

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS Y FARMACIA

*Elaboración de un juego analítico de reactivos de prueba, para la determinación rápida de cloro libre en agua potable a partir de métodos analíticos volumétricos y colorimétricos*

Informe de Tesis

Presentado por

**Eddy Orlando Mendoza Coloma**

Estudiante de la Carrera de  
Química

Guatemala, septiembre del 2003

## INDICE

	<u>Página</u>
Resumen	2
Introducción	3
Antecedentes	4
Justificación	8
Objetivos	9
Hipótesis	10
Materiales	11
Métodos	13
Resultados	16
Discusión de resultados	21
Conclusiones	24
Recomendaciones	25
Referencias	26
Anexos	28

## 1. RESUMEN

Se desarrolló un método colorimétrico para la determinación de hipoclorito de sodio en solución, basado en el principio de que la piridina forma un producto de adición con el cianógeno clorado, obtenido del cloro libre y el cianuro de sodio o potasio. Si este compuesto cuaternario resultante es tratado con bencidina, un color rojo se desarrolla que puede ser evaluado colorimétricamente. El principal objetivo de la investigación fue desarrollar un método rápido para la determinación de cloro libre en agua potable, el cual se podría utilizar para realizar ensayos de campo con el propósito de eliminar los errores producidos durante la toma, transporte y almacenaje de muestras, en lugares apartados del laboratorio, provocados por la inestabilidad del analito.

Para alcanzar los objetivos de la investigación se determinaron los parámetros analíticos y los parámetros de significación necesarios para la validación del método propuesto. Estadísticamente el método de la bencidina/piridina presenta buena correlación (coeficiente de correlación en concordancia sobrepasa el valor crítico de 0.75) con respecto al método estándar para la determinación de cloro libre residual, por lo que se acepta como un método alternativo para la determinación de hipoclorito de sodio en solución cuando se realiza las mediciones instrumentalmente. Con un comparador visual, el coeficiente de correlación de Spearman indica que el método no posee relación con respecto al método oficial, en el rango de concentraciones encontradas en el agua potable, pero si se puede utilizar para determinar concentraciones mayores de cloro libre residual y como un método cualitativo.

El rango aplicable del método propuesto es desde 0.2 ppm hasta 2.0 ppm con intervalos de 0.4 ppm de NaClO instrumentalmente y desde 1 ppm hasta 25 ppm con intervalos de 1.2 ppm de NaClO vía comparador visual

## 2. INTRODUCCIÓN

El "Cloro" es una de las sustancias más utilizadas en Latinoamérica y Estados Unidos de Norteamérica para la desinfección de suministros de agua potable. El cloro no solo es un efectivo desinfectante, sino también reacciona con amonio, hierro y otros metales y con ciertos compuestos orgánicos para mejorar la calidad del agua. Sin embargo existe un límite para el uso de cloro como desinfectante, ya que la adición de exceso cloro puede traer resultados negativos, por lo que es importante el monitoreo de los niveles residuales de cloro.

El monitoreo del cloro residual total (libre y combinado) es primordial para salvaguardar la salud de las personas, así como para el mejoramiento de las técnicas y prácticas corrientes de desinfección del agua potable. Debido a que el cloro activo en solución es muy inestable, particularmente las soluciones de bajas concentraciones decrecen rápidamente, la exposición a la luz solar y otras fuentes de luz directa y la agitación, contribuyen a la reducción del cloro activo en la solución, por lo que se hace dificultoso el transporte y almacenaje de muestras para su respectivo análisis, situación por la cual se hace necesario contar con un método de campo para la determinación de hipoclorito de sodio en solución.

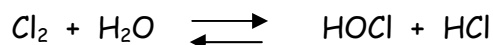
Para alcanzar el propósito de este estudio se partió de un método de laboratorio, para la determinación de cloro libre residual y se adaptó de tal forma que puede ser utilizado como un método de campo. Se tomó como base el método yodométrico y el método de la Bencidina/piridina. (1:316-318; 10:46-47 )

### 3. ANTECEDENTES

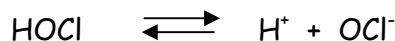
La cloración de los suministros de agua y de aguas servidas sirve primariamente para destruir o desactivar las enfermedades producidas por microorganismos. Un beneficio secundario es el mejoramiento de la calidad del agua, resultado de la reacción del cloro con amonio, hierro, manganeso, sulfito y algunos compuestos orgánicos. La cloración puede producir efectos adversos por la intensificación del sabor y olor característicos de los fenoles y otros compuestos orgánicos presentes en los suministros de agua. (1:309) Un exceso de cloro puede ser nocivo para los peces y otros animales acuáticos cuando el agua contiene compuestos nitrogenados. Finalmente, la formación de cloroformo y otros supuestos carcinógenos es posible. Prácticamente los sistemas de agua intentan tener un nivel de cloro residual de 1 mg/L o menos para minimizar los efectos adversos. Cerca de 1 mg/L, el olor y el sabor del agua frecuentemente se vuelven problemáticos. (9) Según la norma establecida por **COGUANOR** cuando el agua se utiliza para consumo humano, el límite mínimo aceptable de cloro residual es de 0.3 ppm y el máximo aceptable es de 1 ppm (5)

#### Química del Cloro

El poder blanqueador y desinfectante de las soluciones de "Cloro", dependen de la concentración de ácido hipocloroso en esas soluciones. Cuando el cloro es agregado al agua, el ácido hipocloroso se forma de acuerdo a la siguiente ecuación:



Esta hidrólisis es reversible. A su vez, el cloro como ácido hipocloroso, se disocia en iones de hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) y iones de hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ) según la ecuación:

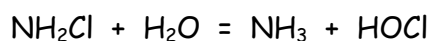
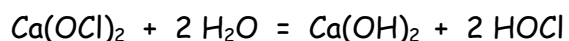


Esta reacción como la primera es reversible. Ambas dependen del pH del agua. La primera predomina en valores bajos de pH y la segunda con valores altos.

La cantidad de ácido hipocloroso y de iones hipoclorito formados en las reacciones anteriores equivale en capacidad oxidante a la cantidad de cloro original con el valor de pH de 5.0 el cloro está en forma de cloro molecular. Cuando el valor de pH se encuentra entre 5 y 6, el cloro existe casi enteramente como ácido hipocloroso, Por encima de pH 6, hay iones hipoclorito y se hace predominante cuando el pH excede de 7.5. El cloro que existe en el agua en forma de ácido hipocloroso (HOCl) y ion hipoclorito (OCl<sup>-</sup>) se llama cloro activo libre. (3:470)

El átomo de cloro del ácido hipocloroso es positivo (valencia más 1) y es el **cloro "activo"** a que se refieren en la literatura de blanqueadores y desinfectantes. Si se observa, sólo la mitad del cloro es utilizado en la formación del ácido hipocloroso, y subsecuentemente en su acción blanqueadora y desinfectante.

Los hipocloritos y las cloraminas, ambas orgánicas e inorgánicas, pueden formar ácido hipocloroso en solución con agua.



Como se observa en las ecuaciones anteriores todo el cloro en los hipocloritos o en las cloraminas es reemplazable y puede ser utilizado para aplicaciones en blanqueado y desinfectado. En consecuencia cien libras formulación de hipoclorito o de cloramina contienen cincuenta por ciento de cloro que puede producir un equivalente de ácido hipocloroso, como cien libras de cloro líquido o gaseoso.

Antiguamente en estudios sanitarios se creía que el cloro líquido o gaseoso era ciento por ciento utilizado, o "disponible", en reacciones sanitarias y de blanqueado. El término "contenido de cloro disponible" fue establecido como base de comparación del potencial del poder de blanqueado y de desinfección de los productos comerciales que contienen cloro. El contenido de cloro disponible en una solución es determinado por titulación del yodo, que es liberado de una solución con yodo acidificada. El peso del cloro elemental ( $\text{Cl}_2$ ) requerido para liberar la misma cantidad equivalente de yodo es el "contenido de cloro disponible" de la solución. Solo la mitad del cloro de la molécula de  $\text{Cl}_2$  es positivo en la solución, por lo tanto el contenido de cloro disponible de hipocloritos y cloraminas es justamente el doble que el contenido de cloro "activo" (positivo). Por ejemplo, el porcentaje de cloro en la monocloramina es 68.9, pero el contenido de cloro disponible es de 137.9 por ciento. (3:316-517)

Lamentablemente el término "contenido de cloro activo" es utilizado incorrectamente como sinónimo de "contenido de cloro disponible", produciendo confusión.

La familia de compuestos de "cloro disponible" es un grupo de sustancias químicas que, cuando son disueltas en agua producen soluciones de ácido hipocloroso. Estos compuestos se subdividen en: los que tienen cloro libre disponible y en los que contiene cloro combinado disponible. El término "*Cloro libre disponible*" describe el poder de oxidación del cloro como ácido hipocloroso, o como ión hipoclorito en soluciones fuertemente ácidas, como cloro libre. El término "*Cloro combinado disponible*" es asociado con las cloraminas orgánicas. Las pequeñas constantes de hidrólisis de las cloraminas orgánicas permiten que solamente una pequeña cantidad de ácido hipocloroso se forme a partir de la solución inicial. El resto del cloro se mantiene retenido como cloro "combinado".

Con el cloro libre disponible, la porción que es representada por el ácido hipocloroso es controlada por el pH de la solución. Con el cloro combinado disponible, la concentración de ácido hipocloroso es principalmente controlada por la constante de hidrólisis de la cloramina. (3:318)

### **Demanda de cloro:**

Se define como la cantidad de cloro que consumen las sustancias reductoras y la materia orgánica, en el proceso de cloración del agua. Cuantitativamente se define la demanda de cloro como la cantidad que se agrega, menos la cantidad que hay después del período de reacción seleccionado, generalmente de diez minutos, según la prueba de la ortotolidina. La cantidad de cloro que permanece después del período de reacción se define como Cloro Residual y se expresa en mg/L o ppm. El cloro residual puede existir como compuestos clorados de material orgánico y amoníaco, en cuyo caso se conoce como CLORO RESIDUAL COMBINADO, o puede estar presente como cloro libre y en este caso se conoce como CLORO RESIDUAL LIBRE y la suma de ambos como CLORO RESIDUAL TOTAL. En consecuencia el CLORO SUFICIENTE es la cantidad requerida para producir un residual deseado, ya sea combinado, libre o total, después de un período de contacto definido (8).



#### 4. JUSTIFICACION

El cloro residual en solución es muy inestable, la exposición a la luz directa y agitación causan cambios en la concentración. Soluciones de hipoclorito de sodio diluido generalmente al 5.25 % p/p son frecuentemente utilizadas para desinfección de agua, sobre todo en lugares del interior de la República de Guatemala en los cuales no se cuenta con agua potable. En estos procesos es necesario conocer la cantidad de cloro activo, dentro de un margen permitido, ya que de no ser así se corre el riesgo de que los procesos no sean eficientes, además de efectos indeseables en la salud de la personas debido a la naturaleza tóxica del hipoclorito de sodio. Debido a las pérdidas de cloro producidas durante la toma, transporte y almacenaje de muestras, en lugares apartados del laboratorio, se considera necesario contar con un método de campo semi-cuantitativo para la determinación de hipoclorito de sodio en agua potable.

## 5. OBJETIVOS

### Objetivo General

- Establecer un método de campo para la determinación de hipoclorito de sodio en solución acuosa.

### Objetivos Específicos:

- Elaborar un juego analítico de reactivos de prueba, para la determinación rápida de hipoclorito de sodio en solución acuosa en forma libre y combinada.
- Comparar los métodos de análisis para la determinación de hipoclorito de sodio, para establecer la precisión e incertidumbre del método propuesto.
- Adaptar un método de laboratorio para la determinación de hipoclorito de sodio, a ensayo de campo con el propósito de realizar análisis in situ, cuando no se pueda realizar rápidamente en el laboratorio.
- Determinar el rango analítico de concentraciones, en el cual es aplicable el método propuesto.

## 6. HIPOTESIS

Es posible la detección de cloro residual libre y combinado en soluciones acuosas, en concentraciones que van desde 0.4 ppm. hasta 2.0 ppm., con incrementos mínimos de 0.4 ppm, utilizando un juego de reactivos elaborado a partir de métodos colorimétricos y volumétricos.

## 7. MATERIALES Y METODOS

### A. UNIVERSO DE TRABAJO:

Soluciones de hipoclorito de sodio.

### MUESTRA:

- Soluciones de hipoclorito de sodio.

### B. MEDIOS

#### 1. Recursos humanos:

- Br. Eddy Orlando Mendoza Coloma, Investigador.
- MSc. Adolfo León Gross, Asesor de investigación.
- Lic. Carlos Klee Mendoza, Juan Francisco Pérez Sabino y Licda. María Eugenia Domínguez, Revisores de investigación.
- Colaboradores: Personal Técnico y Profesional del departamento de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia. USAC

### C. MATERIALES:

#### 1. Equipo:

- Hot plate/Stirrer
- Espectrofotómetro U.V.
- Balanza semi-analítica
- Balanza analítica

#### 2. Cristalería:

- Erlenmeyer de 250 mL.
- Balones aforados de 50 mL
- Balones aforados de 100 mL.
- Balones aforados de 250 mL.

- Beaker de 250 mL
- Varillas de vidrio
- Buretas con llave de teflón de 10 y 25 mL.
- Pipetas volumétricas de 1,5,10 y 25 mL.
- Erlenmeyer para yodo.
- Probeta de 25 mL.
- Vidrio de reloj

### 3. Reactivos:

- Ácido acético glacial
- Solución de dicromato 0.1 N
- Solución indicadora de almidón
- Tiosulfato de sodio 0.1 N
- Solución titulante de tiosulfato de sodio 0.01N
- Yoduro de potasio en cristales.
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl conc)
- Ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.)
- Solución de yoduro de potasio
- Solución de ácido sulfúrico: 4 mL de ácido sulfúrico se diluyen a 100 mL.
- Solución de carbonato de sodio
- Reactivo de bencidina/piridina
- Solución de cianuro de potasio al 0.01
- Ácido clorhídrico 0.2N (Ver Anexo)

## METODOS PARA LA CUANTIFICACION DE CLORO RESIDUAL

### PROCEDIMIENTO YODOMETRICO: (Método estándar)

1. Tome 250 mL de la muestra en un erlenmeyer para yodo de 500 mL. Añada 5 mL de ácido acético glacial, y agregue con espátula 1 g de yoduro de potasio. Coloque el tapón esmerilado, selle inmediatamente con agua el erlenmeyer y deje reposar la mezcla durante 6 minutos en la oscuridad.
2. Titule con tiosulfato de sodio 0.01 N hasta que casi desaparezca el color amarillo de la muestra, agregue 5 mL de solución de almidón y continuar la titulación hasta la desaparición del color azul.
3. Titulación del Blanco: tome un volumen de agua destilada que corresponda al utilizado en la muestra, agregue, 5 mL de ácido acético glacial, 1 g de yoduro de potasio y 1 mL de almidón. Seguir el procedimiento de inciso a) ó b), abajo según se aplique:
  - a) Si se desarrolla un color azul, titule con tiosulfato de sodio 0.01N hasta la desaparición del color azul y registrar el resultado, B (corrección negativa).
  - b) Si no aparece color azul, titule con solución de yodo 0.0282 N hasta que aparezca un color azul. Retrovalorar, B (corrección positiva).
4. Para calcular la concentración de cloro restar el valor absoluto de B (inciso a) al volumen de titulación de la muestra, o, si es necesario, sumar el valor absoluto de B, (inciso b) al volumen de titulación de la muestra.
5. Cálculos:  $\text{mg Cl como Cl}_2/\text{L} = \frac{(A \pm B) \times N \times 35.450 \times 1000}{\text{mL de muestra}}$

Donde: N = normalidad del tiosulfato de sodio

A = mL de titulación de la muestra

B = mL de titulación del blanco (positivo ó negativo)

### **METODO DE LA BENCIDINA/PIRIDINA: (Método a implementar)**

- 1) Realizar una curva de calibración con estándares de hipoclorito de sodio, con concentraciones de 0.4, 0.8, 1.2, 1.6, y 2.0 ppm., utilizando el procedimiento para la muestra.
- 2) Adicionar en un tubo de ensayo una alícuota de 3.00 mL de la muestra de agua a analizar.
- 3) Agregar el tubo de ensayo que contiene la muestra una gota de KCN al 1%, seguidamente se agrega una gota de solución de reactivo de Bencidina/piridina.
- 4) Agitar por 30 segundos y dejar reposar.
- 5) Determinar por simple comparación visual la concentración de cloro libre residual en la muestra frente al color desarrollado por los estándares de hipoclorito de sodio con el reactivo de bencidina/piridina.

El desarrollo de este método se llevará a cabo en tres Fases. En la Fase 1 se determinará los parámetros para la implementación del método, en la Fase 2 se comparará el método comercial para la determinación de cloro residual libre (Merck) con el método propuesto, con distintas clases de muestras: agua embotellada, de río, de lago, y de piscina con el propósito de establecer el error producido por materia extraña y comparar los resultados de la concentración de cloro residual libre, en ambos métodos. La tercera fase consiste el adaptar el método de laboratorio a método de campo por medio de frascos goteros, probetas, ampollas, Pantone® de color, etc. Esta fase se realizará solo si la fase 1 es aprobada estadísticamente.

**FASE 1:** Parámetros analíticos a evaluar en el método sugerido:

1. Longitud de onda de máxima absorción del cromógeno.
2. Dependencia del tiempo
  - estabilidad del cromógeno
3. Influencia de la temperatura.
  - temperatura ambiente (25°C)
  - temperatura inferior a la temperatura ambiente (18°C)
  - temperatura superior a la temperatura ambiente (32°)
4. Medida del límite inferior del rango de mediciones.
5. Corrección del pH.
6. Coloración intrínseca de las muestras.
7. Rango analítico a ensayar (mg/L) 0.4-2, con incrementos mínimos de 0.4 mg/L.
8. Concentración de soluciones estándares de hipoclorito de sodio:
  - 0.4 mg/L
  - 0.8 mg/L
  - 1.2 mg/L
  - 1.6 mg/L
  - 2.0 mg/L

**DISEÑO EXPERIMENTAL**

El tipo de estudio de investigación es experimental, con muestreo no probabilístico. El análisis de los datos se realizará por medio del método del coeficiente de correlación en concordancia para evaluar la reproducibilidad del método experimental en comparación del método estándar. Donde:

$$r_c = \frac{s_1^2 + s_2^2 - s^2(1-2)}{s_2^1 + s_2^2 + (\bar{y}_1 - \bar{y}_2)^2} \quad (15:1503-1507)$$

Siendo el valor de n igual a 10



## 8. RESULTADOS

**Tabla 8.1** Pruebas de significación vía instrumental y vía comparador visual

Pruebas de Significación:								
vía instrumental			vía comparador visual					
método oficial (ppm de NaClO)	método experimental (ppm de NaClO)	diferencia entre métodos	método oficial*		método experimental*		diferencia	diferencia <sup>2</sup>
0.25	0.18	0.07	A	1	A	1	0	0
0.44	0.35	0.09	B	2	A	1	1	1
0.51	0.39	0.12	B	2	A	1	1	1
0.65	0.57	0.08	B	2	A	1	1	1
0.85	0.74	0.11	C	3	A	1	2	4
1.22	0.92	0.30	D	4	A	1	3	9
1.53	1.42	0.11	D	4	A	1	3	9
1.75	1.86	-0.11	E	5	B	2	3	9
2.15	2.09	0.06	F	6	B	2	4	16
2.55	2.93	-0.38	G	7	B	2	5	25
Desv Std	<b>0.78</b>	<b>0.90</b>			sumatoria		<b>23</b>	<b>75</b>
Media	<b>1.19</b>	<b>1.15</b>						
Varianza							<b>0.03</b>	

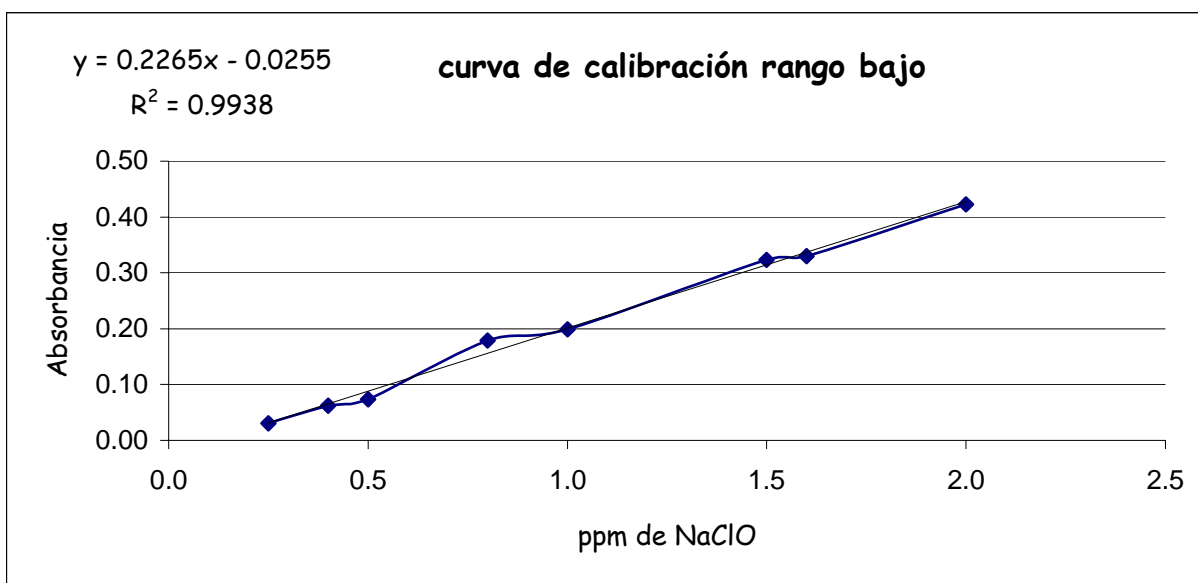
	valor obtenido	valor crítico		valor obtenido	valor crítico
Coefficiente de correlación en concordancia	<b>1.40</b>	<b>0.75</b>	Coefficiente de correlación de Spearman	<b>0.545</b>	<b>0.564</b>

\* Referencia: se utilizó la Tabla 8.2, para los valores utilizados con el método de comparador visual.

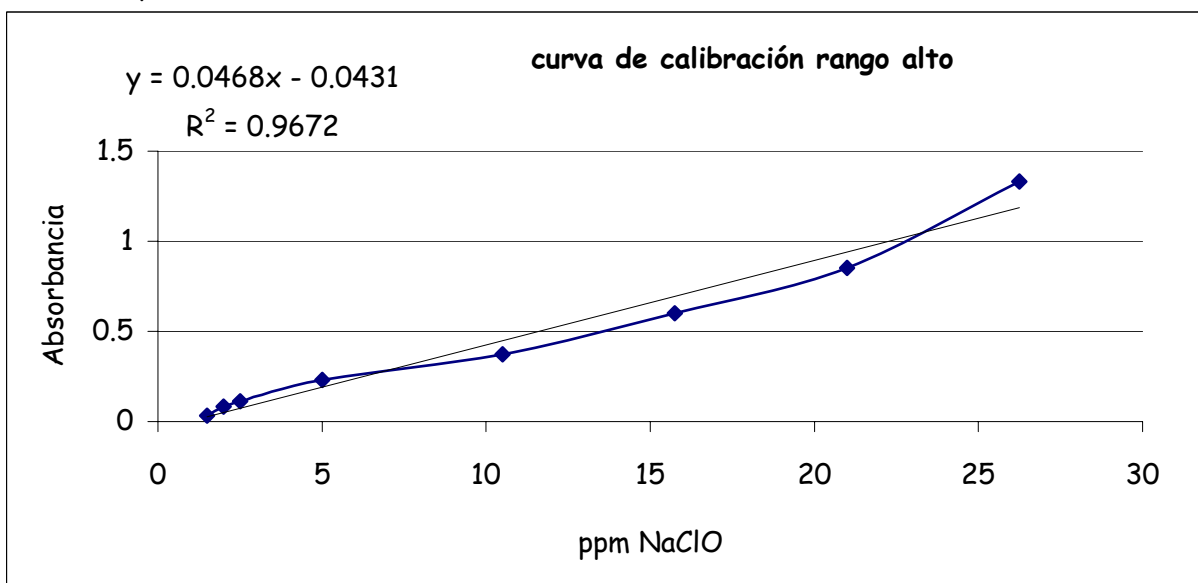
**Tabla 8.2** Tabla de conversión de rangos de concentración de NaClO a valores utilizados en el comparador visual

rango de concentración ppm de NaClO	literal	valor asignado
0 -0.4	A	1
0.41 -0.8	B	2
0.81 - 1.2	C	3
1.21 - 1.6	D	4
1.61 - 2.0	E	5
2.1 - 2.5	F	6
2.51- 3.0	G	7

**Grafica 8.1** Curva de calibración de rango bajo de NaClO para el método de bencidina/piridina



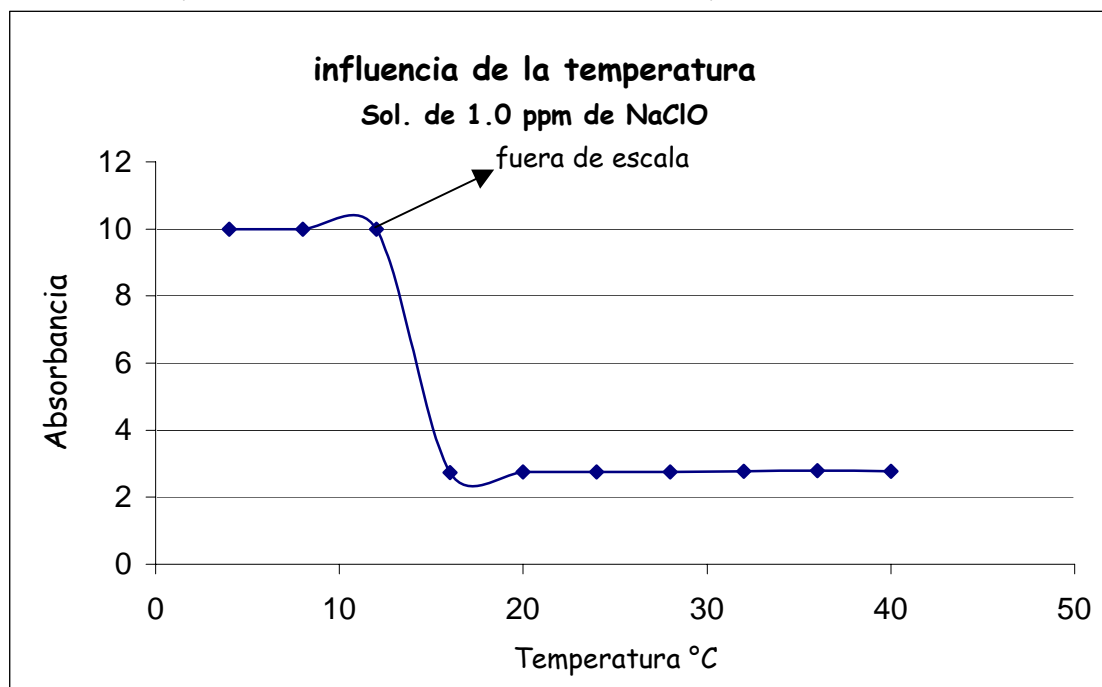
**Grafica 8.2** Curva de calibración de rango alto de NaClO para el método de bencidina/piridina



**Tabla 8.3** Análisis de precisión y exactitud para el método bencidina/piridina vía instrumental

No.	Std ppm de NaClO	Resultados por triplicado ppm de NaClO			Media	S	Desviación	Precisión	Exactitud
1	0.25	0.2	0.18	0.15	0.18	0.025	-0.07	14.245	70.7
2	0.44	0.35	0.35	0.36	0.35	0.006	-0.09	1.634	80.3
3	0.51	0.42	0.4	0.35	0.39	0.036	-0.12	9.245	76.5
4	0.65	0.56	0.61	0.55	0.57	0.032	-0.08	5.607	88.2
5	0.85	0.75	0.71	0.76	0.74	0.026	-0.11	3.575	87.1
6	1.2	0.8	1	0.95	0.92	0.104	-0.28	11.355	76.4
7	1.53	1.45	1.4	1.42	1.42	0.025	-0.11	1.768	93.0
8	1.75	1.85	1.85	1.87	1.86	0.012	0.11	0.622	106.1
9	2.04	2.17	2	2.1	2.09	0.085	0.05	4.088	102.5
10	2.55	2.95	2.93	2.9	2.93	0.025	0.38	0.860	114.8
promedio								<b>5.30</b>	<b>89.54</b>

**Gráfica 8.3** Dependencia de la absorbancia con la temperatura

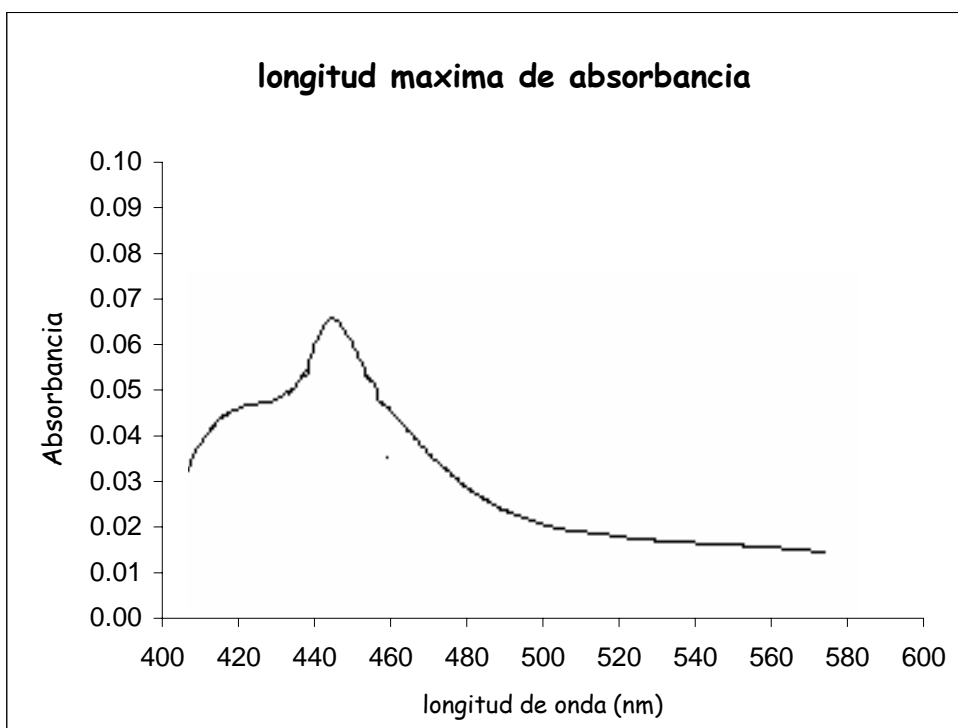


**Tabla 8.4** Influencia del pH con la formación del compuesto coloreado

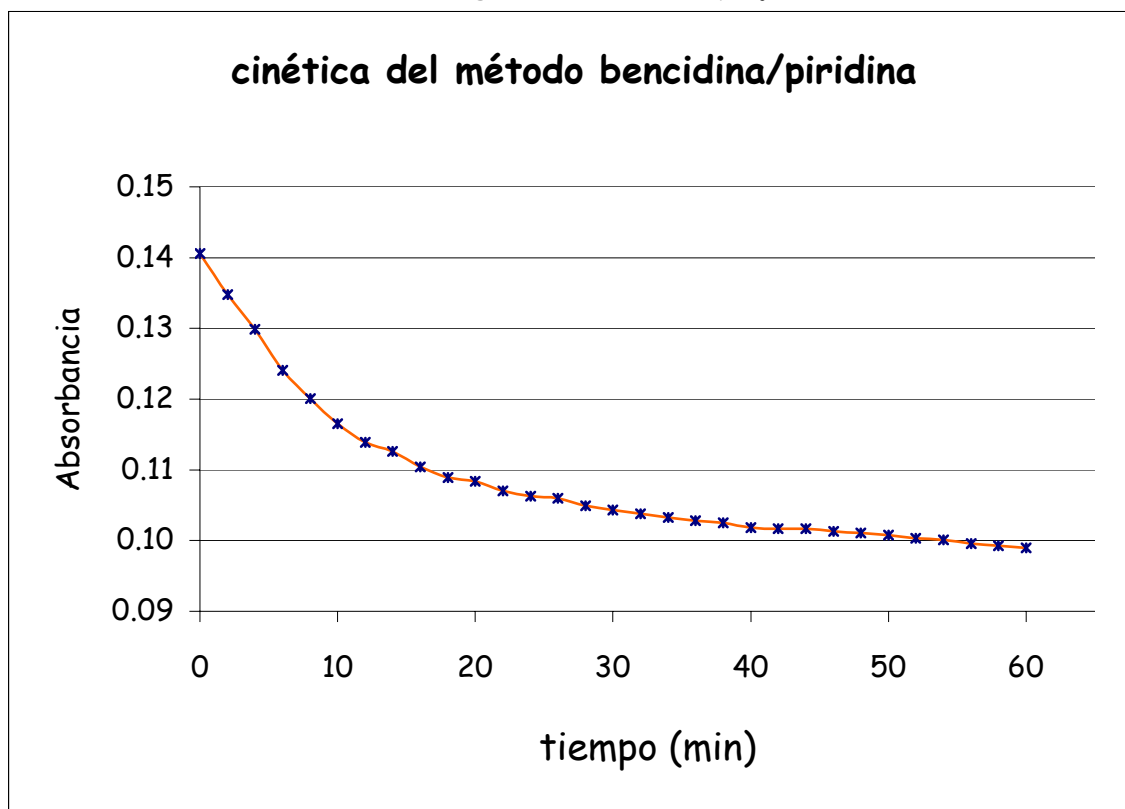
**influencia del pH**

<b>pH</b>	<b>color</b>
5	azul
6	azul
7	rosado
8	rosado
9	rosado
10	rosado

**Gráfica 8.4** Longitud de onda de máxima absorción = 440 nm



**Gráfica 8.5** Cinética de degradación del complejo coloreado



$$R^2 = 0.9943$$

$$k = 0.092 \text{ min}^{-1}$$

según método de Guggenheim el orden es 1, a un  $\tau = 20$  minutos

## 9. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La linealidad obtenida instrumentalmente ( $R = 0.9938$ ) del método de la bencidina/piridina a bajas concentraciones indica claramente que existe una relación directamente proporcional entre la concentración de hipoclorito de sodio en solución y el color que se desarrolla, por lo que es posible utilizar esta reacción para cuantificar cloro residual. La linealidad solo se presenta en un rango bajo de concentraciones (0.25 ppm a 2.0 ppm de NaClO, ver gráfica 8.1), debido a que a un rango de concentraciones mayores (2.0 ppm a 25 ppm de NaClO, ver gráfica 8.2) el compuesto coloreado empieza a precipitar debido a su poca solubilidad, desarrollando turbidez que interfiere con la absorbancia, por lo que no es posible su cuantificación instrumentalmente. El límite de detección instrumental demuestra que el método propuesto es muy sensible al detectar cloro libre residual desde 0.1 ppm. y cuantificar desde 0.2 ppm. La prueba de significación indica que el método sugerido no posee diferencias estadísticas con el método estándar y posee buena reproducibilidad, ya que el coeficiente de correlación en concordancia supera el valor crítico, de esa cuenta que el método de la bencidina/piridina puede utilizarse como método alternativo para la determinación de hipoclorito de sodio en agua potable. El rango instrumental obtenido es de 0.2 ppm hasta 2.0 ppm de NaClO, esto es debido a que la linealidad del método en concentraciones mayores de 2.0 ppm de NaClO no muestra una correlación lineal proporcional a la concentración ( $R = 0.9672$ ), debido a la poca solubilidad del compuesto coloreado. Según la literatura el método de la bencidina/piridina no tiene como interferentes como Mn(III y IV) y Fe(III) y los nitritos. Experimentalmente no interfieren metales ni sales comúnmente encontradas en el agua potable, por lo que el método es muy específico.

El límite de detección y cuantificación utilizando un comparador visual demuestra que el método es sensible, ya que se puede detectar cloro libre residual a partir de 0.1 ppm. y cuantificar a partir de 1.2 ppm. El rango utilizado es de 0.2 ppm. hasta 2.0 ppm, con intervalos de 1.2 ppm. La prueba de significación evidencia que el método no posee buena relación con respecto al método oficial debido a que no supera el valor crítico para la prueba del coeficiente de Spearman. Por lo que el método de la bencidina/piridina no puede utilizarse como método alternativo de campo debido a que en el rango de concentraciones en que se encuentra el cloro residual presente en agua potable, es difícil distinguir para el ojo humano entre las tonalidades producidas. En el caso de agua potable el método resulta ser útil como un método cualitativo, debido a su alta especificidad y su bajo límite de detección. El método de la bencidina/piridina al tener estas limitaciones resulta ser útil para otras aplicaciones, en las cuales se desee cuantificar hipoclorito de sodio en concentraciones mayores de 1.5 ppm y con intervalos de 1.2 ppm, como es el caso de aguas servidas e industriales.

Las desviaciones originadas por la temperatura se deben a que el compuesto formado es poco soluble en agua y al disminuir la temperatura disminuye la solubilidad, produciendo que se forme un precipitado el cual interfiere con la absorbancia.

El pH del agua debe ser neutro para la reacción se lleve a cabo debido a que a pH menores de 7 no se forma el compuesto coloreado, probablemente porque pH ácido el ión cianuro reacciona con el ión hidronio para formar ácido cianhídrico, evitando de esta manera la formación del cianógeno clorado y por ende el producto de adición con la piridina.

Debido a la incertidumbre de la lectura de la absorbancia al infinito se utilizó el método de Guggenheim para la determinación la estabilidad del cromógeno en el tiempo, encontrándose que la reacción es primer orden con una constante de velocidad de  $0.092 \text{ min}^{-1}$ . lo que nos indica que la vida media de la reacción es de 7.5 minutos y que el cromógeno se degrada rápidamente por lo que las determinaciones colorimétricas se deben realizar en el menor tiempo posible después de agregar los reactivos, para reducir la incertidumbre producida por la degradación del complejo coloreado.



## 10. CONCLUSIONES

- Estadísticamente el método de la bencidina/piridina presenta buena correlación con respecto al método estándar para la determinación de cloro libre residual, por lo que se acepta como un método alternativo al método oficial para la determinación de hipoclorito de sodio, cuando se realiza las mediciones instrumentalmente.
- El rango aplicable del método propuesto es desde 0.2 ppm hasta 2.0 ppm con intervalos de 0.4 ppm de NaClO vía instrumental y desde 1 ppm hasta 25 ppm con intervalos de 1 ppm de NaClO vía comparador visual.
- El método propuesto se puede utilizar como un método cualitativo de campo, para la determinación de cloro libre residual debido a su alta sensibilidad y especificidad.
- El método propuesto no puede utilizarse como método cuantitativo de campo para la determinación de hipoclorito de sodio en agua potable debido a la dificultad para el ojo humano en distinguir entre las diferentes tonalidades que se producen a rangos entre 0.2 ppm y 1.5 ppm de NaClO ocasionando resultados poco certeros. .
- Se puede utilizar el método de la bencidina/piridina como un método de campo semi-cuantitativo con comparador visual para rangos de 1 ppm hasta 25 ppm de cloro libre residual con intervalos de 1.2 ppm, en aguas servidas, industriales, de piscina, etc.
- El tiempo de validez del análisis luego de la toma de muestra es menor a la vida media del complejo coloreado, o sea 7.5 minutos.
- Las condiciones óptimas de operación del método de la bencidina/piridina se encuentran en el rango de temperatura de 20°C a 30°C y pH neutro.

## 11. RECOMENDACIONES

- Utilizar el método sugerido como un método cualitativo alternativo al método oficial para la caracterización de hipoclorito de sodio en solución debido a su alta especificidad.
- Adaptar el método de la bencidina/piridina a un método cuantitativo rápido (comparador visual), para el monitoreo de aguas residuales en las cuales los rangos de Cloro libre residual son mayores a 1 ppm.
- En caso de temperaturas constantemente bajas, p. Ej. al analizar aguas frías al aire libre, se recomienda no utilizar el método de análisis de la bencidina/piridina debido a los factores de inseguridad que se producen por turbidez o precipitación del compuesto coloreado a temperaturas por debajo de los 20°C.
- Caracterizar el compuesto coloreado formado en el método de la bencidina/piridina.
- Se recomienda que para elaboración del reactivo de bencidina/piridina se utilice reactivos recién cristalizados y destilados respectivamente con el fin de que la solución resultante tenga mayor tiempo de vida útil ya que éste es un reactivo que se oxida muy fácilmente y es fotosensible por lo que también se debe almacenar en recipientes que no permitan la exposición a la luz solar.
- Modificar el reactivo de bencidina/piridina agregándole un buffer de pH neutro, para una óptima formación del cromógeno.

## 12. REFERENCIAS

- 1) APHA-AWWA-WPCF , "Métodos Estándar para el Examen de Aguas y Aguas de Desecho", 11va. Ed. Español. Editorial Interamericana, S.A. México 1963.
- 2) APHA-AWWA-WEF, "Standard Methods for the examination of water and wastewater", 18 Th edition. Ed. American Public Health Association. Washington DC 1992.
- 3) Sconce. J.S.: "Chlorine, Its Manufacture, Properties and Uses". Ed. Robert E. Krieger Publishing Company. N.Y. 1972
- 4) Berl - Lunge - Dáns., "Métodos de Análisis Químico Industrial". 8va. Edición, Editorial Labor, S.A. Barcelona, España. 1945.
- 5) Comisión Guatemalteca de Normas COGUANOR NGO 29001, Guatemala 4 de febrero del 2000.
- 6) Kirk - Othmer. "Enciclopedia de Tecnología Química", 1era edición en español, Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana, tomo IV, México 1962.
- 7) Minear-Keith, "Water Analysis, Inorganic Species"., part 2. Vol. II, Academic Press, Inc., Florida, USA, 1984.
- 8) Guerrero, R. Manual de Tratamiento de Aguas. Editorial Limusa, S.A. México 1964.
- 9) [wwwchem.csustan.edu/consumer/chlorine/chlorine.htm](http://wwwchem.csustan.edu/consumer/chlorine/chlorine.htm)
- 10) Mendoza, E.; León, A., "Método de campo semi-cuantitativo para cuantificar hipoclorito de sodio en soluciones de *Cloro* que se expenden comercialmente" Revista Científica, Facultad de Ciencias Químicas y Farmacia, Instituto de Investigaciones Químicas y Biológicas, Universidad de San Carlos de Guatemala año 2000, Vol 13. pp. 46-47

- 11) Milton, R.F.; *Z. anal. Chem.* Rev 1950, 131,57.
- 12) Asmus, E., Garschgen, H.; *Z. anal. Chem.* Rev 1952 136,269.
- 13) Robert, A. Day. "Cómo escribir y publicar trabajos científicos", segunda edición en español, Washington, D.C.: OPS, c1995.- p.234 ( publicación científica No. 558)
- 14) [www.chemfinder.cambridgesoft.com/result.asp](http://www.chemfinder.cambridgesoft.com/result.asp)
- 15) Nickerson, Carol. A note on "A Concordance Correlation to evaluate Reproducibility". *Biometrics* 53. December 1997, pp. 1503-1507.
- 16) The Merck Index. 11<sup>th</sup>. Published by Merck and Co., Inc. Rahway, N.J. USA. 1989.

**ANEXO**

## REACTIVOS

- Ácido acético glacial
- Solución de dicromato 0.1 N: seque dicromato de potasio a 105°C durante 4 horas y enfríe en desecador. Pese 4.904g y lleve a 1 litro en un balón aforado con agua destilada. Conserve en un frasco de tapón esmerilado.
- Solución indicadora de almidón: pese 1 gramo de almidón soluble, forme una pasta fluida con un volumen mínimo de agua fría, viértala en 200 mL de agua destilada en ebullición, hierva por un minuto con agitación continua. Deje reposar por dos horas, filtre y vierta en un frasco plástico bien limpio, agregue 1.25g. de ácido salicílico y 4 g. De cloruro de cinc para preservar la solución.
- Tiosulfato de sodio 0.1 N: disuelva 25 g de tiosulfato de sodio pentahidratado en un litro de agua destilada recién hervida. Estandarizar con la solución de dicromato de potasio 0.1 N.  
  
Solución titulante de tiosulfato de sodio 0.01N: Efectuar una dilución de 1 en 10 de una porción medida exactamente con pipeta volumétrica de la solución de tiosulfato de sodio 0.1N., utilizando agua destilada recién hervida.
- Yoduro de potasio en cristales.
- Ácido clorhídrico concentrado (HCl conc)
- Ácido sulfúrico concentrado (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc.)
- Solución de yoduro de potasio: disuelva 0.4 g. De KI en agua libre de cloruros y diluya hasta 100 mL.
- Solución de ácido sulfúrico: 4 mL de ácido sulfúrico se diluyen a 100 mL.
- Solución de carbonato de sodio: disuelva 5 g de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en agua libre de cloro y diluya a 100 mL.
- Reactivo de bencidina/piridina: disolver 1 gramo de Bencidina en 15 mL de piridina y 15 mL de HCl 0.2 N
- Solución de cianuro de potasio al 0.01%: disolver 0.01g de KCN en 100 mL de agua destilada.
- Ácido clorhídrico 0.2 N: diluir 1.67 mL de HCl conc. gr.anal., en un balón aforado de 100 mL.