

**UNIVERSIDAD DE SONORA**

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y METALURGIA**

**“ANTECEDENTES SOBRE EL CLORO Y SU APLICACIÓN  
EN INGENIERÍA AMBIENTAL”**



Tesis presentada por

**NYDIA MORALES MARTÍNEZ**

Para obtener el título de:

**INGENIERO QUÍMICO.**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

# ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS.....	IV
ÍNDICE DE TABLAS.....	V
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVO GENERAL.....	3
OBJETIVOS PARTICULARES.....	3
1. GENERALIDADES SOBRE EL CLORO .....	4
1.1 Reacciones del cloro en el agua.....	4
1.1.1 Aquellas provocadas por la luz del sol.....	10
1.1.2 Reacciones con compuestos inorgánicos.....	10
1.1.3 Reacciones con el amoniaco.....	11
1.1.4 Reacciones con sustancias orgánicas.....	11
1.1.4.1 Reacciones con nitrógeno orgánico.....	12
1.1.4.2 Reacciones con fenoles.....	12
1.1.4.3 Formación de trihalometanos.....	12
1.1.4.4 Reacciones de adición y oxidación.....	13
1.2 Cloruros.....	13
1.3 Cloradores.....	14
1.4 Hipocloración.....	17
1.5 La práctica de la cloración.....	18
1.6 Factores que influyen sobre la desinfección.....	19
1.6.1 Tiempo y concentración.....	20
1.6.2 Temperatura.....	20
1.6.3 pH.....	20

1.6.4	Decloración.....	23
1.7	Ventajas de la cloración a residual libre.....	23
1.8	Dióxido de cloro.....	25
2.	HISTORIA DE LOS DESINFECTANTES.....	27
2.1	Desinfección con compuestos de cloro.....	28
2.2	La lejía nuestra de cada día.....	30
3.	APORTE DE CLORO Y EMISIONES DE DIOXINA.....	32
3.1	¿Qué son las Dioxinas?.....	32
3.1.1	Qué grado de peligrosidad tienen las dioxinas?.....	32
3.2	Las acusaciones de Greenpeace.....	34
3.3	Aporte de Cloro y emisión de Dioxinas en diferentes procesos.....	35
3.3.1	Contenido máximo de cloro y emisión calculado/ estimado de dioxina .....	35
3.3.2	Cloro, PVC e incineradores.....	37
3.3.3	Cómo mejorar los incineradores.....	38
3.3.4	PVC e incendios fortuitos.....	38
3.4	Definición y estructura química.....	41

3.5	Las dioxinas y el chivo expiatorio.....	42
3.5.1	Características.....	42
3.5.2	¿De qué se trata?.....	42
4.	LA DESINFECCIÓN.....	45
4.1	Cómo usar el cloro como desinfectante.....	46
4.2	Desinfección con dióxido de cloro.....	48
5.	INDUSTRIA DE LA QUÍMICA INORGÁNICA.....	53
5.1	Ácido clorhídrico.....	53
5.1.1	General.....	53
5.1.2	Descripción del proceso.....	54
5.1.3	Emisiones.....	56
5.2	Cloro-Álcali.....	57
5.2.1	General.....	57
5.2.2	Descripción del proceso.....	58
5.2.2.1	Celdas de diafragma.....	58
5.2.3	Emisiones y control.....	61
6.	ANÁLISIS DE RIESGO AMBIENTAL Y SU APLICACIÓN AL ALMACENAMIENTO Y MANEJO DE CLORO INDUSTRIAL.....	66

6.1 Metodología del trabajo.....	67
6.2 Procedimientos preliminares.....	67
6.3 Descripción de los efectos físicos, químicos y toxicológicos del cloro gaseoso .....	70
6.4 Evaluación del riesgo del proceso utilizando el método de Riesgos y Operatividad (Hazop), combinado con el método generalizado “What If” y midiéndolo con una Matriz de Riesgo en forma semicuantitativa.....	72
6.5 Identificación de las situaciones de mayor riesgo.....	76
6.6 Análisis de las consecuencias potenciales.....	77
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	82
BIBLIOGRAFÍA.....	83
ANEXOS.....	88
ANEXO A: Determinación de cloruros.....	88
ANEXO B: Otras técnicas de determinación de cloruros.....	91
ANEXO C: Cloración del agua residual.....	93
ANEXO D: Prueba de la ortotolidina-arsenito.....	100
ANEXO E: Demanda de cloro.....	102
ANEXO F: Hojas de Seguridad.....	110

## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.1.- Reacciones del Cloro en el agua.....	5
Fig. 1.2.- Distribución del ácido hipocloroso (HOCl) y del ión hipoclorito (OCl <sup>-</sup> ), como una función del pH.....	7
Fig. 1.3.- Concentración de cloro residual libre y tiempo de contacto necesario para eliminar el 99% de microorganismos a 0 y 6° C.....	8
Fig. 1.4.- Diagrama de flujo de un clorador.....	15
Fig. 1.5.- Clorador.....	16
Fig. 1.6.- Efecto de la clase de cloro residual y el tiempo.....	21
Fig. 1.7.- Efecto de la temperatura sobre el cloro residual.....	22
Fig. 3.1.- Estructuras de dioxinas.....	41
Fig. 4.1.- Esquema del tanque clorador.....	50
Fig. 4.2.- Indicación de las dimensiones del clorador.....	51
Fig. 5.1.- Producción de HCl de procesos de cloración.....	55
Fig. 5.2.- Diagrama simplificado del proceso de diafragma de celdas.....	60
Fig. 5.3.- Diagrama simplificado del procedo de celdas de mercurio.....	62
Fig. 6.1.- Identificación de riesgos en el sistema de distribución del cloro gaseoso en una planta de tratamiento de aguas residuales municipales.....	69
Fig. 6.2.- Matriz para medir el riesgo.....	74
Fig. A.1- Sustancias que intervienen en la determinación mercurimétrica.....	89

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.- Energías de activación.....	9
Tabla 1.2.- Concentraciones mínimas recomendadas.....	25
Tabla 3.1.- Sustancias tóxicas.....	33
Tabla 3.2.- Emisiones de dioxinas.....	35
Tabla 4.1.- Muestra la cantidad de cloro necesaria para diferentes sustancias problemas..	47
Tabla 5.1.- Factores de emisión para la fabricación de ácido clorhídrico.....	57
Tabla 5.2.- Factores de emisión para cloro de plantas de cloro álcali.....	63
Tabla 5.2.1.- Factores de emisión para cloro de plantas de cloro álcali.....	64
Tabla 5.3.- Factores de emisión para mercurio de plantas de cloro álcali en celdas de mercurio.....	65
Tabla 6.1.- Efectos del cloro sobre la salud a diferentes concentraciones.....	71
Tabla 6.2.- Manejo del cloro. Factores de riesgo.....	76
Tabla 6.3.- Resultados de las simulaciones para la dispersión de cloro gaseoso liberado en forma masiva e instantánea.....	78



## AGRADECIMIENTOS

Al finalizar un trabajo lleno de esfuerzos como lo fue el desarrollo de esta tesis, la cual hubiera sido imposible sin la participación de personas que me han ayudado a culminar este trabajo, es por eso que quiero agradecer a:

Mis padres: Por sus esfuerzos y sacrificios, brindándome amor y apoyo incondicional cuando más lo necesité, por forjar en mí un espíritu de superación, el cual me mantuvo firme para poder concluir con éxito mi carrera profesional. Deseo que vean este triunfo como propio porque sin ustedes jamás hubiera lo hubiera logrado.

A mi esposo: Por tu amor, apoyo, comprensión y paciencia. Gracias porque a pesar de los tiempos difíciles no perdiste la fé en mi y me animaste con amor a levantarme y seguir adelante y no sólo eso sino que ayudaste a que nuestro hijo pueda sentirse orgulloso de mamá.

A mi hijo: Porque a pesar de que se me llenaba el corazón de tristeza cada vez que tuve que robarle horas de convivencia y juegos y a cambio el ha alegrado mi vida cuando corre con alegría hacia mi, brindándome sonrisas y besos. Gracias hijo por que desde que naciste has sido mi fuerza, mi valentía, mi motivación... mi razón de vivir.

A mis hermanos: Por su amor y ser dos pilares de los que he podido apoyarme para no caer y porque mientras yo avanzaba por este camino ellos también tuvieron que sacrificar varias cosas para que yo pudiera culminarlo.

A mi director de tesis: Gracias por seguirme enseñando, por compartir su experiencia y conocimiento conmigo y aceptar dirigirme en este trabajo el cual ha sido una meta muy anhelada

## INTRODUCCIÓN

El cloro es un elemento químico de aspecto amarillo verdoso y pertenece al grupo de los halógenos. El número atómico del cloro es 17 y peso atómico 35.45. El símbolo químico del cloro es Cl y su estado en su forma natural es gaseoso. El punto de fusión del cloro es de 171,6 grados Kelvin o de -101,55 grados Celsius o grados centígrados y un punto de ebullición de 239,11 grados Kelvin o de -34,04 grados Celsius o grados centígrados. Se estima que 0.045% de la corteza terrestre es cloro. Se combina con metales, no metales y materiales orgánicos para formar cientos de compuestos.

Otras características importantes del cloro se encuentran en la hoja de seguridad (ANEXO F).

El cloro es un excelente desinfectante usado y aceptado en todo el mundo para potabilizar el agua para consumo humano. Las enfermedades propagadas por el agua han disminuido gracias al uso de este desinfectante.

La cloración es uno de los procesos más importantes para la obtención de agua de la calidad adecuada para el consumo humano. Por los motivos que se señalarán en esta monografía, el proceso será tan eficiente y efectivo como lo sea el control que sobre él se ejerza.

La desinfección significa una disminución de bacterias y otros microorganismos hasta una concentración inocua para el organismo humano.

Debe prestarse primordial atención a la cuidadosa selección y operación del equipo clorador, el cual debe satisfacer las necesidades particulares del abastecimiento de agua, basándose en un amplio conocimiento de las condiciones prevalecientes en determinado caso.

Aunque en el pasado se han ensayado otros desinfectantes, e inclusive las bacterias y los virus pueden también eliminarse en gran medida por coagulación, asentamiento y filtración, se han obtenido los mejores resultados usando el cloro, ya sea en forma de gas o de alguno de los diversos compuestos que lo contienen, como el cloruro de calcio, el hipoclorito de

sodio, etc. Esto es también debido a que el cloro mantiene la desinfección después del punto de aplicación.

Se usa aproximadamente desde 1908 y debido a su costo, confiabilidad, eficiencia y facilidad de manejo, el término “Cloración” se emplea generalmente como sinónimo de desinfección.

Un buen desinfectante debe ser tóxico para los microorganismos aún a muy bajas concentraciones, mientras que debe procurarse que no afecte a los humanos, animales superiores y plantas. Adicionalmente, debe tener un tiempo corto de reacción y permanecer en forma residual para prevenir contaminaciones posteriores en los sistemas de distribución. La reacción de desinfección es de primer orden, de manera que:

$$\frac{dN}{dt} = -KN, \quad (1.1)$$

Integrando

$$\ln \frac{N_t}{N_0} = -Kt \quad (1.2)$$

$$N_t = N_0 e^{-Kt} \quad (1.3)$$

de donde se observa que una desinfección completa no puede llevarse a cabo, porque  $N_t$ , el número de microorganismos que persisten al tiempo  $t$ , únicamente se aproximan a cero asintóticamente (tiempo excesivamente grande). Sin embargo, puesto que el número de organismos inicialmente presentes ( $N_0$ ) es pequeño, se puede eliminar hasta el 99.9% de microorganismos en un tiempo razonable. El valor de la constante  $K$  debe determinarse experimentalmente.

Independientemente de la forma de su aplicación, la cantidad o dosificación de cloro se regula mediante aparatos especiales llamados cloradores, o, en su caso, hipocloradores. La selección del equipo depende, desde luego, de cada instalación en particular.

Para profundizar en el tema se recomienda consultar la amplia bibliografía que existe al respecto, sin olvidar la posibilidad de otros medios de desinfección a base de ozono, de rayos ultravioleta, etc.

### **OBJETIVO GENERAL**

Describir las características más importantes del cloro relacionadas con su aplicación en ingeniería ambiental.

### **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Analizar el comportamiento del cloro en sus reacciones con el agua y el mecanismo que lo hace un buen desinfectante
- Describir el equipo más usual en cloración del agua.
- Analizar el riesgo ambiental que implica el manejo del cloro.

## **CAPÍTULO 1. GENERALIDADES SOBRE EL CLORO**

### **1.1 Reacciones del cloro en el agua.**

El cloro en el agua es un agente químico muy activo. Si una pequeña cantidad se agrega al agua, reaccionará con las sustancias disueltas o suspendidas en ella. Por ejemplo, el cloro reacciona rápidamente con el ácido sulfhídrico, también con el manganeso, el fierro y los nitritos. Si se agrega la cantidad suficiente de cloro para que reaccione con estos compuestos, llamados compuestos reductores, entonces, un poco más de cloro que se agregue, reaccionará con cualquier sustancia orgánica presente, para producir compuestos orgánicos de cloro, los cuales tienen poca o ninguna acción desinfectante y pueden causar sabores y olores. Si se agrega cloro en cantidad suficiente para que reaccione con todas las sustancias reductoras, la materia orgánica y el amoníaco, un poco más de cloro que se agregue quedará como cloro residual libre, disponible, el cual es un agente desinfectante muy activo. En la figura No. 1 aparece una representación gráfica típica de las reacciones del cloro en el agua, que se conoce como “curva de demanda de cloro”.

La cantidad de sustancias reductoras, materia orgánica y amoníaco, varía para cada agua y cambia también con el tiempo, en el mismo abastecimiento de agua. Constantemente, también varía la cantidad de cloro que debe agregarse para su desinfección. La cantidad de cloro que consumen las sustancias reductoras y la materia orgánica se conoce como demanda de cloro. Cuantitativamente se define la demanda de cloro como la cantidad que se agrega, menos la cantidad que hay después del periodo de reacción seleccionado, generalmente de diez minutos, según se mida con la prueba de la ortotolidina y otros métodos más modernos. La cantidad de cloro que permanece después del periodo de reacción se define como cloro residual y se expresa en miligramos por litro (mg/L) o en partes por millón (ppm). El cloro residual puede existir como compuestos clorados de materia orgánica y amoníaco, en cuyo caso se conoce como “cloro residual combinado”; o puede estar al mismo tiempo combinado y como “cloro residual libre” y en este caso se conoce como “cloro residual total”. En consecuencia, “cloro suficiente” es

la cantidad requerida para producir un residuo deseado, ya sea combinado, libre o total, después de un período de contacto definido.

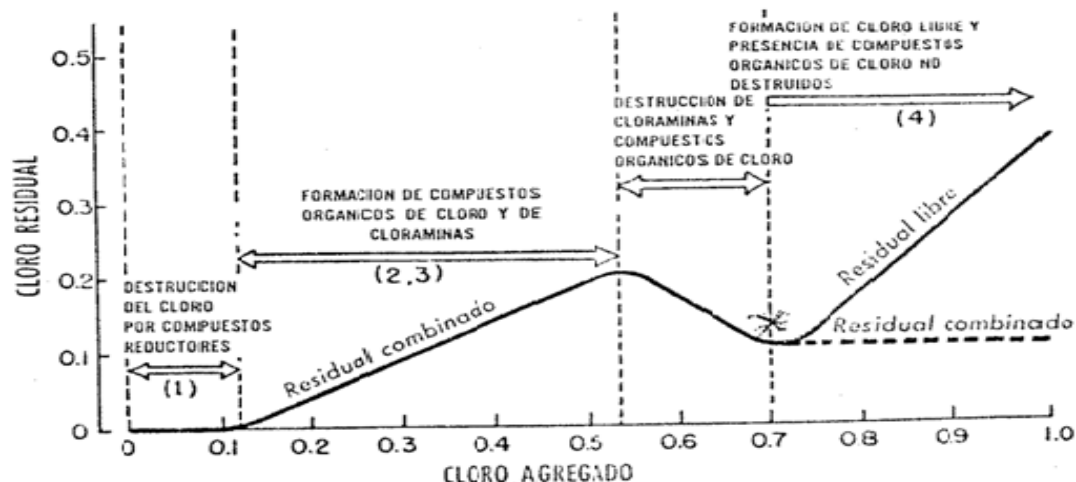


Fig.1.1.- Reacciones del Cloro en el Agua. [3,9]

El gas cloro se disuelve en agua de la siguiente manera:

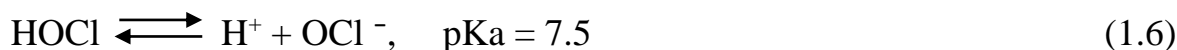


Siendo  $K_H$  la constante de disolución.

El cloro (ac) reacciona con agua, un átomo es oxidado a  $\text{Cl}^{(+)}$  y el otro es reducido a  $\text{Cl}^{(-)}$ , esto es:



El ácido clorhídrico formado se disocia completamente bajo condiciones de solución acuosa diluida. El ácido hipocloroso, por otro lado, es un ácido relativamente débil:



En las dos últimas ecuaciones se deduce que la cantidad relativa de las diferentes especies oxidadas de cloro es una función del pH.

A partir de los valores de pKa a 25° C, se puede demostrar que a un pH de 7.5 las actividades del HOCl y del OCl<sup>-</sup> son iguales. A valores de pH menores de 7.5 predomina el HOCl, mientras que arriba de 7.5 es predominante la especie OCl<sup>-</sup>. Esto es de interés, debido a que la habilidad desinfectante del HOCl es considerablemente mayor que la del OCl<sup>-</sup>. El HOCl es de 80 a 100 veces más efectivo para *E. Coli* que el ión OCl<sup>-</sup>. El Cl<sub>2</sub> (ac) no es importante arriba de un pH de 2. En el rango de p -H de las aguas naturales (6 a 9) las cantidades relativas de HOCl y OCl<sup>-</sup> son sensibles al pH, esto puede ser un factor crítico para lograr el grado de desinfección deseado.

La forma en que el cloro se adiciona al agua afecta en alguna forma las probabilidades químicas de esta última. La adición de cloro gaseoso al agua bajará su alcalinidad debido a la producción de ácido fuerte y HOCl por la reacción de la ecuación (1.5). Sin embargo, si el cloro es dosificado como sal de ácido hipocloroso

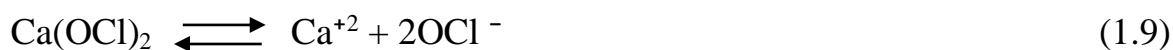


Y



habrá un incremento en alcalinidad cuando reaccione con el H<sub>2</sub>O.

El uso de hipoclorito de calcio incrementa tanto la alcalinidad como la dureza total (Ca<sup>+2</sup>) del agua:



Si se adiciona una cantidad conocida de cualquiera de las formas de cloro y después de un intervalo de tiempo (tiempo de contacto) se analiza el agua clorada (cloro residual), se puede encontrar menos cloro presente que el

adicionado. Entonces se dice que el agua tiene una “demanda de cloro” después de un cierto tiempo de contacto, es decir:

$$\text{Demanda de cloro} = \text{dosis de cloro} - \text{cloro residual} \quad (1.11)$$

Por lo que, como ya se mencionó, la demanda de cloro es el resultado de una variedad de reacciones en las cuales el cloro se consume por varios constituyentes del agua y por descomposición.

En la figura 1.2 se muestra la influencia del pH y la temperatura sobre la reacción (1.6).

La suma del HOCl y del OCl<sup>-</sup> se llama cloro residual libre y es el desinfectante primario. HOCl es el desinfectante más efectivo. Como lo indica la reacción (1.5) se produce por adición de Cl<sub>2</sub> al agua, con una reducción de pH la cual limita la conversión a OCl<sup>-</sup>.

El cloro gaseoso puede licuarse por compresión y almacenarse en recipientes compactos. Debido a que puede regasificarse fácilmente y a su solubilidad de aproximadamente 700 mg/L en agua a pH y temperaturas normales, es la forma de cloro usualmente preferida en tratamiento, sin embargo, debido a su peligrosidad, algunas veces se recomienda el uso de hipocloritos, sobre todo cerca de las poblaciones.



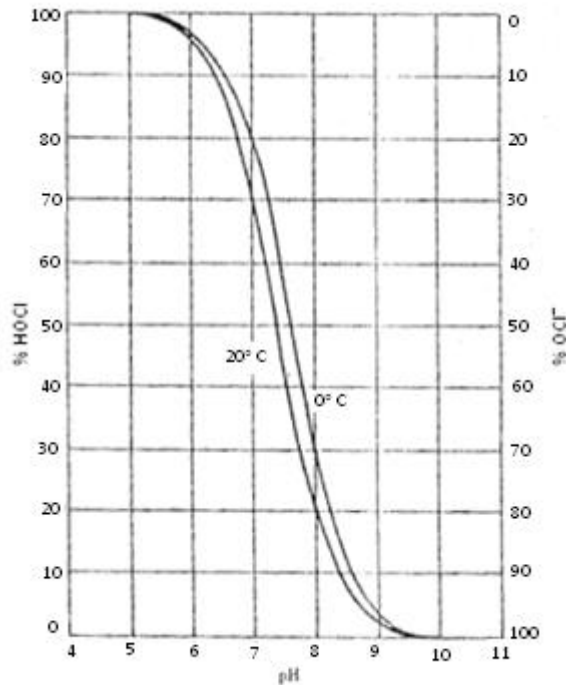


Fig.1.2.- Distribución del ácido hipocloroso (HOCl) y del ion hipoclorito (OCl<sup>-</sup>), como una función del pH. [9]

Debido a que las especies presentes están relacionadas con el pH, debe esperarse una relación entre éste con la eficiencia. Empíricamente se ha encontrado que la dosis de cloro debe incrementarse para compensar pH altos.

La relación entre el tiempo de contacto y la concentración de cloro puede expresarse por la relación:

$$C^n t_p = K \quad (1.12)$$

en donde:

C = Concentración de cloro, mg/L.

t<sub>p</sub> = Tiempo requerido para determinado porcentaje de eliminación, min.

n, K = Constantes experimentales para un sistema dado.

Un ejemplo de estas relaciones es reportado por Berg [7], tal como se muestra en la figura 1.3.

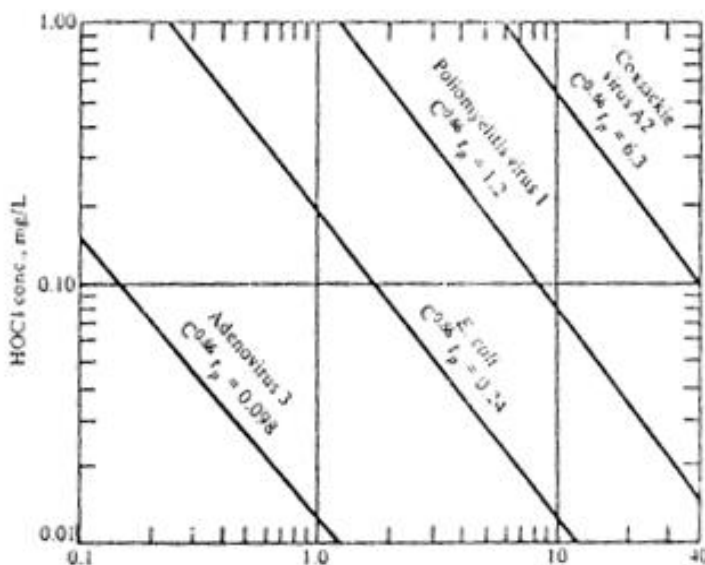


Fig.1.3.- Concentración de cloro residual libre y tiempo de contacto necesario para eliminar el 99% de microorganismos a 0 y 6° C.

Los efectos de la variación de temperatura pueden ser modelados por la ecuación de Van't Hoff – Arrhenius:

$$\ln \frac{t_1}{t_2} = \frac{E' (t_2 - t_1)}{R T_1 T_2} \quad (1.13)$$

donde:

$t_1, t_2$  = Tiempos requeridos para cierta eliminación, min.

$T_1, T_2$  = Temperaturas correspondientes a  $t_1$  y  $t_2$ , °K.

R = Constante de los gases.

$E^1$  = Energía de activación, relacionada con el pH como se muestra en la tabla 1.1:

Tabla 1.1.- Energías de activación para soluciones acuosas de cloro. [7,8]

pH	E <sup>1</sup> , Cal
7.0	8, 200
8.5	6, 400
9.8	12, 000
10.7	15, 000

Las reacciones de los constituyentes del agua y del cloro pueden agruparse en:

### 1.1.1 Aquellas provocadas por la luz del sol

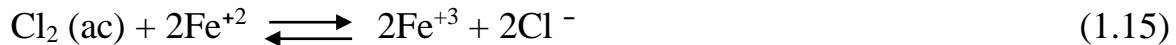
Las soluciones acuosas del cloro no son estables cuando están expuestas a la luz solar. La radiación en la región ultravioleta provee energía para la reacción del cloro con el agua:



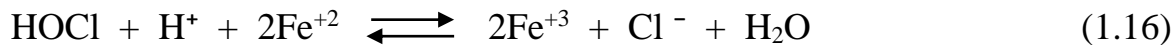
Esta reacción es válida para la mayor parte del cloro consumido en albercas exteriores.

### 1.1.2 Reacciones con compuestos inorgánicos

Las reacciones entre el cloro y compuestos inorgánicos reducidos, por ejemplo: Mn (+2), Fe (+2), NO<sub>2</sub><sup>-</sup> y S (-2), son generalmente rápidas. Así, cuando el cloro se usa para oxidar hierro ferroso y hierro férrico, por ejemplo en tratamiento de aguas subterráneas, las reacciones:



Ó

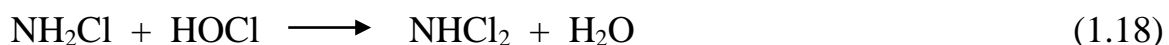


proceden casi instantáneamente a valores de pH cercanos y arriba de la neutralidad. No aparecerá cloro residual hasta que todo el  $\text{Fe}^{+2}$  haya sido oxidado a  $\text{Fe}^{+3}$ . Las reacciones del cloro con S (-2), y  $\text{NO}_2^-$  siguen este comportamiento excepto con M(+2) que ocurre solamente a pH mayores de 8.5.

### 1.1.3 Reacciones con el amoniaco

Las reacciones del cloro con amoniaco y nitrógeno orgánico son bastante diferentes de aquellas del cloro con otros compuestos inorgánicos y orgánicos. El cloro reacciona con amoníaco para producir una serie de compuestos clorados llamados cloraminas ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$ ,  $\text{NCl}_3$ ) y eventualmente oxida el amoníaco hasta gas nitrógeno o a alguna variedad de productos libres de cloro que contienen nitrógeno, por ejemplo: Hidracina ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ), hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}$ ), nitrógeno ( $\text{N}_2$ ), Óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ) Óxido de nitrógeno ( $\text{NO}$ ), Nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), Tetraóxido de nitrógeno ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) y nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ).

Las reacciones de formación de cloraminas son las siguientes:



### 1.1.4 Reacciones con sustancias orgánicas

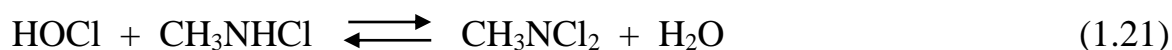
El cloro, usado en concentraciones adecuadas para tratamiento de aguas y de aguas residuales, reacciona con compuestos orgánicos en el agua. En algunas reacciones tales como aquellas con compuestos de nitrógeno orgánico y fenoles, el cloro sustituye a un átomo de hidrógeno, produciendo así los compuestos clorados. El cloro también puede incorporarse dentro de la molécula por reacciones de adición o puede reaccionar con un compuesto para oxidarlo sin clorarlo. Algunos de los orgánicos clorados que se forman durante la cloración de aguas naturales y residuales se presentan a continuación (otros no han sido identificados):

#### 1.1.4.1 Reacciones con nitrógeno orgánico

El cloro reacciona fácilmente con muchos compuestos de nitrógeno orgánico, tales como la metilamina:



formándose la diclorometilamina:

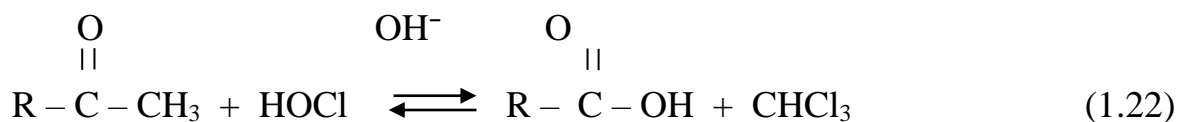


#### 1.1.4.2 Reacciones con fenoles

En este tipo de reacciones el cloro reacciona con el fenol o con los compuestos que contienen grupos fenólicos. Debido a que estos compuestos pueden presentarse en abastecimiento de agua como resultado de las descargas industriales o procesos de decaimiento natural y debido a que varios de los fenoles clorados son muy olorosos, su formación y control tiene gran importancia.

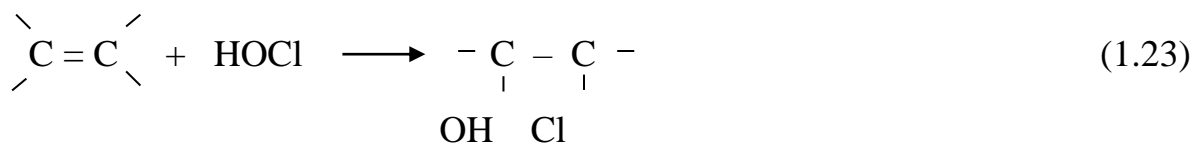
### 1.1.4.3 Formación de trihalometanos

Estos compuestos tienen la forma general  $\text{CHX}_3$ , donde X puede ser Cl, Br ó I. El cloroformo,  $\text{CHCl}_3$ , es de interés particular debido a que se sospecha que es cancerígeno.



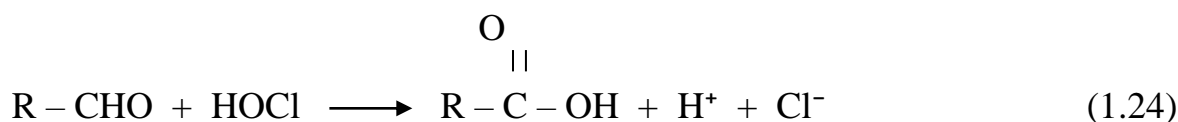
### 1.1.4.4 Reacciones de adición y oxidación

El cloro se puede adicionar a compuestos orgánicos con doble ligadura:

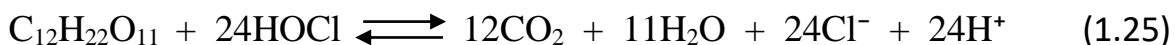


Para muchos compuestos con dobles enlaces, esta reacción es bastante lenta para ser de importancia en tratamiento de aguas.

El cloro puede también oxidar a compuestos orgánicos como sigue:



La reacción de oxidación con un carbohidrato es muy lenta y se producen  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , lo mismo sucede con una grasa o con un ácido graso, por ejemplo:



## 1.2 Cloruros.

El ión cloruro es uno de los iones que siempre están presentes en las aguas, dependiendo su concentración de las condiciones ambientales y encontrándose dentro de límites muy amplios.

Para fuentes de abastecimiento de agua potable se permite una concentración máxima de 250 mg/L de  $\text{Cl}^-$ , para riego agrícola de 147.5 y en agua dulce de 250 para protección de la vida acuática.

Estas cantidades son muy pequeñas; sobre todo si se considera y se compara con el contenido en el agua de mar, el cual alcanza un 2.7% aproximadamente de NaCl.

El origen de los cloruros en las aguas se debe a múltiples causas, entre ellos están el intercambio con mares actuales o antiguos. En efecto, son causas de la salinidad la contaminación de las aguas dulces por agua de mar (pozos y ríos), como en la Costa de Hermosillo, el lavado de terrenos salados, o al llegar a la superficie del suelo sales por capilaridad, las cuales posteriormente pasan a las aguas. Igualmente, la disolución de las rocas y terrenos es otro origen de los cloruros en el agua.

Un hecho importante es la contaminación de los pozos profundos situados cerca de la costa, por el agua de mar o por ríos salados. Para que en los pozos haya contaminación por agua de mar, es necesario que la profundidad del pozo y el nivel del mar en el mismo, esté por debajo del nivel del mar, además de que la estructura geológica del terreno sea tal que permita la filtración del agua. A veces, aunque se cumplan las condiciones anteriores, no hay normalmente contaminación hasta que son muchos pozos perforados y se ha extraído una cantidad de agua tal que se altera el equilibrio de la misma.

Como los cloruros son sustancias inorgánicas en solución, no actúan sobre ellos los procesos biológicos. Tampoco la sedimentación tiene influencia apreciable en su contenido en el agua, pueden eliminarse por intercambio iónico o por ósmosis inversa.

### 1.3 Cloradores.

Esencialmente los cloradores consisten de diversas combinaciones de válvulas de reducción de presión que funcionan por medio de diafragmas mecánicos, o flotadores operados hidráulicamente, orificios u otros tipos de medidores, para verificar el gasto de cloro gaseoso después de que se ha reducido a una presión uniformemente baja, y dispositivos para hacer una solución acuosa del gas e inyectar ésta al agua que se vaya a tratar. El tipo descrito es el de uso más general y comúnmente se conoce como clorador de solución. Las figuras 1.4 y 1.5 son ilustraciones típicas de los diagramas de tres diferentes marcas de cloradores que pueden adquirirse en el comercio especializado.

En ocasiones, cuando no se dispone de agua o de electricidad, o de ambas, se usan cloradores de “inyección directa”. Esta clase de equipo es esencialmente el mismo que el de alimentación en solución, con la sola diferencia de que no hay dispositivo para hacer e inyectar una solución acuosa. Más bien, el gas se conduce directamente por tuberías hasta el agua. En el punto de aplicación se usan difusores, conectados en el extremo de la tubería adecuada.

Para una operación adecuada, el equipo de cloración requiere cuidados y atención. Deben ponerse a disposición del operador del equipo las recomendaciones e instrucciones del fabricante y éstas deben seguirse estrictamente. A su vez, es conveniente que el operador se familiarice completamente con el equipo, de manera que esté en aptitud de hacer los ajustes necesarios y las reparaciones menores.

Pueden localizarse las fugas de cloro manteniendo abierto un frasco de amoníaco cerca de posibles fugas. Si el cloro se está escapando, se formarán humos blancos de cloruro de amoníaco perfectamente visibles. Como el cloro gaseoso es irritante, debe tenerse cuidado de no inhalar nada de gas. Deben



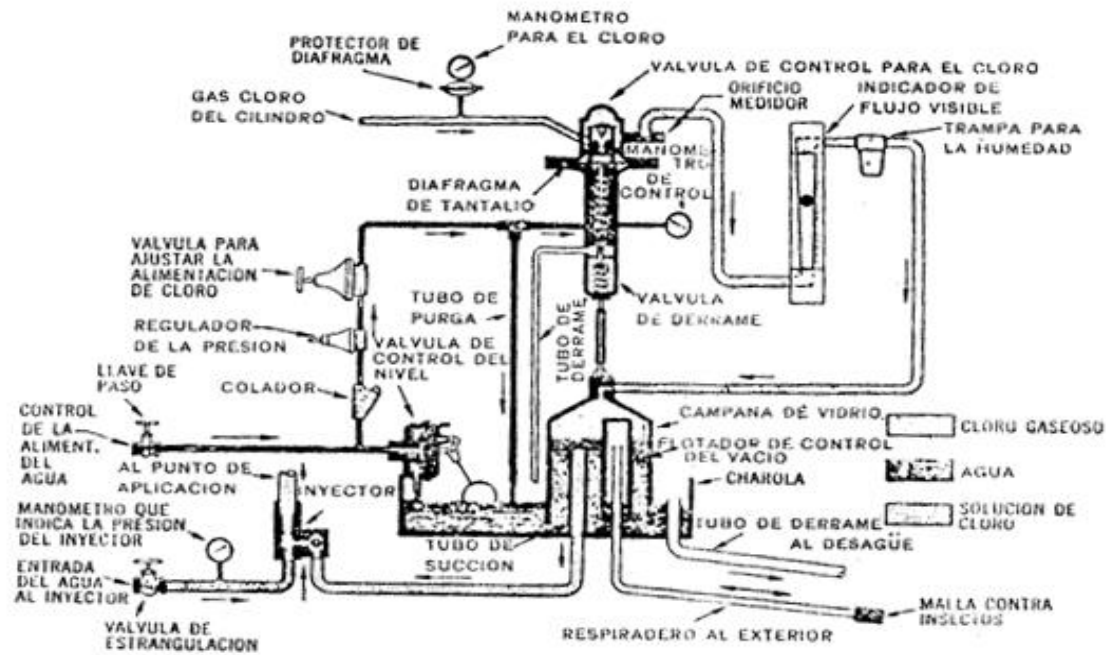


Fig. 1. 4.- Diagrama de flujo de un clorador. [3]

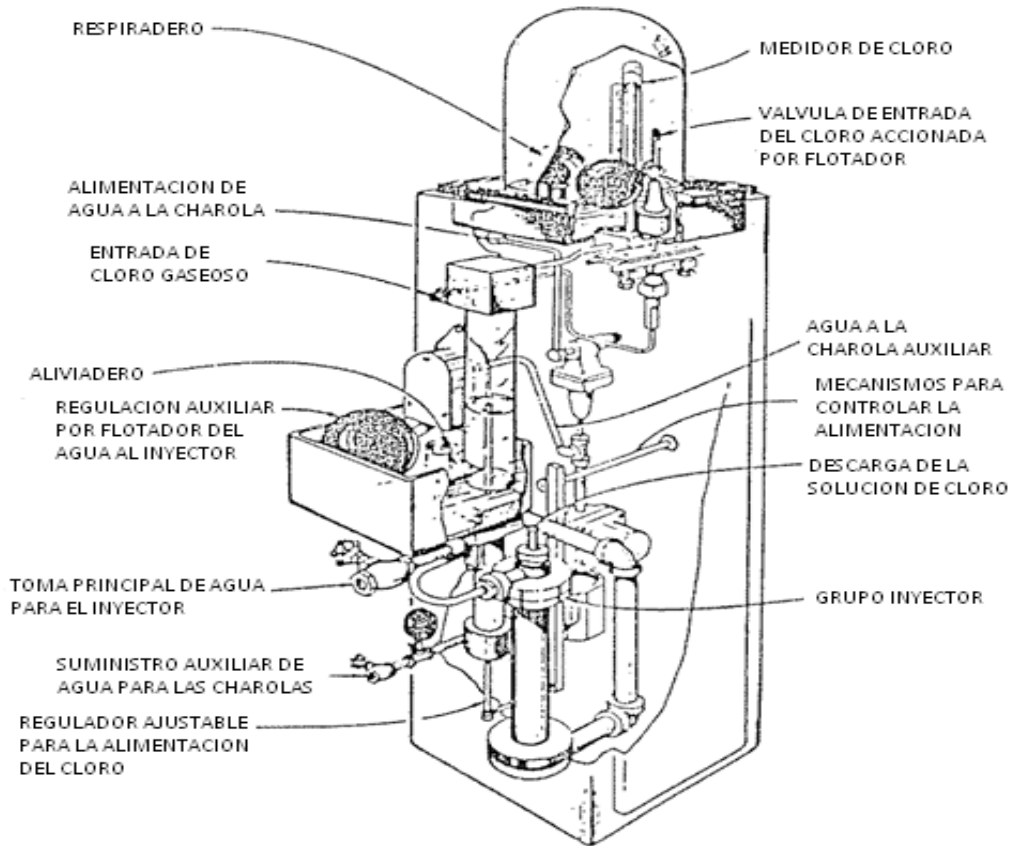


Fig. 1.5.- Clorador. [3]

guardarse las máscaras de gas en un lugar fácilmente accesible, apartados del clorador o de la caseta de cloración, de manera que puedan estar disponibles para cuando se les necesite.

Los cilindros de cloro deben colocarse sobre básculas exactas, para que pueda pesarse el cloro y conocer exactamente la cantidad usada.

De ser posible, debe tenerse equipo duplicado, para que el de reserva pueda ponerse en servicio en cuanto se necesite.

Como es tan grande el número y tipo de cloradores, el operador debe documentarse en publicaciones especializadas que editan los fabricantes de estos equipos, donde se obtienen descripciones detalladas de cualquier clorador particular de interés.

## 1.4 Hipocloración.

Otros compuestos de cloro, como el hipoclorito de sodio o de calcio, tienen también propiedades desinfectantes. Estos hipocloritos se agregan generalmente en formas de solución al agua que se va a tratar, aunque algunas veces se agregan directamente en forma de polvo.

Las soluciones de hipoclorito se expanden bajo diferentes denominaciones comerciales y pueden adquirirse fácilmente, variando sus concentraciones de cloro disponible (entre 3 y 15%) y son razonablemente cuando se guardan en lugares frescos y oscuros.

El hipoclorito de calcio, conocido también como cloruro de cal, debe adquirirse en cantidades pequeñas, conforme se vaya necesitando, por ser relativamente inestable. Por lo general, el producto químico disponible en el comercio contiene de 25 a 37% de cloro disponible, siendo lo demás material inerte, aunque existen otras marcas comerciales cuyo contenido de cloro alcanza hasta un 75%. Estos productos son más caros pero más estables que el cloruro de cal.

Las soluciones de hipoclorito, tal como se usan en los trabajos de tratamientos de aguas, se diluyen en concentraciones de 0.5 a 1% en peso. Al preparar estas soluciones debe tenerse en cuenta el contenido de cloro de la solución concentrada. Por ejemplo, si se van a preparar 120 litros de solución al 1% usando cloruro de cal con 33% de cloro disponible, entonces el peso de cloruro de cal será  $(120 \times 0.01) \div 0.33 = 3.64$  Kg. Dicho de otra manera: deben agregarse 3.64 Kg. de cloruro de cal al 33% a 120 L. de agua para preparar una solución al 1%.

Aunque una solución de hipoclorito puede adicionarse mediante dispositivos improvisados, comúnmente se usa bomba de diafragma o tanques a presión. Cuando el gasto de agua no es uniforme puede usarse un hipoclorador de alimentación proporcional.

## 1.5 La práctica de la cloración.

Las aguas naturales están formadas de soluciones complejas de muchas sustancias, la mayoría de las cuales puede ignorarse, pero como ya se mencionó, algunas de ellas tienen gran influencia sobre cloración. Tales sustancias son:

Los **sólidos suspendidos**, los cuales pueden poner una barrera a las bacterias, protegiéndolas de la acción destructora del cloro.

La **materia orgánica**, la cual reaccionaba con el cloro de tal modo que le quita sus propiedades desinfectantes.

El **amoníaco**, que reacciona con el cloro libre para formar compuestos del cloro y que tienen cualidades desinfectantes, menos eficaces que las del cloro libre.

La **reacción del agua**, indicada por el valor de su pH. Las aguas de baja alcalinidad y pH bajo son desinfectadas más fácilmente.

Los **nitritos**, que reaccionan con el cloro libre y lo eliminan y que además pueden producir un color falso cuando se hace la prueba de la ortotolidina.

El **manganeso**, que produce un color falso cuando se hace la prueba de la ortotolidina.

El **hierro**, que cuando está presente en concentraciones de 1 mg/L ó más, causa un error de lectura cuando se usa la prueba de la ortotolidina. El hierro y el manganeso, cuando están en su forma reducida, reaccionan también con el cloro y por lo tanto debe agregarse una cantidad adicional a la requerida para la desinfección.

La rapidez de la desinfección es proporcional a la temperatura del agua, de manera que, suponiendo los otros factores iguales, la cloración es más eficaz a temperaturas altas. Por otro lado, el cloro es más estable en agua fría y permanecerá mayor tiempo en ella. Hasta cierto grado, esto compensa la menor velocidad de desinfección en agua fría.

El tiempo de que se puede disponer para que el cloro actúe sobre los constituyentes del agua es uno de los aspectos más importantes en la práctica de la cloración. El tiempo mínimo de reacción debe ser de 10 a 15 min., pero es preferible que se dejen transcurrir varias hora para garantizar una desinfección más efectiva, sin que el agua llegue al consumidor con una concentración indeseable de cloro residual que podría ser inconveniente debido a la presencia de sabores y olores.

Si se quiere llevar a cabo con éxito una cloración, el cloro debe agregarse de manera que:

(a) Se mezcle por igual y completamente con todas las proporciones del agua a tratar.

(b) Sea continua.

(c) Se aplique en cantidad suficiente para la clase de agua que se esté tratando según las condiciones prevalecientes y para que se llegue a verificar el grado de tratamiento que se desee.

En el diseño de los sistemas de cloración se prevé el mezclado adecuado y la continuidad de la aplicación. La cantidad de “Cloro suficiente” varía en los diferentes abastecimientos de agua y conocerla es una de las obligaciones primordiales del operador.

## **1.6 Factores que influyen sobre la desinfección.**

A continuación se presentan algunos de los factores más importantes que influyen sobre el cloro residual deseado.

**1.6.1 Tiempo y concentración.-** Estos dos factores deben considerarse como mutuamente ligados, pues, por medio de ambos, se toma en consideración la duración del periodo de reacción disponible para la desinfección, así como la clase y cantidad de cloro residual. Si tiene que confiarse en el cloro combinado, que es un desinfectante débil, debe proporcionarse una concentración mayor, actuando durante un tiempo mayor. Por otro lado, si se va a mantener cloro residual libre, el cual es un desinfectante activo, entonces el periodo de reacción puede ser proporcionalmente menor. La experiencia ha demostrado que un cloro residual libre de 0.05 mg/L, con un periodo de reacción de 10 min. a un pH de 7, matará las bacterias igual que un cloro residual combinado de 0.6 mg/L con un periodo de reacción de 60 min. Cuando el tiempo de reacción de que se disponga sea corto, digamos de unos 5 min., un cloro residual libre disponible de 0.05 proporcionará una desinfección eficaz. La figura No. 1.6 ilustra gráficamente estos efectos.

**1.6.2 Temperatura.-** La temperatura del agua afecta sensiblemente la acción desinfectante del agua residual. Para lograr la misma acción bactericida con una temperatura de 4.5°C, en comparación con la temperatura de 21°C, siendo iguales todos los demás factores, la concentración del cloro residual combinado debe ser más del doble de la concentración del cloro residual libre. Esto se muestra en la figura No. 1.7.

**1.6.3 pH.-** Como ya se ha dicho antes, el pH del agua afecta la acción desinfectante del cloro, particularmente la del cloro residual combinado. A un pH de 6.5 y una temperatura de 21°C, 0.3 mg/L de cloro residual combinado

causan un efecto letal del 100% en las bacterias. A la misma temperatura y un pH de 7, el cloro residual combinado debe aumentarse hasta 0.6 mg/L., y aun pH de 8.5 debe aumentarse aún más, hasta 1.2 mg/L, para lograr el mismo efecto letal sobre las bacterias. En la figura No.8 se muestran datos para otras condiciones de temperatura y de pH, así como de valores de cloro residual libre.

El uso tan extendido del cloro en la práctica del tratamiento de aguas ha dado lugar a que se desarrolle una terminología especial que describe el proceso.

Cuando se aplica cloro a un abastecimiento de agua, antes que otro tratamiento cualquiera, como la coagulación, etc., en la práctica se le llama “precloración”. A la inversa, cuando el cloro se aplica después de un proceso cualquiera de tratamiento, como la filtración, etc., se le llama “poscloración”.

Cuando se aplican juntos el amoníaco y el cloro, en la práctica se le llama “cloraminación” o también “Cloración residual combinada”.

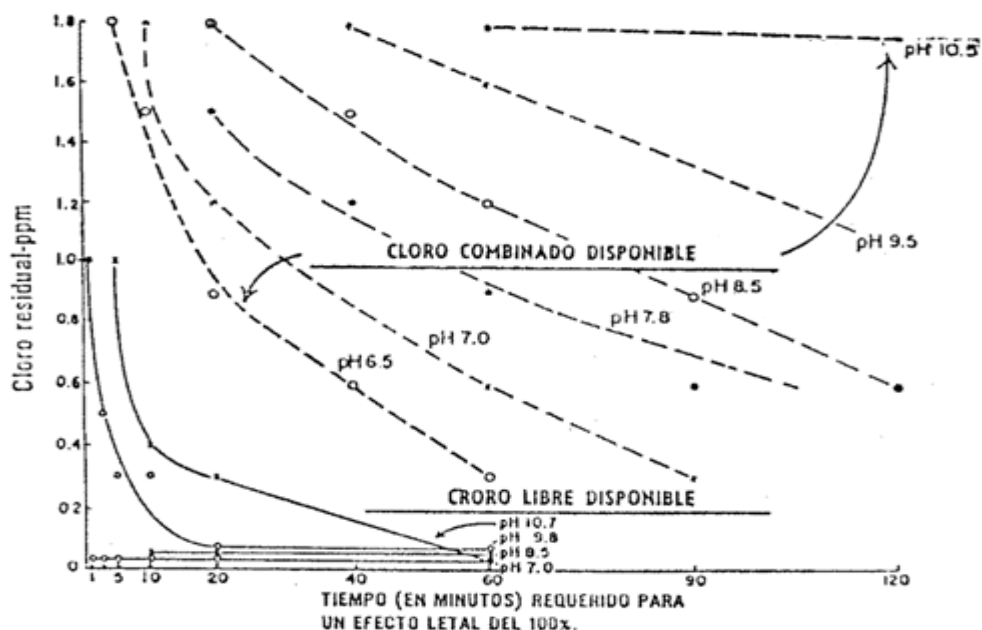


Fig.1.6.- Efecto de la clase de cloro residual y el tiempo. [3]

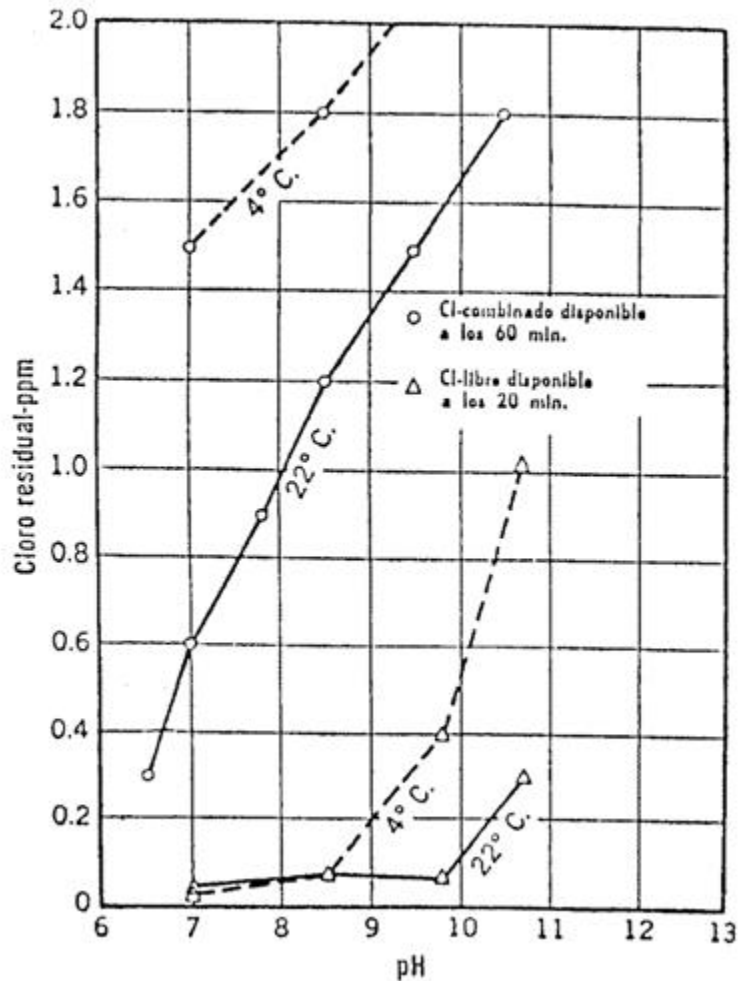


Fig. 1. 7.- Efecto de la temperatura sobre el cloro residual. [3]

A la aplicación de dosificaciones de cloro en exceso se le llama “sobrecoloración”. El tratamiento deliberado del agua, para remover el cloro residual, se conoce como “decoloración”. Por lo general, una “sobrecoloración” va seguida de una “decoloración”, con el propósito de mantener el cloro residual deseado. Como resultado de la práctica de la “sobrecoloración” puede producirse un “quiebre” en la curva de demanda de cloro (Fig. No. 1). Bajo estas circunstancias, esta práctica se conoce como cloración “al punto de quiebre”.

Desde que se desarrolló la prueba de la ortotolidina – arsenito, se generalizó la práctica de la cloración “a residual libre”. Esta práctica consiste

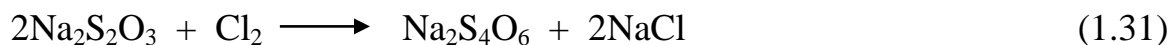


en agregar suficiente cloro para obtener un residual que consista casi completamente de cloro libre. En este caso se usa la prueba mencionada como auxiliar del control de laboratorio, pues distingue y mide cuantitativamente los residuos de cloro libre y combinado.

#### 1.6.4 Decloración.

Algunos métodos de decloración son los siguientes; la adición de productos químicos reductores, el paso a través de lechos de carbón activado granular y la aireación. Los agentes reductores incluyen  $\text{SO}_2$ , bisulfito de sodio ( $\text{NaHSO}_3$ ) y sulfito de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). En la práctica se utiliza generalmente el bisulfito, más estable y barato que el sulfito. Las muestras de agua colectadas para análisis bacteriológicos generalmente se decloran añadiéndole tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), ya sea en forma de solución o como cristales. El carbón activado granular adsorbe cloro y se oxida mediante éste a  $\text{CO}_2$ . En la práctica el contacto con el carbón activado pulverizado es demasiado corto para dar esto como resultado. El cloro, ácido hipocloroso, bióxido de cloro y tricloruro de nitrógeno son lo suficientemente volátiles y se les remueve por aireación. Algunas especies del cloro no lo son.

Las reacciones de decloración son las siguientes:



## 1.7 Ventajas de la cloración a residual libre.

A veces se practica la cloraminación, debido a la naturaleza desusada de un abastecimiento de agua, como en el caso de descargas de desechos industriales que contengan fenol. En tales casos, para que sean mínimas las dificultades debidas al sabor y al olor, se agrega primero el amoníaco y después el cloro. Sin embargo, debido a sus muchas ventajas, incluso la facilidad de control, la práctica de la cloración a residual ha suplido esta técnica.

Las ventajas de la cloración a residual libre son:

Se puede obtener una desinfección efectiva con un período de contacto de 10 minutos, mientras que el cloro residual combinado requiere de 60 min. cuando menos.

No se requiere variar el cloro residual con cambios en el pH desde 6 hasta 8; mientras que el cloro residual combinado debe modificarse al aumentar el pH.

No se requiere modificar sensiblemente el cloro residual al cambiar la temperatura, mientras que el cloro residual combinado debe aumentarse notablemente al disminuir la temperatura, siendo iguales los demás factores.

Con muchas aguas se logra un notable mejoramiento en lo concerniente a sabores y olores, si el cloro residual combinado se reemplaza por una cloración a residual libre.

Después de que se ha llevado a cabo una cloración a residual libre por todo un sistema de distribución, persiste y puede mantenerse, evitando reducciones en las líneas de distribución.

La concentración del cloro residual “libre”, así como la proporción relativa entre los cloros residuales “libre” y “combinado”, son importantes cuando se practica la cloración a residual libre. En un determinado abastecimiento de agua, aquella porción del cloro residual que sea “libre”, sirve como medida de la capacidad para oxidar la materia orgánica. Cuando se

practica la cloración a residual libre, se recomienda que, cuando menos, el 85% del cloro residual total quede en estado “libre”.

Empleando como guía los principios mencionados, e introduciendo un factor de seguridad, para un período de desinfección de 10 min., en la tabla 1.2 se muestra las concentraciones mínimas de cloro desechables, de acuerdo al pH.

Tabla 1.2 Concentraciones mínimas recomendadas. [4]

Valor del pH	Conc. Mínima de cloro residual libre, en mg/L, con un periodo de desinfección de 10 min., cuando menos.	Conc. Mínima de cloro residual combinado, en mg/L, con un periodo de Desinfección de 60 min. cuando menos.
6.0	0.2	1.0
7.0	0.2	1.5
8.0	0.4	1.8
9.0	0.8	No es practicable
10.0	0.8	No es practicable

### 1.8 Dióxido de cloro.

También se ha empleado el bióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) en los trabajos de abastecimientos de aguas. El  $\text{ClO}_2$  es un gas pesado, amarillo rojizo, de olor desagradable y picante. Es un agente oxidante muy activo y se ha encontrado que es eficaz para controlar los olores y sabores originados por la contaminación química, especialmente la de compuestos del tipo fenólico.

También se obtienen disminuciones satisfactorias de bacterias, principalmente a pH elevados.

Este gas se produce en la planta de tratamiento a medida que se va necesitando. Resulta de la reacción entre el clorito de sodio y una solución concentrada de cloro a un pH inferior a 4.

Como el  $\text{ClO}_2$  se genera a medida que se va necesitando, es necesario que la reacción se haya completado antes de agregar al agua, es indispensable que el clorito de sodio y el cloro pasen por una cámara de reacción que proporcione un tiempo de retención lo suficientemente grande y una agitación o mezclado adecuados.

Cuando la solución de cloro está en forma de hipoclorito, es necesario agregar un ácido antes de que se ponga en contacto con el clorito de sodio, para bajar el pH a 4 o menos, como se ha indicado antes.

Se usa como pretratamiento o postratamiento. Se requiere más  $\text{ClO}_2$  en el primer caso, debido a la demanda que pueda haber por parte del agua cruda.

Las dosificaciones requeridas para que el tratamiento sea efectivo se determinan de manera muy similar a las de la cloración, es decir, por medio de ensayos biológicos, pues la demanda de  $\text{ClO}_2$  es variable, según el abastecimiento de agua, y está sujeta a cambios.

Su posible reducción a clorato, sustancia que puede ser tóxica para los humanos, hace cuestionable su uso en agua potable.

## **CAPÍTULO 2. HISTORIA DE LOS DESINFECTANTES**

El cloro fue descubierto, en su estado gaseoso, por el químico sueco C.W. Scheeldeen en 1774. Fue en 1910 cuando se le identificó como elemento químico por Sir Humphrey Davy, y recibió la denominación de cloro, proveniente del nombre griego “chloros” (verde pálido), a causa de su característico color.

Fue algunas décadas después cuando se descubrió su efecto desinfectante. Las primeras referencias al uso del cloro en la desinfección del agua datan de hace más de un siglo. Se utilizó durante un corto período de tiempo en Inglaterra, en el año 1854, combatiendo una epidemia de cólera, y fue utilizado de forma regular en Bélgica a partir de 1902.

Paralelamente, en 1792 se descubrió el hipoclorito cálcico en la localidad de Javel, por lo que se le denominó “Eau de Javel” (Agua de Javel). Este producto fue el origen del hipoclorito sódico, que tenía las mismas propiedades antisépticas que su predecesor. Como antiséptico el hipoclorito sódico fue utilizado por primera vez a gran escala en Inglaterra en 1897 para la desinfección de residuos tras una epidemia de fiebre tifoidea. A finales de siglo se empezó a utilizar también para desinfectar las manos de los médicos antes de las intervenciones quirúrgicas. Fue en las guerras de principio de siglo que se extendió el uso del hipoclorito, utilizado en una solución diluida neutralizada con ácido bórico en las ambulancias como antiséptico para las heridas.

A través del tiempo transcurrido el cloro se ha acreditado como el más eficaz de los medios utilizados en la desinfección del agua, bien sea directamente o en forma de compuestos que lo contienen.

En la actualidad, la utilización del cloro gaseoso es la forma más habitual, aunque requiere el empleo de materiales y equipos apropiados. Entre otros productos destacan el hipoclorito sódico, para los abastecimientos de pequeñas dimensiones, y el hipoclorito de calcio, utilizado mayoritariamente en los equipos de cloración que se instalan en zonas que han padecido grandes catástrofes, como las acaecidas recientemente en Centroamérica.

## 2.1 Desinfección con compuestos de cloro

Los compuestos de cloro más frecuentemente empleados en las plantas de tratamiento del agua residual son el cloro ( $\text{Cl}_2$ ), el dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ), el hipoclorito de calcio [ $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ] y el hipoclorito de sodio ( $\text{NaOCl}$ ). Cuando se usan las dos últimas especies químicas, el proceso de cloración recibe el nombre de hipocloración.

**Cloro.** El cloro se suministra en forma de gas licuado a alta presión. Aunque todas las precauciones y dispositivos de seguridad que se deban incluir en las instalaciones de manipulación del cloro sean demasiado numerosas para citarlas, a continuación enumeraremos las más relevantes:

1. El cloro gas es tóxico y muy corrosivo. Deberá preverse una adecuada ventilación para la extracción de gas a nivel del suelo, ya que es un gas más pesado que el aire. También puede ser necesario instalar sistemas de lavado cáustico de emergencia para neutralizar las fugas de cloro.
2. Las salas en las que se almacene el cloro y esté instalado el equipo dosificador deberán estar separadas del resto de la planta por tabiques, y sólo deberán ser accesibles desde el exterior. Se deberá construir ventana fija de observación en una pared interior. A la entrada de la sala deberá situarse el control de los ventiladores y cerca de la entrada deberán colocarse máscaras de gas en zonas protegidas pero de rápido acceso.
3. Para evitar la posibilidad de congelación, se deberá controlar la temperatura en las zonas de dosificación y cloración.
4. El gas y el líquido del cloro seco se puede manipular en conducciones de hierro forjado, pero el cloro disuelto es altamente corrosivo, y se debe manejar en tuberías de PVC.
5. Deberá preverse un adecuado almacenamiento de los cilindros de reserva. La cantidad de cloro almacenado se debe calcular en función de la disponibilidad y dependencia del suministro, así como de la cantidad de cloro consumido. Los cilindros en uso se sitúan sobre una báscula, y la pérdida de peso se usa como una medida de la dosificación de cloro.

6. Para evitar el sobrecalentamiento de los cilindros llenos en climas cálidos, los cilindros se deben proteger de la luz solar.
7. En sistemas de mayores dimensiones, se deben disponer sistemas de análisis de cloro residual para observar y controlar la posibilidad de dosificaciones excesivas o demasiado escasas.
8. Las instalaciones de almacenamiento y dosificación de cloro se deben proteger frente al riesgo de incendios. Además, se deben incluir sistemas de detección de fugas de cloro y conectarlos a un sistema de alarma y al sistema de lavado de emergencia, si es que existe.

**Dióxido de cloro.** En la generación del dióxido de cloro, se vaporiza el cloro líquido, se dosifica a evaporadores y doradores normalizados, y se convierte en una disolución de cloro mediante un inyector. El clorito de sodio se puede adquirir y almacenar en su forma líquida (normalmente en forma de solución de riqueza del 25 por 100) y se dosifica directamente a la columna de reacción, o se puede conseguir en forma de sal, caso en el que la solución se prepare en la planta. Las soluciones de cloro y de clorito de sodio se juntan en la base de una columna de reacción de porcelana. La generación de dióxido de cloro se produce conforme esta solución combinada asciende por la columna. El tiempo de contacto adecuado suele ser de 1 minuto. Para aumentar la velocidad de reacción y obtener una mayor producción de dióxido de cloro, se recomienda introducir un pequeño exceso de cloro. Debido a que el clorito de sodio es del orden de diez veces más caro que el cloro, en relación de pesos. La solución que se obtiene de la columna de reacción sólo está formada parcialmente por dióxido de cloro, ya que la fracción restante es cloro en solución en forma de ácido hipocloroso.

**Hipoclorito de calcio.** El hipoclorito de calcio se comercializa en forma seca o líquida. El hipoclorito de calidad contiene, por lo menos, un 70 por 100 de cloro disponible. En forma seca, se suministra en gránulos o en polvo, tabletas comprimidas, o en pastillas. Existe una gran variedad de tamaños de recipientes, dependiendo de los fabricantes. Los gránulos y pastillas de hipoclorito de calcio se disuelven fácilmente en agua y, bajo condiciones de almacenamiento adecuadas, son relativamente estables. Debido a su potencial de oxidación, el hipoclorito de calcio se debe almacenar en lugares frescos y secos, alejado de otros productos químicos, en contenedores resistentes a la

corrosión. Muchas de las consideraciones en materia de seguridad asociadas al transporte, almacenamiento y dosificación del cloro líquido-gaseoso se eliminan empleando hipoclorito de calcio o de sodio. El hipoclorito es más caro que el cloro líquido, pierde parte de su actividad durante el almacenamiento, y puede resultar difícil de manipular. Debido a que tiende a cristalizar, el hipoclorito de calcio puede provocar obturaciones de las bombas de dosificación, conducciones y válvulas. El hipoclorito de calcio se emplea, principalmente, en instalaciones de pequeño tamaño.

**Hipoclorito de sodio.** El hipoclorito de sodio se puede conseguir a granel con porcentajes del 12 al 15 por 100 de cloro disponible, o puede ser producido en planta. La solución se descompone más fácilmente a mayores concentraciones, y se ve afectada por la exposición a altas temperaturas y a la luz solar. Por ello se debe almacenar en recintos frescos en depósitos resistentes a la corrosión. Otro inconveniente del hipoclorito de sodio es el coste. El precio de compra puede variar entre 150 y 200 veces el precio del cloro líquido. La manipulación del hipoclorito de sodio requiere consideraciones de proyecto especiales debido a su poder corrosivo y a la presencia de vapores de cloro.

## **2.2 La lejía nuestra de cada día**

El hipoclorito, más conocido por lejía, es uno de los grandes descubrimientos de la época moderna. Se obtuvo por primera vez en Javel, barrio periférico de París, por el químico francés Bertholet, que en 1785 experimentó la fórmula descubriendo su utilización y las posibles desinfectantes. Se entiende por lejía la solución de hipoclorito con un contenido de cloro activo no inferior a 35 g/l ni superior a 100 g/l.

A finales del siglo XIX, momento en que Louis Pasteur descubre que los microorganismos son los causantes de las enfermedades, la lejía tuvo el momento de máximo reconocimiento, gracias a sus propiedades como activo agente antiséptico.



Este producto constituye un poderoso desinfectante, apto para el tratamiento de aguas potables y en las líneas de envasado de la industria agroalimentaria. Se usa para desinfección de todo tipo de elementos, suelos, baños, cocinas, cerámicas, sanitarios, agua verduras y hortalizas. Su módico precio y su enérgica eficacia frente a las algas y bacterias hacen que sea el producto más adecuado para el tratamiento alguicida y bactericida del agua de las piscinas. También es usado en altas concentraciones en sistemas hídricos contaminados por “La Legionella” (torres de refrigeración, los sistemas de distribución de agua en lugares públicos, etc.) para neutralizar su avance y desarrollo.

Uso y dosificación:

<b>Uso</b>	<b>Diluido en agua</b>
Desinfección de superficies	1 vaso por cubo de agua
Potabilización de agua	2 gotas por litro de agua
Desinfección de verdura	1 gota por litro de agua

### **Garantías y Regulación:**

La reglamentación Técnico-sanitaria de Fabricación y Comercialización de Lejías define las características de estos productos, las condiciones que han de reunir las instalaciones, el material y el personal de los centros de producción, el envase, el etiquetado y rotulación.

Los envases han de tener un cierre de seguridad para los niños. No se autorizan los envases ni las etiquetas con diseños que puedan atraer o suscitar la curiosidad infantil. Todos los envases y etiquetas han de estar homologados y registrados por el Ministerio de la Industria.

Clases de lejías que se comercializan:

Teniendo en cuenta las clases de lejías que se comercializan, podemos establecer una clasificación según la forma de presentación y el color.

- **Segmento amarillo:** Es la lejía por excelencia, adecuada para diversas aplicaciones de desinfección e higiene doméstica.

- Segmento amarillo (con registro sanitario): sólo cuando se haga constar en la etiqueta el número de registro sanitario el producto podrá ser también utilizado para la desinfección del agua para beber.
- Segmento blanco: Este segmento comprende las lejías con una fórmula especialmente adecuada para el tratamiento de ropa, ya que combinan una gran eficacia blanqueadora y desinfectante.

Se comercializan otros productos que contienen detergentes y lejía, destinados igualmente a la limpieza doméstica.

## **CAPÍTULO 3. APORTE DE CLORO Y EMISIONES DE DIOXINA**

### **3.1 Qué son las Dioxinas?**

Las dioxinas y dibenzofuranos se han considerado en su momento como las sustancias más mortíferas y peligrosas para el hombre y desde un principio se supuso sin discusión que su origen era exclusivamente antropogénico.

En realidad, el paso del tiempo y las investigaciones realizadas han revelado con sorpresa la presencia de dioxinas de diversos orígenes naturales.

La presencia ubicua de cloro en las plantas ha hecho suponer que la combustión de material vegetal podría dar lugar a la formación de dioxinas. Estudios en laboratorios han demostrado efectivamente que la combustión de madera (tanto tratada como sin tratar) produce dioxinas y dibenzofuranos en concentraciones del orden de la ppb.

#### **3.1.1 Qué grado de peligrosidad tienen las dioxinas?**

Grupos ecologistas radicales y otros grupos medioambientalistas, acusan a la industria del cloro de ser la principal fuente de dioxinas en el medio ambiente. Esto fue verdad en algunos casos específicos en el pasado, pero hoy en día la totalidad de la industria del cloro es solo una fuente menor de dioxinas. Las fuentes más importantes siguen siendo las viejas incineradoras, la incineración doméstica de madera y la industria del metal. Y por tanto, la cantidad de PVC o de cloro no afecta a la cantidad de dioxinas formadas en las incineradoras. Solo afecta la calidad de la incineración.

Grupos ecologistas radicales y otros grupos medioambientalistas, quieren la prohibición de todo uso de PVC porque en su fabricación o incineración se desprenden dioxinas. Esto es cierto en cantidades muy pequeñas, pero olvidan

mencionar que también es verdad para cualquier fabricación de materiales que emplee cualquier forma de calentamiento o de procesamiento térmico. Todo el material que se recicla a altas temperaturas desprende dioxinas y cualquier material que pueda quemarse desprenderá dioxinas cuando se queme por accidente o se incinere, dependiendo esto último de la calidad del incinerador.

Tabla 3.1 Sustancias tóxicas, DL50 en 1 hora con ratas. [35].

<b>¿Qué cantidad se considera tóxica?</b>			
<i>Sustancias tóxicas en la industria:</i>		<i>Sustancias tóxicas en la naturaleza:</i>	
<b>Dosis mortal, que mata al 50% de las ratas en una hora por inhalación</b>		<b>Dosis mortal, que mata al 50% de las ratas en el plazo de una hora por ingestión</b>	
ACIDO CLORHIDRICO	3.124	ESTRICINA (planta)	500
COLORO	293	DIOXINA TCDD (incendios forestales)	300>
METILISOCIANATO (Bhopal)	5	TETRADOXINA (Planta)	15
OZONO	4.8	TOXINA DEL TETANOS (Bacteria)	0.0001
DIOXINA TCDD (Equivalente)	0.25	TOXINA BOTULINICA (Bacteria)	0.00003
	Partes por millón		Millonésima parte gramo por Kg de peso.

## RECOMENDACIONES

Debe presentarse un gran apoyo a la investigación para así comprender mejor y cuantificar los efectos que las dioxinas tienen sobre la salud humana y sobre el medio ambiente.

Favorecer el desarrollo de nuevos procedimientos y avances tecnológicos encaminados a minimizar la formación y emisión de las dioxinas que llegan al medio ambiente procedente de las actividades industriales del hombre.

Para asegurar la protección de la salud pública es fundamental aumentar las medidas de control de la contaminación del medio ambiente en materia de incineración y de procesos de producción.

Potenciar el reciclado de materiales procedentes de los Residuos Sólidos Urbanos, efectuándose una recogida selectiva de los materiales. Debe propiciarse una estrecha colaboración con las Administraciones municipales para alcanzar este objetivo.

### **3.2 Las acusaciones de Greenpeace**

Incluso cuando no hay consumo de cloro en una industria determinada, Greenpeace elabora una historia fantástica para probar que, quizás en alguna parte, haya un poco de cloro procedente de los productos industriales clorados empleados, y de este modo, poder culpar a la industria del cloro de ser el origen de aquellas dioxinas.

Las emisiones más importantes, provienen de las plantas de sinterización. Dichas emisiones, las cuales también han sido estudiadas en Alemania, equivalen aproximadamente a 300 gramos por año. Greenpeace ha encontrado alguna explicación en sus informes: *“Las plantas de sinterización sirven para reciclar los residuos en forma de polvo, la chatarra y productos de abrasión obtenidos a partir de otros procesos de las plantas metalúrgicas para recuperar el hierro, para su empleo posterior en los altos hornos. Pero este método de control de los desechos va ligado al problema que supone la utilización de cloro y compuestos orgánicos responsables de la generación del PCDD/F (dioxina) en dichas plantas”*

La sinterización, es la reacción de la **mena** de hierro con el coque y otra sustancia (por ejemplo, la cal), para formar bloques duros que pueden soportar

la elevada presión estática del alto horno. En realidad, no se emplea ninguna fuente industrial externa de cloro, ni en el proceso de sinterización, ni en los altos hornos.

¿Cómo es posible que el cloro forme dioxinas, si no es mediante sinterización? Simplemente, a partir de la naturaleza. Todos los compuestos de la naturaleza contienen sal en pequeñas cantidades. De tal modo, el carbón y el coque contienen sal. En general, esto sería un millón de veces más que suficiente para formar todas las dioxinas que se puedan obtener. Incluso el aire ambiental contiene de cien a mil veces la cantidad de cloro natural necesaria para formar la cantidad de dioxinas que se desprenden en la peor de las incineraciones... Por tanto, ni siquiera es necesario el cloro en el “combustible” para dar lugar a la formación de dioxinas.

### 3.3 Aporte de Cloro y emisión de Dioxinas en diferentes procesos

#### 3.3.1 Contenido máximo de cloro y emisión calculado/ estimado de dioxina

Tabla 3.2 Emisiones de dioxinas para diferentes procesos (Todas las cifras se expresan en microgramos de I-TEQ que contiene el aire por tonelada producida o incinerada). [35].

Proceso	Max % cloro en combustible	Emisión de dioxina	
		min	max
Incineración de los desechos hospitalarios	7	800	5000
Incineración del cable de cobre	20	3.7	2280
Incineración de la madera (con PCP)	1	25	500
Incineración de los desechos sólidos químicos	6	3.6	310
Incineración de los desperdicios municipales	0.5	7	277
Incineración de los desperdicios químicos	5	4.4	222

líq./gas			
Incineración de la madera (pintada)	1	5	100
Incineración de los desechos clorados	69	2.7	93
Cremación	0.15		53
Reciclaje de cobre/latón/bronce	?	5	35
Reciclaje de fragmentos de aluminio (sucios)	?	1.7	35
Incineración de la madera (limpia, seca)	1	13	28.5
Procesos de temperatura elevada (vidrio, cemento)	?	0.3	8.7
Procesos de sinterización	?	1	8
Motor diesel de los barcos (combustible pesado)	0.000011	3.2	6.5
Acero secundario (reciclaje de la chatarra)	?	4.4	6
Incineración del aceite lubricante de desecho	?		5
Reciclaje del plomo	?		5
Incineración de las impurezas (municipal)	0.1		5
PVC en un incendio de almacén	57		4
Incineración de las impurezas (industrial)	?	3.2	4
Incineración de los motores eléctricos	?		3.3
Incineración de la madera limpia (estufa)	1	1	3.3
Incineración de los desechos de producción de VCM	69		2.7
Incineración del carbón	?	0.35	1.6
Motor de coche con gasolina con plomo	0.000048		1.2
Incineración de biogas	?		1.1
Motor diesel de barcaza del Rhin (gasoil)	0.000001		1
Producción de coque	?		0.3
Producción primaria de hierro/acero	?		0.13
Producción de VCM	57		0.1
Limpieza térmica de los suelos	?		0.07
Motor de coche, gasolina sin plomo, sin catalizador	0.000001		0.06
Instalaciones mixtas de asfalto	?		0.05
Camiones de motor diesel	0.000001		0.03
Motor de coche, gasolina sin plomo, con catalizador	0.000001		0.01

I-TEQ son los equivalentes tóxicos internacionales, denominación que se emplea en toxicología.

La incineración de los desechos hospitalarios, produce la emisión más elevada de dioxina por tonelada. Actualmente, la incineración del cable de cobre está prohibida. En vez de incinerarse, el cable es despojado de su recubrimiento. No hay normativas que regulen el empleo de la brea (la parte mas densa del crudo de petróleo) como una fuente de energía en la refinerías. Esto imposibilita efectuar comparaciones entre los plásticos fabricados a base de sal y los fabricados al 100% con petróleo, en cuanto a las emisiones de dioxina durante la fabricación de los mismos. Tampoco hay ninguna normativa que regule la fabricación del papel, ni las plantas de reciclaje: “porque éstas no utilizan cloro”. Esto no garantiza que en dichos procesos no se desprendan dioxinas.

La cantidad de dioxinas liberadas en el aire, constituye la fuente más importante de dioxinas en el medio ambiente.

### **3.3.2 Cloro, PVC e incineradores**

Los desechos de PVC, proporcionan aproximadamente la mitad de las entradas de cloro en los incineradores municipales y, por tanto, se les considera la principal fuente de desprendimiento de dioxinas. Para que esto fuera cierto, debería existir una correlación directa entre el consumo de cloro/PVC y las emisiones de dioxinas. En general, dicha correlación no existe.

La Sociedad Americana de Ingenieros Mecánicos realizó un estudio de todas las evidencias disponibles acerca de las pruebas, en diferentes incineradores del mundo. Setenta y dos incineradores municipales no mostraron que hubiera *ninguna* relación entre el consumo de cloro y la liberación de dioxina, incluso cuando se suprimió casi todo el cloro o se aumentó hasta cinco veces el consumo de cloro/PVC. Tampoco pudo detectarse ningún cambio en la composición de las dioxinas (“la huella”). Ocho incineradores presentaron unas concentraciones de dioxina *menores* con el aumento del cloro y diez incineradores mostraron un *aumento*. En otras



palabras, el contenido de cloro no es un factor importante en la producción de dioxina. En realidad, eso es normal ya que, en general, únicamente se requiere una millonésima parte de entrada de cloro como promedio para formar toda la dioxina liberada. Lo que hay que tener en cuenta, son las condiciones en que se produce la dioxina.

Las dioxinas y otros muchos materiales perjudiciales, se forman como resultado de una combustión incompleta de cualquier material orgánico. Esto ocurre principalmente cuando la temperatura de combustión es demasiado baja, concretamente entre 200°C y 600°C. En los incineradores, cuando existe aire suficiente para la combustión y la temperatura es superior a 950°C y el tiempo de permanencia es suficientemente largo, todas las dioxinas y el resto de sustancias se destruyen de forma eficaz. Lo que queda son algunas cenizas que contienen carbón, cloro (en forma de sal) y trazas de metales. Al enfriarse los gases libres, se forman otra vez dioxinas y otras sustancias, especialmente en la superficie de las partículas de cenizas. En orden decreciente, la cantidad de dioxinas se relaciona directamente con:

1. La temperatura, especialmente si es próxima a 300°C
2. la cantidad de cenizas
3. Los residuos de metales y, en particular, el cobre que constituye un buen catalizador para formar dioxinas.
4. El contenido de carbón y cloro de las cenizas.
5. La presencia de oxígeno.

### **3.3.3 Cómo mejorar los incineradores.**

Sobre la base de los conocimientos anteriores, se efectuó un experimento en un incinerador de Flandes, que estaba a punto de cerrar debido a que producía emisiones de dioxina demasiado elevadas. Los investigadores modificaron las condiciones de incineración, introduciendo los siguientes cambios:

- Todos los desperdicios eran introducidos poco a poco, en vez de ser introducidos de una sola vez, dando lugar a la reducción de la cantidad de ceniza volátil y de las fluctuaciones de la temperatura.
- Se redujo el flujo de aire primario. Este hecho también disminuye la cantidad de ceniza volátil.
- La temperatura se mantuvo continuamente por encima de 950°C mediante aire secundario.
- Los gases libres, se enfriaron tan rápidamente como fue posible. Esto reduce la formación de nuevas dioxinas.

Los resultados fueron más allá de lo esperado: ¡La cantidad de dioxinas liberada se redujo de diez a cien veces! El incinerador pasó de ser uno de los de menor rendimiento a uno de los mejores.

### **3.3.4 PVC e incendios fortuitos**

El único incendio fortuito del mundo donde se calculó de forma cuantitativa la cantidad de dioxinas liberadas, fue un gran incendio en un almacén de Suecia, donde se quemaron cerca de 700 toneladas de PVC y otros materiales de contenido de PVC. Debido a las condiciones atmosféricas, todo el hollín quedó depositado sobre la nieve. Pudo determinarse la cantidad de dioxinas encontradas en el hollín y la cantidad total de hollín. Debido a que todas las dioxinas formadas estaba depositada sobre el hollín, pudo calcularse la cantidad total de dioxinas: se liberaron aproximadamente 3 mg de I-TEQ, lo que da lugar a un promedio de 4 microgramos de dioxinas I-TEQ por tonelada incinerada de PVC o de materiales con contenido de PVC. Esto es inferior a la emisión de dioxinas por tonelada de combustible pesado utilizado por un barco, e inferior a la combustión en seco y limpia en los hogares.

Una investigación de los Bomberos Alemanes, reveló que en todos los fuegos pueden liberarse ciertas cantidades muy pequeñas de dioxinas. Incluso

en el caso de grandes incendios de materiales “sin cloro”, como el polietileno y el propileno, se detectan cantidades reducidas de dioxinas en el hollín.

Las concentraciones detectadas, son aproximadamente una cuarta parte de las encontradas en el hollín procedentes de los incendios de PVC, pero se desconoce las cantidades de hollín, por tanto, no pueden efectuarse comparaciones cuantitativas.

Las emisiones de dioxinas procedentes de incendios fortuitos, ¿constituye una amenaza para la salud? No; se analizó la sangre de los bomberos alemanes, para determinar los efectos de las dioxinas. El promedio no fue superior al encontrado en la población alemana.

La emisión de dioxinas de los incendios fortuitos, ¿constituye un problema medioambiental? No; incluso en los casos más graves analizados, las cantidades de dioxinas en el hollín fueron tan bajas que sería necesario ingerir cientos de gramos de hollín para alcanzar la dosis diaria (Europea) tolerable. Eliminando el hollín de los vegetales o frutas, o pelándolas, se eliminaba este posible problema. En todos los casos, el contenido de dioxinas de la superficie terrestre se hallaba por debajo de las normativas de la UBA alemana para las áreas industriales y, en la mayoría de los casos, para las áreas urbanas y para el empleo agrícola. Se detectaron cantidades más elevadas de dioxinas en los restos parcialmente incinerados de los incendios, pero no superiores a las detectadas en las cenizas de los hogares... Estos podrían destruirse fácilmente por combustión en incineradoras bien equipadas.

## **ALTERNATIVAS**

Todas las alternativas para los productos químicos clorados, como el PVC, también producen dioxinas durante su fabricación, transporte, reciclaje y/o incineración. En muchos casos, producen más cantidad de dioxinas que en la fabricación, transporte, utilización, reciclaje, incineración e incendios fortuitos de PVC u otros productos químicos clorados.

## CONCLUSIÓN

No hay ninguna razón para tratar de forma diferente la liberación de dioxinas de los procesos clorados y las de aquellos que están exentos de cloro. Asimismo, no existe ninguna razón para acusar a la industria del cloro de ser el origen principal de las grandes cantidades de dioxinas existentes en el medio ambiente.

Resulta cierto en un 0.1% y falso en un 99%, que la industria del cloro y del PVC sea una fuente de dioxinas. Además el problema de las dioxinas, mientras que otras fuentes de dioxinas mucho mayores, como la combustión de madera doméstica y la industria del metal, no son atacadas.

### 3.4 Definición y estructura química

Los PCDFs y PCDDs constituyen dos grupos de éteres aromáticos policlorados de estructura y propiedades similares que engloban un total de 210 compuestos. La estructura básica de estas sustancias está constituida por dos anillos bencénicos unidos entre sí; en el caso de los PCDDs, la unión de estos anillos tiene lugar a través de dos átomos de oxígeno, mientras que en los PCDFs se realiza por medio de un átomo de oxígeno y un enlace carbono-carbono. En los dos casos estas uniones confieren a la molécula una configuración bastante plana.

Ambos anillos bencénicos pueden presentar diferentes grados de cloración de manera que el número de átomos de cloro unidos a cada molécula de PCDF o de PCDD puede variar entre 1 y 8. Según el número de átomos de Cloro tendremos diferentes congéneres u homólogos: monoclorados, diclorados, triclorados, etc. Al mismo tiempo, para un mismo grado de cloración o grupo de homólogos, los átomos de cloro pueden encontrarse unidos a diferentes átomos de carbono dando lugar a un buen número de combinaciones no equivalentes, cada una de las cuales corresponderá a un

isómero. En total, el número de isómeros posibles es de 75 para los PCDDs y de 135 para los PCDFs.

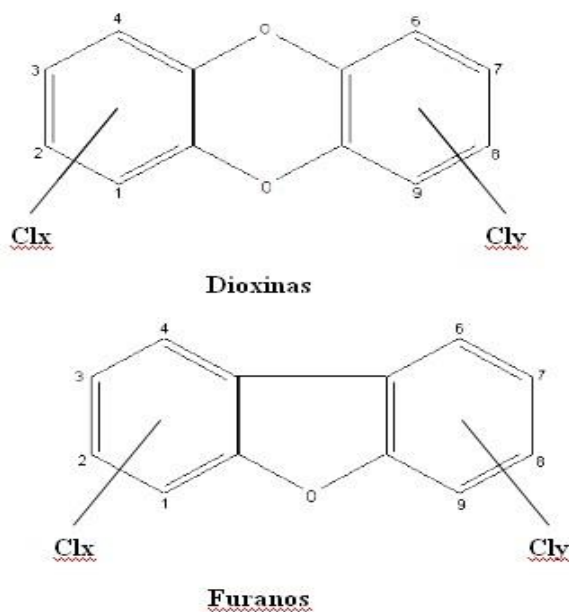


Fig. 3.1 Estructuras de dioxinas. [34, 35].

### 3.5 Las dioxinas y el chivo expiatorio

#### 3.5.1 Características

Las dioxinas pertenecen al grupo de los organoclorados que comprende unos 11.000 compuestos. Son compuestos aromáticos tricíclicos y halogenados, derivados del núcleo de la dibenzo-p-dioxina. La más conocida de todas ellas es la 2, 3, 7, 8 tetraclorodibenzo-p-dioxina (la TCDD), que es la única reconocida como cancerígena por la O.M.S. Existen otros grupos químicamente relacionados y que frecuentemente aparecen asociados a los dioxinas: son los dibenzofuranos y bifenilos.

Existen 75 congéneres teóricos clorados para las dibenzodioxinas, 135 para los dibenzofuranos y 209 para los bifenilos.

### 3.5.2 ¿De qué se trata?

Las dioxinas son compuestos químicos tóxicos que el hombre obtiene como sustancia secundaria no deseada, como producto residual general y mayormente en pequeñas cantidades.

La primera dioxina clorada fue sintetizada en 1872 por Merz y Weith, pero su estructura no se conoció hasta 1957. En este mismo año se efectuó la síntesis de la 2, 3, 7, 8 tetraclorodibenzo-p-dioxina.

Todo el material que se recicla a altas temperaturas desprende dioxinas y cualquier material que se pueda quemar desprenderá dioxinas cuando se queme por accidente o se incinere, dependiendo esto último de la calidad del incinerador, la temperatura de incineración, la aplicación de las nuevas tecnologías que también las hay en este campo. Todo ello ayuda a autoeliminar las dioxinas que se han generado.

Las fábricas de pulpa de papel y reciclado de papel sueltan dioxinas al aire y al agua, incluso en aquellas que han aplicado cambios en los procesos para disminuir el uso de cloro. Tales acciones reducen, pero no eliminan, las emisiones de dioxinas.

Recientes investigaciones indican que las dioxinas pueden formarse en el proceso de creación del abono compuesto. Esto refuerza el hecho de que la descomposición natural de materiales orgánicos en los jardines, campos y bosques emiten de forma natural importantes cantidades de dioxinas.

Los estudios efectuados sobre la toxicidad de las dioxinas muestran resultados poco concluyentes debido a que éstas se presentan en concentraciones extremadamente bajas, medidas en partes por millón, lo cual permite aunque sea de forma involuntaria, que cualquier desviación en su medición pueda dar resultados alarmantes, cuando la realidad es otra.

Por otro lado, en las exposiciones reales que se han producido, ha habido también mezcla de otras sustancias químicas potencialmente tóxicas, por lo

que no puede hacerse una atribución de la toxicidad de modo selectivo a una única sustancia.

Por vía inhalatoria el nivel “seguro” establecido por la FDA (Food and Drug Administration) en Estados Unidos es de 70 nanogramos (la Millonésima parte de un miligramo) por día. La inmensa mayoría de las exposiciones no alcanza nunca estas cifras.

Con todo este amplio repertorio reseñado que no cuantificamos pero si preguntamos ¿Por qué hay quienes todavía se atreve a atacar al PVC? Nosotros contestaremos por ellos: verdaderamente hay quienes intentan transformarlo en el chivo expiatorio de su liturgia.

## **CONCLUSIÓN**

Todos los integrantes de la sociedad de hoy, sin excepciones, debemos minimizar la liberación de dioxinas en todos los ámbitos hasta alcanzar niveles despreciables, para ello debemos:

- Prestar un gran apoyo a la investigación para así comprender mejor y cuantificar los efectos que las dioxinas puedan tener sobre la salud humana y sobre el medio ambiente.
- Favorecer el desarrollo de nuevos procedimientos y avances tecnológicos, encaminados a minimizar la formación y emisión de las dioxinas que llegan al medio ambiente, procedente de las actividades de la actual sociedad.
- Asegurar la protección de la salud pública.
- Aumentar las medidas de control de la contaminación del medio ambiente en materia de incineración, vertederos, incendios forestales y procesos de producción.
- Favorecer el desarrollo de la incineración controlada de residuos, de forma que las dioxinas producidas en la misma sean eliminadas y no lleguen al medio ambiente exterior.

- Potenciar el reciclado de materiales procedentes de los Residuos Sólidos Urbanos, efectuándose una recogida selectiva de los mismos.
- Propiciar una estrecha colaboración entre las Administraciones para alcanzar todos estos objetivos.



## **CAPÍTULO 4. LA DESINFECCIÓN**

En el ambiente, ya sea en el aire, en el agua o en la tierra, coexisten abundantes microorganismos, básicamente bacterias, hongos, virus y parásitos. La mayoría de ellos son inocuos, pero algunos pueden llegar a ser patógenos para los humanos: cuando entran en nuestro organismo provocan importantes alteraciones del metabolismo, ya sea por sí mismos o por las toxinas que generan. Es en estas circunstancias que hablamos de enfermedades infecciosas o infecciones, y para evitar la transmisión de las mismas utilizamos métodos de desinfección. El cloro y algunos de sus derivados son algunos de los agentes desinfectantes más efectivos y con más garantías de los que se han utilizado hasta ahora.

La desinfección de un medio o de una superficie no es otra cosa que la destrucción de los microorganismos presentes mediante procedimientos físicos o químicos. Obviamente, cuando la queremos obtener, el sistema elegido será tanto más efectivo cuanto menor sea la contaminación inicial, para lo cual uno de los pasos previos fundamentalmente es conseguir que el sustrato a desinfectar esté en las mejores condiciones de higiene posibles. Una vez obtenida la higiene de este medio o superficie, el uso de desinfectantes basados en el cloro es el método más práctico, económico y efectivo, por lo que son los más comúnmente utilizados para la desinfección.

El hipoclorito sódico es el derivado del cloro más conocido tras la sal común, puesto que es el producto activo de las famosas “lejías domésticas”. El hipoclorito sódico es una disolución de cloro en agua ligeramente alcalina, y se utiliza en baja concentración en estos productos de limpieza y desinfección doméstica.

Las empresas que comercializan estos productos ponen a nuestra disposición diferentes tipos de lejías, que podemos reconocer por el color característico de la botella que las contiene.

El hecho de que el agua sea un medio necesario para la vida y multiplicación de estos microorganismos nos lleva a la consecuencia de que es uno de los elementos sobre el cual debemos actuar prioritariamente para

eliminar toda posibilidad de transmisión de las enfermedades infecciosas. Desde que se descubrió esta característica del agua, se empezaron a utilizar procedimientos de desinfección que han permitido eliminar prácticamente los brotes de muchas de estas enfermedades: cólera, fiebres tifoideas, poliomielitis, meningitis, etc.

Es así como se han desarrollado sistemas de cloración que cumplen con total garantía el objetivo de la desinfección del agua, utilizando métodos adecuados y realizando controles sistemáticos de la calidad del agua que se envía a nuestros hogares.

#### **4.1 Como usar el cloro como desinfectante**

Desde municipios hasta propietarios de casa, el cloro es el desinfectante más usado para desinfectar el agua. Este ha ayudado a los E.U. y a Canadá a proveer una de las aguas más potables de mundo, y es frecuentemente el primer desinfectante usado en otros países, para prevenir epidemias y enfermedades causadas por el agua no potable.

Para el uso casero, el cloro puede ser obtenido en forma de píldoras, introduciéndolo directamente a un depósito con un diseminador, o el cloro en forma líquida (hipoclorito de sodio) es introducido o inyectado dentro del sistema de agua después es transportada con una bomba de alimentación.

Además de ser un desinfectante, el cloro es un oxidante cuyo hierro precipitado, manganeso y sulfuro de hidrógeno hacen que el agua sea más agradable.

Para clasificar una bomba de alimentación química, empezar por probar el agua para determinar el nivel o la concentración de estos elementos. Después calcular la dosis de cloro, una vez que se sepa la dosis de cloro requerido por estos elementos, añadir una parte por millón para asegurar la desinfección y un adicional de 0.5 ppm para determinar el nivel residual de cloro.

Tabla 4.1 Muestra la cantidad de cloro necesaria para cada sustancia problema. [3].

SUSTANCIA PROBLEMA (1 ppm)	CANTIDAD DE CLORO (ppm)
Fierro	1
Sulfuro de hidrógeno	3
Bacterias	1

Para calcular la potencia de la bomba de alimentación colocar en galones o en litros por día (GPD o LPD), multiplicar la velocidad de flujo de la bomba en galones o litros por minuto (gpm o Lpm) por la dosis de cloro en ppm. Multiplicar el resultado por el número de minutos en un día (1440) y dividir el resultado por la cantidad de la solución de cloro en parte por millón.

La velocidad de la bomba es necesaria ya que la inyección de cloro es proporcional para el rendimiento de la bomba. Anotar que el blanqueador casero es de 5.25% cloro o 5250.0 cloro ppm.

## **RESOLVIENDO UN PROBLEMA**

Digamos que el resultado de una prueba o examen indica que tienes 2 ppm de hierro, 4 ppm de sulfato de hidrógeno y no se presenta magnesio en el agua. El total de cloro requerido es de 15.5 ppm. Si el flujo de salida es de 10 gpm (39.7 Lpm) la capacidad de la bomba química es de 4.5 gpd (17 Lpd) usando blanqueador casero.

Se tiene que diluir el blanqueador con agua destilada para acomodar el tamaño de la bomba de alimentación disponible. Cuando se diluye, determinar el bombeo de alimentación química, colocando por la proporción de agua al blanqueador. Si se añade una cantidad igual de agua al blanqueador dobla la cantidad calculada.

La dilución puede continuar de esta manera, hasta que se consiga en el bombeo de alimentación química al menos el 60% del flujo. La bomba de alimentación trabaja más eficientemente al 100% de su capacidad, así que se debe colocar tan cerca como se pueda de la máxima salida.

Con la bomba alimentadora clasificada, se puede instalar la bomba de alimentación química. Si la inyección química es físicamente más baja que su tanque de solución, instalar una válvula antisifón.

## 4.2 Desinfección con dióxido de cloro

El dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) tiene un poder desinfectante igual o superior al del cloro y es mucho mejor “virucida”.

Es un gas inestable y explosivo, que debe generarse en el sitio, a partir del cloro y del clorito de sodio, según la reacción:



Se ha usado en el tratamiento del agua para eliminar olores y sabores, tales como aquellos que ocasionan los compuestos fenólicos.

Una de las principales desventajas del cloro como desinfectante es que produce trihalometanos (THM's), los cuales son cancerígenos, de ahí que su reducción o eliminación es muy importante.

Una alternativa es utilizar el  $\text{ClO}_2$ , el cual no produce THM's. Sin embargo puede tener algunos efectos toxicológicos, debido a que se forman cloratos y cloritos. La EPA recomienda que el total residual de  $\text{ClO}_2$  y sus subproductos (cloratos y cloritos) no exceda de 1 mg/L.

El cloro en el  $\text{ClO}_2$  está en un estado de oxidación de +4 y por lo tanto no reacciona con el amoníaco ( $\text{NH}_3$ ), tal como lo hace el cloro residual libre. Este

tiene un número de oxidación de +1. Por ejemplo, el hipoclorito y el ácido hipocloroso (cloro con +1) reaccionan con el amoníaco para formar mono, di y tricloraminas ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ,  $\text{NHCl}_2$ ,  $\text{NCl}_3$ , respectivamente). El nitrógeno tiene un estado de oxidación de -3. Igualmente el carbono tiene un estado de oxidación de -4 y puede enlazarse y  $\text{CCl}_4$ .

## EJERCICIOS

1. Determine la cantidad de cloro (en libras) que se requiere para que reaccione con 2 libras de clorito de sodio, si éste tiene una pureza del 80%. ¿Qué tanto  $\text{ClO}_2$  se produce?

De la reacción (4.1) se ve que dos moles de clorito reaccionan con un mol de cloro par formar dos moles de dióxido.

Peso Molecular (M) del  $\text{NaCl}_2 = 90 \text{ Lb/Lbmol}$

Peso Molecular (M) del  $\text{Cl}_2 = 70 \text{ Lb/Lbmol}$

Peso Molecular (M) del  $\text{ClO}_2 = 67 \text{ Lb/Lbmol}$

Moles de clorito =  $(0.80)(2 \text{ Lb}) (1 \text{ Lbmol}/90 \text{ Lb}) = 0.0177 \text{ Lbmol}$

$\text{Lbmol de Cl}_2 = \frac{0.0177}{2} = 0.00889$

$\text{Lbmol de ClO}_2 = 0.0177$

$\text{Lbmol de Cl}_2 \text{ necesarias} = (0.00889 \text{ Lmol}) (70 \text{ Lb/Lbmol}) = 0.622$

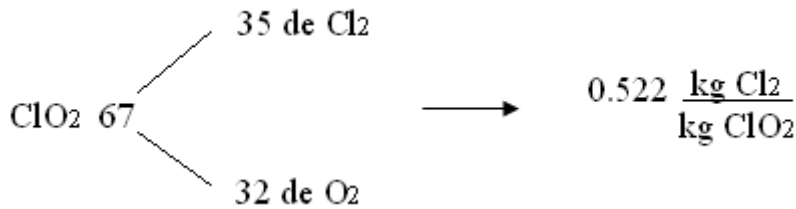
$\text{Lb de ClO}_2 \text{ producidas} = (0.0177 \text{ Lbmol}) (67 \text{ Lb/Lbmol}) = 1.1859$

2. Si una planta produce 400 MGD y se dosifica con 1 mg/L de  $\text{ClO}_2$ , ¿Cuál es la cantidad de cloro que debe comprarse por año?

F = Flujo

$$F = \frac{400'000,000 \text{ gal}}{\text{día}} \times \frac{3.785 \text{ L}}{\text{gal}} \times \frac{1\text{m}^3}{1,000 \text{ L}} = 1'514,000 \text{ m}^3/\text{día}$$

$$F_{\text{ClO}_2} = \frac{1'514,000 \text{ m}^3}{\text{d}} \times \frac{1\text{mg}}{\text{L}} \times \frac{1000 \text{ L}}{1\text{m}^3} \times \frac{1\text{g}}{1,000 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ kg}}{1,000 \text{ g}} \times \frac{365 \text{ d}}{1 \text{ año}} = 552,610 \frac{\text{kg}}{\text{año}}$$



$$F_{\text{Cl}_2} = 552,610 \frac{\text{kg ClO}_2}{\text{Año}} \times 0.522 \frac{\text{kg Cl}_2}{\text{kg ClO}_2} = 288,677 \frac{\text{kg Cl}_2}{\text{año}}$$

$$F_{\text{Cl}_2} = 288,677 \frac{\text{kg Cl}_2}{\text{año}} \times \frac{2.2 \text{ Lb}}{1\text{kg}} \times \frac{1 \text{ ton}}{2,000 \text{ Lb}} = 317.5 \text{ ton/ año}$$

3. Los resultados de laboratorio muestra que para desinfectar el agua se requiere un tiempo de contacto de 15 minutos, diseñe un “clorador” aproximado (volumen y dimensiones), en m<sup>3</sup> y m, respectivamente.

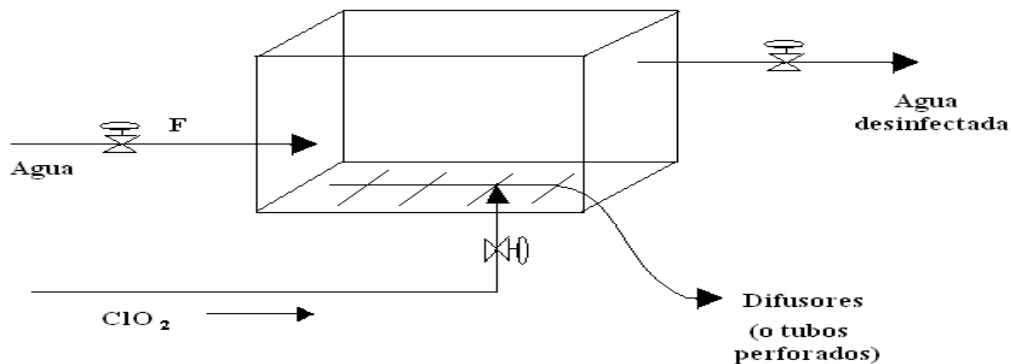


Fig. 4.1. Esquema del tanque “clorador”

$$F = 1'514,000 \frac{\text{m}^3}{\text{día}} \times \frac{1 \text{ día}}{1,440 \text{ min}} = 1,051.38 \text{ m}^3/\text{min}$$

$\Theta$  = tiempo de contacto = 30 minutos (100% de seguridad)

$$\Theta = \frac{V}{F} \rightarrow V = (\Theta) (F) = (30 \text{ min}) (1,051.38 \text{ m}^3/\text{min})$$

$V = 31,541.4 \text{ m}^3$  (volumen del “clorador”)

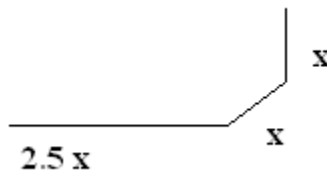


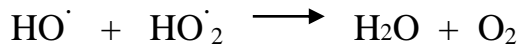
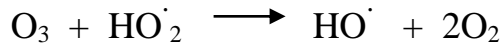
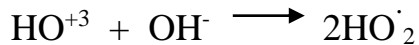
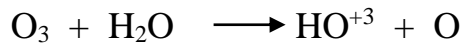
Fig. 4.2. Indicación de las dimensiones del clorador

$$V = (x) (x) (2.5x) = 2.5 x^3$$

$$X = [(31,541.4 \text{ m}^3) / (2.5)]^{0.333} = 23.2 \text{ m}$$

El ozono como una desinfección como una alternativa de desinfección. Durante muchos años, en Europa del Oeste se ha utilizado el ozono en la desinfección del agua potable. Este no produce subproductos indeseables tales como los THM's. De hecho, el pretratamiento con  $O_3$  puede reducir a los precursores de los THM's. También se ha vuelto económicamente competitivo en el tratamiento de aguas residuales. Se usa para tratar olores, sabores y color, así como también para oxidar compuestos peligrosos en aguas residuales industriales.

En el agua, el ozono se descompone hasta oxígeno, a través de los siguientes pasos:



$\text{HO}_2^{\cdot}$  y  $\text{HO}^{\cdot}$  se designan como radicales libres.

1. ¿Qué son los radicales libres y porqué se consideran como la forma activa en la desinfección?

R. Los radicales libres son especies que tienen un electrón desapareado esto lo hace que se vuelvan altamente inestable y extremadamente reactivos y, al menos que reaccionen con otro radical libre, ellos permanecerán teniendo un electrón desapareado. Si en las reacciones anteriores hay otras especies químicas presentes, los radicales libres reaccionan con ellas para formar nuevos radicales que pueden reaccionar con otros compuestos.

2. El ozono se produce generando una descarga eléctrica a través de aire u oxígeno y se obtiene en el sitio. Determine flujo de aire para una planta de tratamiento de aguas residuales que tiene los siguientes datos:

- 15 MGD
- Aplicación de 4 mg/L de  $\text{O}_3$
- La eficiencia de transferencia de  $\text{O}_3$  hacia el agua es del 90 %
- $(4.8 \text{ p}^3/\text{min}) / (\text{mg}/\ell) (\text{MGD}) = \text{Flujo de aire}$
- 20 kw-h / kg  $\text{O}_3$
- \$/kw-h



R. Se necesita producir  $(4 \text{ mg/L}) (1/0.9) = 4.44 \text{ mg/L}$

$$F = 15'000,000 \frac{\text{gal}}{\text{día}} \times \frac{3.785 \text{ L}}{1 \text{ gal}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1,000 \text{ L}} = 56,775 \frac{\text{m}^3}{\text{d}}$$

$$F \text{ O}_3 = (56,775 \text{ m}^3/\text{d}) (365 \text{ d/año}) (4.4 \text{ g/m}^3) = 91'180,650 \text{ g/año}$$

$$F \text{ O}_3 = 91,180 \text{ kg/año}$$

$$(20 \text{ kw-h/ kg O}_3) (91,180 \text{ kg O}_3/\text{año}) = 1'823,613 \text{ kw-h/año}$$

$$\$ = (1'823,613 \text{ kw-h/año}) (\$/\text{kw-h}) = 1'823,613 \text{ \$/año}$$

Flujo de aire:

$$4.8 \text{ p}^3/\text{min} / \text{mg/L} / \text{MGD} = (4.8) (4.44 \text{ mg/L}) (1/15 \text{ MGD}) = 1.42 \text{ p}^3/\text{min}$$

## **CAPÍTULO 5. INDUSTRIA DE LA QUÍMICA INORGÁNICA**

Las posibles emisiones de la fabricación y uso de productos inorgánicos y productos químicos son altos pero, por necesidad económica, usualmente son recuperados. En algunos casos, la operación de fabricación se ejecuta como un sistema cerrado, permitiendo que pocas o nada de emisiones escapen a la atmósfera. Las fuentes de emisiones de los procesos químicos incluyen calentadores y calderas, válvulas, bridas, bombas y compresores; el almacenamiento y transferencia de productos y productos intermedios, manejo de aguas residuales; y rejillas de ventilación de emergencia.

Las emisiones que llegan a la atmósfera de la industria química inorgánica generalmente son gaseosas y son controladas por adsorción o absorción. Las emisiones de partículas también pueden ser un problema, ya que las partículas emitidas generalmente son muy pequeñas, requiriendo un tratamiento muy eficiente para la eliminación.

Los datos sobre las emisiones de procesos químicos son escasos. Ha sido necesario, por lo tanto, hacer estimaciones de factores de emisión en base a los balances de materia, rendimientos o similitudes del proceso.

### **5.1 Ácido clorhídrico**

#### **5.1.1 General**

El ácido clorhídrico (HCl) se muestra como un título III contaminantes peligrosos del aire. El ácido clorhídrico es un químico versátil utilizado en una variedad de procesos químicos, incluyendo el procesamiento hidrometalúrgico (e. g., producción de alúmina y/o dióxido de titanio), síntesis de dióxido de cloro, producción de hidrógeno, la activación de pozos de petróleo y diversas operaciones de limpieza/grabado incluyendo las operaciones de limpieza de

metales (e. g., acero decapado). También conocido como ácido muriático, el HCl es utilizado por los albañiles para limpiar el ladrillo, también es un ingrediente común en muchas reacciones, y es el ácido preferido para catalizar los procesos orgánicos. Un ejemplo es la reacción de los carbohidratos promovidos por el ácido clorhídrico, análogos al sistema digestivo de los mamíferos.

El ácido clorhídrico puede ser fabricado por varios procesos diferentes, aunque más del 90 por ciento de HCl producido en U. S. es un subproducto de la reacción de cloración. En la actualidad, las instalaciones de U. S. producen aproximadamente 2.3 millones de megagramos (Mg) (2.5 millones de toneladas) de HCl al año, una ligera disminución de 2.5 millones Mg (2.8 millones de toneladas) producidas en 1985.

### 5.1.2 Descripción del proceso

El ácido clorhídrico puede ser producido por 1 de los 5 procesos siguientes:

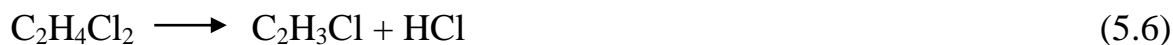
1. Síntesis de elementos:



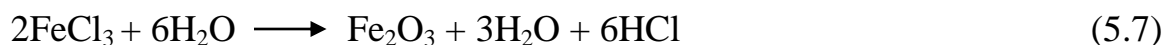
2. Reacción de cloruros metálicos, particularmente cloruro de sodio (NaCl), con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) o sulfato de hidrógeno:



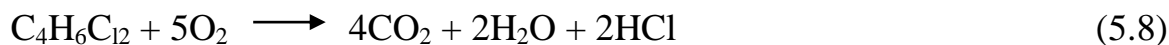
3. Como un subproducto de la cloración, e. g., en la producción de diclorometano, tricloroetileno, percloroetileno, o cloruro de vinilo:



4. Por descomposición térmica de la hidratación de metales pesados de licor de salmuera gastado en el tratamiento de metales:



5. De la incineración de los residuos orgánicos clorados:



La Figura 5.1 es un diagrama simplificado de los pasos utilizados para la producción de HCl como subproducto del proceso de cloración.

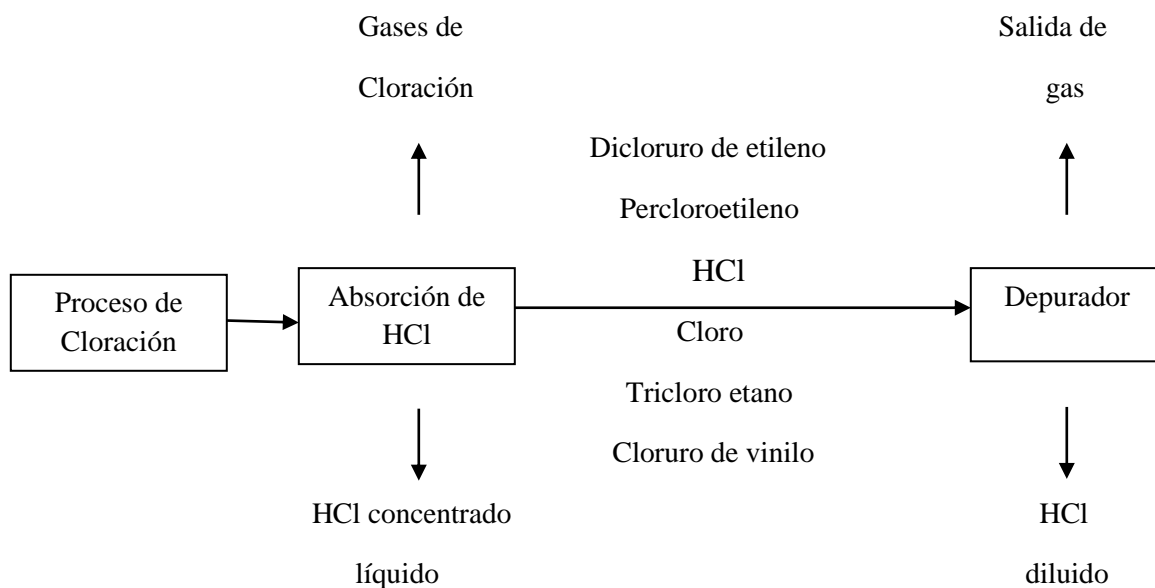


Figura 5.1.- Producción de HCl de procesos de cloración.

Después de dejar el proceso de cloración, el HCl contenido en una corriente de gas proveniente de la columna de absorción, cuando el concentrado de HCl líquido es producido por absorción de los vapores de HCl en una solución diluida de ácido clorhídrico. El HCl y los gases liberados en la cloración son removidos por un procesamiento posterior. El ácido líquido es vendido o usado en otra parte de la planta. La corriente de gas final es enviada a un depurador para eliminar el resto de HCl antes de la ventilación.

### **5.1.3 Emisiones**

De acuerdo con un inventario de emisiones de 1985, más del 89 por ciento de todo el HCl emitido a la atmósfera resultó de la combustión de carbón. Menos del 1 por ciento de las emisiones de HCl vinieron de la producción directa de HCl. Las emisiones de HCl resultado de la producción sobre todo del gas que sale del sistema de purificación de HCl. Los contaminantes son el gas de HCl, cloro, y compuestos orgánicos clorados. Los datos de emisiones solo están disponibles para el gas de HCl. La tabla 5.1 enlista los factores de emisión para sistemas con y sin depuradores finales. Las unidades son expresadas en términos de kilogramos por megagramo (kg/Mg) y libras por tonelada.

Tabla 5.1 FACTORES DE EMISIÓN PARA LA FABRICACIÓN DE ÁCIDO CLORHÍDRICO (Unidades métricas e inglesas).

FACTOR DE EMISIÓN DE CALIFICACIÓN: E

Proceso del subproducto de ácido clorhídrico	HCl Emisiones	
	kg/Mg	Lb/ton
	HCl Producido	HCl Producido
Con depurador final	0.08	0.15
Sin depurador final	0.90	1.8

SCC = Source Classification Code

## 5.2 Cloro-Álcali

### 5.2.1 General

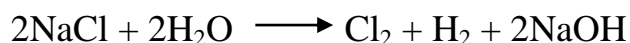
El proceso de electrólisis del cloro-álcali es utilizado en la fabricación de cloro, hidrógeno y solución de hidróxido de sodio (cáustico). De estos 3, el principal es el cloro.

El cloro es uno de los más abundantes producidos por la industria química y tiene una amplia variedad de usos industriales. El cloro fue utilizado por primera vez para producir agentes de blanqueo para la industria textil y de papel y por le general para limpieza y desinfección. Desde 1950, el cloro se ha convertido cada vez más importante como materia prima para la

química orgánica sintética. El cloro es un componente esencial de los materiales de construcción, solventes, e insecticidas. La producción anual de las instalaciones de U. S. fue 9.9 millones de megagramos (Mg) (10.9 millones de toneladas) en 1990, tras alcanzar los 10.4 millones Mg (11.4 millones de toneladas) en 1989.

### 5.2.2 Descripción del proceso

Hay 3 tipos de procesos electrolíticos utilizados en la producción de cloro: (1) El proceso de celdas de diafragma, (2) El proceso de celdas de mercurio, y (3) el proceso de celdas de membrana. En cada proceso, una solución de sal es electrolizada por la acción de corriente eléctrica que convierte los iones de cloro a cloro elemental. La reacción del proceso general es la siguiente:



En todos los 3 métodos, el cloro ( $\text{Cl}_2$ ) es producido en el electrodo positivo (cátodo) y la sosa cáustica ( $\text{NaOH}$ ) e hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) son producidos, directa o indirectamente, en el electrodo negativo (ánodo). Los 3 productos se diferencian en el método por el cual los productos del ánodo se mantienen separados de los productos del cátodo.

Del cloro producido en U. S. en 1989, el 94 por ciento fue producido por el proceso de celdas de diafragma y por el proceso de celdas de mercurio. Por lo tanto, estos serán los únicos dos procesos discutidos en esta sección.

### 5.2.2.1 Celdas de diafragma

Figura (5.2)- muestra un diagrama de bloque simplificado del proceso de celdas de diafragma. Agua ( $H_2O$ ) y cloruro de sodio ( $NaCl$ ) son combinados para crear la solución de salmuera. La salmuera se somete a purificación y filtración para eliminar las impurezas. El calor es aplicado y más sal es añadida. Entonces es casi saturada, La salmuera purificada se calentó de nuevo antes de que la corriente eléctrica directa se aplique. El ánodo se separó del cátodo por un diafragma permeable de asbesto- base para prevenir la sosa cáustica de la reacción con el cloro. El cloro producido en el ánodo es removido, y la salmuera saturada fluye a través del diafragma a la cámara del cátodo. El cloro es purificado por licuefacción y evaporación para dar un producto licuado puro.

La salmuera cáustica producida en el cátodo se separó de la sal y se concentró en un elaborado proceso evaporativo para producir sosa cáustica comercial. La sal se recicló para saturar la salmuera diluida. El hidrógeno extraído en la cámara del cátodo se enfrió y purificó, luego es utilizado en otros procesos en la planta o vendido.



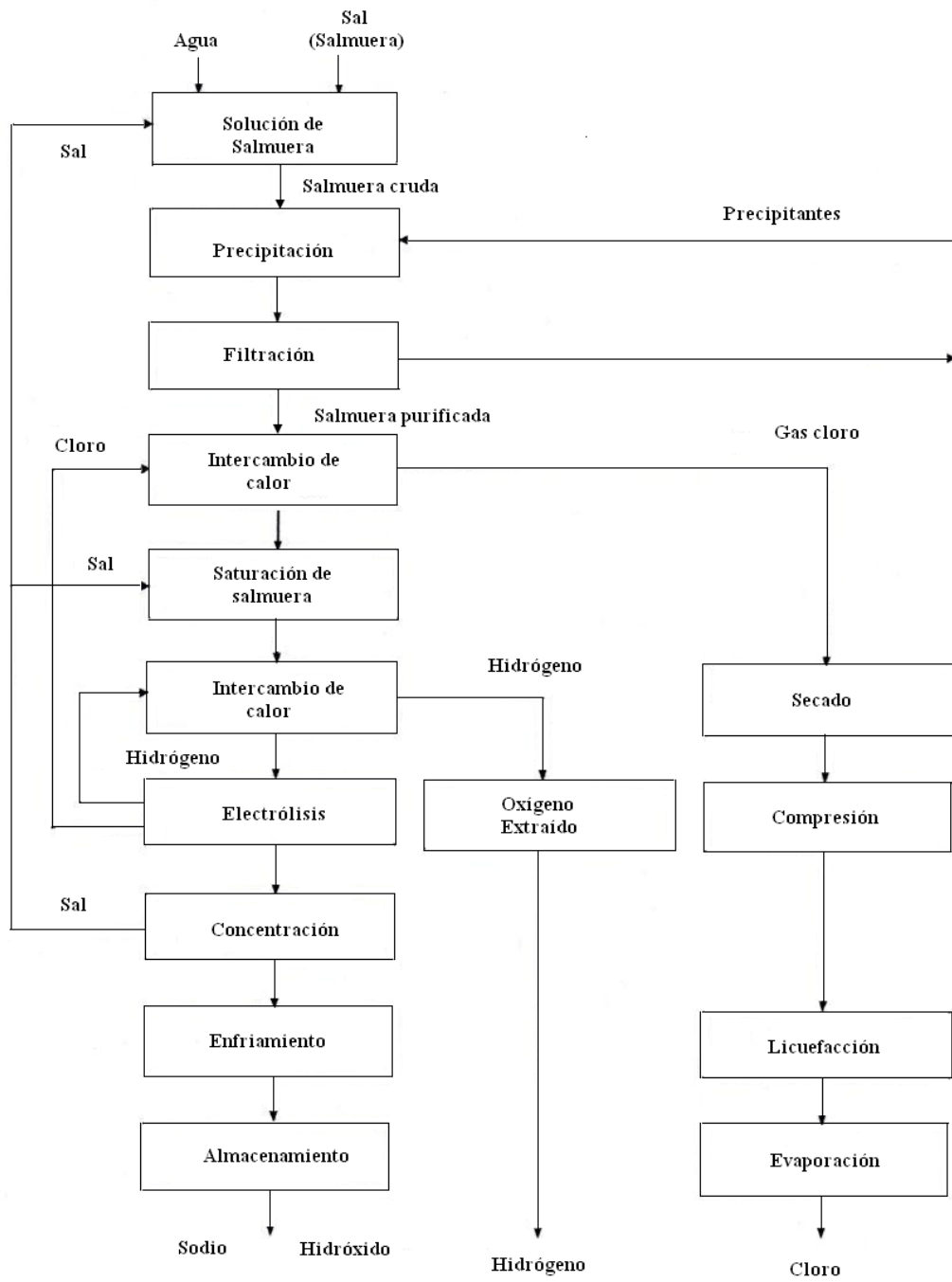


Fig. 5.2.- Diagrama simplificado del proceso de celdas de diafragma. [AP-42]

Figura 5.3 muestra un diagrama de bloques simplificado para el proceso de celdas de mercurio. La salmuera reciclada de el proceso de electrolisis (anolito) es de clorado y purificado por un proceso de precipitación-filtración. El cátodo de mercurio líquido y la salmuera entran a la celda fluyendo simultáneamente. El proceso de electrolisis crea cloro en el ánodo y sodio elemental en el cátodo. El cloro es extraído del ánodo, se secó, enfrió y comprimido. El sodio se combina con el mercurio para formar una amalgama de sodio. La amalgama se hace reaccionar con agua en un reactor separado llamado el descomponedor para producir gas hidrógeno y solución de sosa cáustica. La cáustica y el hidrógeno son enfriados por separado y el mercurio es extraído antes del procedimiento de almacenamiento, venta u otros procesos.

### **5.2.3 Emisiones y control**

Las tablas 5.2 y 5.2.1 son un resumen de los factores de emisión del cloro para las plantas de cloro-álcali. Los factores son expresados en unidades de kilogramos por megagramos (kg/Mg) y libras por toneladas (Lb/ton). Las emisiones de las plantas de diafragma de celdas y celdas de mercurio contienen gas cloro, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbón (CO) e hidrógeno. El cloro gaseoso está presente en el gas golpeado de la licuefacción, de ventilación de en carros tanques y contenedores tanques durante la carga y descarga, y de tanques de almacenamiento y tanques de proceso de transferencia. Las emisiones de dióxido de carbono resultan de la descomposición de carbonatos en la salmuera alimentada cuando contactó con el ácido. El monóxido de carbono y el hidrógeno son creados por reacciones secundarias de las celdas de producción. Otras emisiones incluyen vapor de mercurio del cátodo de celdas de mercurio y cloro de de los sellos de compresores, sellos de cabecera y el aire soplado de salmuera agotada en las plantas de celdas de mercurio. Las emisiones de estos lugares son, en su mayor parte, controladas a través del uso del gas en otras partes de la planta, la

neutralización en depuradores alcalinos, o la recuperación del cloro a través de corrientes de gas efluentes.

Tabla 5.3 presenta factores de emisión de mercurio basados en 2 pruebas utilizadas para fundamentar la norma nacional de emisiones de mercurio para los contaminantes peligrosos del aire. Debido a la escasez de datos, factores de emisión de CO, CO<sub>2</sub>, el hidrógeno no se presentan aquí.

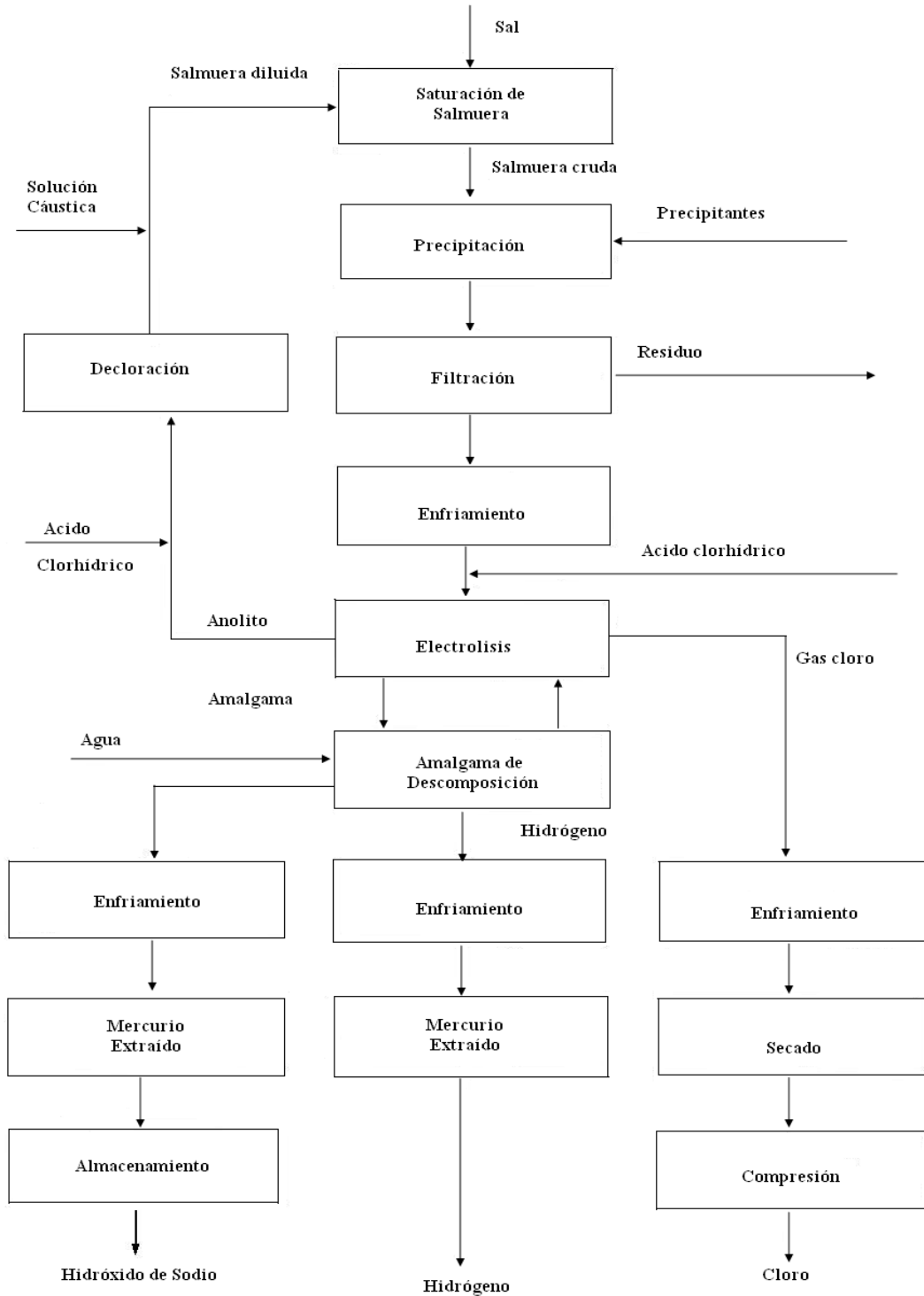


Figura 5.3.- Diagrama simplificado del proceso de celdas de mercurio.

Tabla 5.2 FACTORES DE EMISIÓN PARA CLORO DE PLANTAS DE CLORO  
ALCALI (Unidades métricas). [AP-42]

CLASIFICACIÓN DE FACTORES DE EMISIÓN: E

Origen	Gas cloro (kg/Mg de cloro producido)
Gases de licuefacción de soplado	
Celdas de diafragma	10 – 50
Celdas de mercurio	20 – 80
Agua absorbida	0.830
Depurador cáustica	0.006
Carga de cloro	
Retorno de carros tanque ventilados	4.1
Envío de contenedores ventilados	8.7
Sopleteado de salmuera en celdas de mercurio	2.7

Tabla 5.2.1 FACTORES DE EMISIÓN PARA CLORO DE PLANTAS DE CLORO  
ALCALI (Unidades Inglesas). [AP-42]

CLASIFICACIÓN DE FACTORES DE EMISIÓN: E

Origen	Gas cloro (Lb/ton de cloro producido)
Gases de licuefacción de soplado	
Celdas de diafragma	20 – 100
Celdas de mercurio	40 – 160
Agua absorbida	1.66
Depurador cáustica	0.012
Carga de cloro	
Retorno de carros tanque ventilados	8.2
Envío de contenedores ventilados	17.3
Sopleteado de salmuera en celdas de mercurio	5.4

Tabla 5.3. FACTORES DE EMISIÓN PARA MERCURIO DE PLANTAS DE CLORO ÁLCALI EN CELDAS DE MERCURIO (Unidades métricas e inglesas).

Tipo de origen	Gas mercurio	
	kg/Mg de cloro producido	Lb/ton de cloro producido
Hidrógeno ventilado		
Incontrolado	0.0017	0.0033
controlado	0.0006	0.0012
Extremo de la caja	0.005	0.01

## **CAPÍTULO 6. ANÁLISIS DE RIESGO AMBIENTAL Y SU APLICACIÓN AL ALMACENAMIENTO Y MANEJO DE CLORO INDUSTRIAL**

Los estudios de riesgo ambiental son instrumentos preventivos que la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente (LGEEPA) introduce con el fin de proteger y preservar el medio ambiente. Ellos deben efectuar de manera previa en cualquier proyecto que represente un daño potencial para la población, sus bienes y el ambiente.

Sin embargo en las últimas modificaciones a la LGEEPA en el año de 1996, se establece que en las actividades industriales, comerciales o de servicios altamente peligrosas, deberán realizarse estudios de riesgo para identificar el nivel de riesgo que tienen sus instalaciones, así como el radio de afectación que pudiera cubrir en caso de ocurrir un accidente lamentable.

Por lo anterior es importante definir de manera precisa la magnitud y probabilidad de riesgo que poseen las industrias ya establecidas, con el propósito de controlar y mantener el riesgo dentro de niveles aceptables para la seguridad de la población y el medio ambiente, o si es posible disminuirlo.

En este trabajo se describe la ejecución en forma combinada de dos de los métodos más utilizados para la identificación y evaluación del riesgo, aplicándolos en el análisis de un cilindro de cloro ( $\text{Cl}_2$ ) gaseoso instalado en una planta de tratamiento de agua. También se lleva a cabo la simulación de los efectos y daños que ocasionaría al ambiente la descarga total del cloro contenido en el cilindro.

El trabajo se llevó a cabo en una planta de tratamiento de aguas residuales municipales, localizada en la zona metropolitana de Monterrey, Nuevo León. El objetivo de esta planta es abastecer a sus clientes del agua necesaria para la operación y desarrollo de diversas empresas industriales.



## 6.1. Metodología del trabajo

Los objetivos del análisis de riesgo en esta planta de tratamiento de aguas residuales fueron a) identificar de manera sistemática los riesgos y problemas de operación que pudiera representar las instalaciones en que se ubicó el tanque de cloro gaseoso y b) evaluar las posibles consecuencias ante la probabilidad de que ocurra una fuga o liberación del cloro gaseoso.

El proceso de evaluación de riesgo consta de 4 partes importantes:

1. Procedimientos preliminares, donde se presenta la descripción de las instalaciones en las que se encuentran el área de operación y el proceso de cloración, incluido el sistema de dosificación.
2. Descripción de los efectos físicos, químicos y toxicológicos del cloro gaseoso.
3. Evaluación del riesgo del proceso utilizando el método de Riesgos y Operatividad (Hazop), combinado con el método generalizado “What if”, manejado a través de una matriz de riesgo en forma semicuantitativa.
4. Análisis de las consecuencias potenciales en el lugar identificado como de peligro, utilizando un modelo atmosférico mediante la simulación de contaminación y riesgo para industrias (SCRI), tomando como el peor escenario la liberación total del cloro gaseoso.

A continuación se describen las cuatro etapas del proceso de evaluación, pero cabe anticipar que en las últimas dos de ellas se presentan los resultados y la discusión sobre las mismas.

## **6.2. Procedimientos preliminares**

La descripción de tratamiento de aguas residuales municipales, junto con la distribución de los diversos componentes de la planta, es fácil de encontrarse en la literatura. Para este trabajo la atención fue dirigida hacia el sistema de distribución y dosificación del cloro gaseoso.

Así, como primer paso se elaboró un cuestionario que se aplicó, mediante entrevistas, al gerente de la planta, al supervisor y al operador del sistema de dosificación del cloro, a fin de identificar las situaciones de alto riesgo mediante el método generalizado “What if” y de Riesgos y Operatividad (Hazop).

El diagrama de identificación de causas potenciales en el proceso para identificar cloro, se presenta en la figura 6.1.

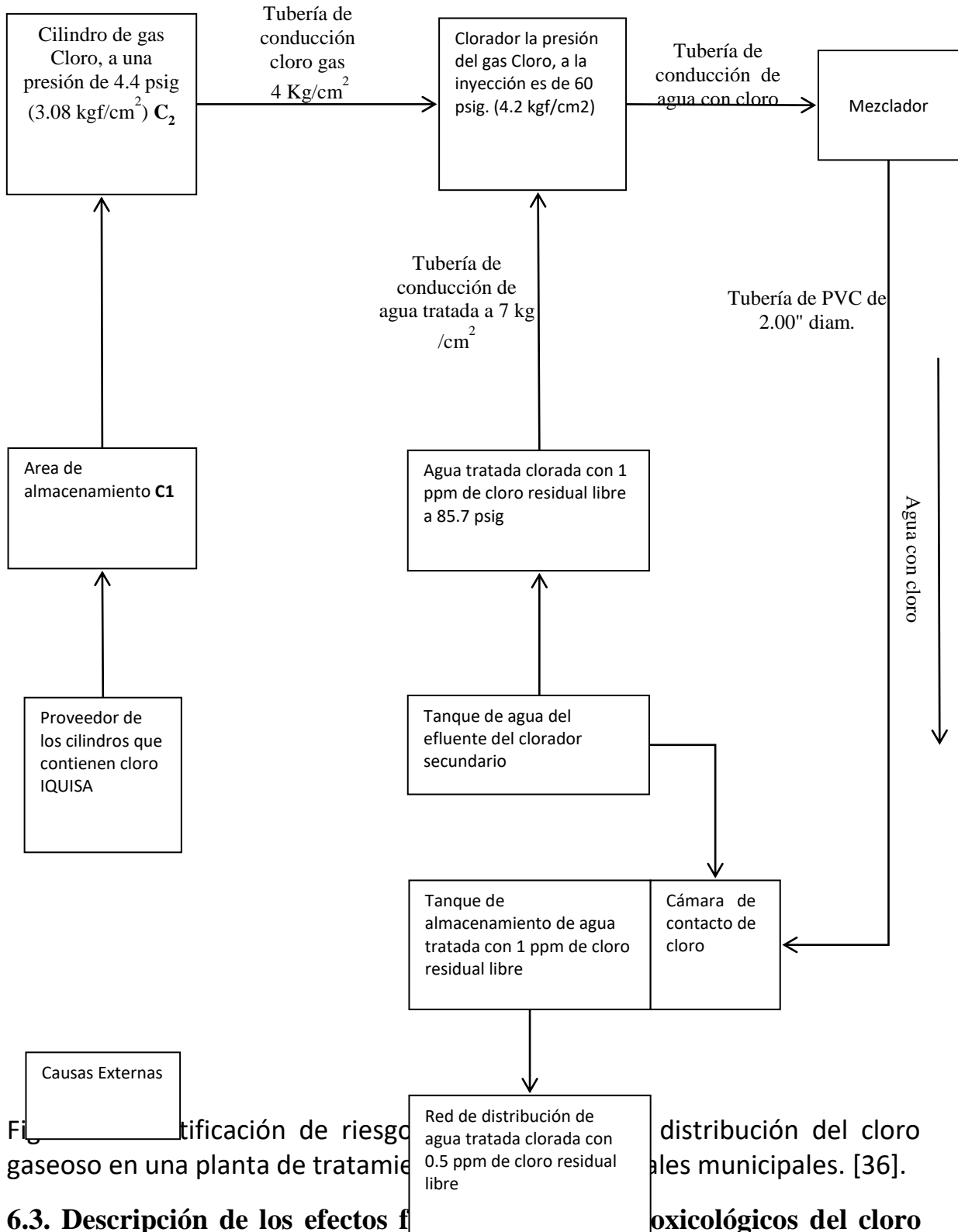


Fig. 6.3. Identificación de riesgo de distribución del cloro gaseoso en una planta de tratamiento de agua para las autoridades municipales. [36].

### 6.3. Descripción de los efectos fisiológicos y toxicológicos del cloro gaseoso.

El cloro existe como gas o líquido, es inflamable no explosivo, tiene un olor característico, es de color amarillo verdoso y es cerca de 2.5 veces más pesado que el aire. Si se libera del tanque o del sistema a la atmósfera, el cloro se mezclará y concentrará en los niveles más bajos del edificio o área donde ocurra la fuga. Por otro lado, el cloro líquido es ámbar transparente alrededor de 1.5 veces más pesado que el agua.

El cloro gaseoso es principalmente un irritante respiratorio, pero puede causar también irritación de ojos a una concentración tan baja como 0.09 ppm (partes por millón). El límite de detección de cloro por el olfato humano es de 3 ppm, la cual es una concentración lo suficientemente baja que permite detectar con rapidez y oportunidad cualquier situación de peligro. A concentraciones del orden de 15 ppm, el cloro gaseoso puede causar irritación inmediata de la garganta.

Las concentraciones de cloro gaseoso en el orden de 50 ppm son peligrosas y de 1000 ppm pueden incluso ser fatales en caso de exposición muy breve. Estos niveles exceden en el orden de 2.5 a 50 veces el valor guía establecido para planes de respuesta en caso de emergencia, que es de 20 ppm.

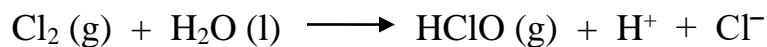
Los síntomas ante la exposición, si una concentración suficiente de cloro gaseoso se encuentra presente en el ambiente, son: la irritación de las membranas mucosas, del sistema respiratorio en su conjunto, de la piel y, si la cantidad es mayor a 15 ppm, causará irritación de los ojos, garganta y hasta dificultad para respirar. Si el tiempo de exposición es prolongado pero con bajas concentraciones de cloro gaseoso, puede provocar una excitación general en la persona afectada, además de confusión mental, irritación de la garganta, copiosa salivación y estornudos.

Los síntomas ante una exposición a altas concentraciones son: náuseas y vómito, seguidos por dificultades para respirar. En casos extremos la dificultad para respirar puede aumentar a tal punto que ocasiona la muerte por sofocación. La tabla 6.1 resume los síntomas y efectos del cloro gaseoso de acuerdo a su concentración.

Tabla 6.1. Efectos del cloro sobre la salud a diferentes concentraciones. [36].

<b>Concentración de cloro (ppm)</b>	<b>Efectos en la salud</b>
0.09	Irritación de ojos
3.0	Se detecta por el olfato humano
15.0	Irritación inmediata de garganta.
50.0 respirar	Náuseas, vómito y dificultad para respirar
100 hasta	Aumenta la dificultad para respirar  la sofocación y muerte.

El cloro gaseoso se hidroliza de manera casi completa para formar ácido hipocloroso (HClO):



El ácido hipocloroso se disocia en iones hidrógeno ( $\text{H}^+$ ) e hipoclorito ( $\text{OCl}^-$ ), según la reacción reversible siguiente:



El cloro provoca la disminución del pH del agua a causa de los iones hidrógeno que se producen en las reacciones anteriores, por lo que el pH del agua es un factor muy importante que sirve para determinar el grado con el que el ácido hipocloroso se disocia para producir hipoclorito.

El ácido hipocloroso, que es el agente desinfectante primario, predomina si el pH es menor a 7.5, siendo alrededor de 80 veces más eficaz que el ion hipoclorito, el cual predomina si el pH es mayor de 7.5. El HClO y ClO<sup>-</sup> son comúnmente descritos juntos como “cloro libre disponible” en el sentido en que se utiliza para la desinfección.

Cuando se adiciona al agua, el cloro oxida a la materia orgánica por igual. Por lo que no todo el cloro que se agrega al agua da por resultado la producción de cloro libre disponible. La cantidad de cloro que reacciona con los compuestos inorgánicos (Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>) y con las impurezas orgánicas se conoce como la demanda de cloro, siendo necesario satisfacerla para que se forme cloro libre disponible. La aplicación de cloro al agua hasta el punto en que hay cloro libre residual disponible se denomina cloración hasta el punto de cambio.

#### **6.4. Evaluación del riesgo del proceso utilizando el método de Riesgos y Operatividad (Hazop), combinado con el método generalizado “What If” y midiéndolo con una Matriz de Riesgo en forma semicuantitativa.**

El método generalizado “What If” se utilizó como técnica formal para la identificación de las situaciones de riesgo y sus consecuencias potenciales. Para ello se elaboró un cuestionario formulado en base a la descripción del proceso, siendo posteriormente llenado con las respuestas del gerente de la planta, el supervisor y el operador del sistema de distribución de cloro, quienes respondieron durante entrevistas separadas.

El método de Análisis de Riesgos y Operatividad (Hazop) complementa el método “What If”, dándole estructura y orden para la revisión más rigurosa del proceso, logrando resultados con gran detalle y mayor resolución.

El proceso de cloración se analizó línea por línea y se identificaron posibles causas de riesgo. Se estudiaron “nodos” individuales en el proceso en base a alguna variable que pudiera ser observada o medida de manera explícita o al menos implícitamente. Entre las variables importantes se incluyeron:

- Presión de trabajo
- Diferencia de presiones en ramales o accesorios
- Flujo
- Concentración
- Reactividad
- Control e instrumentación
- Equipo
- Operadores y personal de mantenimiento (con el fin de detectar errores).

Cada “nodo” fue estudiado mediante el método “What If”, se identificaron posibles escenarios de escape del cloro que pudieran representar un peligro y ocasionar como consecuencia daños al personal de la planta, al equipo y al medio ambiente.

Para calcular el valor de riesgo ambiental se determinaron los valores de frecuencia y severidad de manera semicuantitativa, utilizando como base la Matriz de Riesgo de 3x3 que fue tomada de la Guía para la Preparación de un Programa Preventivo y Administración del Riesgo, la cual fue desarrollada por la oficina de Servicios de Emergencia del Estado de California, EUA. En este trabajo se modificó la matriz 3x3 a una matriz de 4x4 con el objetivo de manejar un intervalo de mayor amplitud que permitiera valorar en forma más gradual cada situación de riesgo identificada, como se describe esquemáticamente en la figura 6.2.

La matriz para medir el riesgo se forma con dos variables:

A. Probabilidad de liberación de gases.

B. Severidad de las consecuencias en caso de liberarse sustancias altamente peligrosas.

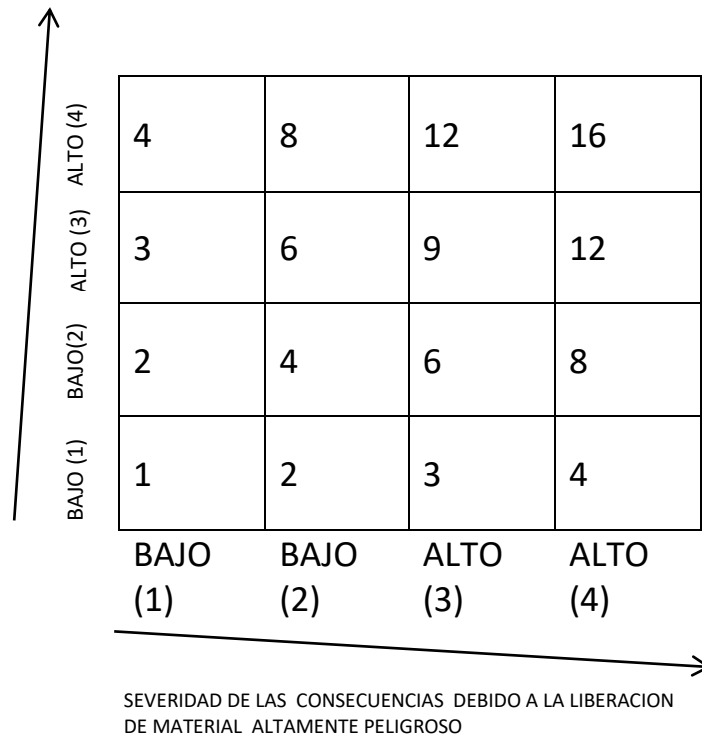


Fig. 6.2. Matriz para medir el riesgo. [36].

Al multiplicar estas dos variables se obtiene un valor que además de representar el riesgo permite determinar las situaciones de mayor severidad, al simular los efectos que ocasionaría la liberación del gas; así,

$$(A \times B) = \text{Valor de riesgo como factor de análisis de liberación.}$$

Los valores de probabilidad de liberación de alguna sustancia altamente peligrosa (A) y la severidad de las consecuencias (B) se representan para varios niveles mediante los valores dados en el siguiente cuadro:

Nivel	Probabilidad de escape o fuga (A)	Severidad de las consecuencias debido a la fuga de sustancias altamente peligrosas
-------	-----------------------------------	--



Bajo	1	1
Bajo	2	2
Alto	3	3
Alto	4	4

El criterio aplicado para los intervalos de los valores es el siguiente:

Probabilidad de escape o fuga (A):

1. (Bajo). Se espera que ocurra una vez durante la vida de la planta.
2. (Bajo). Entre 5 – 10 años de estar operando la planta.
3. (Alto). Entre 1 – 5 años de estar operando la planta.
4. (Alto). Entre 0 – 1 años de estar instalada la planta.

Severidad de las consecuencias (B):

1. (Bajo). Que resulta en problemas operacionales o daños sencillos, sin daños a la propiedad o a la salud de los trabajadores.
2. (Bajo). Que resulta en problemas operacionales con interrupción del trabajo, con irritación o molestias al trabajador debido a las emisiones de cloro gaseoso, con pérdidas de la propiedad menores a \$100 000 pesos.
3. (Alto). Que resulta de daños múltiples, con interrupción operacional significativa o con pérdidas en las propiedades entre \$100 000 y \$1 000 000 pesos, con daños a la salud del trabajador, se presentan los síntomas de náuseas y sofocación.

4. (Alto). Que resulta en muertes o pérdidas debido a la cantidad de gas inhalado, ocurre afectación al medio ambiente y daños a la propiedad, o producción, mayores que \$1 000 000 pesos.

### 6.5. Identificación de las situaciones de mayor riesgo

Al ordenar los factores de riesgo en orden decreciente se identificaron cuatro situaciones con el mayor grado de riesgo potencial, según se muestra en la tabla 2.

El peor de los escenarios se podría presentar cuando la conexión del niple sufriera fractura si el tanque fuese golpeado durante la operación de transferencia y manipulación. Con este escenario en mente se aplicó el modelo de dispersión de un gas liberado en forma masiva e instantánea al ambiente.

El análisis de consecuencias potenciales, en el lugar de riesgo identificado, se realizó utilizando un modelo atmosférico, mediante la simulación de contaminación y riesgo para industrias (SCRI), tomando como el peor escenario la liberación total del gas cloro.

El modelo utilizado sirvió para determinar la distancia a la cual las concentraciones de cloro, que se libera en el peor de los escenarios, pudieran caer al valor estándar aceptado por norma como no peligroso para la salud (ERPG-3) en base a consideraciones tomadas en el terreno urbano.

Tabla 6.2 Manejo del cloro. Factores de riesgo. [36].

Situación	Factor de riesgo

1) Si el tanque de almacenamiento se rompiese, o si la conexión del niple se fractura, ocurrirá la descarga completa del cloro al ambiente.	4
2) Si se presentan problemas de corrosión en el tanque se observará la emisión de cloro gaseoso con alta presión hacia el ambiente.	4
3) Si el cilindro de cloro gaseoso presentara fugas en el momento de su instalación.	4
4) Si la tubería de suministro de cloro se rompiese.	4

## 6.6. Análisis de las consecuencias potenciales.

Suponiendo que en el peor de los casos ocurriese la fuga total de cloro gaseoso, se encontró que a una distancia de 360 metros de la fuente de emisión la concentración calculada fue de 30 ppm, que es el valor al cual la población puede tener daños inmediatos a su vida y salud (IDLH). El tiempo que tarda la nube en recorrer esa distancia es de 2 minutos y 59 segundos.

El valor guía de planeación de respuesta para casos de emergencia (ERPG-3) en fugas de cloro es de 20 ppm de concentración y se estimó tener este valor a una distancia de 420 m en un tiempo de 3 minutos y 29 segundos.

La concentración de 100 ppm, que puede provocar sofocación y muerte para un trabajador, se presentaría a una distancia de 220 m de la fuente de emisión en un tiempo de 1 minuto y 50 segundos.

Las condiciones que se utilizaron para la corrida de simulación fueron las siguientes:

Masa = 1 000 kg

Altura = 2 m

Viento = 2 m/s

Radio del recipiente = 0.36 m

Para el cálculo de la estabilidad se tomaron los siguientes parámetros: si la simulación se realiza con el percance ocurriendo de día o de noche, con alta o baja nubosidad y si se considera la radiación solar incidente, con los cuales se puede determinar la clase de estabilidad que le corresponde. Para estas corridas se utilizó la estabilidad E, haciendo la consideración de que la fuga o escape ocurre por la noche y se tiene nubosidad alta.

Tabla 6.3. Resultados de las simulaciones para la dispersión de cloro gaseoso liberado en forma masiva e instantánea. [36].

Distancia (km)	Concentración (ppm)	Tiempo (h:m:s)
0.030	11190	0:0:12
0.100	707.54	0:0:50
0.150	265.11	0:1:15
0.190	150	0:1:34
0.220	102.37	0:01:50
0.360	30.0	0:02:59
0.420	20.0	0:03:29
1.0	2.29	0:08:20
1.5	0.77	0:12:30
2.0	0.373	0:16:40

La distancia determinada con el simulador para la cual se cumple el valor guía de respuesta en caso de emergencia (ERPG-3 = 20 ppm.), fue de 420 metros. La distancia para la cual se cumple el índice de daños inmediatos a la vida y a la salud (IDLH = 30 ppm) fue de 360 metros.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados presentados indican que cualquier persona que se encuentre a una distancia menor a 360 m puede resultar dañada o hasta poner en riesgo su vida. Por lo anterior se recomienda que las personas que laboran dentro de un radio de 420 metros sean capacitados para responder en caso de fuga de cloro desde el cilindro. Deberán señalarse claramente las rutas de evacuación y deberá contarse con equipo adecuado para protección del personal. El detector de fugas de cloro, que ya se encuentra instalado en el área de dosificación del gas, es un dispositivo muy útil para alertar de manera inmediata de algún escape o fuga, lo que ayuda a que el personal se proteja a tiempo y pueda ponerse en marcha oportunamente el plan de contingencia dentro de la planta.

La zona que se predice resultará más seriamente afectada será la que se encuentre hacia el suroeste (SW) del tanque de cloro, ello durante los meses de enero y febrero, pero durante marzo y abril la zona más seriamente afectada cambia hacia el Oeste-Noroeste (WNW). Lo anterior depende de la dominancia de los vientos, la cual es función de la estación del año, según el monitoreo diario horario promedio que se registró durante los meses de enero a junio de 1999 en la estación Noreste del Sistema Integral de Monitoreo Ambiental (SIMA).

Dentro de la planta, si los vientos vienen del ESE como ocurre la mayor parte del año, la zona más afectada será aquella en donde se encuentran los clarificadores secundarios, el tanque de almacenamiento y la casa de bombas. En la zona habitacional el área dañada abarcará a la parte más cercana de una colonia.

Si los vientos vienen del NE, la zona afectada será hacia el SW, donde se encuentran los clarificadores primarios, los reactores, la bomba de lodos de retorno, las oficinas generales y la caseta de vigilancia. En la zona habitacional el área dañada abarcará a la porción más cercana de una colonia.

Una recomendación que puede ayudar a disminuir el valor de riesgo que representa la instalación de un tanque de cloro gaseoso de 1 tonelada, sería el sustituirlo por cilindros de menor capacidad de almacenaje, con los cuales, en el peor escenario la cantidad de cloro fugado sería menor.

Otra recomendación es la elaboración de un Plan de Contingencia para los que laboran en la planta, los vecinos y las autoridades civiles del lugar, en el cual se consideren entre otros los siguientes aspectos:

- a) Establecer un plan de acción claramente definido que ayude a eliminar la confusión durante el periodo de crisis.
- b) Establecer sistemas de alarma en línea directa con los bomberos u otros cuerpos de emergencia pública.
- c) Identificar y señalar las rutas de evacuación en caso de emergencia.
- d) Capacitar al personal en el manejo del cloro y en el uso permanente del equipo adecuado de seguridad que se requiere para su protección.
- e) Instalar equipos para detectar la dirección de viento, con el fin de identificar la ruta de la posible fuga.

## **RESUMEN**

Un estudio para determinar el nivel de riesgo planteado por la repentina fuga de un agente químico peligroso ha sido efectuado en una planta de tratamiento de aguas residuales localizada en la Zona Metropolitana de Monterrey. La planta utiliza un tanque de cloro gaseoso de una tonelada de capacidad y el nivel de riesgo de una posible liberación de este gas fue avaluado siguiendo un procedimiento basado en el método generalizado “What If” (¿Qué pasa si?) y el de Riesgos y Operatividad (Hazop), a fin de determinar posibles fallas operacionales y riesgos en la planta y sus alrededores. Una matriz 4x4 produjo indicadores para un análisis de riesgo semicuantitativo en caso de una fuga repentina del cloro gaseoso. Entre otras

situaciones se encontró que a una distancia de 420 metros de la fuente de emisión, la concentración de cloro calculada fue de 20 ppm, valor al que no existe riesgo a la salud y vida de la población. El tiempo que toma la nube en recorrer esa distancia es de 3 minutos y 29 segundos.

**Palabras claves:** Riesgo, Análisis de riesgo, Administración de seguridad de procesos, Cloro, Fuga de cloro, Simulación de contaminación y riesgo, Daños a la salud.

### **Abstract**

A study to determine the level of risk posed by the sudden release of a hazardous chemical was carried out at a wastewater treatment plant in the metropolitan city of Monterrey. The plant uses a chlorine gas tank with a 1-ton capacity. The level of risk of a possible release of this gas was evaluated following a procedure based on the “What If?” and HAZOP methods, in order to determine possible operational failures and hazard in the plant and its surroundings. A 4x4 matrix gave indicators for a semiquantitative risk analysis in case of a sudden release of chlorine gas. Among other things it was found that at 420m from de source, the chlorine concentration fell to 20 ppm, a value which does not posses a threat to the life and health of the nearby population. Three minutes and 29 seconds was the time needed the plume in order to move 420m after the release of chlorine.

**Keywords:** Risk, Risk analysis, safety Process Management, Chlorine, Release of hazardous chemicals, Simulation of contamination and risk, Immediate Damage to Life and Health (IDLH).

## **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

Con el desarrollo de este trabajo se cumple con los objetivos que se pusieron como metas, ya que se describen las características más importantes del cloro y su aplicación en ingeniería ambiental.

Se ve la importancia del cloro, por su eficacia y su amplia aplicación como desinfectante del agua.

El uso correcto del cloro ha permitido que las enfermedades hídricas disminuyan en todo el mundo, aunque todavía queda mucho por hacer; el conocimiento cada vez más profundo de la química del cloro permitirá que se cumplan los objetivos más generales de mejorar la calidad de vida de la población y con ello aumentar la productividad laboral.

Se recomienda que los estudios sobre el cloro se profundicen y se apliquen en el diseño de cloradores eficientes y baratos, que, por un lado permitan la desinfección y por otro disminuya el consumo de energía en su aplicación.

### **BIBLIOGRAFÍA:**

1. Benefield, L.D. et. Al. "Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment". Prentice Hall (1982).



2. Clark, F.E. "Determination of Chloride in Water: Improved Colorimetric and Titrimetric Methods". Anal. Chem. 22 1950. Pág. 553.
3. Departamento de Sanidad del Estado de Nueva York. "Manual de Tratamiento de Aguas". Editorial Limusa (1981).
4. Eckenfelder, W.W. "Principles of Water Quality Management". CBI Publishing (1980).
5. Fair, G. M. et. al. "Purificación de Aguas y Tratamiento y Remoción de Aguas Residuales". Limusa (1981).
6. Fernández, G. "Manual de Laboratorio de Química del Agua". DEPFI, UNAM (1985).
7. Jolley, R.L. "Water Chlorination: Environmental Impact and Health Effects". An Arbor Science (1978).
8. Masschelin, W.J. y Rice, R.G. "Chlorine Dioxide. Chemistry and Environmental Impact of Oxygechlorine Compounds". An Arbor Science (1979).
9. Sawyer C.N., Mc Carty P.L. y Parkin G.F., "Química para Ingeniería Ambiental". MacGraw-Hill 4ª E. (2001).

10. Peavy H. S., Rowe D.R. y Tchobanoglous G. Environmental Engineering. Mc Graw-Hill. (1986).
11. Soqui, A., et. al. "Manual de Técnicas Seleccionadas de Análisis Físico-Químicos y Microbiológicos del Agua". Bufete Tecnológico Universitario.
12. Conseguir la dioxina cero. Una estrategia de emergencia para la eliminación de dioxina, por Joe Thornton, Julio 1994. Impreso en un papel totalmente exento de cloro (TCF). Una investigación de Greenpeace para imprimir su informe, reveló un contenido de dioxina mucho mayor que el del papel fabricado mediante el procedimiento de blanqueamiento moderno con dióxido de cloro.
13. Anforderungen zu emissionsbegrenzung von dioxinen und furanen, Laenderausschusses fuer immissionsschutz, Alemania (alemán: Medidas para la limitación de dioxinas y furanos. Departamentos estatales para su prevención). Proyecto del informe, Abril de 1993.
14. Emissies van dioxinen in Netherland (Holandés: Emisiones de dioxinas en Holanda) informe TNO 770501003, Abril 1993.
15. Stofdossier dioxinen (Holandés: Dioxinas del expediente del material) Informe VITO 941055, mediados 1995.
16. Emisiones de los microcontaminantes tóxicos orgánicos procedentes de los motores de barcos: primeras determinaciones en tres barcos de crucero. Informe TNO 51115, Diciembre 1992.
17. Relación entre el cloro en las corrientes de desecho y las emisiones de dioxina procedentes del tubo de escape de la cámara de combustión de los desechos. Finales 1995, ASME.

18.<http://www.ping.be/~ping5859/Es/CloroDiInp.Es.html>

18. Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 12, John Wiley and Sons, New York, 1978.

19. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume A, VCH Publishers, New York, 1989.

20. Encyclopedia of Chemical Processing And Design, Marcel Dekker, Inc., New York, 1987.

21. Hydrogen Chloride And Hydrogen Fluoride Emission Factors For The NAPAP (National Acid Precipitation Assessment Program) Emission

22. Inventory, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, October 1985.

23. Atmospheric Emissions From Hydrochloric Acid Manufacturing Processes, AP-54, U.S. Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, NC, September 1969.

24. Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente. Gaceta Ecológica (1989).

25. Guidelines for Hazard Evaluation Procedures, (1995). Center for Chemical Process Safety. American Institute of Chemical Engineers.

26. Modelos Atmosféricos para la Simulación de Contaminación y Riesgos en industrias. Manual de referencia versión 2.0 (1993). Sistemas Heurísticos, S.A. de C.V.
27. Reynolds, Tom D. and Richards, Paul A. (1996). Unit operations and Processes in environmental engineering, 2<sup>nd</sup>. Edition, p. 114 – 127. PWS Publishing Company.
28. Hammer, Mark J. and Hammer Jr. Mark J. (1996). Water and Waterworks Technology, Prentice Hall. International, Inc. Englewood Cliffs.
29. Henry, J. Glynn, Heinke, Gary W. (1999) Ingeniería Ambiental, Editorial Prentice Hall, México, p. 405 – 406.
30. Kletz. Trevor A. Hazaop and Hazan. Notes on the identification and assessment of hazard, (1986). The Institution of Chemical Engineers, Rugby, England.
31. Guía para la preparación de un Programa Preventivo y Administración del Riesgo (1989), Oficina de Servicios de Emergencia del Estado de California, USA.
32. Emergency Response Planning Guideline Committee, (1989), American Industrial Hygiene Association, (AIHA), Akron, OH.
33. Pocket Guide to Chemical Hazards, (1990). National Institute for Occupational Safety and Health, US Government Printing Office, Washington, D.C. 20402.

34.[http://www.catedu.es/ctamagazine/index.php?option=com\\_content&task=view&id=235&Itemid=2&date=2010-06-01](http://www.catedu.es/ctamagazine/index.php?option=com_content&task=view&id=235&Itemid=2&date=2010-06-01)

35.Mihelcic, J. R. 2001. Fundamentos de ingeniería ambiental. Limusa Wiley. México.

36.Liñán, M. A. Análisis de riesgo ambiental y su aplicación al almacenamiento y manejo de coros industrial. Ciencia UANL/vol. V, No.2. Abril-Junio 2002.

## **ANEXOS**

### **ANEXO A. Determinación de cloruros.**

El experimento que se ilustra a continuación está preparado para mostrar el concepto de formación de complejos y su estabilidad aplicando el análisis cuantitativo de ión cloruro en agua.

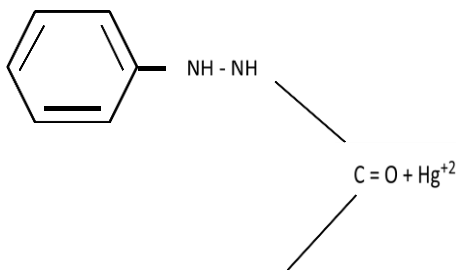
La teoría básica es la siguiente:

Cuando el ión cloruro se titula en el agua con Hg, la reacción:



Es esencialmente estequiométrica.  $\beta_2$  es la constante de estabilidad.

El punto final de la titulación mercurimétrica del cloruro se puede detectar mediante fenil carbazona. En el intervalo de pH de 2.3 a 2.8, la difenilcarbazona forma un complejo azul violeta con los iones mercurícos



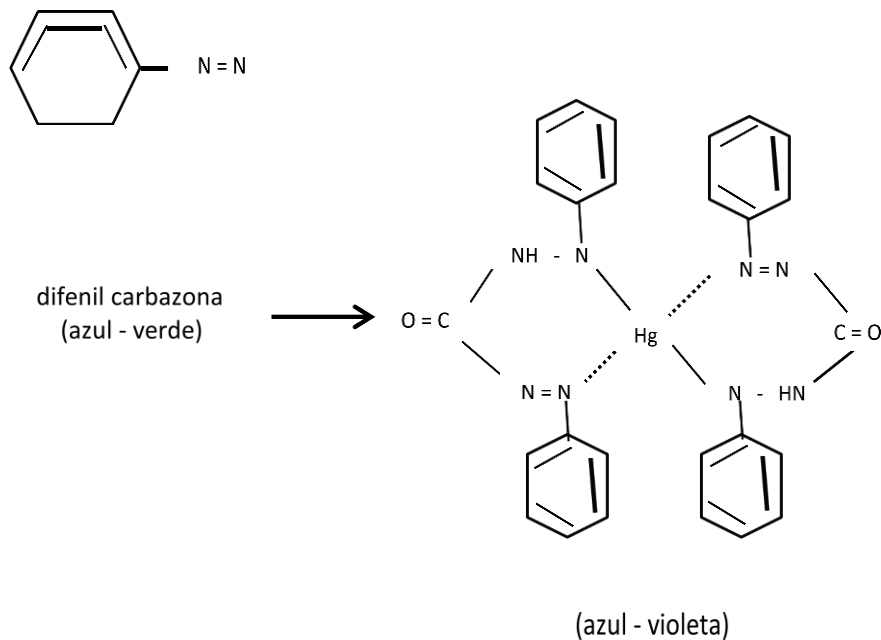


Fig. A.1 Sustancias que intervienen en la determinación mercurimétrica.

La definición del cambio de color en el punto final se mejora utilizando cianol xileno FF como indicador de pH y como color de fondo.

## PROCEDIMIENTO

I.- Valorar la solución de nitrato titulado por duplicado muestras de 10 ml. De solución valorada de NaCl diluida a 100 ml. Con agua destilada que contenga alrededor de 10 mg de  $\text{NaHCO}_3$ , en la siguiente forma:

(a) Adicionar 1.0 ml. De reactivo indicador – acidificador; el color de la muestra debe ser azul verdoso en este momento. Un color verde pálido indica que el pH es demasiado bajo ( $< 2.0$ ) y el color azul puro indica que el pH es muy alto ( $> 3.8$ ). Si se utiliza un potenciómetro para ajustar el pH se debe emplear un electrodo de referencia que no contenga cloruros. El pH se ajusta a  $2.5 \pm 0.1$ .

(b) Titular con el nitrato mercúrico hasta un punto final de color púrpura.

(c) Titular un blanco de agua destilada que contenga alrededor de 10 ml. de  $\text{NaHCO}_3$  (adicionados para dar capacidad de amortiguación a los cambios de pH durante la adición del titulante ácido).

II.- Titular una muestra de agua corriente (100 ml. o una alícuota más pequeña que contenga como más 10 mg. de  $\text{Cl}^-$  diluidos a 100 ml con agua desionizada o destilada). Realizar esta titulación cuando menos cinco veces de modo que pueda hacerse una estimación de precisión.

## **ANÁLISIS DE DATOS**

Calcular la concentración promedio de cloruros y la desviación estándar para las cinco muestras de agua corriente.

## **APARATOS**

Matraces Erlenmeyer de 250 ml; pipetas y buretas.

## **REACTIVOS**

Solución valorada de cloruro de sodio, 0.0141 M, 1.00 ml. = 0.5 mg de  $\text{Cl}^-$ . Secar el NaCl durante toda la noche en una estufa a  $140^\circ\text{C}$ . Disolver 0.841 g de NaCl en agua libre de cloruros y diluir a un litro.

Reactivo indicador – acidificador: Disolver en el siguiente orden, 250 mg de difenilcarbazona; 4 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado y 30 mg de cianol xileno FF en 100 ml de alcohol etílico al 95% o alcohol isopropílico. Almacenar en un frasco oscuro en refrigeración. Este reactivo no es estable indefinidamente y su deterioro será causa de que el punto final sea lento y los resultados obtenidos sean altos.



Nitrato mercúrico, aproximadamente 0.007 M: disolver 2.3 g de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  ó 2.5 g de  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , en 100 ml de agua destilada que contiene 0.25 ml de  $\text{HNO}_3$  concentrado. Diluir a un litro; muestras desconocidas: Agua corriente.

## **ANEXO B. Otras técnicas de determinación de cloruros.**

### **Principio.**

En una solución ligeramente alcalina o neutra, el  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  indica el punto final de la reacción de todo el cloruro con el  $\text{AgNO}_3$ . El cloruro de plata se precipita cuantitativamente antes de que se forme el  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . El pH de la muestra al llevar a cabo la valoración deberá encontrarse entre 7 y 8, debido a que los iones  $\text{Ag}^+$  se precipitan como  $\text{Ag}(\text{OH})_3$  si el pH es alto. Por el contrario, si el pH es más bajo se tiene que el ión cromato ( $\text{CrO}_4^-$ ) se convierte en ión dicromato ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ ).

### **REACTIVOS**

- Cromato de potasio. Disolver 5 g de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  en 50 ml. y agregar solución de nitrato de plata hasta aparecer un precipitado rojo. Reposar durante 12 horas y filtrar. Diluir a 100 ml.
- NaOH 0.1 N. Disolver 4 g de NaOH en 1 litro de agua.
- $\text{H}_2\text{O}_2$  al 3%
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.1 N. Disolver 2.8 mg de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en 1 litro de agua.

- NaCl 0.0141 N. Disolver 824 mg de NaCl secado a 140°C por 1 hora y aforar a 1000 ml.
- Nitrato de plata 0.0141 N. Disolver 2.395 g de AgNO<sub>3</sub> y aforar a 1 litro.

**NOTA:** la normalidad exacta de AgNO<sub>3</sub> puede determinarse usando 10.0 ml. de NaCl

0.0141 N, utilizando cromato de potasio como indicador.

$$\text{Normalidad del nitrato de plata} = \frac{0.0141}{\text{ml. de AgNO}_3} \quad (\text{B.1})$$

Todos los reactivos arriba mencionados se preparan con agua desionizada.

## TÉCNICA

- Se toman 50 ó 100 ml. de agua desionizada en un matraz Erlenmeyer.
- Se agrega 1 ml. del indicador de K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>
- Se agrega solución estándar de AgNO<sub>3</sub> hasta un vire de color amarillo rojizo.
- Se emplea una muestra de 50 ó 100 ml. o una alícuota diluida a este volumen.
- Si la muestra se encuentra muy colorida, se agregan 3 ml. de suspensión de Al(OH)<sub>3</sub>, se mezcla, se deja sedimentar, se filtra y se lava combinando el filtro y el lavado

(f) Si la muestra contiene sulfuros, sulfitos o tiosulfatos en altas concentraciones, se agrega 1 ml. de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y se agita.

(g) Si es necesario, se ajusta el pH entre 7 y 8 con soluciones de  $\text{NaOH}$  0.1 N ó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.01 N.

(h) Agregar 1 ml. del indicador de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$

(i) Titular con una solución estándar de  $\text{AgNO}_3$  0.0141 N hasta un vire amarillo rojizo, tan intenso como el que se observa en el blanco.

## CÁLCULOS

$$\text{mg/L de Cl}^- = \frac{(A - B) N (35450)}{M} \quad (\text{B.2})$$

donde:

A = ml. de  $\text{AgNO}_3$  gastados en la muestra

B = ml. de  $\text{AgNO}_3$  gastados en el blanco (0.2 - 0.3 ml)

N = Normalidad del  $\text{AgNO}_3$

M = ml. de muestra usados.

## ANEXO C. Cloración del agua residual.

La determinación de la demanda se hace para conocer la cantidad de cloro que debe aplicarse al agua, para producir cloro libre, combinado o residual aprovechable después de un período de contacto seleccionado.

## PROCEDIMIENTO

Se requiere muestras cuya dosis y pH óptimos de coagulación hayan sido determinados.

Clorar a punto de quiebre de acuerdo al procedimiento siguiente:

- (a) Ponga en un vaso o frasco 4 L de agua negra a la cual se le determinaron dosis y pH óptimos para coagulación.
- (b) Tome una muestra de 250 ml. y transfiera a una botella de 300 ml.
- (c) Agregue a cada botella los ml. de la solución de cloro que le correspondan.
- (d) Espere 30 min. Y determine el cloro residual de acuerdo a los siguientes pasos:
- (e) Agregue 2.5 ml. de ácido acético a la muestra de 250 ml.
- (f) vierta 0.5 g de yoduro de potasio.
- (g) Titule inmediatamente con tiosulfuro de potasio, usando almidón como indicador.
- (h) Cálculos:

$$\text{mg/L de Cl}_2 = \frac{(A + B) \times N \times 35,450}{\text{ml. de muestra}}$$

donde:

A = ml. de tiosulfato

N = normalidad del tiosulfato

B = Volumen, en ml. agregado al “blanco” de agua.

(i) Tome 250 ml. de agua libre de cloro (destilada) y transfiera a una botella de 300 ml.

(j) Agregue a cada botella los ml. de la solución de cloro que le correspondan (de 1 a 30 ml.), espere 30 min. y siga con los pasos (e), (f), (g) y (h).

(k) Tome 250 ml. de agua negra y transfiera a una botella de 300 ml.

(l) Agregue a cada botella los ml. de la solución de cloro que le correspondan (de 1 a 30 ml.), espere 30 min. y siga con los pasos (e), (f), (g) y (h).

## **RESULTADOS**

(a) Reporte en forma tabular los resultados.

(b) Obtenga una gráfica de dosis de cloro, en mg/L, contra cloro residual, en mg/L, para los tres tipos de agua.

## **APARATOS**

- Vasos de precipitación, probetas.
- Botellas de 250 ml.
- Pipetas, buretas.
- Agitador mecánico de 6 plazas.

## **REACTIVOS**

- Sulfato de aluminio (1 ml. = 10 mg)
- Ácido Clorhídrico 1 N.
- Hidróxido de sodio 1 N.
- Aguas muestra.
- Solución de hipoclorito de sodio de 30,000 a 50,000 mg de cloro equivalente por litro (guardar en frascos color ámbar).
- Ácido acético concentrado

- Solución 0.025 N de tiosulfato de sodio.
- Yoduro de potasio (cristales).
- Solución de almidón como indicador.

### **Otra variación de la técnica para el cloro residual.**

#### **Propósito de la prueba.**

Se emplea para medir las concentraciones de cloro libre y combinado. El cloro libre se puede encontrar en tres formas: cloro molecular ( $\text{Cl}_2$ ), ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ) y en forma del ión hipocloroso ( $\text{OCl}$ ) en diversas proporciones y dependiendo del pH del agua. El cloro residual combinado se presenta como: monocloramina ( $\text{NH}_2\text{Cl}$ ), dicloramina ( $\text{NHCl}_2$ ) y tricloramina ( $\text{NCl}_3$ ).

#### **REACTIVOS**

- Yodo resublimado.
- Ácido acético glacial.
- Yoduro de potasio en cristales.
- Almidón al 2%. Preparar una pasta con 2 g de almidón y un poco de agua. Agregarla a 100 ml. de agua hirviendo, agitar y dejar reposar durante 12 horas. Filtrar y almacenar el líquido. Preservarlo con 125 mg de ácido salicílico.
- Dicromato de potasio 0.0100 N. Disolver 490.4 mg de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  grado reactivo secado a  $240^\circ\text{C}$  por 4 horas y aforar a 1000 ml. Almacenar en frasco oscuro.
- Solución patrón de tiosulfato de sodio 0.1 N. Disolver 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 1 litro de agua hervida. Almacenar durante 2 semanas en frasco oscuro para oxidar cualquier cantidad de bisulfito presente y agregar 2

ml. de cloroformo, para disminuir la descomposición del tiosulfato por microorganismos.

- Solución estándar de tiosulfato de sodio 0.01 N. Se toman 100 ml de la solución patrón de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.1 N y se aforan a 1000 ml con agua hervida. La normalidad exacta del tiosulfato se puede determinar titulando 10 mL. de la solución de  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  0.01 N usando almidón al 2% como indicador.

$$\text{Normalidad del } \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{1}{\text{ml. de tiosulfato gastados}} \quad (\text{C.1})$$

- Solución patrón de yodo 0.1 N. Disolver 40 g de yoduro de potasio en 25 ml. de agua y agregar 13 g de yodo resublimado y disolverlo. Aforar a 1000 ml.
- Solución estándar de yodo 0.0282 N. Disolver 25 g de KI en 50 ml de agua y agregar exactamente 282 ml. de la solución patrón de yodo 0.1 N y aforar a 1000 ml.

## TÉCNICA

- 1.- Seleccionar el volumen de la muestra (de 500 a 1000 ml. si es agua potable).
- 2.- Ajustar el pH entre 3 y 4 con aproximadamente 5 ml de ácido acético.
- 3.- Añadir aproximadamente 1 g de yoduro de potasio y mezclar.
- 4.- Titular lejos de la luz directa del sol con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.01 N, hasta alcanzar un color amarillo pálido.
- 5.- Añadir 1 ml. de solución de almidón al 2%.
- 6.- Continuar la titulación hasta desaparecer el color azul.

## Titulación del Blanco

1.- Se toma un volumen de agua desionizada igual al volumen de muestra.

2.- Añadir 5 ml de ácido acético, 1 g de yoduro de potasio y 1 ml de solución de almidón.

3.- Llevar a cabo la titulación como sigue:

(a) Si se desarrolla un color azul, titular con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.01 N hasta desaparecer el color azul.

(b) Si el color azul no aparece, titular con una solución de yodo 0.0282 N hasta la aparición de un color azul y titular con  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  hasta decolorar.

### **CÁLCULOS**

$$\text{Mg Cl}_2/\text{L} = \frac{(A \pm B) (35450)}{M} \quad (\text{C.2})$$

donde:

A = volumen (ml) de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gastados en la muestra.

B = volumen (ml) de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gastados en el blanco.

**NOTA:** El volumen del  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gastado en el blanco, se suma si no se desarrolla el color azul y se resta cuando si aparece el color azul.

N = normalidad del  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$



M = volumen (ml) de muestra.

Según los estándares se permite un residual para la protección de la vida acuática de 0.011 mg/L en agua dulce y de 0.0075 en aguas costeras.

**Desinfección de efluentes.-** Los oxidantes químicos son considerados los mejores desinfectantes, con dosis mucho mayores que las requeridas para agua potable, puesto que el amoníaco y una gran variedad de otras sustancias en el agua residual ejercen una gran demanda de cloro, antes de que se obtenga un residual libre. Los rangos de adición de cloro necesarios para proporcionar el residual libre están dados en la tabla No. 2, para varias aguas residuales.

El uso del cloro para desinfección de efluentes de aguas residuales está bajo vigilancia debido a la formación de “halometanos” indeseables. Se ensayan otros desinfectantes para aplicarse en el futuro.

Tabla C.1 Adición de cloro para aguas residuales. [10]

Tipo de agua residual	Dosis de cloro (mg/L) para producir 0.2 mg/L de residual libre después de 15 min. de tiempo de contacto.
<b>Crudas:</b>	
Fresca a rancia	6 - 12
Séptica	12 - 25
<b>Asentadas:</b>	
Fresca a rancia	5 - 10
Séptica	12 - 40
Efluente de prec.	3 - 6
Química.	
<b>Filtros Rociadores:</b>	
Normal	3 - 5
Pobre	5 - 10
<b>Lodos Activados:</b>	
Normal	2 - 4
Pobre	3 - 8
<b>Filtros de Arena:</b>	
Normal	1 - 3
Pobres	3 - 5

## **ANEXO D. Prueba de la ortotolidina – arsenito.**

Propósito de la prueba. Cuando se agrega cloro al agua, reacciona con sustancias y otras que destruyen su poder desinfectante. Por este motivo se necesita agregar una cantidad de cloro que sea suficiente para que reaccione con todas las diversas sustancias y aún quede un exceso o cantidad residual, si se quiere destruir las bacterias. Este cloro residual puede quedar disponible en estado libre, el cual tiene un rápido poder desinfectante; puede quedar combinado con amoníaco formando cloraminas, que son menos activas; o puede quedar absorbido por la materia orgánica formando compuestos orgánicos clorados relativamente inactivos con poco o nulo poder desinfectante.

Puede asegurarse un cloro residual que consiste de cloro libre, empleando una cantidad de cloro suficiente para oxidar la materia orgánica, como se hace en el proceso de sobrecloración, o puede lograrse agregando cantidades relativamente pequeñas de cloro a una agua libre de cantidades apreciables de amoníaco o de materia orgánica. En el control de la cloración es importante saber si el cloro residual queda como cloro libre o como cloro combinado, que es una forma menos activa.

La prueba de ortotolidina – arsenito (OTA), puede usarse para este propósito. Esta prueba mide el cloro residual libre, tal como se emplea para lograr una desinfección más efectiva o para destruir los sabores y olores. También mide el cloro residual combinado, cuando se practica la cloraminación o cuando el amoníaco está presente naturalmente en el agua. Además mide los cloros residuales libre y combinado, cuando ambos están presentes como resultado de una destrucción parcial de la materia orgánica por el cloro.

**Principio de la prueba OTA.** Cuando se agrega el reactivo de ortotolidina a un agua que contiene cloro, se desarrolla un color amarillo verdoso cuya intensidad es proporcional a la cantidad de cloro residual presente. El cloro residual libre reacciona en forma prácticamente instantánea con la ortotolidina, requiriéndose menos de 15 segundos para que se desarrolle

el cloro. El cloro residual combinado, reacciona en forma relativamente lenta con la ortotolidina, requiriéndose 5 min. a 21°C para que se desarrolle completamente el color. En esta forma la presencia o ausencia de un color inmediato o instantáneo, indicará la presencia o ausencia de cloro residual libre. Este color instantáneo puede determinarse cuantitativamente, si se agrega a la muestra, antes de los 15 segundos de agregada la ortotolidina, un agente reductor débil como es el arsenito de sodio. Este neutraliza al cloro combinado antes de que pueda reaccionar con la ortotolidina. El color instantáneo no es afectado por el reactivo de arsenito de sodio y puede compararse con los patrones permanentes en cualquier momento dentro de los 5 minutos siguientes.

Como los patrones permanentes se preparan para semejar los colores debidos al cloro en un agua incolora y libre de turbiedad y de sustancias interferentes, debe hacerse una corrección por estos constituyentes en la muestra, cuando se hace una comparación del color. Esto se logra usando una prueba testigo a la cual se agrega primero el arsenito de sodio, destruyéndose así todo el cloro residual, y después se le agrega el reactivo de ortotolidina, que puede o no desarrollar un color debido a las sustancias interferentes como el manganeso. Si el cloro residual libre se determina midiendo la diferencia de colores entre la porción de prueba y la porción testigo, la interferencia se presentará en las dos porciones y así no afectará a la prueba.

Si se agrega el reactivo de ortotolidina a otra porción de la muestra y se deja reaccionar durante 5 min., se desarrollará un color debido tanto al cloro residual libre como el combinado y así la diferencia entre esta porción y la anterior puede determinarse por comparación con los patrones permanentes y obtenerse la cantidad de cloro residual combinado. En este caso no se necesita un testigo, pues las interferencias se presentarán en ambas porciones de la prueba.

Empleando las lecturas obtenidas de las tres porciones antes descritas, es posible medir el cloro residual libre y el cloro residual combinado. La porción de muestra a la que se agregó primero el reactivo de ortotolidina e inmediatamente después el reactivo de arsenito (celda A), produce un color que representa al cloro residual libre, más el debido a las sustancias

interferentes que pudiese haber. En la porción de muestra a la que se agregó primero el arsenito y luego la ortotolidina (celda B) se desarrolla un color que es debido únicamente a las sustancias interferentes. En esta forma, el cloro residual libre puede determinarse por medio de la diferencia de lecturas entre la celda A y la B. El cloro residual combinado puede determinarse mediante la diferencia de lecturas entre o la celda OT (aquella en la que se dejó desarrollar el color de la ortotolidina sola, por 5 min.) y la celda A.

**Muestreo.** Las muestras deben recolectarse en frascos limpios y también deben estar limpias las celdas que se usen para las pruebas, pues de lo contrario cualquier suciedad en el vidrio reaccionará con el cloro, dando resultados bajos. De ser posible, las muestras deberán recolectarse en un punto en donde el cloro haya estado en contacto con el agua por 10 min. cuando menos. Si esto es posible, deben dejarse reposar las muestras durante el tiempo suficiente para completar los 10 min. de contacto.

**Interpretación.** El poder desinfectante del cloro depende de la forma en que esté presente el cloro residual, del tiempo de contacto, de la temperatura y del pH del agua. Si el pH es menor de 8.0, un cloro residual libre de 0.2 mg/L destruirá las bacterias en un periodo de contacto de 10 min., a cualquier temperatura. Para lograr los mismos resultados con cloro residual combinado, se necesita que sus concentraciones sean de 1.0 mg/L a un pH de 6.0, de 1.5 mg/L a un pH de 7.0 y de 1.8 mg/L a un pH de 8.0 y se mantengan así durante un periodo de contacto de 60 min., debiendo variarse las concentraciones según varíe la temperatura del agua tratada.

## **ANEXO E. Demanda de cloro.**

**Propósito de la prueba.** La demanda de cloro de un agua es la cantidad de cloro que se necesita para que reaccione con las sustancias orgánicas y con otras que contengan agua. Esta es la diferencia que existe entre la cantidad de cloro que se agrega y la que permanece como residual, después de un determinado tiempo de contacto. La demanda de cada agua varía según sean la cantidad de cloro agregada, la clase de cloro residual que se desee, el tiempo

de contacto y la temperatura del agua. Mientras mayores sean las cantidades de cloro que se requiera, mayor será la demanda de cloro del agua.

**Muestreo.** Debe recolectarse una muestra grande (como de 2 litros) de agua sin clorar, en un recipiente limpio.

**Interpretación.** La prueba de la demanda de cloro indica la cantidad de cloro que será necesaria para producir determinados cloros residuales después de un periodo de contacto definido. Como la materia orgánica que contenga el agua consume cloro, las aguas que tengan color o turbiedad intensos, tendrán alta demanda de cloro.

### **Determinación de las formas de cloro acuoso.**

### **OBJETIVO**

Familiarizar al estudiante con las diversas técnicas para medir la concentración de cloro en el agua.

### **TEORÍA**

En el método yodométrico para la determinación de altas concentraciones ( $> 2$  mg/L como  $\text{Cl}_2$ ) de ácido hipocloroso ( $\text{HOCl}$ ), la reacción del cloro y las cloraminas con el ion yoduro ( $\text{I}^-$ ) en solución ácida desprende yodo ( $\text{I}_2$ ) que se titula con tiosulfato de sodio ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).





Se presenta un método para determinar concentraciones bajas (< 2 mg/L como Cl<sub>2</sub>) de cloro y para diferenciar entre las diversas formas de cloro residual el método de la N N – dietil – p – fenilenediamina (DPD).

El método DPD permite la diferenciación del cloro libre, las monodi- y tricloraminas. La reacción entre el cloro libre y la DPD produce un color rojo instantáneo. La adición subsecuente de una cantidad catalítica de yoduro hace que la monocloramina (NH<sub>2</sub>Cl) produzca color. La adición de un exceso de yoduro hace que produzca color la dicloramina (NHCl<sub>2</sub>) y la tricloramina (NCl<sub>3</sub>). Si se agrega yoduro antes de la DPD, parte del NCl<sub>3</sub> reacciona con el cloro libre de manera que puede hacerse una estimación de la cantidad presente de NCl<sub>3</sub>.

Como titulante se utiliza sulfato ferroso amónico para determinar la cantidad de especies cloro que ha reaccionado con DPD en las diferentes etapas.

## PROCEDIMIENTO

### A. Método Yodométrico.

1. A un matraz erlenmeyer de 750 ml. agréguese 500 ml de solución de cloro con una concentración aproximada de 5 mg/L como Cl<sub>2</sub>. Agregue 5 ml de ácido acético glacial y aproximadamente 1 g de KI.

2.- Titular de inmediato con solución 0.025 N de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  agregando almidón como indicador para la determinación del punto final. Llevar a cabo 2 – 3 titulaciones replicadas.

3. hacer una titulación en blanco o testigo sobre una muestra que contiene 500 ml. de agua destilada, 5 ml. de ácido acético glacial y 1 g de KI. Calcular la concentración de cloro:  $\text{MgCl}_2$  como  $\text{Cl}_2 =$

$$\left( \begin{array}{l} \left[ \text{Volumen de } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \right. \\ \left. \text{para la muestra, ml.} \right] - \left[ \text{Volumen de } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \right. \\ \left. \text{para el blanco, ml.} \right] \end{array} \right) \times \text{Normalidad} \times 35.5 \times \frac{\text{mg Cl}}{\text{meq}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{\text{litro}} \text{ del } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \quad (\text{E.7})$$

## B. Método DPD.

**1.12.1** Utilice la solución de cloro con 5 mg/L como  $\text{Cl}_2$  estandarizada por la titulación yodométrica para preparar 500 ml de las siguientes dos soluciones de cloro.

- a) 2 mg/L como  $\text{Cl}_2$  en agua destilada.
- b) 2 mg/L como  $\text{Cl}_2$  en una solución de 2 mg  $\text{NH}_3 - \text{N}/1$ .

Llevar a cabo un análisis DPD con cada solución de cloro en la siguiente forma:

- a) Colocar 5 ml. de reactivo regulador y 5 ml. de solución indicadora de DPD en el matraz de titulación y mezclar (otra forma de hacerlo sería utilizar aproximadamente 500 mg. de polvo de DPD). Adicionar 100 ml. de muestra y mezclar.



b) Cloro libre. Titular rápidamente con solución valorada de sulfato ferroso amónico (FAS) hasta que el color rojo desaparezca (lectura A). No se continúe la titulación aunque el color reaparezca.

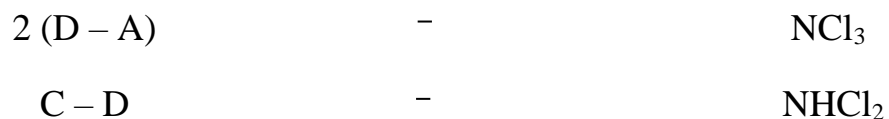
c) Monocloramina: Agregar un cristal muy pequeño de KI a la solución de la parte b y mezclar. Si se espera que la concentración de dicloramina sea alta, agregar 0.1 ml (2 gotas) de solución KI y mezclar. Continuar la titulación hasta que otra vez desaparezca el color rojo (lectura B). No proseguir la titulación si reaparece el color rojo.

d) Dicloramina. Agregar varios cristales de KI (alrededor de 1 g) a la solución titulada en la parte c y mezclar hasta disolver. Para niveles bajos de dicloramina utilizar 0.5 g de cristales de KI. Dejar reposar durante dos minutos y continuar la titulación hasta que desaparezca de nuevo el color rojo (lectura c). Para concentraciones muy altas de dicloramina dejar reposar por otros 2 minutos cuando la reaparición de color indica una reacción incompleta.

e) Tricloruro de nitrógeno: Colocar un pequeño cristal de KI en un matraz de titulación. Agregar 100 ml de muestra y mezclar. Después adicionar el contenido a un segundo matraz con 5 ml. de reactivo regulador y 5 ml de solución indicadora de DPD. Otra alternativa sería, agregar aproximadamente 500 mg de polvo de DPD directamente al primer matraz. Titular rápidamente con el FAS valorado hasta que el color rojo desaparezca (lectura D).

Calcular las diversas formas de cloro residual utilizando la siguiente tabla. Para una muestra de 100 ml, 1.00 ml de titulante FAS valorado = 1.0 mg de cloro residual disponible como Cl/litro.

Lectura	$\text{NCl}_3$ Ausente	$\text{NCl}_3$ Presente
A	$\text{Cl}_2$ libre	$\text{Cl}_2$ libre
B – A	$\text{NH}_2\text{Cl}$	$\text{NH}_2\text{Cl}$
C – B	$\text{NH}_2\text{Cl}$	$\text{NH}_2\text{Cl} + \frac{1}{2} \text{NCl}_3$
D	-	Libre Cl + $\frac{1}{2} \text{NCl}_3$



**Nota:** Las lecturas A, B y C son acumulativas; o sea; B incluye a A y C incluye a A y B. La lectura D no es acumulativa; incluye sólo el volumen de titulante para la etapa D.

En el caso poco probable (especialmente en este experimento) de que haya monocloramina presente con tricloruro de nitrógeno, se incluirá en la lectura D, en cuyo caso el  $\text{NCl}$  se obtiene a partir de  $2(D - B)$ .

## ANÁLISIS DE DATOS Y PREGUNTAS

- Reporte los datos en forma tabular.
- En qué intervalo de concentraciones de cloro (tanto libre como combinado) consideraría recomendable el uso del método DPD y el del método yodométrico? Justifique sus afirmaciones con base en todos los resultados experimentales.

## APARATOS

- Bureta y pipetas
- Agitador magnético
- Matraces Erlenmeyer, 150 ml, 250 ml y 750 ml.

## REACTIVOS

- Método yodométrico.

Solución valorada de tiosulfato de sodio 0.1 N: Disolver 25 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en 1 litro de agua destilada. Titular con biyodato de potasio ( $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$ ) en la siguiente manera: a 25 – 50 ml de agua destilada adicionar 1 ml. de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado, 10 ml de  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  0.1 N y 1 g de KI. Titular el yodo liberado inmediatamente utilizando 1 ml. de solución indicadora de almidón.

Solución de clorox: (aproximadamente 50 000 mg/l como  $\text{Cl}_2$ ): Adquirir un frasco de blanqueador clorox o su equivalente en algún supermercado.

Solución cloro (aproximadamente 100 mg/l como  $\text{Cl}_2$ ): Diluir 2 ml de blanqueador clorox a 1 litro con agua destilada en el mismo día del experimento.

Solución de cloro (aproximadamente 5 mg/l como  $\text{Cl}_2$ ): Diluir 50 ml de la solución de 100 mg/l a 1 litro inmediatamente antes de usarla.

Ácido acético, concentrado (glacial).

Yoduro de potasio, cristales.

Solución valorada de biyodato de potasio, 0.1 N: Disolver 3.249 g de  $\text{KH}(\text{IO}_3)_2$  anhidro grado reactivo estándar en agua destilada y diluir a 1 litro.

Ácido sulfúrico concentrado, grado reactivo.

Indicador de almidón.

## B. Método DPD.

Solución reguladora de fosfato: disolver 24 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  anhidro y 46 g de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  anhidro en agua destilada. Combinar esta solución con 100 ml de agua destilada en la que se han disuelto 800 mg de hidrato disódico de etilendiamino tetra – acetato. Diluir a 1 litro con agua destilada y adicionar 20 mg de  $\text{HgCl}_2$  para evitar el crecimiento de hongos y la interferencia en la prueba de cloro libre disponible que puede provocar la presencia de cantidades infinitesimales y de yoduro en los reactivos.

Solución de N, N – dietil – p – fenilendiamina (DPD): Disolver 1 g de oxalato DPD en agua destilada libre de cloro que contiene 8 ml de ácido sulfúrico aproximadamente 9 N y 200 mg de etilen diamino tetracetato disódico deshidratado. Completar el volumen a 1 litro, almacenar en un frasco ámbar bien tapado. Descartar si hay cambio de color.

**Precaución:** La DPD es tóxica, evite su ingestión.

Titulante de sulfato ferroso amónico (FAS): Disolver 1.106 g de  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua destilada que contiene 1 ml. de ácido sulfúrico aproximadamente 9 N y completar el volumen a 1 litro con agua destilada, 1 ml de titulante de FAS = 100 g  $\text{Cl}_2$ .

Cristales de yoduro de potasio.

Solución de yoduro de potasio: Disolver 500 mg de KI y diluir a 100 ml utilizando agua hervida y fría. Colocar en un frasco ámbar hermético, de preferencia en refrigeración. Descartar la solución cuando aparezca un color amarillento.

Ácido sulfúrico, aproximadamente 750 mL de agua destilada.

## USOS

En la industria el cloro se usa en la elaboración de papel, tintura, textiles, medicina, insecticidas, pinturas, plásticos, hules, cloroformo, tetracloruro de carbono, soluciones blanqueadoras y bromo. En el tratamiento de agua y aguas residuales se usa, como ya se vió, como un agente oxidante y un desinfectante. Como agente oxidante se emplea para control de sabor y olor, así como para remoción de color en el tratamiento de aguas municipales, pues se lleva a cabo una oxidación de compuestos orgánicos. Se emplea también para la oxidación de Fe (II) y Mn (II); en el tratamiento de residuos

industriales se utiliza el cloro para oxidar los cianuros. También se emplea para control de lamas o de obstrucción por organismos en aguas industriales de torres de enfriamiento y condensadores. Se usa también ampliamente como un desinfectante de albercas. Otros usos son: destrucción de las moscas de los filtros y de los crecimientos estacionarios de limos sobre los filtros percoladores; mejoramiento de la coagulación de las aguas y de aguas residuales; estabilización de los lodos, prevención de condiciones anaeróbicas en sistemas de alcantarillado y plantas de tratamiento; conversión de los cianuros a cianatos, como el NaOCN, en residuos industriales alcalinos; destrucción del H<sub>2</sub>S en el agua y aguas residuales y la protección para el concreto, mortero y pintura contra la acción corrosiva de este gas; reducción o demora de la demanda bioquímica de oxígeno de las aguas residuales descargadas en aguas receptoras, etc.