madre, Doña Dina Orihuela Gamarra, por su apoyo y comprensión incondicional.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la mayor parte de las poblaciones rurales de los países en vías de desarrollo se abastecen de agua no apta para consumo, las aguas naturales contienen numerosos gérmenes de los cuales, algunos pueden ser patógenos. De este modo, el agua se convierte en un vehículo de transmisión de enfermedades como el cólera, tifoidea, paratifoidea, hepatitis, etc. Como consecuencia de ello, estas poblaciones presentan altos índices de enfermedades relacionadas con el agua; sin embargo, estas enfermedades pueden ser evitadas mediante la aplicación de métodos adecuados de desinfección.

La desinfección del agua de consumo humano con cloro o los derivados de cloro, es un proceso aceptado a nivel mundial para el suministro de agua potable de buena calidad bacteriológica. En los países en vías de desarrollo, el abastecimiento regular del desinfectante a ciudades apartadas o comunidades rurales, es un problema al no disponerse de un sistema adecuado de distribución del desinfectante.

La producción electrolítica del hipoclorito de sodio es un proceso bien conocido en la industria química y actualmente se dispone de pequeñas celdas que han demostrado su confiabilidad, simplicidad y bajo costo de operación y mantenimiento. Por esta razón, una opción atractiva para la preparación del desinfectante es mediante el proceso

electroquímico, más aún por la posibilidad de producir desinfectantes enérgicos in situ de una manera efectiva.

Así es como, la producción de hipoclorito de sodio mediante la electrólisis de la salmuera fue una de las tecnologías seleccionadas y empleadas en la implementación de los sistemas locales de desinfección de agua y alimentos a nivel domiciliario, que podrían emplearse en poblaciones de las zonas pobres del país que carezcan de sistemas públicos de abastecimiento de agua potable, o que teniéndolos, no funcionen de manera continua. Tal implementación se ha efectuado en cumplimiento del Convenio de Cooperación Técnica suscrito entre el Ministerio de Salud del Perú y la Organización Panamericana de la Salud a través del Centro Panamericano de Ingeniería Sanitaria y Ciencias del Ambiente⁽¹⁾.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

1.1 Electroquímica (2)

La electroquímica es el proceso por el cual la energía eléctrica se transforma en energía química en una celda electrolítica y también es el proceso de conversión de la energía química en energía eléctrica en una celda galvánica o voltaica. En la celda electrolítica se realiza el proceso conocido como electrólisis, donde el paso de electrones por un líquido proporciona energía suficiente para que transcurra una reacción de oxidación- reducción no espontánea. En cambio, en una celda galvánica la reacción de oxidación- reducción es espontánea.

1.2 Aplicación de la Electroquímica (2)

Es muy usado en diversos campos debido a que no produce contaminación del ambiente.

Hoy en día se emplean procedimientos electrolíticos para obtener metales alcalinos y alcalinotérreos como el magnesio a partir de sus sales fundidas.

También se utiliza en la industria de electro recubrimiento, ya sea de tipo anticorrosivo o de naturaleza decorativa.

5

La electrólisis constituye la base teórica y práctica de la construcción de pilas y

acumuladores de corriente continua, también cuentan con un amplísimo número de usos en

la industria química y de materiales de construcción.

1.3 Reacciones de Oxidación – Reducción⁽³⁾

Son aquellas reacciones químicas en las cuales un átomo se oxida y otro se reduce. La

cantidad de electrones perdidos (átomos que se oxidan) es igual a la cantidad de electrones

ganados (átomos que se reducen).

Los procesos de oxidación-reducción (redox) tienen aplicación industrial con la finalidad de

purificar y encontrar sustancias.

Entre otros casos, la electrólisis puede aplicarse por cubrir ciertos materiales

electrolíticamente con aluminio y con cobre.

Una aplicación industrial de los procesos redox que permite obtener cloro, hidrógeno e

hidróxido de sodio es la electrólisis de una solución de cloruro de sodio, para ello se agrega

dicha solución en una cuba electrolítica, provisto de electrodos y conectados a una fuente

de energia eléctrica. Cuando se cierra el circuito se observa el desprendimiento del gas

hidrógeno en el cátodo y cloro en el ánodo, quedando como residuo una solución de

hidróxido de sodio.

Anodo:
$$2Cl_{(ac)} \rightarrow Cl_{2(g)} + 2e^{-}$$

$$E^{\circ} = -1.35V$$

Cátodo:
$$2H_2O_{(i)} + 2e^{-} + 2Na^*_{(ac)} \rightarrow H_{2(g)} + 2NaOH_{(ac)}$$

$$E^{\circ} = -0.83V$$

1.4 Leyes de Faraday (3)

Entre 1800-1830 Michael Faraday físico y químico inglés, realizó estudios cuantitativos referente a la relación entre la cantidad de electricidad que pasa por una solución, y el resultado de sus investigaciones las enunció entre los años 1833-1834 en las leyes que tienen su nombre.

- La primera ley de Faraday, señala que el peso de un elemento dado formado en un electrodo es directamente proporcional a la carga pasada a través de la solución (la unidad de la carga es el coulomb).
- La segunda ley, señala que los pesos de distintos elementos formados por la misma cantidad de electricidad son proporcionales al peso equivalente de los elementos.

1.5 Electrólisis (3)

El fenómeno de la electrólisis fue descubierto en 1820 por el físico y químico inglés Michael Faraday. El cual consiste en la descomposición mediante una corriente eléctrica de sustancias ionizadas denominadas electrolitos. La palabra electrólisis procede de dos radicales, electro que hace referencia a electricidad y lisis que quiere decir ruptura.

El proceso electrolítico consiste en lo siguiente:

- Se funde o se disuelve el electrolito en un determinado disolvente, con el fin de que dicha sustancia se separe en iones (ionización).
- Se aplica una corriente eléctrica continua mediante un par de electrodos conectados a una fuente de alimentación eléctrica y sumergidos en la disolución. El electrodo

conectado al polo negativo se conoce como cátodo, y el conectado al positivo como ánodo.

 Cada electrodo atrae a los iones de carga opuesta. Así, los iones positivos, o cationes, son atraídos al cátodo, mientras que los iones negativos, o aniones, se desplazan hacia el ánodo.

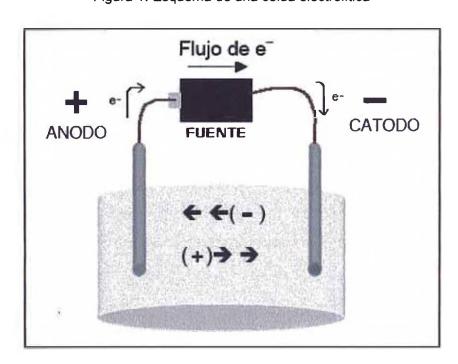


Figura 1. Esquema de una celda electrolítica

Tanto el movimiento de iones en la solución como las reacciones en los electrodos, se realizan, de tal manera, que se mantiene la electroneutralidad. Lo cual significa que, aun en la región más pequeña del líquido, si una carga negativa (–) se desplaza de esa región, una carga positiva (+) debe dejarla también, o que otra carga negativa tome su lugar. De esta forma, toda la porción de líquido es neutra todo el tiempo.

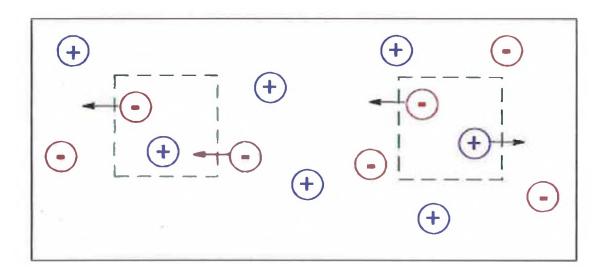


Figura 2. Esquema de la electroneutralidad

En los electrodos se produce una transferencia de electrones entre estos y los iones, produciéndose nuevas sustancias. Los iones negativos o aniones ceden electrones al ánodo (+) y los iones positivos o cationes toman electrones del cátodo (-).

En definitiva lo que ha ocurrido es una reacción de oxidación-reducción, donde la fuente alimentación eléctrica ha sido la encargada de aportar la energía necesaria.

1.6 Serie Electroquímica (3.4)

Al medir los potenciales de otros electrodos normales al ENH en la forma indicada, puede establecerse una serie de potenciales de electrodo. Si los electrodos constan de metales o no metales en contacto con sus iones, la serie que resulta se denomina serie electromotriz o de actividad de los elementos.

E° significa potencial estándar, es decir, aquel que se mide a 25 °C, 1 atm de presión y a una concentración 1 Molar.

Tabla 1. Potenciales normales de reducción en solución acuosa a 25°C y 1 atm

Cátodo (Reducción) Media-Reacción	Potencial Estándar E° (V)	
$Li^{\dagger}_{(ac)} + e^{-} \rightarrow Li_{(s)}$	-3.04	
$K^+_{(ac)} + e^- \rightarrow K_{(s)}$	-2.92	
$Ca^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Ca_{(s)}$	-2.76	
$Na^{+}_{(ac)} + e^{-} \rightarrow Na_{(s)}$	-2.71	
$Mg^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Mg_{(s)}$	-2.38	
$Al^{3+}_{(ac)} + 3e^{-} \rightarrow Al_{(s)}$	-1.66	
$2H_2O_{(1)} + 2e^- \rightarrow H_{2(0)} + 2OH_{(ac)}$	-0.83	
$Zn^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Zn_{(s)}$	-0.76	
$Cr_{(ac)}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Cr_{(s)}$	-0.74	
$Fe^{2+}_{(ac)} + 2e \rightarrow Fe_{(s)}$	-0.41	
$Cd^{-1}(ac) + 2e \rightarrow Cd(s)$	-0.40	
$Ni^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Ni_{(s)}$	-0.23	
$\operatorname{Sn}^{2^+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow \operatorname{Sn}_{(s)}$	-0.14	
$Pb^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Pb_{(s)}$	-0.13	
$Fe^{3+}_{(ac)} + 3e^{-} \rightarrow Fe_{(s)}$	-0.04	
$2H_{(ac)}^{\dagger} + 2e \rightarrow H_2(g)$	0.00	
$\operatorname{Sn}^{4+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow \operatorname{Sn}^{2+}_{(ac)}$	0.15	
$Cu^{2+}_{(ac)} + e^{-} \rightarrow Cu^{+}_{(ac)}$	0.16	
$CIO_{4(ac)} + H_2O_{(1)} + 2e^- \rightarrow CIO_{3(ac)} + 2OH_{(ac)}$	0.17	
$AgCl_{(s)} + e^{-} \rightarrow Ag_{(s)} + C\Gamma_{(ac)}$	0.22	
$Cu^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$	0.34	
$CIO_{3 (ac)} + H_2O_{(1)} + 2e^- \rightarrow CIO_{2 (ac)} + 2OH_{(ac)}$	0.35	
$O_{(ac)} + H_2O_{(f)} + 2e^- \rightarrow I_{(ac)} + 2OH_{(ac)}$	0.49	
$Cu^+_{(ac)} + e^- \rightarrow Cu_{(s)}$	0.52	
$I_{2 \text{ (s)}} + 2e^- \rightarrow 2I_{\text{(ac)}}$	0.54	
$CIO_{2^{-}(ac)} + H_2O_{(I)} + 2e^{-} \rightarrow CIO_{(ac)} + 2OH_{(ac)}$	0.59	
$Fe^{3+}_{(ac)} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}_{(ac)}$	0.77	
Hg_2^{2+} _{(ac1} + $2e^- \rightarrow 2Hg_{(1)}$	0.80	
$Ag^{+}_{(ac)} + e^{-} \rightarrow Ag_{(s)}$	0.80	
$Hg^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Hg_{(f)}$	0.85	
$CIO_{(ac)}^{-} + H_2O_{(l)} + 2e^{-} \rightarrow CI_{(ac)} + 2OH_{(ac)}^{-}$	0.90	
$2Hg_{(ac)}^{2+} + 2e \rightarrow Hg_{2(ac)}^{2+}$	0.90	
$NO_{3 \text{ (ac)}}^- + 4H^+_{\text{(ac)}} + 3e^- \rightarrow NO_{(a)} + 2H_2O_{(b)}$	0.96	
$Br_{2(l)} + 2e \rightarrow 2Br_{(ac)}$	1.07	
$O_{2(a)} + 4H^{+}_{(ac)} + 4e^{-} \rightarrow 2H_{2}O_{(ac)}$	1.23	
$O_{3(q)} + H_2O_{(1)} + 2e^- \rightarrow O_{2(q)} + OH_{(ac)}$	1.24	

Por convenio, los potenciales normales de electrodo se tabulan como semi-reacciones de reducción e indican la tendencia de los electrodos a comportarse como cátodos frente al ENH. Los que tienen valores de Eº positivos, para la semi-reacción de reducción, se comportan, en práctica, como cátodos frente al ENH, mientras que los que tienen valores de

10

Eº negativos para las semi-reacciones de reducción, se comportan de hecho como ánodos

frente al ENH.

En otras palabras, cuanto más positivo sea el valor de Eº de una semi-reacción, mayor será

la tendencia a que dicha semi-reacción se produzca en la dirección en que está escrita.

Igualmente, cuanto más negativo sea el valor de Eº de la reacción, mayor será la tendencia

a que la reacción se produzca en sentido contrario a como está escrita.

En termodinámica, la energía libre de Gibbs (energía libre o entalpía libre) es un

potencial termodinámico, es decir, una función de estado extensiva con unidades de

energía, que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química (a

presión y temperatura constantes).

En una celda electroquímica toda la energía química se transforma en energía eléctrica. La

carga eléctrica total (C) que pasa a través de la celda es calculada por:

C = nF

Siendo:

F, la constante de Faraday

n, el número de moles de electrones.

Como la fuerza electromotriz (fem), es el potencial máximo de la celda y el trabajo eléctrico

es la cantidad máxima de trabajo (Wmax) que se puede realizar, se llega a la siguiente

igualdad:

 $Welectrico = CE^{\circ}celda$

 $W \max = Welectrico$

 $W \max = -nFE^{\circ}celda$

La energía libre de Gibbs es la energía libre para hacer trabajo, eso significa que el cambio de energía libre representa la cantidad máxima de trabajo útil que se obtiene de la reacción:

$$\Delta G = -nFE^{\circ}celda$$

Si ΔG es **negativo** significa que hay energía libre y por lo tanto la reacción **es espontánea**.

Para que ocurra eso el E°celda debe ser **positivo**. Caso contrario la reacción no procede.

Por tanto, es posible demostrar que el potencial está relacionado con el cambio de energía de la reacción:

Tabla 2. Tipo de reacción según ΔG

E°	ΔG	Tipo de Reacción
-	+	No espontánea
0	0	Equilibrio
+	-	Espontánea

1.7 Empleo de la Serie Electromotriz (3)

Esta serie puede utilizarse en muchas formas. Una aplicación inmediata es la determinación de la espontaneidad de las reacciones redox, haciendo uso de los potenciales normales de reducción.

Partiendo de la Tabla 1, se puede saber cuáles combinaciones de reaccionantes conducirían a una reacción espontánea. Veamos el siguiente ejemplo:

$$Zn^{2^+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow Zn^0_{(s)}$$
 E° _{Zn} = -0.76 V

$$Cr^{3+}_{(ac)} + 3e^{-} \rightarrow Cr^{0}_{(s)}$$
 E° _{Cr} = - 0.74 V (Mayor potencial de Reducción)

Entonces para que la reacción sea espontánea, el E° de la celda debe ser positivo (+), por lo que:

$$E^{\circ}_{Celda} = E^{\circ}_{Cr} - E^{\circ}_{Zn}$$

 $E^{\circ}_{Celda} = -0.74 - (-0.76) = +0.02 \text{ V}$

Entonces, la reacción que ocurre en esta celda es representada por la ecuación siguiente:

$$2Cr^{3^+}_{(ac)} + 6e^- \rightarrow 2Cr^0_{(s)}$$
 E° _{Cr} = -0.74 V

$$3Zn^{0}_{(s)} \leftarrow 3Zn^{2+}_{(ac)} + 6e^{-}$$
 E° z_n = + 0.76 V

$$3Zn^{0}_{(s)} + 2Cr^{3+}_{(ac)} \rightarrow 3Zn^{2+}_{(ac)} + 2Cr^{0}_{(s)}$$
 E° _{Zn/Cr} = + 0.02 V

Tener en cuenta que el número de electrones cedidos debe ser siempre igual al número de electrones ganados. Pero, los valores de E°_{Zn} y E°_{Cr} no son multiplicados por los coeficientes estequiométricos respectivos, porque los potenciales de óxido-reducción son propiedades intensivas, es decir, son independientes del número de moles de los reaccionantes y productos involucrados.

Otra aplicación es el cálculo del potencial de una celda que se pueden obtener por la combinación adecuada de dos semi-reacciones.

Por ejemplo, con el conocimiento del valor del potencial estándar de reducción del electrodo de Zn y del electrodo de Cu (ver Tabla 1), se puede predecir el potencial estándar de la celda Cu/Zn:

$$Zn^{0}_{(s)} \leftarrow Zn^{2+}_{(ac)} + 2e^{-}$$
 E° _{Zn} = + 0.76 V

$$Cu^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Cu^{0}_{(s)}$$
 E° _{Cu} = + 0.34 V

$$Zn^{0}_{(s)} + Cu^{2+}_{(ac)} \Leftrightarrow Zn^{2+}_{(ac)} + Cu^{0}_{(s)}$$
 E° Celda = + 1.10 V

CAPÍTULO 2

PRODUCCIÓN DEL HIPOCLORITO DE SODIO

2.1 Antecedentes (5)

La historia de la producción y utilización del hipoclorito de sodio no puede ser separada de la historia de la producción del cloro. En 1774, el químico sueco K.W. Scheele descubrió el cloro gaseoso por calentamiento de un óxido negro de manganeso con ácido clorhídrico, en aquel momento un subproducto del proceso de la soda de Le Blanc.

$$MnO_{2(s)} + 4HCl_{(cc)} \rightarrow MnCl_{2(ac)} + Cl_{2(g)} + 2H_2O_{(t)}$$
 (1)

El cloro fue convertido a hipoclorito y usado como un agente blanqueador cerca del año 1785 cuando Berthollet tuvo éxito en disolver el gas de Scheele en agua agregándole a una solución de potasa cáustica.

En 1868 H. Deacon y F. Hurther mejoraron la producción del gas de cloro. Ellos calentaron una mezcla de oxígeno y ácido clorhídrico, y pasaron esta mezcla del gas sobre un catalizador.

$$4HCl_{(cc)} + O_{2(g)} \xrightarrow{-CuCl_2} 2Cl_{2(g)} + H_2O_{(I)}$$
 (2)

Paralelo a eso, las bases de la electroquímica fueron fundadas con el descubrimiento de la fuentes de electricidad por L. Galvani and A. Volta, a fines del siglo XVIII. Con las primeras máquinas electrostáticas conocidas era imposible realizar experimentos relacionados con la electrólisis sobre un periodo largo.

En 1851, C. Watt patentó un proceso electroquímico para la producción del gas de cloro, pero debido a la baja capacidad de las fuentes disponibles en aquellos tiempos, las producciones comerciales fallaron. Otro factor que influenció en la poca utilización del cloro, fue el problema del almacenamiento del gas.

En 1892, la primera planta electroquímica empezó a fabricarla. Sin embargo, el gas de cloro fue un sub-producto de la producción de la soda cáustica. Una pequeña cantidad fue usada para la producción de ácido clorhídrico y para la desinfección del agua. El resto fue descargado hacia los ríos.

El cloro llegó a ser importante con la introducción de cauchos sintéticos (PVC) debido a que se empezó a sintetizar nuevos materiales, con características importantes tales como rigidez, larga duración, resistencia al fuego, a la luz, a los productos químicos, a los insectos, a los hongos y a la humedad; además de ser termoplástico, es decir, que bajo la acción del calor se reblandece, y puede así moldearse fácilmente y al enfriarse recupera la consistencia inicial y conserva la nueva forma. Solamente una pequeña cantidad de la producción del cloro se utiliza hoy en día para desinfectar. La síntesis de moléculas orgánicas tratadas con cloro es el uso principal del gas de cloro.

La figura 3 ilustra que solamente cerca del 4% de la producción de cloro es utilizado como hipoclorito de sodio.

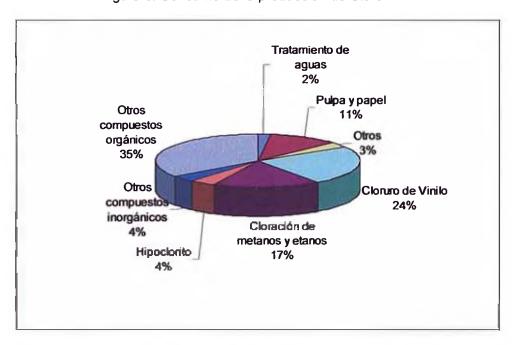


Figura 3. Consumo de la producción de Cloro (5)

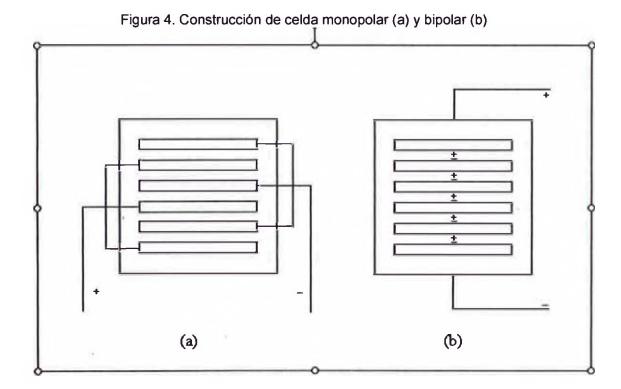
El desarrollo de las celdas electrolíticas del hipoclorito funcionaron paralelas con las celdas para la producción del cloro. En 1900, se utilizaban celdas no divididas, ánodos y cátodos de carbón fueron utilizados. Finalizando los años 60, dos descubrimientos hicieron posible una producción más barata de soda cáustica y del gas de cloro.

El primero, la invención del ánodo dimensionalmente estable (DSA), desarrollado por Beer en 1968, resultando se un electrodo muy estables en la solución corrosiva del cloruro/cloro. Además, este electrodo tiene un sobrepotencial mucho más bajo que los anteriores ánodos de carbón, con respecto a las evoluciones del cloro. Y segundo, con el descubrimiento de la membrana permeable a iones, el anolito y los circuitos del catolito se podían separar casi totalmente uno del otro. Además, una brecha estrecha entre los electrodos y la membrana podría ser realizada dando por resultado una resistencia más baja en la solución.

Ambos inventos fueron combinados en la denominada celda de membrana, que consiste en un sistema compuesto por dos electrodos (ánodo y cátodo), separados por una membrana permeable a iones positivos, siendo esta, a base de polímeros perfluorosulfónicos. En 1975,

la primera planta con membrana electrolizadora fue construida, aunque la tecnología de la membrana es la más barata, la introducción de este proceso es algo lento debido a los altos costos de inversión para una planta de electrólisis.

Hoy en día, los cátodos se hacen de hierro, de níquel, de aleaciones de níquel o de titanio. Los ánodos han sido substituidos por los electrodos que consisten en un substrato de un metal válvula cubierta con metales nobles u óxidos de metal. Por otra parte, se ha mejorado la construcción de la celda. Las celdas monopolares fueron substituidas por las celdas bipolares (ver figura 4) que son más compactas e implican al mismo tiempo más bajos costos de inversión. Además, las celdas divididas con el anolito separado y los circuitos del catolito se han diseñado para aumentar la eficiencia actual de la generación del hipoclorito.



Diversos diseños de la celda han sido desarrollados debido a las varias aplicaciones de las soluciones de hipoclorito de sodio. Estos electrogeneradores de hipoclorito de sodio han sido revisados por varios autores ⁽⁵⁾.

El hipoclorito es utilizado principalmente en la industria de la pulpa, del papel y el blanqueado de textiles. La desinfección del agua por el hipoclorito es su segundo uso principal. Además del ozono (E_R=1.20V), el hipoclorito tiene el potencial (E_R=0.90V) más elevado para desactivar gérmenes, cuya presencia puede causar enfermedades peligrosas, como el cólera o fiebre de tifoidea. Generalmente, la estabilidad del hipoclorito es mucho mayor que el del ozono, por lo tanto el último paso en la desinfección del agua potable es a menudo, un tratamiento con el hipoclorito de sodio.

El interés de la producción *in situ* del hipoclorito ha crecido durante las dos décadas pasadas. Pequeñas unidades se utilizan para esterilizar las piscinas mientras que la desinfección del agua potable o de las aguas residuales para usos de agua municipal requieren unidades más grandes. Además, la producción electroquímica del hipoclorito de sodio ofrece la posibilidad de usar el agua de mar directamente para la producción del agua potable desinfectada. La planta más grande de electrólisis del agua de mar, fue construida en Kuwait en el año 1980, la cual tiene una capacidad de 60 toneladas de hipoclorito por día.

2.2 Principales Características del Hipoclorito de Sodio (6.1)

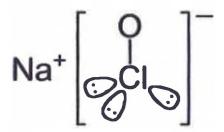
2.2.1 Propiedades físicas y químicas

El hipoclorito de sodio es una solución clara, levemente amarillenta, con un olor picante característico.

El hipoclorito de sodio (masa molar 74.4g/mol) es una base débil, totalmente miscible en agua, que posee una densidad relativa de 1,17g/mL (en solución acuosa al 5.5%). Posee un punto de fusión de -6°C, un punto de ebullición mayor a 92°C, y un pH de 11 al 5.5%.

El hipoclorito de sodio es una disolución de cloro en agua ligeramente alcalina, es el derivado del cloro más conocido tras la sal común. Se considera a los hipocloritos como sales producidas a partir del ácido hipocloroso (HClO), cuyo hidrógeno es sustituido por un metal, en este caso, sodio.

Figura 5. Hipoclorito de Sodio



Como agente blanqueante de uso doméstico normalmente contiene 5% de hipoclorito de sodio (con un pH de alrededor de 11, es irritante). Si está a mayor concentración, contiene un 10 a 15% de hipoclorito de sodio (con un pH alrededor de 13, que quema y es corrosivo).

2.2.2 Naturaleza

El hipoclorito de sodio es inestable, se descompone a temperatura mayores de 40°C, el hipoclorito se evapora en un índice de 0.75 gramos de cloro activo por día de la solución; si se le calienta se incrementa su velocidad de descomposición. Esto también puede suceder cuando llega a tener contacto con ácidos, con productos que contienen amonio, con la luz solar, ciertos metales, con gases venenosos y corrosivos, incluyendo el gas del cloro (ver Anexo 1).

El hipoclorito de sodio es un fuerte oxidante (E°=0.90) y reacciona con los compuestos inflamables y reductores. La solución del hipoclorito de sodio, es una base débil que es inflamable. Estas características se deben tener presente durante transporte, almacenaje y el uso del hipoclorito del sodio.

2.2.3 Usos

El hipoclorito de sodio (NaOCI) es un compuesto que puede ser efectivo al ser usado para la purificación del agua y como desinfectante de superficies, debido a que es un producto que actúa por oxidación rompiendo la cadena de moléculas, ya que libera oxígeno activo que ataca y descompone las proteínas destruyendo los microbios, así elimina las bacterias, la suciedad, las manchas y los olores; luego de usarse se transforma en sal y agua, por lo que cualquier residuo restante de este compuesto se desactiva a través de la biodegradación.

2.3 Producción del Hipoclorito de Sodio (8)

El método común para producir hipoclorito de sodio es hacer reaccionar el cloro con una solución de soda cáustica. La concentración final de la solución de hipoclorito de sodio depende de la concentración inicial de la solución de soda cáustica.

La siguiente ecuación indica la reacción química:

$$Cl_{2(g)} + 2NaOH_{(ac)} \rightarrow NaOCl_{(ac)} + NaCl_{(ac)} + H_2O_{(l)}$$
 (3)

El hipoclorito de sodio puede ser producido por cloración a una solución de carbonato de sodio de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$Cl_{2(g)} + 2Na_2CO_{3(ac)} + H_2O_{(l)} \rightarrow NaOCl_{(ac)} + NaCl_{(ac)} + 2NaHCO_{3(ac)}$$
 (4)

Durante la cloración, el ácido hipocloroso será producido mediante:

$$Cl_{2(g)} + Na_2CO_{3(ac)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HClO_{(ac)} + NaCl_{(ac)} + NaHCO_{3(ac)}$$
 (5)

El proceso de producción más comercial es el que reacciona el cloro con la soda cáustica, representado en la ecuación (3). Esto es debido a la facilidad de obtener Cl₂ y NaOH, a partir de una solución de salmuera mediante un proceso electrolítico.

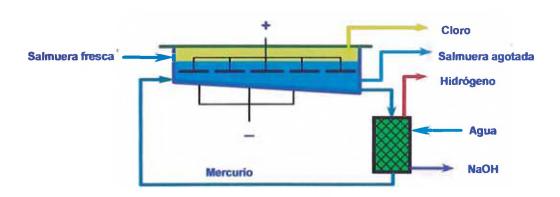
2.4 <u>Tipos de Producción Electrolítica a Base de Salmuera</u> (9)

Existen tres métodos de producción de hipoclorito de sodio a partir de una disolución de sal en agua (salmuera):

2.4.1 Instalaciones con celdas de mercurio

Estas instalaciones se fundamentan en la propiedad del sodio de formar con el mercurio (cátodo) una amalgama líquida, que se descompone con el agua formando NaOH, H₂ y Hg; el cloro se desprende en el ánodo.

Figura 6. Método del cátodo de mercurio



Ánodo: $2 \operatorname{Cl}_{(ac)} \rightarrow \operatorname{Cl}_{2(g)} + 2 \operatorname{e}^{-1}$

Cátodo: Na⁺_(ac) + e⁻→ Na/Hg _(l)

Rxn: Na/Hg_(I) + H₂O_(I) \rightarrow NaOH_(ac) + ½ H_{2(g)} + Hg_(I)

Desde el punto de vista ecológico, la electrólisis con cátodos de mercurio han estado acusadas de contribuir a la contaminación atmosférica y acuífera. Actualmente la técnica

moderna ha puesto a punto ánodos dimensionalmente estables construidos de titanio, recubiertos de metales nobles, que proporcionan una economía en el consumo energético y permiten obtener un cloro más puro sin contaminación de CO₂ y otras materias orgánicas cloradas. Los efluentes (líquidos y gaseosos) son desmercurizados. Es muy importante mantener las emisiones de mercurio lo más bajas posibles, pues es un material tóxico a bajas concentraciones.

2.4.2 Instalaciones con celdas de diafragma

En este tipo de celdas, los compartimentos anódico y catódico están separados por una lámina porosa, denominada diafragma; el cloro se desprende en el ánodo, mientras que el hidrógeno y la solución alcalina de NaOH (10 al 12%) se generan en el cátodo.



Figura 7. Método de la celda de diafragma

Ánodo: $2 \operatorname{Cl}_{(ac)} \rightarrow \operatorname{Cl}_{2(g)} + 2 e^{-}$

Cátodo: $2H_2O_{(1)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH_{(ac)}$

Aunque dichas celdas consumen menos energía que las de mercurio, para obtener una solución de hidróxido sódico comercial (al 50 %) es necesario evaporar el agua y precipitar la sal residual, proceso muy costoso. Además, tienen el inconveniente ecológico-sanitario

de utilizar amianto para la construcción de los diafragmas y de que la sosa cáustica obtenida no alcanza el grado de pureza necesaria para determinadas aplicaciones.

En la celda de diafragma, el ánodo opera en un medio más alcalino, que en las celdas de mercurio y de membrana, sólo en las celdas de diafragma el cátodo presenta el ión cloruro (Cl⁻) en solución lo cual puede incrementar los problemas de corrosión particularmente cuando la celda está en un circuito abierto y debido a que no puede discriminar entre las especies, la sosa cáustica producida es contaminada frecuentemente por el ión cloruro.

El cátodo en las celdas de diafragma es normalmente inerte, el cual es muy estable a la corrosión y con un sobrepotencial de 300 a 500 mV.

2.4.3 Instalaciones con celda de membrana

En este caso se utiliza una membrana que está fabricada a base de polímeros perfluorosulfónicos y es permeable sólo a los cationes (Na⁺, H⁺), impidiendo el paso a los aniones (Cl⁻, OH⁻).

En las celdas de membrana, la catálisis se facilita debido a la ausencia de cloruro en solución y al uso del cátodo (el cual no esta forrado de metales que se tienen que reemplazar periódicamente).

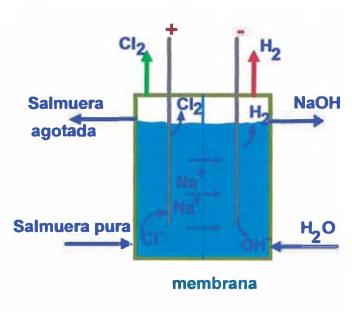


Figura 8. Método de la celda de membrana

Ánodo: $2 \operatorname{Cl}_{(ac)} \rightarrow \operatorname{Cl}_{2(g)} + 2 e^{-1}$

Cátodo: $2H_2O_{(I)} + 2e \rightarrow H_{2(g)} + 2OH_{(ac)}$

La estabilidad química es obtenida por la fabricación de membranas de polímeros perfluorosulfónicos. Mientras que la conductividad iónica resulta del uso de monómeros con cadenas con terminaciones de grupos ácidos. Se ha observado que la estructura de los polímeros junto con los hidrocarbonos y los grupos ácidos forman canales a través de los cuales pasan los cationes, ésta selectividad del catión debe surgir a partir de estos canales.

La primera membrana electrolítica fue construida en 1890, notándose en los últimos 25 años grandes avances en la tecnología, obteniéndose grandes innovaciones científicas económicas y sociales en la conservación de energía, control de contaminación y teniendo altos estándares de seguridad. En 1970 se introdujo la primera tecnología de celda de membrana la cual ha tenido numerosos avances hasta considerarse la mejor. En 1987 ésta tecnología fue la responsable del 10% de la producción total mundial, se espera que ésta sea la más dominante y tal vez la única tecnología en la industria del cloro-sosa.

El tipo de polimero utilizado en la membrana puede minimizar la resistencia eléctrica si son hechas con un espesor aproximado de 0.1 mm, estas son reforzadas con finas redes de plástico.

Actualmente la membrana más sofisticada no tiene huecos. Las membranas solo operan con condiciones altamente controladas. En particular la salmuera debe tener un alto grado de pureza.

Se pueden obtener disoluciones de hidróxido sódico de concentración superior al 30%. Dichas disoluciones son de elevada pureza y requiere un consumo de energía para evaporar el agua al objeto de alcanzar la concentración de 50% en NaOH (calidad comercial). Las células de membrana tienen la ventaja sobre las de mercurio y diafragma de que no utiliza ningún material contaminante para la separación de los productos electrolíticos, siendo su consumo energético similar al de las de diafragma.

Sin embargo, el costo que supondría el reemplazo de las celdas existentes de mercurio por las de membrana, no justificaría el cambio de tecnología, habida cuenta que los enormes progresos conseguidos en las de mercurio, hacen que las ventajas medioambientales de dicho cambio sean mínimos.

2.5 Características de los Electrodos (9)

Con excepción del cátodo en la celda de mercurio, es libre la selección de los materiales del cátodo y del ánodo en las diferentes celdas, mientras cumplan con los siguientes requisitos:

 El material del ánodo debe producir el cloro a un bajo potencial mientras no produzca la oxidación de agua a oxígeno.

- El material del cátodo debe producir el hidrógeno a un bajo potencial en solución alcalina.
- El diseño debe permitir la liberación rápida de burbujas, lo cual contribuye a disminuir el iR.
- Es esencial que el material de los electrodos en la celda, tenga un buen funcionamiento por meses o años sin que se tengan que reemplazar los componentes. Es esencial que el ánodo pueda ser reemplazado fácilmente.
- La forma y el tamaño de los electrodos resultan irrelevantes, mientras cumplan con su función. Mientras que para niveles altos de producción son de vital importancia.

CAPÍTULO 3

QUÍMICA EN LA CELDA ELECTROLÍTICA EN LA PRODUCCIÓN DEL HIPOCLORITO DE SODIO

La solución de hipoclorito de sodio se obtiene mediante la electrólisis de una solución de salmuera preparada con cloruro de sodio o sal común. El proceso de descomposición de la solución de cloruro de sodio se efectúa por medio de una celda electrolítica constituida de dos elementos diferentes: el cátodo y el ánodo, en la cual se hace pasar una corriente eléctrica a través de la solución del cloruro de sodio, de manera que en el cátodo (electrodo negativo) se lleve a cabo la reducción del agua y en el ánodo (electrodo positivo) la oxidación del cloruro. Los aniones cloruro reaccionan en el electrodo positivo formando cloro molecular, $Cl_{2(g)}$.

Usualmente en la producción de hipoclorito de sodio, se utiliza como cátodo una lámina de titanio y como ánodo, titanio recubierto por óxidos de metales nobles como platino, iridio y rutenio. Este tipo de electrodo se denomina DSA (dimensionally stable anode).

3.1 Química en la Celda Electrolítica (1.4. 5.10.11)

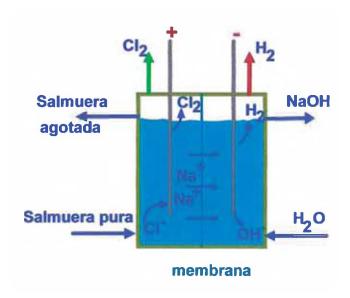
Las reacciones básicas involucradas en la electrogeneración del hipoclorito de sodio fue formulada por Foerster and Mueller⁽⁴⁾ a fines del siglo XX. El proceso de descomposición se

desarrolla, en cada uno de los electrodos (ver figura 9), de acuerdo con las siguientes reacciones:

Anodo:
$$2Cl^{-}_{(ac)} \rightarrow Cl_{2(g)} + 2e^{-}$$
 $E^{\circ} = -1.36V$ (6)

Cátodo:
$$2H_2O_{(I)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^-_{(ac)}$$
 E° = -0.83V (7)

Figura 9. Especies presentes en la celda de membrana



Dependiendo del pH, las burbujas del gas de cloro liberado en el ánodo, tienden hacia una rápida reacción con las moléculas de agua ó con los iones hidroxilo, produciendo el ácido hipocloroso (HCIO), iones cloruros e iones hidronio, esto se expresa en la siguiente reacción:

$$Cl_{2(g)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HClO_{(ac)} + Cl^{-}_{(ac)} + H^{+}_{(ac)}$$
 (8)
 $K_{298} = 3.944 \ 10^{-4} \ \text{kmol}^2/\text{m}^6$

El ácido hipocloroso de la reacción anterior entra en equilibrio químico y la proporción de cada uno de ellos depende del valor de pH:

$$HClO_{(ac)} \Leftrightarrow ClO^{-}_{(ac)} + H^{+}_{(ac)}$$

$$K_{298} = 2.618 \cdot 10^{-8} \text{ kmol/m}^{3}$$
(9)

Este equilibrio origina la presencia de iones de hidrógeno e hipoclorito. Las reacciones (8) y (9) son favorecidas por la presencia de los iones hidroxilos generados en (7), que estequiométricamente son mayores que los iones hidronios generados en estas dos últimas reacciones, debido al equilibrio químico que se presenta en (9). Esto produce un rápido aumento en el pH de la solución al inicio del proceso de la electrólisis en el lugar del cátodo.

Usando la constante de equilibrio a 298K, las fracciones molares del cloro, del ácido hipocloroso y del ion hipoclorito son dadas versus el pH en la figura 10 para una solución que contiene 1 kmol/m³ de iones cloruro y 1 kmol/m³ de ácido hipocloroso. La constante de equilibrio de la disociación del cloro disminuye lentamente con la disminución de la concentración de los iones cloruro y con el incremento de la temperatura. En tanto, se evidencia un cruce de curva correspondiente al cloro (Cl₂) con el ácido hipocloroso (HClO), a un valor de pH cerca de 3.5 a 298K, donde se obtiene una misma concentración para las dos sustancias en la disolución. De esta misma manera, se da para el cruce del ácido hipocloroso (HClO) con el hipoclorito (ClO). El ácido hipocloroso y los iones hipoclorito forman una débil solución buffer con un valor de pH cerca de 7.5 a 298K, el cual decrece lentamente con el aumento de la temperatura.

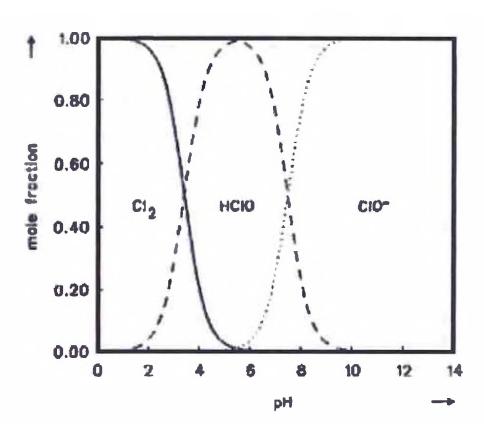


Figura 10. Fracción molar del Cl₂,(—) HClO(---) y ClO (····) en relación con el pH (5)

La ionización del ácido hipocloroso tiene una constante de equilibrio que depende de la temperatura como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Constante de ionización del ácido hipocloroso

TEMPERATURA °C	0	5	10	15	20	25
K _a x 10 ⁻⁸	2.0	2.3	2.6	3.0	3.3	3.7

Por lo tanto, de acuerdo con la ecuación (9) resulta que la constante de ionización es igual a:

$$K_a = \frac{H^+ \left[OCl^- \right]}{\left[HClO \right]} \tag{10}$$

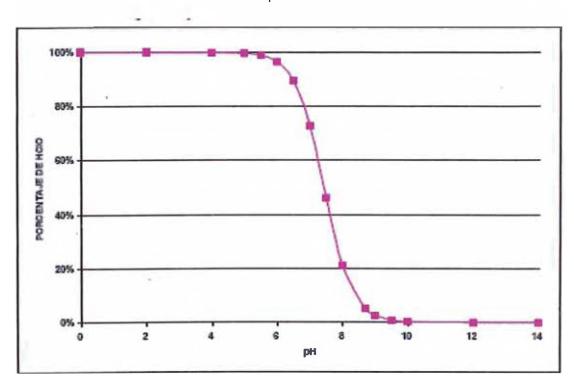
De la última ecuación se deduce que la disociación está relacionada con el valor del pH de la solución (iones H⁺). De esta manera, es posible determinar el porcentaje de ácido hipocloroso y del ión hipoclorito presente en una solución con un determinado valor de pH y temperatura, mediante la aplicación de la siguiente ecuación:

$$\frac{HClO}{Ct} = \frac{100}{1 + \left[K_a \right] 10^{pH}} \tag{11}$$

Donde: Ct = Cloro Total

En la figura 11, se muestra la variación del porcentaje de ácido hipocloroso en la solución de hipoclorito de sodio en función del pH de dicha solución.

Figura 11. Curva de porcentaje de concentración de HClO en función del pH de la solución (10)



3.2 Reacciones Secundarias (1, 4, 5, 10)

Adicionalmente, en el proceso de la electrólisis ocurren otras reacciones secundarias que afectan de una manera u otra la tasa de producción del hipoclorito de sodio, de acuerdo con las siguientes reacciones químicas:

3.2.1 Descarga anódica de iones hidroxilo (OH) con la consiguiente disminución del pH

$$2H_2O_{(l)} \to O_{2(g)} + 4H^+_{(ac)} + 4e^- \qquad \qquad \text{E°} = -1.23V \qquad (12) \, 6$$

$$2OH^-_{(ac)} \to O_{2(g)} + 2H^+_{(ac)} + 4e^-$$

$$4OH^-_{(ac)} \to O_{2(g)} + H_2O_{(ac)} + 4e^- \qquad \qquad \text{E°} = -0.40V$$

El potencial reversible de esta reacción es más bajo (mayor) que el de la generación del cloro (E°= -1.36V). Además, este disminuye con el aumento del pH, según las indicaciones del diagrama de Pourbaix (ver figura 12). Por lo tanto, la generación de oxígeno es favorecida termodinámicamente. La liberación del oxígeno es, sin embargo, retardado cinéticamente bajo condiciones de la electrólisis usadas en la producción de cloro, de hipoclorito y de clorato, por ejemplo, el cloro se produce con una eficiencia actual cerca del 95%.

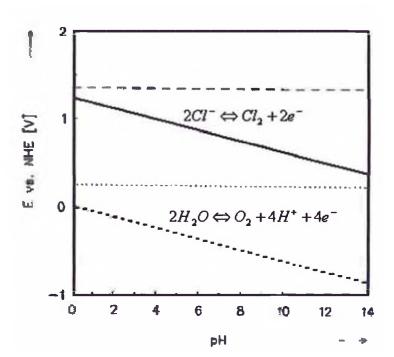


Figura 12. Diagrama de Pourbaix para la evolución del cloro y oxígeno (5)

La opción de regular alguna reacción por medio de la electrólisis, se fundamenta en que el potencial aplicado (ΔV) en una celda debe ser mayor que el potencial termodinámico de la reacción (ΔE) para que recién pueda producirse.

Los componentes de ΔV se detallan en la siguiente ecuación:

$$\Delta V = \Delta E_{Nerst} + \sum \eta + IR + \Delta V_t$$

ΔE_{Nerst}, representa la diferencia de potencial termodinámico.

IR, representa la caída óhmica en los electrodos y en la disolución entre electrodos.

 $\sum \eta$, representa la suma de sobre potenciales anódicos y catódicos.

 ΔV_t , representa el incremento de potencial con el tiempo, debido a la inestabilidad de los electrodos.

Por tanto, las posibles alternativas de alterar alguna reacción favorecida termodinámicamente, se describe a continuación:

IR, para regularlo se puede aumentar la conductividad de los materiales electródicos o disminuir la distancia interelectródica.

 $\Sigma\eta$, para regularlo se opta por la búsqueda de materiales con bajos valores de sobrepotencial.

 ΔV_{t_1} para regularlo se opta por la búsqueda de materiales estables en los electrodos.

ΔE_{Nerst}, solo se puede modificar variando la naturaleza de los procesos electródicos, según la reacción de interés.

3.2.2 Reducción catódica del ión hipoclorito (CIO) que produce el incremento del pH

Cátodo:
$$ClO^{-}(ac) + H_2O_{(1)} + 2e^{-} \Leftrightarrow Cl^{-}(ac) + 2OH^{-}(ac)$$
 $E^{\circ} = 0.90V$ (13)

El hipoclorito es reducido en el cátodo de la celda electrolítica no dividida. La reducción del hipoclorito es bien descrito por Hammer y Schwarzer ⁽¹²⁾. En la práctica, la velocidad de reducción depende de la difusión (migración) del hipoclorito hacia el cátodo y esto se observa en todos los materiales comunes usados para los cátodos. Esta reacción se inhibe con la presencia del ion dicromato.

3.2.3 Pérdida de eficiencia

$$2CIO^{-}_{(ac)} \hookrightarrow O_{2(g)} + 2CI^{-}_{(ee)} \tag{14}$$

La descomposición del hipoclorito de acuerdo a la ecuación (14) es muy lenta, especialmente en soluciones alcalinas. Sin embargo, la acción de la luz, el calor o la

presencia de óxidos de hierro, cobalto, níquel o cobre incrementa notablemente su velocidad de reacción.

$$ClO^{-}_{(ac)} + H_{2(g)} = H_2O_{(l)} + Cl^{-}_{(ac)}$$
 (15)

No se ha hecho ninguna investigación sobre la ecuación (15). Termodinámicamente, la reacción puede ser posible, pero no ocurre en la práctica.

Por otro parte, los iones clorato (ClO₃) se pueden formar de acuerdo a dos vías, por reacción química en la disolución y otra por reacción electroquímica en el ánodo, a continuación se muestran dichas ecuaciones químicas:

3.2.4 Reacción química que produce una disminución en el pH

$$ClO^{-}_{(ac)} + 2HClO_{(ac)} \Leftrightarrow ClO_{3}^{-}_{(ac)} + 2Cl^{-}_{(ac)} + 2H^{+}_{(ac)}$$
 (16)

Esta reacción procede lentamente a altos valores de pH y a temperatura ambiente. De acuerdo a D'Ans y Freund ⁽¹³⁾, la velocidad de esta reacción es altísima a pH cercanos a 7.5. La acción de la luz y el tiempo de almacenamiento, incrementa la velocidad de reacción mientras que las impurezas tales como óxidos de níquel, cobalto y cobre no afectan la producción del ión clorato.

3.2.5 Oxidación anódica del ión hipoclorito (CIO) que conduce a la formación de cloratos y disminución del pH

Ánodo:
$$6ClO_{(ac)}^{-} + 3H_2O_{(l)} \Leftrightarrow 2ClO_{3(ac)}^{-} + 4Cl_{(ac)}^{-} + 6H_{(ac)}^{+} + 3/2O_{2(g)}^{-} + 6e^{-}$$
 (17)
E° = 0.46V (Solución alcalina)

El análisis de las reacciones anteriores permite determinar que una parte de la energía está dirigida a la producción del cloro libre, bien sea bajo la forma de ácido hipocloroso (HClO) o ión hipoclorito (ClO), y otra parte a la transformación del cloro libre a cloratos y cloruros, así como al desdoblamiento de los iones hidroxilos. Finalmente, una no menos importante parte de la energía se pierde bajo la forma de calor.

3.3 Reacciones de Descomposición (10, 11)

Esta descomposición se puede producir de dos maneras:

Los metales, tales como níquel, cobre y cobalto forman óxidos metálicos insolubles,
 que catalizan las reacciones de producción de oxígeno y cloruro de sodio.

$$NaOCl_{(ac)} \rightarrow 2NaCl_{(ac)} + O_{2(g)}$$
 (18)

En esta reacción el hipoclorito de sodio forma el clorato de sodio y cloruro de sodio.
 El tiempo de almacenamiento, la temperatura y la luz promueven la formación de cloratos, es decir al incrementar la temperatura también se incrementa la velocidad de la reacción.

$$3NaOCl_{(ac)} \rightarrow 2NaCl_{(ac)} + NaClO_{3(ac)}$$
 (19)

Si durante la producción del hipoclorito de sodio la reacción del cloro y de la soda cáustica ocurre en una **región baja del pH** del reactor (típicamente menos de pH 10), se forma el ácido hipocloroso, y esto dará lugar a la formación del clorato. Este proceso se acelera dramáticamente en las áreas de alta temperatura.

3.4. Factores que influyen en su descomposición (10, 11)

El ión hipoclorito es más estable que el ácido hipocloroso. Las soluciones de hipoclorito comienzan a descomponerse gradualmente desde el inicio de su preparación hasta perder totalmente su concentración. Sin embargo, la tasa de descomposición puede ser controlada para extender su vida útil con propósitos prácticos y pueden prepararse soluciones relativamente estables.

La literatura reporta que para soluciones comerciales de hipoclorito de sodio, la estabilidad depende de los siguientes factores:

- Alcalinidad o valor de pH de la solución.
- Temperatura de la solución tanto durante la preparación como en el almacenaje.
- Concentración de impurezas.
- Exposición a la luz.
- Concentración de la solución de hipoclorito.

Las soluciones de hipoclorito de baja concentración se descomponen más lentamente que las de alta concentración. El almacenamiento de las soluciones altamente concentradas, bajo condiciones adversas, causará que en un determinado tiempo, su concentración sea más baja, que si se la prepara de baja concentración.

3.4.1 Alcalinidad o valor de pH de la solución

La alcalinidad y el valor de pH tienen un efecto gravitante en la estabilidad de la solución de hipoclorito. Un valor de pH entre 9,5 y 10,5 dará soluciones más estables. Un exceso de álcali tiende a proteger a la solución de hipoclorito del efecto dañino de la luz. No existe evidencia que un exceso de alcalinidad mayor a 0.5% como hidróxido de sodio, tenga efecto benéfico en la estabilidad de las soluciones de hipoclorito, más aun, el exceso de alcalinidad tiende a descomponer al hipoclorito y causa la precipitación gradual de algunas impurezas.

3.4.2 Temperatura de la solución

La temperatura influye en la estabilidad de las soluciones de hipoclorito tanto durante el proceso de fabricación como de almacenaje. Para la producción de una solución de hipoclorito de baja concentración, la temperatura nunca deberá exceder de 30°C, de otra parte, temperaturas bajas también contribuyen a la estabilidad de las soluciones del desinfectante.

3.4.3 Concentración de impurezas

Casi todas las sales metálicas y óxidos son catalizadores de la descomposición de las soluciones de hipoclorito. Se estima que en orden descendente los más enérgicos son los óxidos de níquel, cobalto, cobre, hierro, manganeso, mercurio, aluminio, plomo, cinc, estaño, magnesio y bario. Concentraciones de hierro de 0,5 mg/l causan una rápida degradación.

Ciertos aniones solubles; tales como, cloratos, cloruros, nitratos y carbonatos también afectan adversamente la estabilidad de las soluciones de hipoclorito; así también, los compuestos de amonio y amoniaco.

La calidad y la estabilidad de las soluciones del hipoclorito del sodio se pueden afectar por la concentración de ciertas impurezas. Trazas de metales, tales como óxidos de metales insolubles de la forma del níquel, del cobre y del cobalto, que hacen que la fuerza de blanqueo se descomponga catalíticamente, dando formación de gas de oxígeno y una disminución en la fuerza del blanqueo. Estas trazas de metal, así como el hierro, el calcio y el magnesio, forman sedimentos y puede decolorar la solución del hipoclorito. Las fuentes potenciales para estas impurezas incluyen las materias primas, el equipo de proceso y los envases de almacenaje del producto. La fuente más común para estos metales, particularmente níquel y cobre, proviene de la alimentación de la soda cáustica.

3.4.4 Exposición a la luz

La luz es un factor que acelera la descomposición de las soluciones de hipoclorito por lo que el envasado del desinfectante en envases de vidrio ámbar o verde reduce drásticamente su descomposición.

Sin embargo, muchos fabricantes de hipoclorito preparan con éxito el **hipoclorito de sodio estable a través**, **de la soda cáustica.** Algunas técnicas usadas por los productores para reducir al mínimo la concentración de impurezas en el producto final se enumeran abajo:

- Filtrar la solución final del hipoclorito con un filtro de 0.5 a 1 micrón. Esto quitará las impurezas que promueven la descomposición del hipoclorito y/o degradan su apariencia visual.
- Utilizar los tanques y los sistemas alineados de la tubería de material plástico para reducir la recolección de trazas de metales.
- Utilizar el agua fresca para el paso final de la dilución.

 Permitir que la solución final de hipoclorito quede en reposo hasta que quede clara y se decante para su posterior separación, antes de transvasar.

El más eficaz de éstos, es la filtración de la solución de hipoclorito, el cual representa un método eficiente para remover los óxidos insolubles y otra clase de partículas de la solución de hipoclorito. El tipo de sistema de la filtración requerido dependerá de la carga de las partículas, de la velocidad de producción y de otras consideraciones.

CAPÍTULO 4

DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE CLORO ACTIVO EN UNA SOLUCIÓN DE HIPOCLORITO DE SODIO

4.1 Objetivo ⁽⁸⁾

Proporcionar los medios para cuantificar la concentración de cloro activo en soluciones de hipoclorito de sodio.

4.2 Fundamento Teórico (8)

La concentración del hipoclorito de sodio es determinada por titulación yodométrica. En este método, el ión hipoclorito es el primero que reacciona con el exceso de yoduro (Γ) en un medio ácido para formar una cantidad equivalente de yodo:

$$ClO^{-}_{(ac)} + 2H^{+}_{(ac)} + 2I^{-}_{(ac)} \rightarrow Cl^{-} + I_{2}(xx) + H_{2}O_{(l)}$$
 (20)

La molécula de yodo reacciona con el exceso de yoduro en la solución para formar el triioduro, vía la siguiente reacción:

$$I_{2(xx)} + I^{-}(\alpha c) \rightarrow I_{3}^{-}(\alpha c)$$
 (21)

Cada mol del tri-yoduro es luego titulado con 2 moles de tiosulfato de sodio y la concentración del tri-yoduro es determinada. La concentración del hipoclorito de sodio en la muestra puede luego ser calculada a partir de la concentración del tri-yoduro.

$$I_{1-(ac)} + 2S_2O_3^{2-}(ac) \rightarrow 3I_{-(ac)} + S_4O_6^{2-}(ac)$$
 (22)

4.3 Materiales y Reactivos (8, 14-15)

4.3.1 Materiales

- Balanza analítica de 200g con precisión de 0.0001g.
- Erlenmeyer de 250mL.
- Agitador magnético.
- Agitador magnético en barras.
- Vasos volumétricos de 250 mL.
- Pipeta volumétrica de 5mL, 10mL, 20mL, 25mL y 50mL.

4.3.2 Reactivos

- Agua destilada.
- Ácido Acético (1:1): Adicione 500 mL de Ácido Acético Glacial en 500 mL de agua destilada.

- Solución de Yoduro de Potasio al 10%. Pese 100.0 gramos de yoduro de potasio
 (KI) en un frasco volumétrico de 1L y adicione agua des-ionizada y mezcle hasta disolver. Enrase con agua destilada.
- Solución de Tiosulfato de Sodio 0.1N. Pese 24.8190 gramos de tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃₎ en un frasco volumétrico de 1L, adicione agua destilada y mezcle hasta disolver. Enrase agua destilada. Estandarice la solución antes de usarla (ver Anexo 3).
- Solución indicadora de Almidón al 1%.

4.4 Seguridad (8)

Las soluciones de blanqueo de la soda cáustica son irritantes a los ojos y a la piel. El yoduro de potasio es tóxico y el tiosulfato de sodio es un irritante, ambos deben ser manipulados con cuidado. El ácido acético y el ácido clorhídrico son extremadamente corrosivos. Si alguno de estos productos químicos entra en contacto con los ojos o la piel, el área afectada se deberá limpiar con un chorro de agua por un tiempo mínimo de 15 minutos. Buscar atención médica inmediatamente.

4.5 Procedimiento (8, 14-15)

A continuación se indica el procedimiento a realizar para la determinación de la concentración de una solución de hipoclorito de sodio.

Medir con una pipeta de 25mL de la solución de hipoclorito de sodio en un frasco de 250mL. Registre el peso de la muestra próximo al 0.01 g. Adicione agua destilada al frasco de 250mL, marque y mezcle. Esta solución de la muestra será utilizada como solución común para la determinación del porcentaje de NaOCI. (Nota 1)

- Medir con una pipeta una alícuota de 10mL de la solución común, e introducirlo en un erlenmeyer de 250mL, previamente al erlenmeyer introducir 50mL de agua destilada.
- Agregar 25mL de la solución del yoduro de potasio al 10%. La solución de la muestra cambiará de claro a un color amarillo intenso.
- Medir 10mL del ácido acético (1:1) y adicione a la solución que contiene yoduro que libera el yodo, el resultado es un cambio de color, a un color marrón ámbar.
- Colocar la mezcla en un aparato de agitación magnética y remover suavemente.
- Titular con tiosulfato de sodio 0.1N hasta un color amarillo pálido, tomando cuidado de no sobre-titular la muestra hasta que este muy clara. (Nota 2)
- Agregar 5mL de indicador del almidón y continuar la titulación hasta que el color azul desaparezca. El indicador del almidón reacciona con el yodo para formar un complejo, de color azul/púrpura muy intenso, que es visible a muy bajas concentraciones de yodo (2 x 10⁻⁵ M).
- Registrar el volumen (mL) que utilizó del tiosulfato de sodio 0.1N. Este volumen será utilizado para calcular el porcentaje de NaOCI en la muestra. (Nota 3).

Notas:

Nota 1: Los tamaños de muestra recomendados en este método están para las soluciones comerciales (aproximadamente 5.25% de NaOCI). Para las muestras de blanqueo con soluciones de diferentes concentraciones de los productos de grado comercial, se debe ajustar el tamaño de muestra o el tamaño de la alícuota si fuese necesario.

Nota 2. La solución de tiosulfato de sodio deberá de estandarizarse por lo menos mensualmente.

Nota 3. Realizar análisis por triplicado, los resultados deben ser reproducibles dentro del 0.025%.

Nota 4. Limpiar todo instrumento antes de usarlo para eliminar la contaminación.

Nota 5. Las concentraciones del hipoclorito del sodio, encontrado en muestras se deben comparar con las especificaciones de los fabricantes (si está disponible) para asegurar que el producto se encuentra dentro de esos estándares.

4.6 <u>Cálculos</u> (8, 14-15)

El contenido del hipoclorito de sodio puede ser calculado como el % NaOCl (p/p) o como %Cloro disponible (p/p), según las siguientes fórmulas:

$$\%NaOCl = \frac{(V)(N)(0.03722)(100)}{(10/250)(W)}$$

$$%Cl = \frac{(V)(N)(0.03545)(100)}{(10/250)(W)}$$

Donde:

Peso en (g) de la muestra original = W

Volumen en (mL) de la solución de Tiosulfato de Sodio 0.1N = V

Normalidad de la solución de Tiosulfato de Sodio = N

Factor de dilución de la Solución Stock	=	10/250
(Alícuota de 10 mL tomada a partir de la solución común de 250mL)		
Peso miliequivalente de NaOCI	=	0.03723
Peso miliequivalente de Cl ₂	=	0.03545

CAPÍTULO 5

APLICACIONES DEL HIPOCLORITO DE SODIO Y SU IMPACTO EN LA SALUD

El hipoclorito de sodio se utiliza en una gran escala a nivel industrial y a nivel domiciliario. A continuación citamos algunos usos:

- En la industria textil, el hipoclorito de sodio se utiliza como blanqueador de la tela porque destruye algunos colorantes.
- En la industria papelera, el hipoclorito se utiliza para blanquear la celulosa de la lignina.
- En industrias polimetálicas, para la obtención de hidróxido férrico Fe(OH)₃, dióxido de manganeso, de nitratos, sulfatos y cianatos (por reacción con los cianuros)
- En torres de enfriamiento, el hipoclorito se puede utilizar para prevenir crecimiento de las algas y mohos.
- En los efluentes industriales para desinfectarlos de coliformes y reducir olores, el hipoclorito neutraliza el sulfuro de hidrógeno (SH) y el amoníaco (NH₃).

- En industrias de procesamiento de alimentos, se utiliza como agente desinfectante.
- En el tratamiento de aguas potables, el hipoclorito se utiliza para desinfectar el agua con el fin posterior de consumirla, sin contraer enfermedades.
- En casas, el hipoclorito se utiliza con frecuencia para la purificación y la desinfección de superficies de la casa.

Otros usos conocidos del hipoclorito de sodio se detallan en la Tabla 4, con sus respectivas concentraciones a dosificar:

Tabla 4. Otras aplicaciones del hipoclorito de sodio

Aplicación	Dosificación (ppm)	
Agua Potable	2	
Piscinas Privadas	3	
Piscinas Públicas	5	
Aseo (Piso, Paredes, Baños)	100	
Quemaduras de 1er Grado	200	
Consumo de Ganado	2	
Consumo de Aves	4	
Procesamiento de Alimentos	1	
Industria Camaronera	3	
Industria de Embotelladoras	В	
Cloración de Tanques y Cisternas	3	

5.1 Principal aplicación "Desinfección del Agua" (16 - 19)

La desinfección del agua significa la extracción, desactivación o eliminación de los microorganismos patógenos que existen en el agua. La destrucción y/o desactivación de los microorganismos supone el final de la reproducción y crecimiento de esto microorganismos. Si estos microorganismos no son eliminados el agua no es potable y es susceptible de causar enfermedades.

La Organización Panamericana de la Salud recomienda la desinfección del agua como práctica general, ya que es la manera más segura y económica de eliminar la contaminación microbiológica del agua; en el caso de aguas superficiales se recomienda que la desinfección sea precedida de filtración u otros sistemas de tratamiento equivalentes. A continuación, se mencionan las dos clases de desinfección:

- La Desinfección Física: Esta desinfección se puede realizar mediante procesos físicos, tales como sedimentación natural, sedimentación con ayuda de coagulantes, ultrafiltración, ebullición, luz, rayos ultravioletas y radiaciones gamma.
- La Desinfección Química: Esta desinfección se realiza aplicando sustancias químicas, tales como el hipoclorito de sodio, cloro, yodo y ozono.

Desde el punto de vista de la salud, la desinfección del agua, es su uso principal, es un bactericida y virucida eficaz en la mayoría de las situaciones, sin embargo es ineficaz contra algunos virus, hongos y quistes de protozoos, en las dosificaciones, temperatura y tiempos de contracto normalmente usados en la cloración del agua para fines potables (ver Anexo 4).

La mayoría de enfermedades gastrointestinales son producidas por agua contaminada. El agua que no es potable debe de desinfectarse para convertirse en agua segura, en protección de la salud familiar y comunitaria.

Las principales enfermedades transmitidas por agua contaminada y el agente etiológico, se detallan en la Tabla 5.

Tabla 5. Principales enfermedades entéricas y vía común de transmisor

Enfermedad	Agente Etiológico	Transmisión		
Cólera	Vibrio cholerae O1, El Tor 0139	Agua, alimentos de mar y reparados en la calle		
Tifoidea y Paratifoidea	Salmonella typhi Salmonella paratyphy A, B, C	Agua, de carnes de aves, huevos, otros.		
Diarreas Bacterianas	Shigella, Salmonella no typha Escherichia coli	Agua y alimentos contaminados		
Diarreas por parásitos y virus	Ascaris lumbricoides, Giardia, Balantidium coli, Rotavirus	Agua y alimentos contaminados		

La dosis recomendada para la desinfección son entre 1 y 5 ppm y la dosis a emplear dependerá de la claridad o turbiedad del agua. Se recomienda que el nivel de cloro libre se mantenga entre 0.5 y 1 ppm, solo para evitar un sabor desagradable del agua.

A veces, es necesario utilizar dosis mayores de 4 ppm para aguas turbias y muy contaminadas; sin embargo, a esas concentraciones el agua tendría un sabor muy fuerte y desagradable, por lo que se recomienda que el agua turbia primero se filtre (puede utilizarse una tela) hasta conseguir una disminución suficiente de la turbidez y luego se utilicen dosis normales sugeridas.

El residual de cloro en el agua desinfectada también ayuda a proteger el sistema de distribución contra la recontaminación microbiana, impidiendo el crecimiento bacteriano y retardando el deterioro microbiológico de las tuberías y demás componentes del sistema.

5.1.1 Mecanismo de desinfección

La desinfección normalmente provoca la corrosión de la pared celular de los microorganismos, o cambios en la permeabilidad de la célula, cambios en la actividad de

protoplasma celular o actividad enzimática (debido al cambio estructural de las enzimas). Estos problemas en la célula evitan la multiplicación de los microorganismos. Los desinfectantes también provocan la oxidación y destrucción de la materia orgánica que son generalmente nutrientes y fuente de alimentación de los microorganismos.

Agregando el hipoclorito al agua, el ácido hipocloroso (HCIO) es formado:

$$NaOCl_{(ac)} + H_2O_{(l)} \rightarrow HClO_{(ac)} + NaOH_{(ac)}$$
 (23)

El hipoclorito del sodio es eficaz contra bacterias, virus y hongos. El hipoclorito del sodio desinfecta la misma manera que lo hace el cloro.

5.1.2 Procedimiento de desinfección

Para la eliminación de bacterias (ejemplo: Escherichia coli)⁽¹⁸⁾ el agente más eficaz es la lejía o hipoclorito de sodio, ya que posee un elevado espectro de acción, no es caro y es muy fácil de utilizar.

La concentración necesaria de hipoclorito debería de ser de entre 1 y 5 partes por millón (1 a 5 mg/L), con un tiempo de permanencia entre 10 y 20 segundos. Si consideramos que la lejía doméstica concentrada posee, como máximo, un 5% de hipoclorito, para llegar a esta concentración, abría que añadir de 1 a 5 mL de lejía por cada litro de agua, teniendo en cuenta que 1mL equivale aproximadamente a 20 gotas de lejía. Si lo que se desea es desinfectar aguas de consumo, la concentración recomendable es inferior, 12 gotas de lejía concentrada por cada litro de agua durante 30 minutos.

Cuando se advierta un tenue y persistente sabor a "cloro" se habrá alcanzado una concentración de seguridad, se ha verificado repetidas veces que en estas condiciones empíricas de dosificación se alcanzan concentraciones de cloro activo iguales a

aproximadamente 1 a 3 ppm en agua limpia. Como término de comparación se recuerda que la Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda garantizar una dosificación de cloro activo igual a 0.5 ppm para un tiempo de contacto de al menos 30 minutos. En estas condiciones se obtiene la destrucción del 99.99% de las especies bacterianas presentes (si se quiere incluir las especies virales el tiempo de contacto recomendado se elevará hasta una hora).

Desinfección para heridas

Diluir el producto concentrado 1:10 (1 litro + 9 litros de agua limpia).

Después del tratamiento desinfectante, adicionar una cierta cantidad con la solución diluida de desinfectante (1:20) preparada algunas horas antes con el fin de eliminar la sal residual -normalmente presente en el hipoclorito- de la herida evitando así irritaciones locales.

Desinfección y lavado de alimentos

La fruta y la verdura se pueden descontaminar sin dañar su calidad lavándolas con una solución diluida de hipoclorito de sodio (proporción 1:1000).

Pescados y moluscos de aguas contaminadas pueden ser tratados con el producto desinfectante (disolución 1:20).

Desinfección en piscinas

El hipoclorito de sodio se aplica en las piscinas para la desinfección y la oxidación del agua. Tiene la ventaja que los microorganismos no pueden tener ninguna

resistencia a él. El hipoclorito de sodio es eficaz contra las bacterias de Legionella y la bio-película, en las cuales las bacterias de Legionella⁽¹⁶⁾ pueden multiplicarse.

5.2 Impacto en la Salud (16)

No hay valor umbral para la exposición del hipoclorito del sodio. Sin embargo, los efectos tóxicos del hipoclorito de sodio se deben principalmente a las propiedades corrosivas del hipoclorito. Varios efectos de salud ocurren después de la exposición al hipoclorito del sodio, siendo por:

- Ingestión: Si se ingiere una pequeña cantidad de blanqueador doméstico (3-6% hipoclorito de sodio), puede experimentar irritación gastrointestinal. Si se ingiere una solución comercial más concentrada (10% de hipoclorito o más) o hipoclorito en polvo puede sufrir lesiones corrosivas graves en la boca, garganta, el esófago y el estómago acompañado de hemorragia, perforación y eventualmente la muerte. Los sobrevivientes de intoxicaciones severas pueden quedar con cicatrices y estrechamiento permanentes del esófago.
- Inhalación: Si usted inhala cloro gaseoso liberado de soluciones concentradas de hipoclorito de sodio, puede sufrir irritación nasal, dolor de garganta y tos.
- Contacto a piel y ojos: El contacto con la piel puede causar quemaduras dolorosas, inflamación y ampollas. El contacto de los ojos con soluciones para blanquear de concentración moderada pueden causar irritación leve y pasajera. Soluciones más concentradas pueden causar lesiones serias en los ojos. La exposición prolongada a bajos niveles de hipoclorito puede producir irritación de la piel.

En 1991, la Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer (IARC) determinó que las sales de hipoclorito **no son clasificables en cuanto a su carcinogenicidad** ⁽¹⁹⁾ en seres humanos. Esto debido a que el hipoclorito de sodio fue testeado en un estudio de dos años para ver su carcinogenicidad, en ratones masculinos y femeninos, por administración oral de agua potable (TD₅₀), y por aplicación en la piel. Al final del estudio, el hipoclorito de sodio administrado en el agua potable no evidenció ratones con tumores, de igual forma en los ratones que se aplicaron el hipoclorito de sodio en la piel no se evidenció tumores en la piel.

Además, se realizó un estudio multigeneracional en ratones masculinos y femeninos, administrándoles agua potable que contenía 100 ppm de cloro activo, probando su carcinogenicidad. Al final del estudio, no se observó ninguna evidencia en la incidencia de tumores en relación a animales tratados a través de seis generaciones.

5.3 Posibles Vías de Contacto (16)

Se puede estar expuesto a bajos niveles de hipoclorito de sodio, por:

- Uso de desinfectantes para uso doméstico.
- Consumo de agua potable de fuentes a las que se han añadido estas sustancias químicas para matar bacterias.
- Su ocupación frecuente al uso del hipoclorito de sodio, por ejemplo, para blanquear el papel y telas, estos últimos pueden exponerse a cantidades ligeramente más altas.
- Nadar en piscinas con frecuencia, en las que se han añadido estos productos químicos para matar bacterias.

En el caso puntual de las piscinas, la concentración del hipoclorito del sodio que se encuentra no es generalmente dañina a la gente. Cuando hay demasiado cloro en el agua, se queman los tejidos finos de la piel. Cuando el hipoclorito de sodio se utiliza en piscinas, causa a veces ojos rojizos. Cuando hay mucha urea (mezcla de orina y de sudor) presente, el ácido hipocloroso y la urea reaccionan para formar cloro aminas. Estas cloro aminas irritan las membranas mucosas y causan el "olor supuesto del cloro". En la mayoría de las piscinas, estos problemas son prevenidos por la purificación y la ventilación del agua. La irritación de los ojos desaparece un poco después.

Por medidas de seguridad, el almacenamiento de los productos domésticos que contienen hipoclorito de sodio debe guardarse en lugares seguros y sobretodo fuera del alcance de los niños.

5.4. Ventajas (17)

Comparando el hipoclorito de sodio, con su similar, el hipoclorito de calcio, como agente desinfectante, la dosificación viene a ser más fácil y cómoda con el primero, debido a que el hipoclorito de sodio se encuentra generalmente disuelto en agua en varias concentraciones, mientras que el hipoclorito de calcio se encuentra como un sólido blanco. El hipoclorito de sodio y de calcio se usa principalmente como agentes blanqueadores o desinfectantes. Ambos forman parte de blanqueadores comerciales, para limpiar superficies, desinfectar el agua potable y sistemas de purificación de aguas residuales y piscinas.

A continuación, se muestra la Tabla 6 en la cual se detallan las ventajas de comparar el hipoclorito de sodio producido *in situ* con otros tipos de desinfectantes.

Tabla 6. Ventajas del hipoclorito de sodio producido in situ sobre otros

	Cloro gaseoso	Hipoclorito de Calcio	Hipoclorito de Sodio comercial	Hipoclorito de Sodio fabricado en el sitio a partir de sal y en energía
Transporte	Sumamente complicado y especializado por los riesgos y la naturaleza de los recipientes. Solo sobre rutas troncales.	Especializado	Especializado. Sobrecosto evidente pues al 15% lo que se paga es transporte de agua.	Prácticamente inexistente pues la sal común se consigue en todos los sitios.
Estabilidad	Sin problema.	Hay inestabilidad lo que exige almacenamiento especial	Hay estabilidad máxima debido a la concentración tan alta. Requiere almacenamiento especial y su consumo debe realizarse dentro de plazos fijos.	Ningún problema. Debido a su concentración 1.0% su estabilidad es muy alta. Se produce de acuerdo a la necesidad y la estabilidad es absoluta.
Manejo	Muy difícil por lo peligroso. Muy especializado.	Difícil por lo peligroso, debido a que es un elemento cáustico.	Difícil por lo peligroso. Líquido muy irritante al 15%.	Ningún peligro. La concentración de 1.0% es muy robusto y protegido.
Dosificación	Especializada y cara.	Complicada por ser un elemento sólido.	Complicada por su alta concentración que requiere sucesiva rebaja. Elementos especializados.	Muy fácil por su baja concentración. Elementos comunes y baratos.

CAPÍTULO 6

SUBPRODUCTOS DE LA DESINFECCIÓN

Se han descubierto varios tipos de subproductos de la desinfección. Todos los desinfectantes químicos provocan la formación de subproductos. Sin embargo no todos estos compuestos que se forman son investigados detenidamente.

Cuando se utiliza cloro para la desinfección, se generan cientos de subproductos de la desinfección. La composición del agua determina cuales son estos productos que se generan. El contenido de carbón orgánico total (Total Organic Carbon TOC) indica el nivel de desinfección y la concentración de subproductos de la desinfección que se forman debido a la utilización de productos químicos para la desinfección.

Los subproductos de la desinfección pueden ser volátiles e hidrofóbicos. También existe subproductos no volátiles e hidrofílicos, que incluyen sustancias clorinadas y no clorinadas aromáticas y sustancias alifáticas. Se debe llevar a cabo más investigación en referencia a los subproductos clorinados de la desinfección, porque el cloro es un producto muy extendido para su utilización como desinfectante en aguas destinadas a consumo humano.

Tabla 7. Subproductos de la desinfección de varios desinfectantes

Desinfectante	Desinfectante Desinfección Organohalogénicos		Desinfección no Halogénicos	
Cloro (Cl₂) Ácido Hipocloroso (HOCl)	Trihalometanos, ácido acético halogenito, haloacetonitrilos, cloro hidratados, cloropicrin, clorofenoles, N-cloraminas, halofuranos, bromohidrinas	Clorato (particularmente en la aplicación de hipoclorito)	Aldehídos, benceno, ácido carboxílico	
Dióxido de cloro (ClO₂)	Desconocido	Cloro, clorato	Desconocido	
Cloraminas (NH₃Cl etc.)	Haloacetonitrilos, ciano cloro, cloraminas orgánicas, cloramino ácidos, cloro hidratantes, halocetonas	Nitrito, nitrato, clorato, hidrazina	Aldehidos, cetonas	
Ozono (0 ₃)	Bromoformo, monobromo ácido acético, dibromo ácido acético, dibromo acetona, ciano bromo	Clorato, iodato, bromato, peróxido de hidrógeno, ácido hipobromoso, ozonato.	Aldehídos, cetonas, cetoácidos, ácido carboxílicos	

6.1 Trihalometanos (THM) (20)

Los trihalometanos (CHX₃) han sido de los primeros compuestos descubiertos que se forman a consecuencia de la cloronización de las aguas. Estas sustancias se forman durante la desinfección con cloro y desinfección mediante desinfectantes clorinados.

Los trihalometanos se subdividen en triclorometanos (cloroformo, CHCl₃), bromo diclorometano (BDCM, CHBrCl₂), cloro dibromometano (CHBr₂Cl) y tribromometano (CHBr₃).

A pesar de que estas sustancias consisten tanto en metanos clorinados o bromados, las reacciones que se suceden tienen lugar entre el cloro y el metano. Estas sustancias se forman durante las reacciones entre el cloro y materia orgánica en el agua.

La concentración de trihalometanos en las aguas superficiales durante el verano supera la concentración en invierno debido al aumento en la temperatura y la cantidad de materia orgánica presente. Las concentraciones de trihalometanos en el agua superficial normalmente son mayores que la que se encuentra en las aguas subterráneas debido a la variación de materia orgánica presente en el agua.

En presencia de bromo, hay una mayor tendencia a la generación de tribromometanos.

En ensayos de laboratorio se determina que los trihalometanos se forman por reacciones entre acetona (que es un subproducto del ozono) y cloro. La acetona se oxida a tricloroacetona. Cuando los valores de pH son altos, se pueden generar cloroformo por la hidrólisis de la acetona.

Mecanismos de reacción:

$$CH_3COCH_{3(ac)} + HOCl_{(ac)} \rightarrow CH_3COCl_{3(ac)}$$
 (24)

$$CH_{3}COCl_{3(ac)} + H_{2}O_{(l)} \rightarrow CH_{3}COOH_{(ac)} + CHCl_{3(ac)}$$
 (25)

Cuando hay bromo presente, se genera acetona brominada y genera trihalometanos brominados. Los trihalometanos se generan durante las reacciones de hidrólisis de varios subproductos de la desinfección trihalogénicos y productos de transición, como triahalonitrilos, trihaloacetildehidos y ácidos acéticos trihalobrominados.

 Efectos en la Salud. Los trihalometanos causan daños al hígado, riñones y sistema nervioso central. Son considerados cancerígenos.

En los EE.UU. se fijan los estándares para la reducción de **100 a 80 μg/L** en la "norma para desinfectantes y subproductos de la desinfección". (EPA, 2001)

6.2 Ácidos Haloacéticos (HAA) (20)

Los ácidos haloacéticos (HAA) son subproductos importantes de la cloronización. Consisten en tres átomos de hidrógeno fijados a un grupo COOH. Átomos-H de los ácidos haloacéticos son reemplazados parcialmente por átomos halogenados. HAA son compuestos no-volátiles. HAA pueden encontrarse ocasionalmente en el agua en mayores concentraciones que los trihalometanos (THM) en función del pH del agua. Cuando el pH es bajo, existe mayor formación de HAA que a mayores pH a los que se forma más THM.

La composición de materia orgánica presente de manera natural también determina la concentración de HAA y THM. Al igual que los THM, las concentraciones de HAA en aguas superficiales en verano es mayor que en inverno y la concentración de HAA en las aguas superficiales supera a aquella que esta presente en las aguas subterráneas.

HAA se pueden formar durante las reacciones entre acetona y cloro. Cuando los valores de pH son bajos, tricloroacetona es oxidado en tetra-, penta-, y hexacloroacetona. Cuando estos compuestos se hidrolizan se forman mono-, di-, y tricloro ácidos acéticos.

Mecanismos de reacción:

$$CH_3COCl_{3(ac)} + HOCl_{(ac)} \rightarrow CHCl_2COCCl_{3(ac)}$$
 (26)

$$CHCl_{2}COCHCl_{3(ac)} + H_{2}O_{(l)} \rightarrow CHCl_{2}COOH_{(ac)} + CHCl_{3(ac)} \tag{27}$$

Efectos en la Salud. Aumentan el riesgo de cáncer.

En los EE.UU. la EPA ha establecido como estándar **80 μg/L** para los ácidos haloacéticos (EPA, 2002). La OMS no ha determinado ningún estándar para los ácidos haloacéticos (OMS, 2004).

6.3 Haloacetonitrilos, Haloaldehídos y Halocetonas (20)

Estos subproductos de la desinfección están presentes en menores cantidades que los trihalometanos (THM) y ácidos haloacéticos (HAA). Estos compuestos normalmente se forman inmediatamente durante la desinfección del agua, pero se descomponen rápidamente mediante reacciones de hidrólisis o reacciones con desinfectantes residuales. Los compuestos pueden ser también productos de la reacciones de otros subproductos desinfectantes como los THM y HAA y no hay diferencia entre las concentraciones de verano e invierno.

Los **haloacetonitrilos** se forman durante la reacción entre el cloro y acetonitril. Cuando el tiempo de reacción del desinfectante en el agua es bajo, estos subproductos de la desinfección se descomponen.

Tricloro acetaldehído y compuestos aldehídos brominados son el segundo grupo de subproductos de la desinfección imaginables. Mono y dicloro acetaldehídos se pueden formar durante la desinfección, pero se oxidan inmediatamente a forma tricloro acetaldehído. Acetaldehído son subproductos de la desinfección por ozono. Cuando el ozono se combina con el cloro, se forman trihaloacetaldehídos.

El mecanismo entre el acetaldehído y cloro:

$$CH_3CH_{(ac)} + HOCl_{(ac)} \rightarrow CCl_3CHO_{(ac)}$$
 (28)

6.4 MX (20)

En 1986 un nuevo subproducto de la desinfección fue descubierto; 3-cloro-4(diclorometil)-5-hidroxi- 2(5H) furano, de otra manera llamado MX. Sobre 30% del total de actividad

mutagénica en agua puede ser acreditado a estos subproductos de la desinfección. El MX es un compuesto presente en agua, y debido a su actividad y riesgo para la salud, la OMS lo ha incluido en la lista de sustancias potencialmente peligrosas para la salud humana. No existen guías para MX disuelto, debido a la falta de información toxicología de esta sustancia. En la tercera edición de OMS Guía de Agua Potable (1997) se establece una concentración máxima de 1,8 µg/L MX como recomendable.

Otros subproductos de la desinfección formados normalmente durante la cloronización del agua son los halonitrometanos, halofenoles y halofuranos.

6.5 Control de Subproductos de Desinfección (21)

Mantener una desinfección adecuada es una necesidad absoluta. Pero también se pueden realizar algunas acciones para reducir los niveles de subproductos de desinfección sin comprometer la protección microbiana. La capacidad de las plantas de tratamiento para reducir los subproductos de desinfección depende de algún modo de la economía. Si no hay recursos disponibles para reducir los subproductos de desinfección, la planta de tratamiento debe seguir desinfectando adecuadamente el agua.

Los entes que suministran agua pueden emplear técnicas de tratamiento que maximicen la seguridad y calidad del agua potable mientras se minimiza el riesgo de formación de los subproductos de desinfección. Uno de los mejores métodos para controlar los subproductos de desinfección de cualquier proceso de desinfección es eliminar los precursores orgánicos antes de la desinfección. Otros métodos convencionales incluyen el cambio del punto de cloración, usando cloramina en el sistema de distribución y disminuyendo la tasa de alimentación de cloro, aunque esto pueda conducir a aumentos inadmisibles del riesgo microbiano.

Un informe del Comité de Calidad del Agua de la American Water Works Association (AWWA) identificó procedimientos eficaces para reducir la formación de trihalometanos (THM) por remoción del precursor orgánico (AWWA, 1991).

Hay tres maneras de eliminar eficazmente los precursores orgánicos:

Coagulación y Clarificación

La mayoría de las plantas de tratamiento optimizan su proceso de coagulación para remover la turbiedad (partículas). Sin embargo, se pueden optimizar los procesos de coagulación para remover naturalmente las sustancias orgánicas. Los precursores se eliminan cuando el alumbre o sales de hierro se usan como coagulantes para el control de turbiedad. La remoción adicional de precursores se logra generalmente al reducir el pH antes de o durante el agregado de estos coagulantes.

Adsorción

Los procesos de adsorción se han usado con éxito en algunas aplicaciones para extraer el material de desinfección del precursor del subproducto. El carbono activado puede proporcionar adsorción. Se ha realizado una significativa investigación para determinar la capacidad disponible de carbono activado para las sustancias orgánicas disueltas y para los micro-contaminantes específicos. Tanto el carbono activado granular como el carbono activado en polvo cumplen esta función.

Tecnología de Membrana

Las membranas se han usado desde hace mucho para desalmar las aguas salobres. El proceso usa la presión hidráulica para forzar al líquido a pasar a través de una membrana semipermeable. Se ha demostrado que con esta tecnología se remueven

con éxito los precursores de THM. En el informe de la AWWA se señala que los procedimientos de la membrana "eliminan efectivamente los precursores del producto finalizado (agua potable), lo que la convierte en una opción prometedora para el control futuro de THM y otros subproductos de desinfección".

Muchas de estas tecnologías pueden tener un costo excesivo en los países en desarrollo. Si ese es el caso, es imperativo recalcar la importancia de mantener una desinfección adecuada.

CONCLUSIONES

- 1. La producción in situ del hipoclorito de sodio por electrólisis a base de salmuera mediante celdas electrolíticas, resulta ser de mucha importancia debido a que se puede producir, almacenar y transportar con mayor seguridad a cualquier lugar remoto del país, pudiéndolo utilizar la comunidad como un agente desinfectante para su consumo de agua.
- 2. Para no afectar considerablemente el poder desinfectante del hipoclorito de sodio es de mucha importancia tener un control sobre la influencia de las condiciones de almacenamiento, ambientales y de su posible contaminación con trazas de metales, debido a que esto puede originar la degradabilidad de la solución de hipoclorito de sodio.
- 3. Según estudios técnicos, para minimizar la pérdida de la efectividad de la solución de hipoclorito de sodio debe de envasarse en un frasco oscuro y protegerla de la luz solar conservándola a temperaturas menores de 10°C y a un pH mayor a 10.5. En caso no se pueda condicionar la temperatura, se puede adicionar NaOH (no mayor del 0.5%), la cual serviría para estabilizar el desinfectante cuando se encuentre a temperaturas mayores de 10°C.

- 4. La química que se realiza en el proceso de electrólisis de la salmuera no sólo sirve para producir el hipoclorito de sodio, sino que permite también obtener hidróxido de sodio con la concentración necesaria para poder alcanzar la calidad comercial, lo cual representa una mayor importancia económica para este mismo proceso.
- 5. La principal aplicación del hipoclorito de sodio, sin duda, es la desinfección del agua, la cual puede disminuir el riesgo de infección de las enfermedades transmitidas por ella, mediante la destrucción o inactivación de los diversos organismos patógenos que están o pueden estar en la fuente de agua, o adquirirse durante el proceso de transporte o almacenamiento.
- 6. Una concentración considerable de los subproductos de la desinfección, en agua para consumo, significa un riesgo potencial para la salud humana debido a su carcinogenicidad, por lo que la remoción del precursor orgánico a través de métodos como la coagulación, clarificación, adsorción y uso de membranas, resulta ser una solución eficaz para disminuir la concentración de los subproductos de desinfección, y lo más importante, es que a su vez no se deja de lado el uso del hipoclorito de sodio para la eliminación bacteriana en el agua potable.

RECOMENDACIONES

- 1. El compuesto hipoclorito de sodio (NaClO), resultó ser de tal importancia, que a pesar de haber sido empleado por primera vez a finales del siglo XVIII, sigue siendo uno de los más importantes desinfectantes conocidos, por lo que se recomendaría seguir investigando acerca de mejores y más eficientes métodos de obtención del mismo.
- 2. Es necesario llevar a cabo estudios adicionales para especificar los riesgos a la salud humana que presentan los trihalometanos y otros subproductos relacionados con la desinfección del agua. Hoy en día, se encuentran disponibles, métodos de tratamiento con los cuales, los precursores orgánicos, puedan llegar a ser eliminados del agua disminuyendo considerablemente la concentración de los subproductos de desinfección en el agua.
 - 3. En tanto, la importancia de mitigar el uso del hipoclorito de sodio para la desinfección del agua de consumo humano, resultaría ser otra manera eficaz de generar menor concentración de subproductos de la desinfección, por ello, métodos como la coagulación y clarificación haciendo uso de alumbre o sales de hierro, la adsorción por medio del carbón activado, y el uso de membranas reducirían la concentración del precursor orgánico, por lo que conllevaría a un uso mínimo del hipoclorito de sodio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Rojas Vargas, Ricardo & Guevara Vásquez, Sixto; Celdas Electrolíticas para la Producción de Hipoclorito de Sodio; XXVII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.
- 2. Electroquímica.

(consulta: 19 de febrero del 2007)

(http://www.geocities.com/Colosseum/Loge/3802/Electroquimica.html)

3. Reacciones Oxidación y Reducción.

(consulta: 19 de febrero del 2007)

(http://www.med.uchile.cl/apuntes/archivos/2004/tecmedica/reacciones_de_oxido_re duccion.pdf)

4. Serie Electroquímica.

(consulta: 19 de febrero del 2007)

(http://mtzpz.bankhacker.com/quimica-fisica/potencial-reduccion.phtml)

- 5. L.R. Czarnetzki (1989) Aspects of Electrochemical Production Of Hypochlorite and Chlorate.
- Propiedades Físicas y Químicas del Hipoclorito de Sodio (consulta: 19 de febrero del 2007) (http://www.lenntech.com/espanol/Desinfeccion-del-agua/desinfectantes-hipoclorito-de-sodio.htm)
- 7. The Chlorine Institute (consulta: 27 de febrero del 2007) (http://www.chlorineinstitute.org)
- 8. Oxychem Sodium Hypochlorite Hand book (consulta: 27 de febrero del 2007) (http://www.forceflow.com/hypochlorite/Hypo_Handbook_Oxy_Chem.pdf)
- Obtención de cloro –sosa- mediante una celda con membrana (consulta: 06 de febrero del 2007) (http://obtencion-de-cloro-sosa-mediante-una-celda-electrolitica-con-membrana.html)

- Rojas Vargas, Ricardo & Guevara Vásquez, Sixto; Estabilidad de la Solución de Hipoclorito Generado por Electrólisis; XXVII Congreso Interamericano de Ingeniería Sanitaria y Ambiental.
- 11. Salvador, R, (1992) Estabilidad del hipoclorito de sodio. Agua: tecnología y tratamiento. Saneamiento Ambiental.
- 12. O.Schwarzer, L.Hammer and R.Landsberg (1968); J. Electroanal. Chem 19, 391.
- 13. J. D'Ans and H. E. Freund (1957) Z. Elektroch. 61, 10.
- 14. ASTM; Standard Test Methods of Sampling and Chemical Analysis of Chlorine-Containing Bleaches Volume 15.04. D2022
- 15. Vogel, Arthur I. (1961), A Textbook of Qualitative Inorganic Analysis, 3rd edition.
- Mecanismo de desinfección
 (consulta: 06 de febrero del 2007)
 (http://www.lenntech.com/espanol/Desinfeccion-del-agua/Que-es-desinfeccion.htm)
- 17. Chang de Rodríguez, Carolina, Real Cotto, Johnny (1999); Manual de producción de hipoclorito de sodio para desinfección de agua a nivel domiciliario. Ecuador.
- 18. Hoon Park, Yen Con Hung, Donghwan Chun (2004), Effects of chlorine and pH on efficacy of electrolyzed water for inactivating Escherichia coli O157:H7 and Listeria monocytogenes, pp. 13–18. International Journal of Food Microbiology 91.
- 19. Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Volume (1991) Chlorinated Drinking-water; Chlorination By-products; Some Other Halogenated Compounds; Cobalt and Cobalt Compounds Summary of Data Reported and Evaluation, pp. 159. vol 52
- 20. Subproductos de la desinfección (consulta: 06 de febrero del 2007) http://www.lenntech.com/espanol/Desinfeccion-del-agua/desinfeccion-tipos-desubproductos.htm
- 21. Red Iberoamericana de Potabilización y Depuración del Agua; Agua potable para comunidades rurales, reuso y tratamientos avanzados de aguas residuales domésticas, Capitulo 14. Consideraciones sobre los productos de la desinfección. (consulta: 02 de marzo del 2007) (http://tierra.rediris.es/hidrored/ebooks/ripda/pdfs/Capitulo 14.pdf)

TABLA DE INCOMPATIBILIDAD CON HIPOCLORITO DE SODIO

Nunca mezcle HIPOCLORITO DE SODIO (CLORO) con ningún otro producto químico, a no ser que tenga los necesarios controles de ingeniería y el equipo protector personal adecuado y requerido (EPP). Si accidentalmente se mezcla, se podrían generar condiciones peligrosas que lesionarían a la persona y / o daño a la propiedad o al medio ambiente.

Materiales incompatibles	Al mezclarlos pudiera
Ácidos, Compuestos Ácidicos y productos de limpieza de base acídica como: - Sulfato de Aluminio - Cloruro de Aluminio - Cloruro Ferroso o Férrico - Sulfato Ferroso o Férrico - Solución Clorada - Sulfato Ferroso - Sulfato Ferroso - Acido Clorhídrico - Acido Sulfúrico - Acido Fluorhídrico - Acido Fluorisilisico - Acido Fosforito - Limpiadores de ladrillos y concreto	Ocurrir una liberación ó descarga violenta de cloro gas.
Productos Químicos y de limpieza que contengan amonio como: - Cloruro de Amonio - Sales de Amonio - Silicofluoruro de Amonio Cuaternarios	Ocurrir formación de mezclas explosivas. Ocurrir liberación ó descarga de cloro u otros gases dañinos.
Químicos Orgánicos y Mezclas de Químicos como: - Solventes, productos de limpieza - Propano - Polímero Orgánico Combustibles y Aceites Combustibles Insecticidas Metanol Aminas	Producirse una liberación ó descarga violenta de cloro gas. Ocurrir formación de mezclas explosivas. Dar formación de mezclas orgánicas de cloro.
Metales como: - Cobre - Cobalto - Hierro	Generalmente no se producen desprendimientos violentos de oxígeno gaseoso pero se puede sobrepasar el límite de presión del sistema cerrado y provocar una ruptura en el mismo.
Peróxido de Hidrógeno	Producirse un desprendimiento violento de oxígeno gaseoso.
Agentes reductores como: - Sulfito de Sodio - Bisulfito de Sodio - Tíosulfato de Sodio	Desarrollarse un calor intenso puede hervir y salpicar.

SERIE ELECTROQUÍMICA

Realizado por J. F. Hunsberger

LISTA DE VALORES DE POTENCIAL DE REDUCCIÓN ESTÁNDAR

Cátodo (Reducción) Media-Reacción	Potencial Estándar E° (V)	
$Li^{\dagger}_{(ac)} + e^{-} \rightarrow Li_{(s)}$	-3.04	
$K^+_{(ac)} + e^- \rightarrow K_{(a)}$	-2.92	
$Ca^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Ca_{(s)}$	-2.76	
$Na^{+}_{(ac)} + e^{-} \rightarrow Na_{(s)}$	-2.71	
$Mg^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Mg_{(s)}$	-2.38	
$Al^{3+}_{(ac)} + 3e^- \rightarrow Al_{(s)}$	-1.66	
$2H_2O_{(1)} + 2e^- \rightarrow H_{2(0)} + 2OH_{(ac)}$	-0.83	
$Zn^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Zn_{(s)}$	-0.76	
$\operatorname{Cr}^{3+}_{(ac)} + 3e^{-} \to \operatorname{Cr}_{(a)}$	-0.74	
$Fe^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Fe_{(s)}$	-0.41	
$Cd^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Cd_{(s)}$	-0.40	
$Ni^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Ni_{(s)}$	-0.23	
$\operatorname{Sn}^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow \operatorname{Sn}_{(s)}$	-0.14	
$Ni^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Ni_{(s)}$ $Sn^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Sn_{(s)}$ $Pb^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Pb_{(s)}$	-0.13	
$Fe^{3+}_{(ac)} + 3e^{-} \rightarrow Fe_{(s)}$	-0.04	
$2H^{+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2}(g)$	0.00	
$\operatorname{Sn}^{4+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow \operatorname{Sn}^{2+}_{(ac)}$	0.15	
$Cu^{2+}_{(ac)} + e^{-} \rightarrow Cu^{+}_{(ac)}$	0.16	
$CIO_{4 (ac)} + H_2O_{(1)} + 2e^- \rightarrow CIO_{3 (ac)} + 2OH_{(ac)}$	0.17	
$AgCl_{(s)} + e^- \rightarrow Ag_{(s)} + Cl_{(sc)}$	0.22	
$Cu^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$	0.34	
$CIO_3^{(ac)} + H_2O_{(i)} + 2e^- \rightarrow CIO_2^{(ac)} + 2OH_{(ac)}^-$	0.35	
$IO^{-}_{(ac)} + H_{2}O_{(l)} + 2e^{-} \rightarrow \Gamma_{(ac)} + 2OH^{-}_{(ac)}$	0.49	
$Cu^{+}_{(ac)} + e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}$	0.52	
$I_{2(s)} + 2e^- \rightarrow 2I_{(ac)}$	0.54	
$ClO_{2 \text{ (ac)}} + H_2O_{\text{(l)}} + 2e^- \rightarrow ClO_{\text{(ac)}} + 2OH_{\text{(ac)}}$	0.59	
$Fe^{3+}_{(ac)} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}_{(ac)}$	0.77	
$Hg_2^{2^+}_{(ac)} + 2e^- \rightarrow 2Hg_{(l)}$	0.80	
$Ag^{+}_{(ac)} + e^{-} \rightarrow Ag_{(s)}$	0.80	
$Hg^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Hg_{(i)}$	0.85	
$CIO_{(ac)} + H_2O_{(I)} + 2e^- \rightarrow C\Gamma_{(ac)} + 2OH_{(ac)}$	0.90	
$2Hg^{2+}_{(ac)} + 2e^{-} \rightarrow Hg_{2}^{2+}_{(ac)}$	0.90	
$NO_{3(ac)} + 4H^{+}_{(ac)} + 3e^{-} \rightarrow NO_{(q)} + 2H_{2}O_{(l)}$	0.96	
$Br_{2(l)} + 2e \rightarrow 2Br_{(ac)}$	1.07	
$O_{2(a)} + 4H^{\dagger}_{(ac)} + 4e^{-} \rightarrow 2H_{2}O_{(ac)}$	1.23	
$O_{3(q)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightarrow O_{2(q)} + OH_{(ac)}$	1.24	

ESTANDARIZACIÓN DEL TIOSULFATO DE SODIO 0.1N CON YODATO DE POTASIO

FUNDAMENTO TEÓRICO

Una solución de tiosulfato de sodio puede ser estandarizada titulándola en una solución ácida que contiene una cantidad conocida de yodato de potasio y un indicador de almidón. El ácido reacciona con el yodato para formar yodo. El yodo es reducido estequiométricamente por el tiosulfato. El punto final de la reacción se indica cuando la solución cambia de un color azul a descolorido (6 moles de Na₂S₂0₃ se requieren para reaccionar con 1 mol de KI0₃).

$$IO_3^{-}(ac) + 5I^{-}(ac) + 6H^{+}(ac) \rightarrow 3I_{2(l)} + 3H_2O_{(ac)}$$

$$2Na_2S_2O_{3(ac)} + I_{2(l)} \to Na_4S_4O_{6(ac)} + 2NaI_{(ac)}$$

MATERIALES Y REACTIVOS

- Materiales

- Balanza analítica de 200g con precisión de 0.0001g.
- Erlenmeyer de 250mL.
- Agitador magnético.
- Agitador magnético en barras.
- Vasos volumétricos de 250mL.
- Pipeta volumétrica de 2mL, 5mL y 50mL.

- Reactivos

- Agua destilada.
- Solución de Tiosulfato de Sodio 0.1N. Pesar 25 gramos de Na₂S₂O₃.5H₂O en un frasco de 1L, y adicione agua destilada, mezcle hasta disolver. Enrase con agua destilada. Almacenar la solución en una botella ámbar firmemente capsulada.
- Yoduro de Potasio, libre de yodato.
- Yodato de Potasio; secado a 120° C por lo menos una hora.
- Solución de Ácido Sulfúrico 2 N; Pese 55.6g de ácido sulfúrico concentrado en una fiola de 1 litro que contiene 500 mL de agua destilada, mezcle, permitir que se enfríe y enrase con agua destilada.
- Solución indicadora de Almidón al 1%.
- Solución indicadora de Fenolftaleina al 1%.
- Indicador de Anaranjado de Metilo.

SEGURIDAD

Tener en cuenta una correcta y precavida manipulación en todos los productos químicos que son analizados con este método. El yodato de potasio es un oxidante y debe ser manipulado con cordura. El yoduro del potasio es tóxico y el tiosulfato de sodio es un irritante, ambos debe ser manipulados con cuidado. El ácido sulfúrico es extremadamente corrosivo. Si alguno de estos productos químicos entra en contacto con los ojos o la piel, el

área afectada se debe limpiar con un chorro de agua limpia por un mínimo de 15 minutos. Busque atención médica inmediatamente.

PROCEDIMIENTO

- Pesar 0.14 0.15 gramos de yodato de potasio seco cercanos a 0.0001 gramos,
 transferirlo a un erlenmeyer de 250 y disolver en 50mL con agua destilada.
- Agregar 2.0 gramos de yoduro de potasio libre de yodato y 5mL del ácido sulfúrico. Nota: Para determinar si el KI es libre de yodato, disolver una pequeña porción del reactivo en el ácido sulfúrico 2N. Ningún color amarillo inmediato debería ser observado. Agregar 1-2 ml del indicador de almidón, si no se produce ningún color azul inmediato, el yoduro de potasio está libre de yodato.
- Colocar la mezcla en un aparato de agitación magnética y agitar suavemente.
- Titular con tiosulfato de sodio 0.1N a un color amarillo p\u00e1lido, tomando cuidado de no sobre-titular la muestra hasta que tenga un color m\u00e1s claro.
- Agregar aproximadamente 100mL de agua destilada y 2.0mL del indicador de almidón y continuar la titulación hasta que desaparezca el color azul. Para alcanzar resultados exactos, la adición del titulante tiosulfato del sodio se debe hacer muy lentamente. El punto final de la titulación es muy sensible (color cambia de azul marino o de púrpura al claro) y se recomienda la adición gota a gota. Registrar el volumen de tiosulfato de sodio usado a los 0.02 mL más cercano.
- Repetir la titulación con dos porciones más, exactamente igual pesadas de yodato de potasio y registrar el volumen de tiosulfato de sodio usado a los 0.02 mL más cercano para cada porción.

CÁLCULOS

La siguiente fórmula es usada para calcular la normalidad del tiosulfato de sodio.

$$N = \frac{W}{Vx0.03567}$$

En donde:

Peso del yodato de potasio en (g) = W

Volumen (mL) de tiosulfato de sodio 0.1N = V

necesario para alcanzar el punto final

Peso miliequivalente del KIO₃ = 0.03567

Hacer un promedio de los valores obtenidos de las tres titulaciones y también calcular la desviación estándar y el porcentaje de la desviación estándar relativa del procedimiento de la estandarización.

ESTABILIDAD

Las soluciones de tiosulfato de sodio son relativamente estables, pero se descomponen en un cierto plazo. La exposición al aire (especialmente dióxido de carbono), la luz y las bacterias aerotransportadas pueden acelerar la reacción de descomposición. Por lo tanto, la re-estandarización debe ser realizada por lo menos mensualmente o más pronto.

CONCENTRACIONES TEÓRICAS DE CLORO PARA DESINFECCIÓN DESTRUCCIÓN TOTAL DE BACTERIAS Y REDUCCIÓN EN UN 99.9% DE VIRUS

pH 7 a 7.5 temperatura media de 20°C a 28°C

MICROORGANISMOS	TIEMPO DE CONTACTO (min)	CLORO LIBRE DISPONIBLE (ppm)
BACTERIAS GRAM POSITIVAS		
1) Streptococcus faecalis	2 1	0.5
2) Staphylococcus aureus	10	0.02
3) Staphylococcus saprophyticus	10	0.05
4) Sarcina subflava	10	0.02
5) Sarcina aureus	10	0.03
6) Bacillus Subtilis	10	0.2
7) Bacillus cereus var. mycoide	10	0.5
8) Bacterium agile	10	0.5
BACTERIAS GRAMNEGATIVAS		
9) Escherichia coli	10	0.02-0.05
10) Proteus morgani	10	0.2
11) Proteus vulgaris	10	0.2
12) Salmonella typhosa	10	0.06
13) Salmonella paratyphy	10	0.05
14) Salmonella schottmuelleri	10	0.05
15) Salmonella typhimurium	10	0.05
16) Salmonella pullorum	10	0.05
17) Salmonella choleraesuis	10	0.05
18) Shigella disenteriae	3	0.04-0.05
19) Shigella paradysenteriae	3	0.04-0.05
	3	0.04-0.05
20) Shigella flexneri 21) Vibrio cholerae	10	0.04-0.05
_ ,	10	
22) Vibrio comma	10	0.5
23) Vibrio anguillarum		0.5
24) Vibrio parahaemolyticus	10	0.5
25) Pseudomonas aeruginosas	10	1.6
26) Pseudomonas fluorescens	10	1.6
27) Pseudomonas sinuosa	10	1.6
28) Pseudomonas liquida	10	1.6
HONGOS		
29) Rhizopus nigracama	10	2.0
30) Aspergillus oryzae	10	6.0
31) Aspergillus niger	10	6.0
32) Aspergillus flavus	10	5.8
33) Aspergillus fischeri	10	2.0
34) Aspergillus clavatus	10	1.4
35) Penicillium citricum	10	2.0
36) Penicillium italicum	10	2.0
37) Penicillium chrysogenum	10	2.0
38) Penicillium notatum	10	2.0
39) Paecilomyces variotii	10	2.0
40) Fusarium Solani	10	6.0
41) Fusarium Oxysporum	10	6.0
42) Stemphylium Botryosum	10	5.5
VIRUS		
43) Polio I	30	0.21-0.30
44) Polio II	10	0.50-1.0
45) Polio III	2	0.11-0.20
46) Coxsacide A2	3	0.44-0.58
47) Coxsacide B1		0.31-0.40
48) Coxsacide B9	-	0.21-0.30
49) Adenovirus	-	0.20
50) Baculovirus	30	2.0-5.0
QUISTES	10	20.0-50.0