

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

Tesis:

Estudio integral del cloro en desinfectantes hospitalarios.

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUIMICO
PRESENTA
JANNÚ RICARDO CASANOVA MORENO

MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas

Tesis Digitales

Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©

PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Luz Mercedes Sánchez Hidalgo y Rojas
Vocal	Prof. José Alejandro Baeza Reyes
Secretario	Prof. Gloria García Ramírez
1 ^{er} suplente	Prof. Thalina Alejandra Rodríguez Fernández
2 ^o suplente	Prof. José de Jesús García Valdés

Sitio en donde se desarrolló el tema:

Laboratorio de Electroquímica Analítica, Investigación y Enseñanza Experimental, anexo del laboratorio 3F, edificio A, Facultad de Química, Ciudad Universitaria, U.N.A.M.

Asesor del tema.

Dr. José Alejandro Baeza Reyes

Supervisor técnico.

Dr. José de Jesús García Valdés

Sustentante.

Jannú Ricardo Casanova Moreno

Agradecimientos.

A Elia, mi madre, por su apoyo incondicional; a Manuel, mi padre, por la motivación y a Denali, mi hermana, por ser una ventana hacia otra manera hermosa de ver el mundo, sin tantos números y con más colores.

Al Dr. Alejandro Baeza, por confiar en mí, en este proyecto y por la oportunidad de crecer tanto en este último año en el laboratorio. Al Dr. Jesús García Valdés, por sus valiosísimas sugerencias y sobre todo, por su disposición desinteresada.

A la UNAM; no sólo como institución sino a su comunidad tan diversa, donde lo apreciable y lo despreciable conviven a diario; y que gracias a esa comunidad sigue siendo una posibilidad de estudio para mucha gente, aunque no toda. Al pueblo de México y a mis padres, quienes han financiado mis estudios.

Al Subprograma de Formación Básica en Investigación, por el apoyo otorgado para la realización de esta tesis, y en particular a la Q. Mercedes Llano, por su confianza en la calidad de nuestro trabajo.

A Tania, por todo lo que no cabría en estas 100 páginas; por ser parte fundamental de mi paso por esta facultad y de mi vida; por tanta motivación, viajes, cariño y amistad. Pero sobre todo, por cambiarme, por ayudarme a darme cuenta de que el mundo no es como nos cuentan, que en el mejor de los casos la verdad viene a medias, y que las mentiras no son accidentales, sino bien planeadas.

A Areli, Angel, Ale, Laura y Carmen Carmela, por agradables años de convivencia, por recordarme el arte, por oírme, por tantas risas, por ser excelente equipo de trabajo, porque disfruté mucho tenerlos a mi lado en las clases, por entrar en mí, lo cual no es fácil, por su amistad, por cambiar mi vida sin siquiera darse cuenta. A Beto laboratorista, por toda la ayuda prestada.

A mis compañeros del lab 3F, en especial a Eduardo por su asesoría y apoyo altruista, y a Xochiquetzal por seguir mi trabajo día a día.

A los cletos, Papa Paco, Dan, Memo, y en especial al Paco Volador, por compartir tantas aventuras; porque sin esos domingos en los cerros, quien sabe si habría lunes en la fac. A mi abuelo Chucho, a mi padre y a Carlos Rangel, por heredarme la montaña y las ganas de explorar. Al Maiquelos que recuerdo, que me enseñó la diversión sobre ruedas que hoy me resulta indispensable.

En fin, a todos aquellos que me acompañaron a lo largo de esta travesía.

*"Caminar a solas es posible, pero el buen andariego sabe
que el gran viaje es el de la vida y que requiere compañeros"*
Helder Cámara

Seré curioso

*En una exacta foto del diario
señor ministro del imposible
vi en plena risa y en plena euforia
y en pleno gozo su rostro simple*

*seré curioso señor ministro
¿de qué se ríe, de qué se ríe?*

*de su ventana se ve la plaza
y la miseria no está visible
tienen sus hijos ojos de mando
pero otros tienen mirada triste*

*aquí en la calle suceden cosas
que ni siquiera pueden decirse
los estudiantes y los obreros
ponen los puntos sobre las íes*

*por eso digo, señor ministro
¿de qué se ríe, de qué se ríe?*

*usté conoce mejor que nadie
la ley amarga de estos países
ustedes duros con nuestra gente
porque con otros son tan serviles*

*cómo traicionan el patrimonio
mientras el gringo nos cobra el triple
como traicionan usté y los otros
los adulones y los seniles*

*por eso digo, señor ministro
¿de qué se ríe, de qué se ríe?*

*aquí en la calle los guardias matan
y los que mueren son gente humilde
y los que quedan llorando rabia
seguro piensan en el desquite*

*allá en la celda sus hombres hacen
sufrir al hombre, y eso no sirve
después de todo usté es el palo mayor
de un barco que se va a pique*

*seré curioso señor ministro
¿de qué se ríe, de qué se ríe?*

Mario Benedetti

*...Ni mejores ni peores que los demás,
sin más gloria que tenernos todavía,
seguimos saludables de amistad
huyendo a la epidemia bobería...*

Buena Fe

*...¿Qué hacer cuando los héroes
persiguen un balón?
¿Qué hacer cuando es anónima
la carne de cañón?...*

Luis Eduardo Aute

*Me duele ver a mi gente hundida hasta
el cuello en la televisión.
¡Que tristeza! ¡Que desperdicio!*

Índice.

	Página
Abreviaturas	7
Prefacio	10
Capítulo 1. Introducción.	12
1.1 Resumen.	13
1.2 Planteamiento del problema.	15
1.3 Objetivo general.	19
1.3.1 Objetivos específicos	19
Capítulo 2. Antecedentes.	20
2.1 Desinfectantes clorados.	21
2.1.1 Actividad y fuentes.	22
2.1.2 Reducción de los desinfectantes clorados.	23
2.2 Técnicas electroanalíticas	25
2.2.1 Celdas electroquímicas y electrodos.	27
2.2.2 Medio de reacción.	29
2.2.3 Cronoamperometría.	30
2.2.4 Voltamperometría de muestreo cronoamperométrico.	31
2.2.5 Voltamperometría de barrido lineal.	32
2.2.6 Voltamperometría de barrido triangular.	33
2.3 Espectroscopía ultravioleta.	34
2.4 Reacciones de identificación del OCl^- y HOCl .	36
2.5 Actividad del electrón y p_e .	37
Capítulo 3. Preparación de la parte experimental.	38
3.1 Reactivos.	39
3.2 Materiales.	42
3.3 Aparatos, instrumentos y sistemas analizadores.	42
3.4 Celdas electroquímicas y electrodos.	43
Capítulo 4. Estudio del OCl^- y HOCl.	46
4.1 Estudio teórico del sistema en función del nivel de acidez impuesto.	47
4.1.1 Resultados.	50
4.1.2 Análisis de resultados.	52
4.2 Voltamperometría de barrido triangular.	52

	Página
4.2.1 Resultados.	53
4.2.2 Análisis de resultados.	54
4.3 Voltamperometría de barrido lineal.	54
4.3.1 Resultados.	55
4.3.2 Análisis de resultados.	59
4.4 Voltamperometría de muestreo cronoamperométrico.	59
4.4.1 Resultados.	60
4.4.2 Análisis de resultados.	60
4.5 Cronoamperometría.	61
4.5.1 Resultados.	62
4.5.2 Análisis de resultados.	64
4.6 Conclusiones	65
Capítulo 5. Estudio del NaDCC.	66
5.1 Voltamperometría de barrido triangular de Presept® a diferentes valores de pH.	67
5.1.1 Resultados.	67
5.1.2 Análisis de resultados.	69
5.2 Voltamperometría de barrido triangular de Presept® con disolución amortiguadora de pH =7.	69
5.2.1 Resultados.	70
5.2.2 Análisis de resultados.	73
5.3 Voltamperometría de barrido triangular en un intervalo de pH de 6.92 a 1.07.	74
5.3.1 Resultados.	75
5.3.2 Análisis de resultados.	78
5.4 Voltamperometría de barrido triangular de HOCl, NaDCC y su mezcla.	79
5.4.1 Resultados.	80
5.4.2 Análisis de resultados.	82
5.5 Espectroscopía ultravioleta. Asignación de señales.	83
5.5.1 Resultados.	84
5.5.2 Análisis de resultados.	86
5.6 Espectroscopía ultravioleta de HOCl, NaDCC y su mezcla.	86
5.6.1 Resultados.	86
5.6.2 Análisis de resultados.	87
5.7 Reacciones de identificación de OCl ⁻ y HOCl.	87
5.7.1 Resultados.	88
5.7.2 Análisis de resultados.	89
5.8 Conclusiones.	90
Conclusiones generales	91
Perspectivas	92

	Página
Anexos.	93
A. Construcción y determinación del potencial de un electrodo de quasi-referencia $\text{Ag}^0 \text{AgCl}\downarrow$	93
B. Comparación estadística en la determinación de hipoclorito con los métodos cronoamperométrico y yodométrico.	94
C. Curva de monitoreo potenciométrico del pH de una disolución de NaDCC.	95
D. Artículo escrito para la Revista Cubana de Química	98
Bibliografía.	107

Abreviaturas.

Se simplificaron términos que se repiten constantemente a lo largo de esta tesis, usando abreviaturas y símbolos. Por ello, es necesario anteponer una lista de estos términos, con su correspondiente símbolo empleado. En la mayoría de los casos, se siguieron las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) para representarlos.¹ Algunas de estas abreviaturas hacen referencia a nombres en inglés, debido a su uso frecuente en la literatura.

Se incluyen también en esta lista, los números de las secciones en las cuales se definen o explican algunos de estos términos.

A lo largo de esta tesis, las unidades se anotan entre corchetes “[]”.

Abreviatura o símbolo	Término	Sección de referencia
A	Absorbancia	2.3
a	Actividad	
AcOH	Ácido acético	
AcONa	Acetato de sodio	
c	Concentración	
$[Cl]_T$	Concentración total de cloro	4.1
$[Cl^I]_T$	Concentración total de cloro en estado de oxidación +1	

¹ IUPAC, 1978, p. 57, 96, 102, 140-141, 149.

E	Potencial	
E^0	Potencial estándar de un electrodo o semirreacción	2.2.1
$E^{0'}$	Potencial formal de un electrodo o semirreacción	2.2.1
E_i	Potencial inicial	
E_f	Potencial final	
E_p^a	Potencial de pico anódico	
E_p^c	Potencial de pico catódico	
E_λ	Potencial de inversión	
$E_{1/2}$	Potencial de media onda	
ECS	Electrodo de calomel saturado	
ENH	Electrodo normal de hidrógeno	
EQR	Electrodo de quasi-referencia	2.2.1
ES	Electrolito soporte	
F	Concentración formal	
FAC	Cloro libre disponible	2.1
I	Intensidad de la radiación incidente	
I_0	Intensidad de la radiación emergente	
i	Intensidad de corriente	
i_p^a	Intensidad de corriente de pico anódico	
i_p^c	Intensidad de corriente de pico catódico	
IN	Infección nosocomial	1.2
Incan	Instituto Nacional de Cancerología	
INNSZ	Instituto Nacional de la Nutrición Salvador Zubirán	
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada	
K_a	Constante de disociación ácida	
K_{ps}	Producto de solubilidad	
l	Longitud de paso óptico	

LSV	Voltamperometría de barrido lineal	2.2.5
MIMP	Minipolarógrafo de mínima instrumentación	
NaDCC	Dicloroisocianurato de sodio	2.1
Ox	Oxidante	
P	Probabilidad	
PBS	Disolución amortiguadora de pH formada por fosfatos	
R	Constante de los gases.	
r	Radio	
Red	Reductor	
RHOVE	Red Hospitalaria de Vigilancia Epidemiológica	
SCV	Voltamperometría de muestreo cronoamperométrico	2.2.4
T	Transmitancia	2.3
t	Tiempo	
TRIS	Tris-hidroximetil-amino-metano	
UME	Ultramicroelectrodo	
v	Velocidad de barrido de potencial.	
V	Volumen	
V_{max}	Volumen máximo de la celda	
$\alpha_{i(j)}$	Coeficiente de reacciones colaterales de la especie i con respecto a la especie j	4.1
ε	Coeficiente de absortividad molar	
θ	Temperatura	
λ	Longitud de onda	
ν_i	Coeficiente estequiométrico de la especie i en un proceso químico	
ρ	Densidad	
τ	Tiempo de muestreo cronoamperométrico.	2.2.3
Φ_{HOCl}	Fracción molar relativa de ácido hipocloroso	

Prefacio.

Este proyecto surgió gracias a la oportunidad y colaboración que el Dr. José Alejandro Baeza Reyes, mi asesor, me dio para iniciar mis investigaciones en el análisis electroquímico del cloro en desinfectantes hospitalarios. El estudio inició el 18 de febrero del 2004, dentro de las actividades del Programa de Estancias Cortas de Investigación e Iniciación Temprana en la Investigación culminando la prueba escrita en abril del 2006, poco más de dos años después, dentro del Subprograma de Formación Básica en Investigación.

Los primeros resultados de este trabajo se sometieron a la revisión de la comunidad científica en la *18 Conferencia de Química*, en Santiago de Cuba, Cuba, del 7 al 9 de diciembre del 2005, con el mismo nombre que el de esta tesis y fueron publicadas en el volumen XVII No 1 de la *Revista Cubana de Química* 2005 (Ver Anexo D).



Universidad de Oriente
Departamento de Química

18 Conferencia de Química / 18 Conference of Chemistry

Certificado / Certificate

A / To:

J. R. Casanova Moreno, A. Baeza Reyes

Por haber presentado el trabajo titulado:

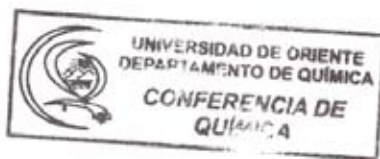
For present the titled work:

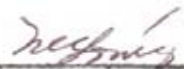
ESTUDIO INTEGRAL DEL CLORO EN DESINFECTANTES HOSPITALARIOS

Como - As:

- ☐ Conferencia Plenaria — Plenary Lecture
- ☐ Conferencia por Sesiones — Sessions Lecture
- ☐ Taller — Workshop
- ☐ Cartel — Poster
- ☐ Mesa Redonda — Round Table

*Dado en la ciudad de Santiago de Cuba, Cuba a los 8 días
del mes Diciembre de 2005.*




Prof. Marieta Gómez Serrano
Secretario Ejecutivo
18 Conferencia de Química

Capítulo 1.

Introducción.

Capítulo 1. Introducción.

1.1 Resumen

Las disoluciones de hipoclorito de sodio son mundialmente usadas como desinfectante en concentraciones hasta 0.08 [F]. Este estudio reporta la identificación del ión hipoclorito (OCl^-) y el ácido hipocloroso (HOCl) por voltamperometría de barrido triangular. Se comparan también cálculos teóricos con resultados experimentales para la curva de la fracción molar relativa de HOCl (Φ_{HOCl}) en función del pH. La cronoamperometría efectuada con un minipolarógrafo de mínima instrumentación (MIMP) y una microcelda de bajo costo ($V_{\text{max}} = 350 \text{ } [\mu\text{L}]$) permite cuantificar la $[\text{OCl}^-]$ en el intervalo de 0.005 [M] a 0.030 [M].

Se evaluó la importancia del enjuague de la tela usada para desinfectar la superficie. Se compararon las técnicas de cubo simple, doble cubo y triple cubo. Se observó que la disminución de concentración de OCl^- usando la técnica de cubo simple fue en promedio 4 veces mayor que con el cubo doble; y 7 veces mayor en comparación con el cubo triple.

Se realizó también un estudio electroquímico y espectroscópico del 1,3-dicloro-1,3,5-triazina-2,4-diona-6-óxido de sodio, conocido comúnmente como dicloroisocianurato de sodio (NaDCC), cuyo uso como desinfectante es creciente. Los análisis se realizaron tanto en tabletas comerciales Presept® las cuales contienen este principio activo, como en NaDCC, con el objeto de distinguir las diferentes formas en las que se encuentra el cloro en sus disoluciones acuosas, y particularmente el HOCl , reportado como producto

de hidrólisis de NaDCC en agua. Debido a que los voltamperogramas con disolución amortiguadora fueron diferentes a los obtenidos en ausencia de ella, el pH se impuso mediante adiciones de HNO_3 o NaOH . No se observó la presencia de HOCl en las disoluciones de Presept® ni de NaDCC, pese a que se encuentra reportado que su mecanismo biocida se basa en la hidrólisis del NaDCC para obtener HOCl . Dichas técnicas mostraron que las especies encontradas en disoluciones de NaDCC a pH neutro difieren del HOCl , encontrándose éste sólo a valores muy ácidos.

1.2 Planteamiento del problema.

La infección nosocomial (IN) es aquella afección localizada o sistémica que resulta de una reacción adversa a un agente infeccioso o a su toxina, y que ocurre en un paciente hospitalizado o trasladado de otra unidad de salud en quien dicha infección no estaba presente o incubándose al momento de su admisión;² es decir, es una infección que el paciente adquiere dentro del hospital. Estas infecciones son más frecuentes en niños menores de un año y en adultos mayores; tienen un impacto directo en la mortalidad hospitalaria y el riesgo de morir es dos veces mayor.

Cifras publicadas afirman que en México, entre 1997 y 2002, la tasa de IN creció de 1 a 4.5 casos por cada 100 egresos hospitalarios.³ Sin embargo, Samuel Ponce de León, jefe de la división de Epidemiología Hospitalaria del Instituto Nacional de la Nutrición Salvador Zubirán (INNSZ), afirma que estas estimaciones son “conservadoras”, ya que en las unidades con un programa específico de detección y control, con personal entrenado y abasto adecuado de insumos, oscila entre 5 y 10 por ciento.⁴

Patricia Volkow, jefa del Departamento de Infectología del Instituto Nacional de Cancerología (Incan), afirma que algunos hospitales adscritos a la Red Hospitalaria de Vigilancia Epidemiológica (RHOVE), ubican en dos por ciento la frecuencia del problema, lo cual es irreal. Esto se debe a que la mayoría de los hospitales son presionados para no mostrar las cifras verdaderas. Para aprobar la acreditación de los nosocomios tienen que

² Camacho-Ramírez, 2004.

³ Aguilar, 2004.

⁴ Cruz, 1997.

demostrar que reducen sus tasas de infección, lo cual no es posible sin un programa bien definido de detección y control.⁵

En suma, estos datos representan unas 660 mil personas infectadas al año, de las cuales 33 mil fallecen por esa causa (las muertes ocasionadas por infecciones nosocomiales ocupan el quinto lugar en nuestro país). Asimismo, se calcula que el costo por la prestación de servicios hospitalarios cuando un paciente se enferma dentro del propio nosocomio asciende, aproximadamente, a 330 millones de pesos.⁴

En México, la mayoría de las veces este problema pasa inadvertido y sólo sale a la luz cuando afecta a población vulnerable, como los recién nacidos. Eso fue lo que ocurrió en 2002 en el Hospital General de Comitán, Chiapas, donde fallecieron más de 20 bebés, y en 2003 en el Hospital 1º de Octubre del ISSSTE, donde se reportó el deceso de 11 neonatos.⁵

Para reducir al máximo la transmisión de microorganismos por el equipo y el medio ambiente, es preciso establecer métodos adecuados de limpieza, desinfección y esterilización.⁶ En general, los programas y procedimientos de limpieza en cada área específica deben colocarse en un lugar visible y estar siempre disponibles para su consulta. La limpieza debe empezar del área menos sucia y avanzar hacia el área más sucia y de las superficies más altas hacia las más bajas.

La manera en que se usa el desinfectante puede tener un impacto significativo en la efectividad global del producto y en los subsecuentes resultados ambientales

⁵ Cruz, 2005.

⁴ Cruz, 1997.

⁶ Duce, 2003, p.33

obtenidos⁷. El sistema más comúnmente empleado para la limpieza de superficies es el fregado con tela mojada de disolución desinfectante. A continuación se explican brevemente las técnicas de limpieza comunes utilizadas con este sistema:⁸

- *Técnica de cubo simple* (Figura 1.1a): Se utiliza un recipiente con disolución desinfectante. Se debe cambiar la disolución cuando se ensucie. (La concentración del producto desinfectante, y por lo tanto su poder biocida disminuyen, debido a la presencia de suciedad y materia orgánica en gran cantidad.)
- *Técnica de doble cubo* (Figura 1.1b): Se utilizan dos diferentes recipientes; el primero contiene la disolución desinfectante y el segundo contiene agua para enjuague. Cada vez que se requiere aplicar más disolución desinfectante a la tela, ésta se enjuaga y exprime en el segundo recipiente antes de sumergirse de nuevo en la disolución desinfectante. La técnica de doble cubo extiende la vida de la disolución desinfectante (se requiere cambiar la disolución con menos frecuencia), disminuyendo costos tanto de mano de obra como de material.
- *Técnica de triple cubo* (Figura 1.1c): El tercer recipiente se usa para exprimir la tela antes del enjuague, lo cual extiende la vida del agua utilizada para el enjuague.

⁷ Rossington, 2005.

⁸ Tietjen, 2003, p. 16-5.

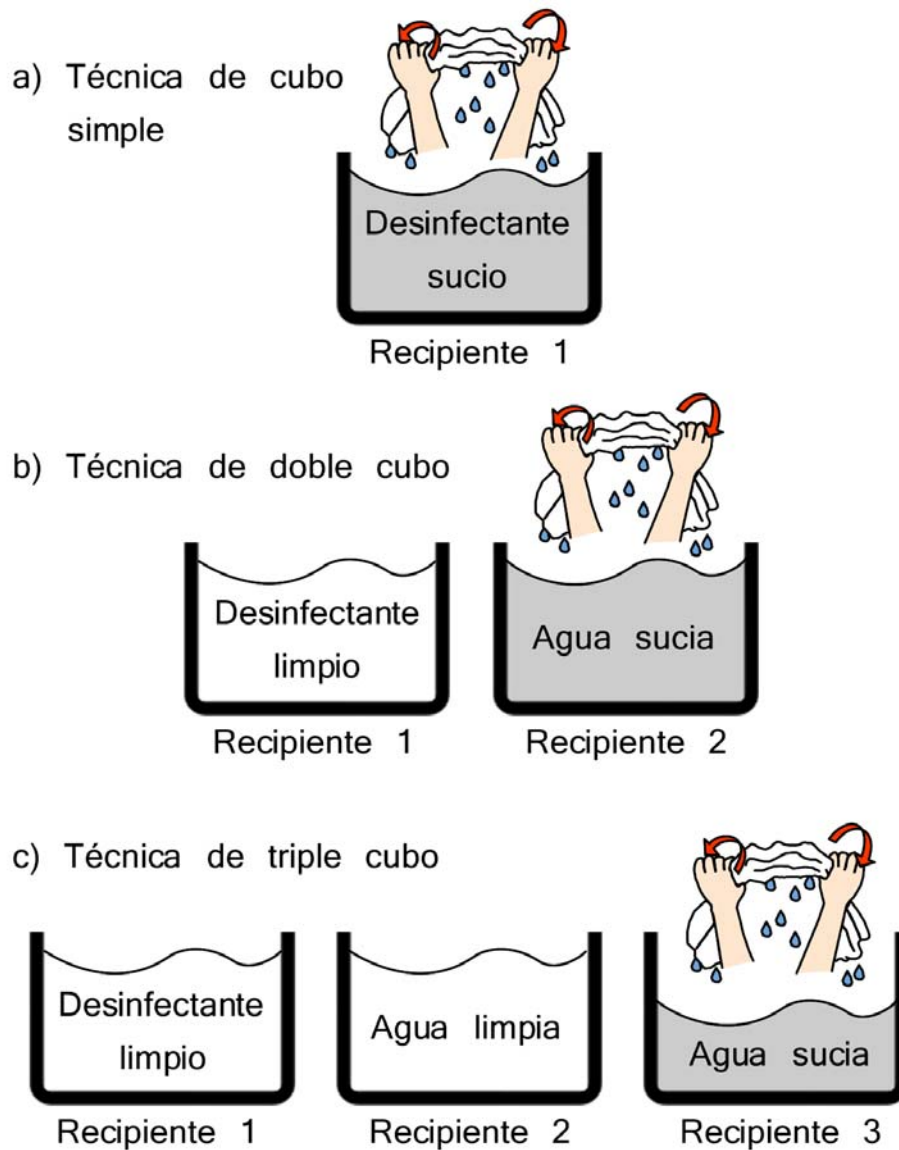


Figura 1.1 Esquema de tres técnicas de desinfección. Adaptado de la referencia 7

En la práctica cotidiana en la mayoría de los hospitales mexicanos, sin embargo, se emplea el sistema de cubo simple, ya que existe la creencia de que al usar una u otra técnica de desinfección, la diferencia en la concentración del desinfectante no es significativa. Es entonces deseable contar con un método de cuantificación de la concentración del desinfectante, para poder así evaluar la importancia de incluir un paso de enjuague en la técnica empleada.

1.3 Objetivo general.

- Distinguir las diferentes especies en las que se encuentra el cloro en disoluciones de NaOCl y NaDCC usadas para la desinfección, y evaluar la importancia del enjuague mediante la cuantificación de sus cambios de concentración empleando tres diferentes técnicas de desinfección (cubo simple, doble cubo y triple cubo).

1.3.1 Objetivos específicos.

- Trazar la curva teórica Φ_{HOCl} vs pH para el sistema en condiciones dadas ($\text{FAC} = 0.08 \text{ [M]}$ y $[\text{Cl}]_{\text{T}} = 0.6 \text{ [M]}$) y compararla con los resultados experimentales obtenidos por voltamperometría de barrido triangular.
- Cuantificar la diferencia en la disminución de concentración del OCl^- , al usar tres diferentes métodos de desinfección (cubo simple, doble cubo y triple cubo).
- Evaluar la reproducibilidad y precisión de las mediciones analíticas usando equipo de bajo costo para microescala.
- Estudiar el comportamiento electroquímico del dicloroisocianurato de sodio (NaDCC) a diferentes valores de pH.
- Distinguir las diferentes especies en las que se encuentra el cloro en disoluciones del producto comercial Presept® y de NaDCC mediante voltamperometría de barrido triangular, espectroscopía UV y reacciones de identificación.

Capítulo 2.

Antecedentes.

Capítulo 2. Antecedentes.

2.1 Desinfectantes clorados.

Los compuestos clorados se han usado como desinfectantes de agua por poco más de cien años.⁹ La suma de las concentraciones de OCl^- y HOCl se conoce con el nombre de Cloro Libre Disponible (FAC por su nombre en inglés *free available chlorine*).¹⁰ Comercialmente, es muy común conseguir disoluciones de NaOCl desde 5% hasta 12%. Actualmente se comercializan tabletas efervescentes de dicloroisocianurato de sodio (1,3-dicloro-1,3,5-triazina-2,4-diona-6-óxido de sodio; NaDCC)¹¹ de las cuales, se ha reportado que liberan OCl^- y HOCl en disolución acuosa. En el tratamiento de aguas se utiliza también el burbujeo de Cl_2 . Las reacciones reportadas de estos compuestos se muestran en la figura 2.1.^{10,12}

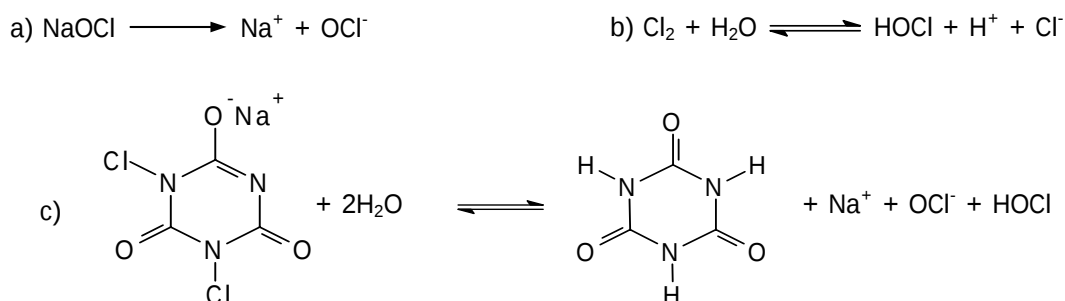


Fig 2.1 Reacciones reportadas para tener OCl^- o HOCl en disolución acuosa a partir de a) hipoclorito de sodio, b) cloro y c) NaDCC

Además, a valores bajos de pH el HOCl reacciona con el Cl^- para liberar Cl_2 .¹³

⁹ Alepin, 2000.

¹⁰ White, 1999, p. 212, 223.

¹¹ H. & T. KIRBY & CO. Ltd., 1968

¹² Pinto, 2003.

¹³ Charlot, 1969, p. 364.

2.1.1 Actividad y fuentes.

Se encuentra reportado que en disoluciones de NaOCl, Cl_2 y NaDCC, los agentes que efectúan la desinfección son el ácido hipocloroso (HOCl) y el ión hipoclorito (OCl^-), siendo este último entre 20 y 300 veces menos eficiente, dependiendo del microorganismo, debido a que su carga eléctrica negativa obstaculiza su difusión a través de la pared celular de los mismos¹⁰ Para un valor dado de FAC, el poder desinfectante depende del pH como consecuencia de su equilibrio ácido base ($\text{pK}_a=7.53$).¹⁴

En la figura 2.2 se muestra el tiempo requerido para la desinfección de cuatro microorganismos en función del FAC a diferentes valores de pH. En ella se observa que:

- a) a pH constante, el tiempo de desinfección disminuye al aumentar el valor de FAC,
y
- b) a FAC constante, el tiempo de desinfección se incrementa al aumentar el valor de pH, cuando éste es cercano al valor de pK_a del HOCl.

Como ejemplo de esto último, el tiempo requerido para la eliminación de *E. coli* a FAC = 0.05 ppm (línea punteada) es casi diez veces menor a pH = 7 que a pH = 8.5.¹⁰ Es entonces muy interesante y necesario conocer la concentración de HOCl en las soluciones desinfectantes.

¹⁰ White, 1999, p. 430, 267.

¹⁴ Rubinson, 2000, p. 569.

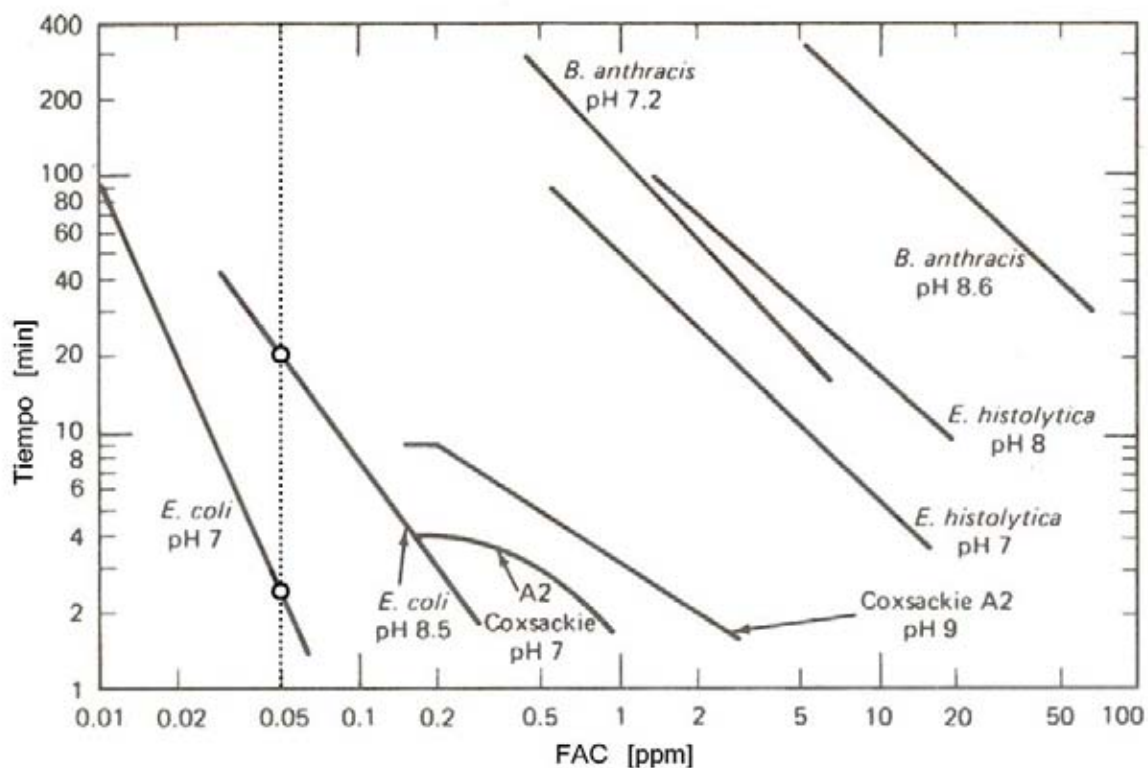


Figura 2.2 Gráfica del tiempo de desinfección en función del cloro libre disponible para diferentes microorganismos y niveles de acidez. Adaptada de la referencia 10.

El hipoclorito de sodio, NaOCl, se prepara, por lo general, por cloración del NaOH y también electrolíticamente.¹⁵ El NaDCC se prepara por cloración directa de isocianurato trisódico en medio acuoso.¹⁶

2.1.2 Reducción de los desinfectantes clorados.

Se ha reportado la electroreducción de OCl^- y HOCl (Ecuaciones 2.1 y 2.2) utilizando electrodos de Pt^0 , tanto de tamaño convencional¹⁷ como microelectrodos.¹⁸ En la figura 2.3, se muestran voltamperogramas obtenidos con un microelectrodo de platino de 5 μm

¹⁵ Abundis, trad., 1998, Tomo 1, p. 72

¹⁶ Symes, 1962.

¹⁷ Chopin, 1991.

¹⁸ Sournia-Saquet, 1999.

de radio. Los voltamperogramas (a) y (b) presentan una sola onda de reducción ($E_{1/2} = 29$ [mV/ECS]) antes y después de burbujear nitrógeno. Sin embargo, la intensidad de la onda después de burbujear nitrógeno es menor, y la onda restante corresponde a la reducción del ión hipoclorito. En este caso, la onda de reducción del oxígeno interfiere con la del ión hipoclorito. El voltamperograma (c) presenta una onda ($E_{1/2} = 750$ [mV/ECS]) correspondiente a la reducción del ácido hipocloroso.¹⁸

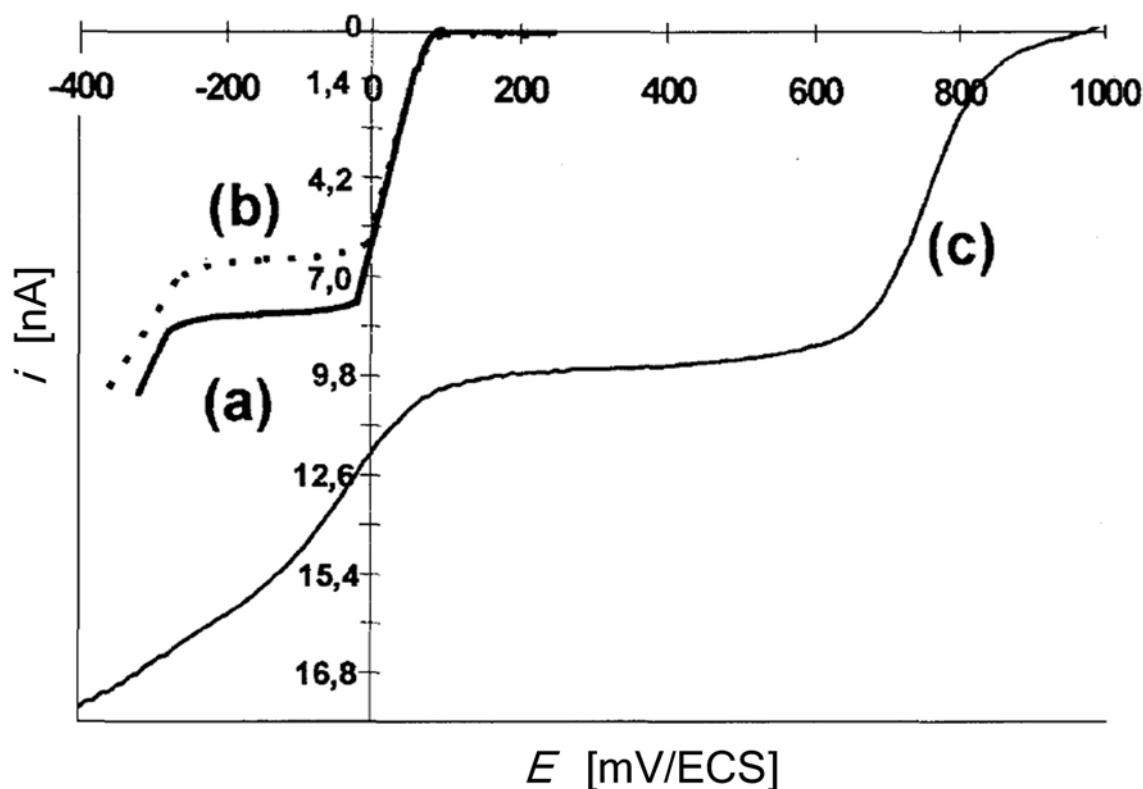


Figura 2.3 Ondas de reducción del ácido hipocloroso y del ión hipoclorito. Voltamperogramas trazados con un microelectrodo de platino ($r = 5 \mu\text{m}$), $\theta = 25^\circ\text{C}$. Velocidad de barrido: $50 [\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}]$. (a) Onda de reducción del ión hipoclorito ($c = 150 \text{ ppm}$ y $\text{pH} = 8.5$) en equilibrio con el aire, (b) onda de reducción del ión hipoclorito ($c = 150 \text{ ppm}$ y $\text{pH} = 8.5$) después de burbujear nitrógeno, (c) onda de reducción del ácido hipocloroso ($c = 150 \text{ ppm}$ y $\text{pH} = 6$).¹⁸

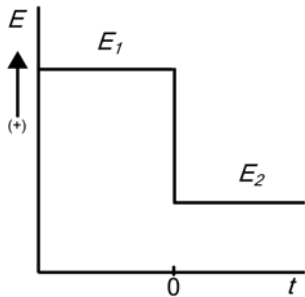
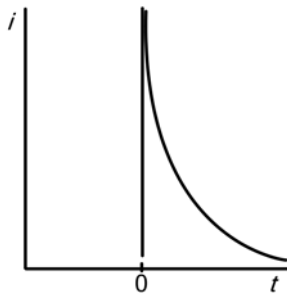
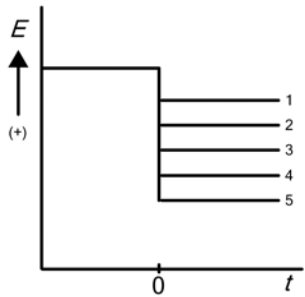
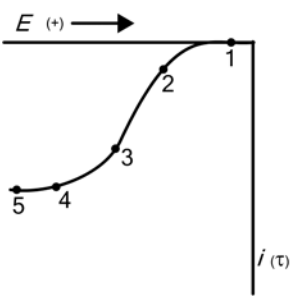
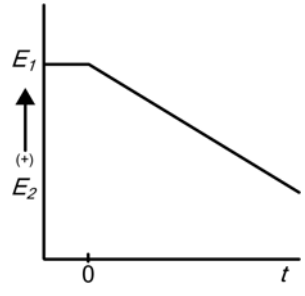
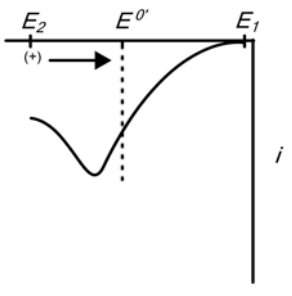
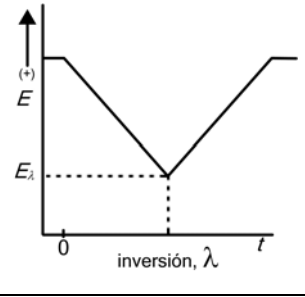
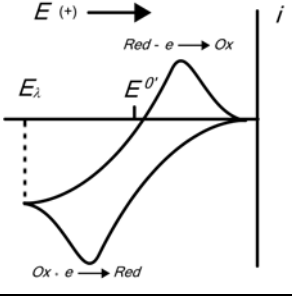
¹⁸ Sournia-Saquet, 1999.

2.2 Técnicas electroanalíticas.

La química electroanalítica abarca un grupo de técnicas analíticas cuantitativas basadas en las propiedades eléctricas de una disolución de analito cuando forma parte de una celda electroquímica. Las técnicas electroanalíticas proporcionan límites de detección bajos además de abundante información para caracterizar a las especies electroactivas. Tal información incluye la estequiometría, la velocidad de transferencia de carga interfacial, la velocidad de transferencia de masa, la extensión de la adsorción y las constantes de velocidad y de equilibrio de reacciones químicas.¹⁹ La tabla 2.1 muestra las principales características de las técnicas electroanalíticas utilizadas en este trabajo.

¹⁹ Skoog, 2001, p. 608.

Tabla 2.1. Características inherentes a las técnicas electroquímicas empleadas en este trabajo

Nombre de la técnica	Programa de perturbación	Régimen de transferencia de masa	Patrón de respuesta
Cronoamperometría		Difusión	
Voltamperometría de pulsos de potencial con muestreo cronoamperométrico		Difusión	
Voltamperometría de barrido lineal de potencial		Difusión	
Voltamperometría de barrido triangular de potencial ó cíclica		Difusión	

2.2.1 Celdas electroquímicas y electrodos.

En general, los conductores pueden dividirse en tres tipos, de acuerdo al mecanismo a través del cual se produce la conducción:²⁰

- Conductores gaseosos. Bajo condiciones extremas, en los gases pueden producirse partículas cargadas que se moverán bajo la acción de un campo eléctrico y podrán transportar la corriente eléctrica.
- Conductores de primera clase o electrónicos. Su conductividad eléctrica se debe al movimiento, en presencia de un campo eléctrico aplicado, de sus electrones más externos, que forman las llamadas bandas de conducción.
- Conductores de segunda clase, electrolíticos o iónicos. La conducción electrolítica es debida al movimiento de los iones presentes en el conductor, bajo la acción de un campo eléctrico.

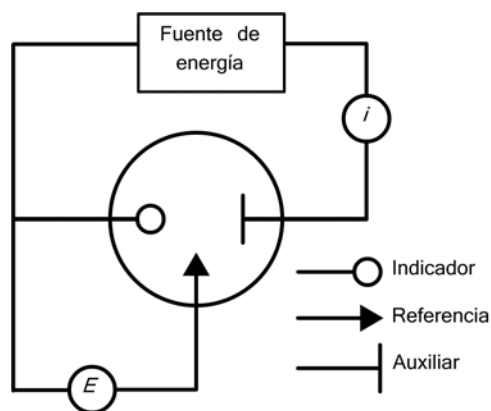


Fig 2.4 Celda de tres electrodos con su respectiva notación

Una celda electroquímica se define generalmente como dos conductores electrónicos separados al menos por una fase de conductor iónico llamado *electrolito*. Las interfases conductor-electrolito forman *los electrodos*. En la práctica, se pueden usar tres electrodos dependiendo del estudio a realizar. La figura 2.4 ilustra un arreglo típico para estudios voltamperométricos.²¹ La mayor parte del tiempo se está interesado en las reacciones que ocurren en un solo electrodo, cuya respuesta

²⁰ Núñez, 1997, T. 1, p. 16-18

²¹ Bard, 2001, p. 2, 26.

depende de la concentración del analito y debe tener tendencia a ser polarizado. Este electrodo se denomina *electrodo indicador* cuando no ocasiona un cambio apreciable en la composición del seno de la disolución durante una medición ordinaria. Cuando, sin embargo, la técnica se basa en ocasionar cambios significativos en la composición del seno de la disolución mediante el flujo de corriente a través de la celda, este electrodo se llama *electrodo de trabajo*. La corriente se hace pasar entre el electrodo de trabajo y un *electrodo auxiliar* (o *contraelectrodo*). Usualmente se escoge Pt, Pd, W o C, ya que son inertes, es decir, no presentan reacciones de oxidación ni reducción en las condiciones comúnmente empleadas. Con frecuencia se coloca en un compartimiento separado por vidrio sinterizado u otro separador. Para hacer posible el monitoreo o el control del potencial del electrodo indicador, uno debe medir la diferencia de potencial entre éste y otro electrodo, llamado *electrodo de referencia*, el cual está formado por fases de composición prácticamente constante y cuyo potencial es conocido.¹

Por simplicidad, en algunas ocasiones se emplea un *electrodo de quasi-referencia* (EQR). Éste puede ser simplemente un alambre de Ag o Pt, y se usa asumiendo que el potencial de este electrodo, aunque desconocido, permanecerá esencialmente sin cambios. Para conocer el valor de potencial asociado al electrodo de quasi-referencia, es necesario calibrarlo midiendo el potencial formal de un par cuyas propiedades electroquímicas son conocidas.²¹

El potencial de una celda puede expresarse como la diferencia de los dos potenciales de electrodo individuales. El *potencial estándar* de un electrodo o semirreacción se obtiene en condiciones en las que todas las especies se encuentran en sus estados estándar ($a =$

¹ IUPAC, 1978, p.151.

²¹ Bard, 2001, p. 49-53.

1). Usualmente no es conveniente trabajar con actividades al evaluar potenciales de media celda, debido a que los coeficientes de actividad son casi siempre desconocidos. Para evitarlo, se utiliza el *potencial formal*, E^0 . Este valor es el potencial *medido* de una media celda (vs. ENH) cuando:

- a) las especies oxidante (Ox) y reductora (Red) están presentes en concentraciones tales que el cociente $c_{Ox}^{V_{Ox}} / c_{Red}^{V_{Red}}$ es igual a la unidad, y
- b) otras sustancias especificadas, por ejemplo, diversos componentes del medio, están presentes en concentraciones designadas.²¹

2.2.2 Medio de reacción.

Éste debe ser un electrolito. Los más usados son disoluciones líquidas de iones tales como H^+ , K^+ , Cl^- ya sea en agua o en disolventes no acuosos. Para ser útil en una celda electroquímica, el sistema disolvente/electrolito debe poseer una resistencia baja (suficientemente conductivo) para el experimento planeado. Electrolitos menos convencionales incluyen sales fundidas (eutéctico NaCl-KCl fundido) y polímeros conductores iónicos (Nafion, óxido de polietileno-LiClO₄). También existen electrolitos sólidos (β -alúmina de sodio, en el cual la carga es transportada por iones sodio móviles entre las capas de óxido de aluminio).²¹ Cada vez más se usan los *líquidos iónicos* constituidos por sales orgánicas que a temperatura ambiente son líquidas.²²

²¹ Bard, 2001, p. 2.

²² Earle, 2000.

2.2.3 Cronoamperometría.

En la tabla 2.1 se observa el programa de perturbación para un experimento básico de imposición de potencial. Consideremos sus efectos en la interfase entre un conductor sólido y una disolución en reposo que contiene una especie electroactiva (un oxidante “Ox”, por ejemplo). Sabemos que generalmente hay un intervalo de potencial en la cual no ocurren procesos faradáicos (es decir no hay oxidoreducción); hagamos que E_1 se encuentre en esta región. Por otra parte, existe otro intervalo de potencial en el que la cinética de reducción de Ox es tan rápida que no puede existir al electrodo, por lo tanto la concentración de Ox en la superficie del electrodo desciende prácticamente a cero. Consideremos que E_2 se encuentra en esta región limitada por la transferencia de masa.

Entonces, lo primero que ocurre es la reducción del Ox cercano al electrodo:



Este proceso produce una gran cantidad de corriente, porque la cinética de reducción es rápida al valor de potencial E_2 y existe inicialmente una alta concentración de Ox cerca del electrodo, el cual es reducido en un periodo muy corto de tiempo. Recordemos que la corriente eléctrica es una medida de la velocidad de movimiento de las cargas eléctricas por unidad de tiempo dada en amperios, es decir, culombios sobre segundo ($1 [A] = 1 [C/s]$). La magnitud de esta corriente inicial depende de la concentración inicial de Ox. La corriente fluye subsecuentemente de modo que prácticamente solo existe la especie Red en la superficie del electrodo. Como consecuencia se crea un gradiente de concentración en la superficie del electrodo lo cual favorece que llegue más Ox, que debe ser reducido.

Sin embargo, este flujo provoca que la zona donde no hay Ox se engrose, por lo que la concentración de Ox al electrodo disminuye con el tiempo, al igual que la corriente.²¹

2.2.4 Voltamperometría de muestreo cronoamperométrico.

Se considera ahora una serie de experimentos de pulsos de potencial como el mencionado anteriormente. Entre cada experimento se agita la disolución de tal manera que la condición inicial es siempre la misma. De igual manera, se escoge un potencial antes del pulso en el que no ocurran procesos faradáicos. La diferencia entre un experimento y otro es el potencial del pulso, como se muestra en la tabla 2.1. Se supone, además, que el pulso del experimento 1 es a un potencial en el que Ox no es electroactivo; que los experimentos 2 y 3 imponen un potencial en el que Ox es reducido, pero no tan efectivamente para que su concentración al electrodo sea cero; y que los pulsos de los experimentos 4 y 5 son a valores de potencial en los cuales la reducción se encuentra limitada por transferencia de masa. Obviamente en el experimento 1 no se obtiene corriente faradáica, y en los experimentos 4 y 5 se obtiene la misma corriente que en el caso cronoamperométrico expuesto en el apartado anterior. En ambos casos, 4 y 5 Ox se reduce tan rápido como la difusión lo lleva al electrodo y la corriente está limitada por este factor. Una vez que el potencial ha alcanzado estos valores de potencial extremos, la corriente no se ve influenciada por cambios en el potencial. Sin embargo, ya que en los experimentos 2 y 3 puede coexistir cierta concentración de Ox al electrodo, las corrientes obtenidas son menores que en 4 y 5. Si se muestrea la corriente a un tiempo definido (llamado τ) se obtiene un registro como el mostrado en la tabla 2.1, llamado

²¹ Bard, 2001, p. 157

voltamperograma de muestreo cronoamperométrico (SCV, por su nombre en inglés, *sampled current voltammetry*).²¹

2.2.5 Voltamperometría de barrido lineal.

Es posible obtener datos que nos ayuden a conocer el comportamiento electroquímico de un sistema si se aplican secuencialmente perturbaciones de pulsos de potencial a diferentes valores de potencial, para obtener una superficie completa i - t - E (Figura 2.5a). Sin embargo, la acumulación y análisis de estos datos puede ser tediosa. Además, no se pueden observar diferentes especies (diferentes ondas) solamente con el registro de curvas i - t , y para obtener curvas i - E de buena resolución se requiere que la separación entre un potencial y otro sea cercano a 1 [mV]. Se puede obtener más información variando el potencial con el tiempo y registrando la curva i - E directamente. Esto equivale, cualitativamente, a atravesar la superficie tridimensional i - t - E (Figura 2.5b). Usualmente el potencial se varía linealmente con el tiempo (el programa de perturbación es una rampa de potencial) desde un potencial de inicio E_1 hasta un potencial final E_2 con velocidades de barrido v variando entre 10 [mV/s] y 1000 [V/s] en electrodos convencionales y hasta 10^6 [V/s] en ultramicroelectrodos (UMEs). En estos experimentos se acostumbra registrar la corriente como función del potencial, lo que equivale a registrarla con respecto al tiempo. El nombre formal de esta técnica es *cronoamperometría de barrido lineal de potencial*, pero en la literatura es mas frecuente encontrarla como *voltamperometría de barrido lineal* (LSV por sus siglas en inglés).²¹

²¹ Bard, 2001, p. 158, 226.

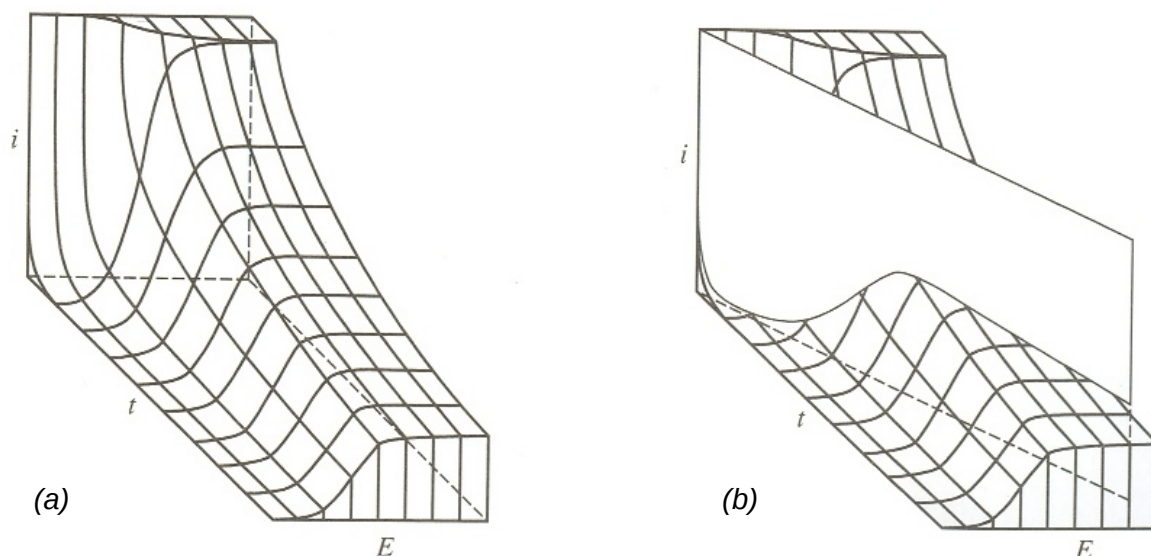


Figura 2.5 (a) Porción de la superficie i - t - E para una reacción nernstiana. El eje de potencial está en unidades de $60/n$ [mV]. (b) Barrido lineal de potencial a través de esta superficie.

2.2.6 Voltamperometría de barrido triangular.

Consideremos ahora qué ocurre si invertimos el barrido de potencial después de una LSV con el compuesto Ox (ver tabla 2.1). Se impone un barrido de potencial hacia valores más positivos y en los alrededores del electrodo hay una gran concentración de especie oxidable *Red*. Mientras el valor del potencial se acerca, y luego pasa $E^{0'}$, el equilibrio termodinámico en la superficie se hace más y más favorable hacia el predominio de Ox. Así que *Red* se oxida y fluye una corriente anódica. La gráfica de la corriente anódica con respecto al potencial presenta un pico muy parecido al pico catódico.

Ésta es una técnica reversa; esto significa que se emplea un segundo estímulo eléctrico (en este caso barrido de potencial) para revertir los efectos del estímulo inicial. Se usa el

nombre *voltamperometría de barrido triangular* para denotar la realización de un solo ciclo, y el nombre *voltamperometría cíclica* para denotar la iteración o reiteración del ciclo.¹

Para un par electroquímicamente reversible, su potencial formal es la semisuma de los potenciales de pico.²³ Algebraicamente,

$$E^{0'} \approx \frac{E_p^c + E_p^a}{2} \quad (2.4)$$

La voltamperometría de barrido triangular se ha vuelto muy popular en el estudio inicial de nuevos sistemas y ha probado ser muy útil para información de reacciones complicadas al electrodo.²¹ Se ha reportado también el uso de equipo microanalítico de bajo costo para efectuar voltamperometría de barrido triangular.²⁴

2.3 Espectroscopía ultravioleta.

La espectroscopia de absorción molecular se basa en la medida de la intensidad de luz transmitida cuando un rayo de intensidad I_0 incide sobre disoluciones que se encuentran en cubetas transparentes que tienen un paso óptico de l cm. Se representa matemáticamente por los parámetros *transmitancia*, T , y *absorbancia*, A . Estos parámetros son adimensionales, es decir, no poseen unidades ya que se obtienen a partir del cociente de intensidades de radiación incidente (I_0) y emergente (I) (Ec. 2.5).

¹ IUPAC, 1978. p.150

²³ Rubinson, 2001, p. 264

²¹ Bard, 2001, p.227

²⁴ Galicia, 2003.

Fenomenológicamente el parámetro adimensional T está relacionado exponencialmente con la concentración “ c ” de un analito absorbente por lo que se expresa de manera lineal logarítmicamente por la ecuación:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (2.5)$$

El significado de todas las variables de esta ecuación se encuentra en la lista de abreviaturas del capítulo 1. Esta ecuación es una representación matemática de la ley de Lambert y Beer. Sin embargo, generalmente no pueden medirse experimentalmente I_0 ni I , ya que la disolución debe mantenerse en algún tipo de cubeta. Como muestra la figura 2.6, tanto en las dos interfases aire/pared como en las dos interfases pared/disolución, tienen lugar fenómenos de reflexión, en los que la atenuación del haz es primordial. Además, puede existir atenuación por dispersión con moléculas grandes y por absorción de las paredes de la cubeta. Para compensar todos estos efectos, se compara la intensidad de la radiación que se hace pasar por una cubeta con analito, con la intensidad de un haz que atraviesa una cubeta idéntica, pero llena con el medio sin analito.¹⁹

¹⁹ Skoog, 2001, p. 322-323.

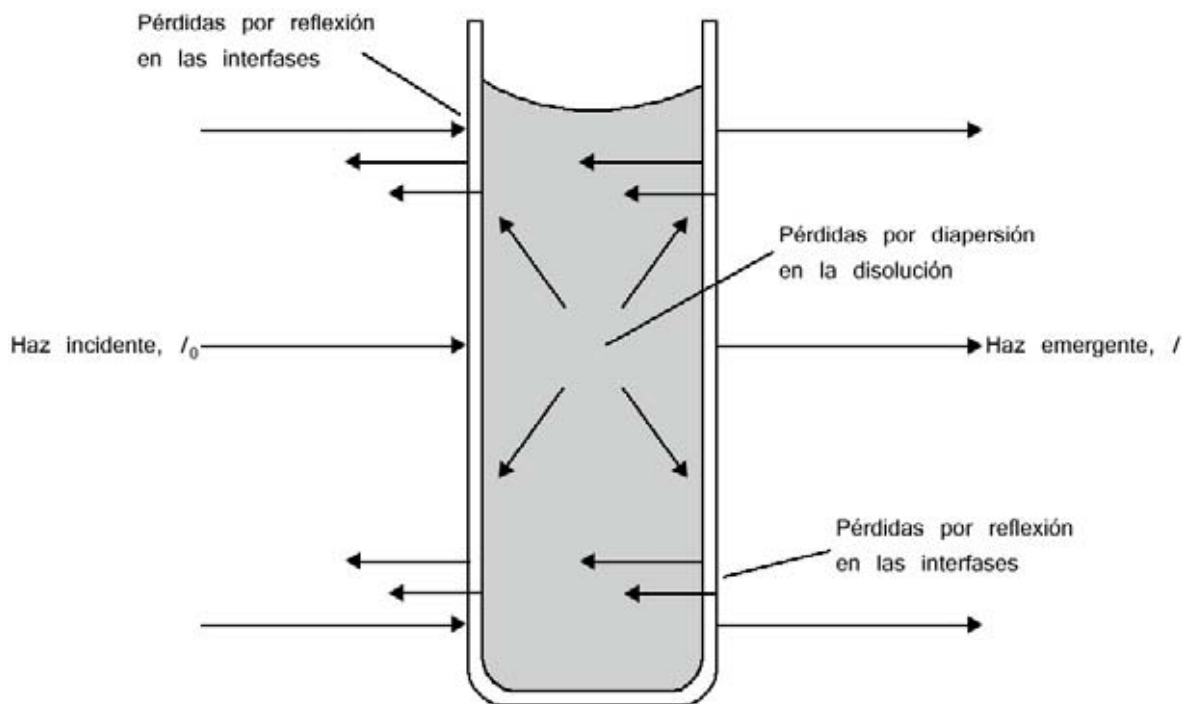
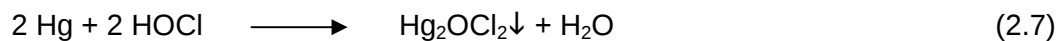


Figura 2.6 Pérdidas por reflexión y dispersión

2.4 Reacciones de identificación del OCI^- y HOCl .

Al agitar disoluciones de hipoclorito con mercurio metálico se forma HgO amarillo rojizo, y con el ácido hipocloroso precipita oxiclورو de mercurio, pardo^{14,25}



No se ha reportado el producto de solubilidad para el último compuesto.

¹⁴ Robinson, 2000, p.562

²⁵ Burriel, 1989, p. 890

2.5 Actividad del electrón y *pe*.

Las disoluciones acuosas no contienen protones libres ni electrones libres, pero aún así es posible definir actividades relativas de protones y electrones. El pH

$$pH = -\log a_{H^+} \quad (2.8)$$

mide la tendencia relativa de una disolución a aceptar o transferir protones. En una disolución ácida esta tendencia es baja, y en una disolución alcalina es alta. De manera similar podemos definir un parámetro igualmente conveniente para la intensidad redox

$$pe = -\log a_{e^-} \quad (2.9)$$

El *pe* proporciona la actividad (hipotética) del electrón al equilibrio y mide la tendencia relativa de una disolución a aceptar o transferir electrones. En una disolución altamente reductora la tendencia a donar electrones, esto es, la actividad hipotética del electrón es relativamente grande. Tal como la actividad de los hipotéticos iones hidrógeno es muy baja a valores altos de pH, la actividad de los electrones hipotéticos es muy baja a valores altos de *pe*. Así, valores altos de *pe* indican una tendencia relativamente grande a la oxidación. En las ecuaciones de equilibrio H^+ y e^- se tratan de manera análoga. Entonces las constantes de equilibrio de oxidación o reducción se pueden definir y tratar de manera similar a las constantes de acidez.

El *pe* está relacionado con el potencial redox de equilibrio E_{ENH} (en volts, con respecto al electrodo normal de hidrógeno) por $pe = -\log a_{e^-} = E_{ENH} / 2.3R\theta F^{-1}$ donde R = constante de los gases, θ = temperatura absoluta, F = constante de Faraday (96,490 [C mol⁻¹]) (2.3 $R\theta F^{-1} = 0.059$ [V mol⁻¹] a 25 °C).²⁶

²⁶ Stumm, 1981, p. 422.

Capítulo 3.

Preparación de la parte experimental.

Capítulo 3. Preparación de la parte experimental.

En esta sección se presentan las características y procedencia de los reactivos, material e instrumentos utilizados en los experimentos.

3.1 Reactivos.

Para este desarrollo experimental, se utilizaron diferentes sustancias, como analitos, medios de reacción, disolventes y sustancias de limpieza, las cuales se enlistan a continuación, incluyendo algunas de sus propiedades y procedencia.

Acetato de sodio

CH_3COONa . Polvo incoloro, con una pureza del 98 %. Proveedor: J.T. Baker, S.A. de C.V., con lote M-23139.

Ácido acético glacial

CH_3COOH . Líquido incoloro ($\rho^{20} = 1.05 \text{ [gmL}^{-1}\text{]}$), con una pureza del 99.7%. Proveedor: Tecsiquim S.A. de C.V., con lote 002.

Ácido clorhídrico

HCl . Líquido incoloro, con una concentración del 36.5 al 38 %. Proveedor: Técnica Química, con lote 01247.

Ácido nítrico

HNO_3 . Líquido incoloro ($\rho = 1.42 \text{ [gmL}^{-1}\text{]}$), con una concentración del 69.71%. Proveedor: Reasol.

Ácido sulfúrico

H_2SO_4 . Líquido incoloro ($\rho = 1.84 \text{ [gmL}^{-1}\text{]}$), con una pureza del 97.5%. Proveedor: J.T. Baker con lote N20C08.

Aqua destilada

H_2O destilada. Este disolvente se obtuvo de destilar agua de la llave del laboratorio 3F en el edificio A de la Facultad de Química en presencia de KMnO_4 . El agua obtenida tiene en promedio una conductividad de $1\text{-}5 \text{ }\mu\text{S/cm}$ y es por tanto de calidad aceptable para trabajo químico.

Alúmina

Al_2O_3 . Polvo blanco, con un tamaño de partícula de $0.05 \text{ }\mu\text{m}$.

Dicloroisocianurato de sodio

(1,3-dicloro-1,3,5-triazina-2,4-diona-6-óxido de sodio), NaDCC , $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Na}$. Polvo blanco, con una pureza del 96%. Proveedor: Aldrich con lote 13719JO.

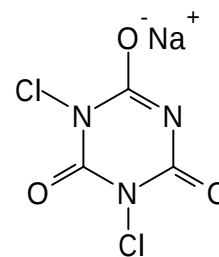


Fig 3.1 NaDCC

Ferrocianuro de potasio

$\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Cristales monoclinicos amarillos, grado reactivo analítico. Proveedor: Mallinckrodt.

Fosfato de sodio dibásico

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Sólido incoloro, con una pureza mínima del 99%. Proveedor: Merck con lote 906256N

Fosfato de sodio monobásico

$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Cristales blancos, con una pureza del 100 %. Proveedor: J.T. Baker con lote 439913

Fosfato de sodio tribásico

$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Cristales incoloros o blancos, con una pureza mínima del 98.0 %. Proveedor: Allied Chemical con lote V115.

Hidróxido de sodio

NaOH . Sólido blanco cristalino, grado reactivo analítico. Proveedor: Merck.

Hipoclorito de sodio

NaOCl . Líquido claro, entre verde y amarillo, con 5% de cloro disponible. Proveedor: Blanqueadora Mexicana, S.A. de C.V.

Mercurio

Hg . Metal líquido color plateado, grado reactivo para análisis. Proveedor: J.T. Baker.

Nitrato de potasio

KNO_3 . Cristales incoloros, grado químicamente puro. Proveedor: Reactivos y Productos Químicos Finos S.A. de C.V., con lote 9461-R.

Nitrógeno

N₂. Gas incoloro, grado industrial. Proveedor: Praxair.

Tabletas efervescentes desinfectantes Presept®

Tabletas blancas conteniendo dicloroisocianurato de sodio (NaDCC) anhidro al 50%.

Proveedor: Johnson & Johnson México, S.A. de C.V.

3.2 Materiales.

Para preparar las disoluciones se utilizaron matraces aforados clase A, con tolerancias de ± 0.04 [mL], ± 0.04 [mL] y ± 0.1 [mL] para matraces de 10 [mL], 25 [mL] y 50 [mL] respectivamente. Para medir volúmenes de hasta 1 [mL] se utilizaron micropipetas automáticas comerciales. Para agitar las disoluciones en la microcelda $V_{\max} = 350$ [μL] se utilizaron jeringas de insulina con aguja. Todo el material se lavó con agua destilada.

3.3 Aparatos, instrumentos y sistemas analizadores.

Dependiendo de la técnica empleada se usaron aparatos, instrumentos y sistemas analizadores para:

Los estudios voltamperométricos:

Un potenciostato Tacussel PGP201, con interfase a una computadora y el software Voltamaster 1 ($v_{\max} = 8.33$ [mV/seg]), ó

Un potenciostato BAS modelo CV-27 acoplado a un graficador X-Y Bausch & Lomb modelo Spectronic 2000 ($v_{\max} = 1$ [V/seg]).

Los estudios cronoamperométricos:

Un minipolarógrafo de mínima instrumentación (MIMP).²⁷

Los estudios espectroscópicos:

Un espectrofotómetro UV / visible Hewlett Packard 8452A de arreglo de diodos.

3.4 Celdas electroquímicas y electrodos.

Según los diferentes estudios realizados, se usaron una celda convencional de vidrio ($V_{\max} = 25$ [mL]) y dos microceldas de plástico ($V_{\max} = 5$ [mL] y $V_{\max} = 350$ [μ L]). Se utilizaron: un electrodo de trabajo de disco de Pt^0 , un microelectrodo de quasi-referencia de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}\downarrow$ (Anexo A) y electrodos auxiliares de acero inoxidable o grafito. Con el fin de monitorear el pH se utilizó un electrodo para pH Oakton. En las figuras 3.2 y 3.3 se muestran el sistema montado en la celda convencional y la microcelda $V_{\max} = 350$ [μ L] respectivamente.

²⁷ Baeza, 2005.

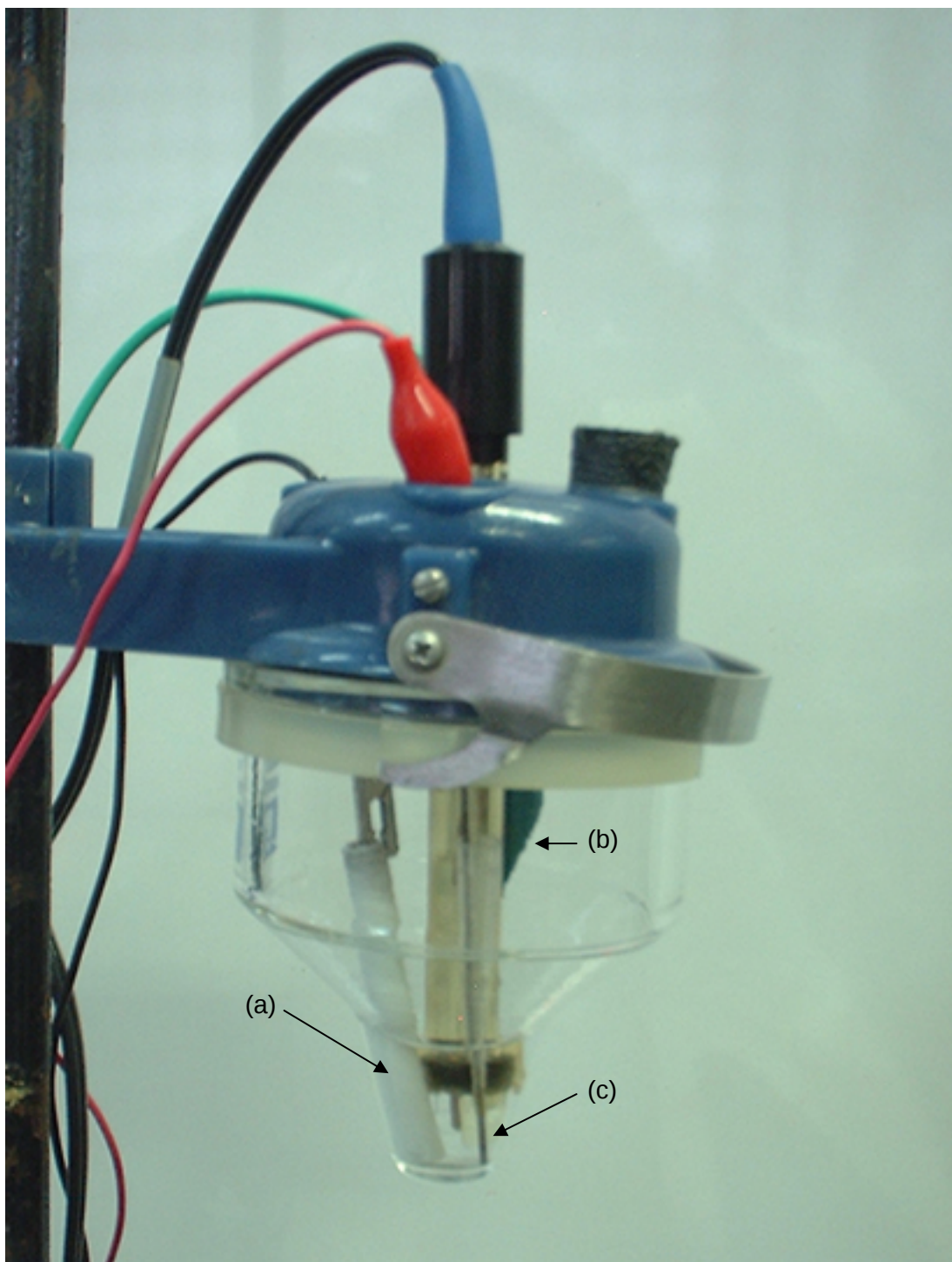


Figura 3.2 Fotografía de la celda electroquímica ($V_{\text{max}} = 25$ [mL]) utilizada para llevar a cabo estudios voltamperométricos. (a) electrodo de trabajo, (b) electrodo de quasi-referencia y (c) electrodo auxiliar

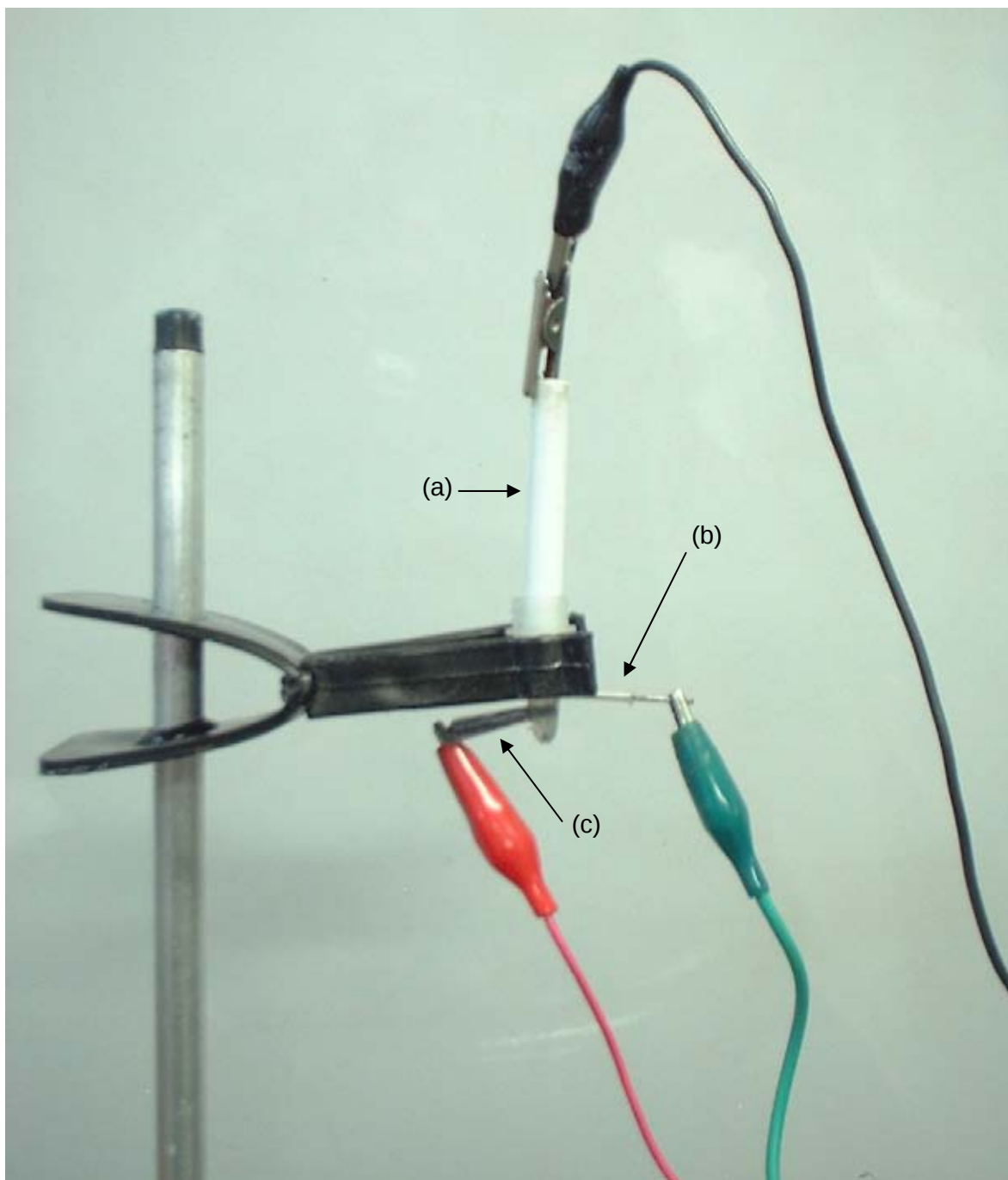


Figura 3.3 Fotografía de la celda electroquímica ($V_{\text{max}} = 350 \text{ } [\mu\text{L}]$) utilizada para llevar a cabo estudios cronoamperométricos. (a) electrodo de trabajo, (b) electrodo de quasi-referencia y (c) electrodo auxiliar

Capítulo 4.

Estudio del OCl^- y HOCl .

Capítulo 4. Estudio del OCl^- y HOCl .

Esta primera parte contempla el estudio teórico del sistema, así como experimentos para comparar la curva Φ_{HOCl} con respecto al pH obtenida teóricamente, con los puntos conseguidos experimentalmente. Asimismo se presentan experimentos que nos permiten evaluar la disminución de concentración de OCl^- usando dos diferentes técnicas de desinfección. Todos los potenciales reportados son respecto al electrodo de quasi-referencia $\text{Ag}^0|\text{AgCl}\downarrow$. El electrodo de trabajo de disco de Pt^0 se pulió periódicamente con alúmina humedecida con agua destilada. En los siguientes apartados se muestran los resultados y análisis de los mismos para el estudio general del OCl^- y del HOCl .

4.1 Estudio teórico del sistema en función del nivel de acidez impuesto.

Las especies presentes en disoluciones acuosas de cloro pueden participar en equilibrios ácido base y de óxido reducción (Fig. 4.1). Para observar cómo se modifica la distribución de estas especies al variar parámetros como el pH o el pe de la disolución es necesario trazar un diagrama de zonas de predominio tipo Pourbaix $pe = f(\text{pH})$.²⁶

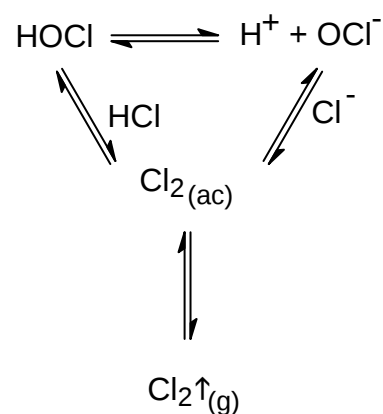
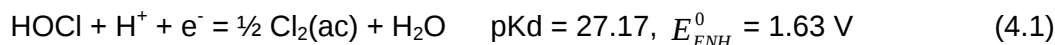


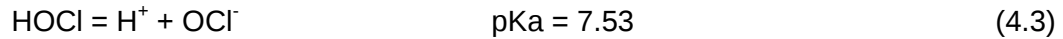
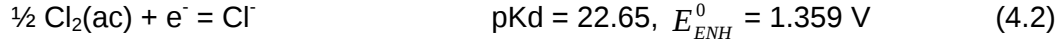
Figura 4.1 Principales equilibrios del cloro en disolución acuosa.

Se conocen las siguientes constantes de equilibrio:¹⁴



²⁶ Stumm, 1981, p. 444-446.

¹⁴ Robinson, 2000, p. 569.

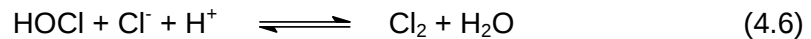


Se sabe también que la solubilidad intrínseca del $\text{Cl}_2(\text{ac})$ es 0.062 mol/L a 25°C.²⁸ Así, se pueden obtener las ecuaciones que relacionen el pe con el pKd . Por ejemplo, a las reacciones (4.1) y (4.2), les corresponden, respectivamente las ecuaciones:

$$pe = pKd + \log \frac{[\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]^{1/2}} - pH \quad (4.4)$$

$$pe = pKd + \log \frac{[\text{Cl}_2]^{1/2}}{[\text{Cl}^-]} \quad (4.5)$$

Combinando las ecuaciones (4.4) y (4.5) se obtiene la ecuación correspondiente al pKd del equilibrio entre Cl^- y HOCl , y al combinar ésta con la Ec. (4.3), se obtiene la correspondiente al pKd (Cl^-/OCl^-). Fijando el valor de la concentración total del cloro, $[\text{Cl}]_{\text{T}} = [\text{Cl}^-] + 2[\text{Cl}_2] + [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-]$ se traza el diagrama $pe = f(pH)$. De este diagrama se obtiene, por diferencia de valores de pKd , la constante de la reacción de coproporciónación de HOCl y Cl^- para obtener Cl_2 (Ec. 4.6) a diferentes valores de pH .



En el cálculo de la fracción molar de HOCl utilizaremos el coeficiente α definido por la ecuación

$$\alpha_{\text{HOCl}} = [\text{HOCl}'] / [\text{HOCl}] \quad (4.7)$$

²⁸ Budavari, 1989, p. 323-324

En esta expresión $[\text{HOCl}']$ indica la concentración no solo del HOCl, sino también de todo el Cl^{I} en solución proveniente del HOCl que ha reaccionado. Ya que estas otras especies provienen de equilibrios ácido base y de óxido reducción, es conveniente expresarlas de manera separada. De esta forma, $\text{HOCl}'_{\text{ac-base}}$ y $\text{HOCl}'_{\text{redox}}$ indican

$$[\text{HOCl}'_{\text{ac-base}}] = [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-] \quad (4.8)$$

$$[\text{HOCl}'_{\text{redox}}] = [\text{HOCl}] + [\text{Cl}_2] \quad (4.9)$$

Es necesario recordar que aunque la molécula Cl_2 posee dos átomos de Cl, sólo uno de ellos proviene del HOCl, ya que se produce por coproporción con el Cl^- , por lo que en el balance de materia el coeficiente correspondiente a $[\text{Cl}_2]$ es 1, y no 2.

Los coeficientes alfa constituyen medidas del grado en que se producen reacciones colaterales, y sería apropiado referirse a ellos como *coeficientes de reacciones colaterales*.²⁹ Evidentemente, $\alpha_{\text{HOCl}(\text{H}^+)}$ (correspondiente al equilibrio ácido base) y $\alpha_{\text{HOCl}(\text{Cl}^-)}$ (correspondiente al equilibrio de óxido reducción) son funciones de las constantes de equilibrio de las reacciones colaterales. La relación matemática es

$$\alpha_{\text{HOCl}(\text{H}^+)} = \frac{[\text{HOCl}'_{\text{ac-base}}]}{[\text{HOCl}]} = \frac{[\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-]}{[\text{HOCl}]} \quad (4.10)$$

o bien

$$\alpha_{\text{HOCl}(\text{H}^+)} = 1 + \frac{K_a}{[\text{H}^+]} = 1 + 10^{-pK_a + pH} \quad (4.11)$$

K_a es la constante de disociación ácida del HOCl y el segundo término de la ecuación (4.11) representa la concentración relativa del ión hipoclorito en tomando $[\text{HOCl}]$ como unidad.

²⁹ Ringbom, 1979, p. 41-43

De igual manera, para la coproporción del HOCl con Cl^- para formar Cl_2 , tendremos

$$\alpha_{\text{HOCl}(\text{Cl}^-)} = 1 + 10^{\Delta pKd} \cdot [\text{Cl}^-] = 1 + 10^{\Delta pKd - p\text{Cl}^-} \quad (4.12)$$

donde $\Delta pKd = pKd (\text{Cl}_2/\text{HOCl}) - pKd (\text{Cl}^-/\text{Cl}_2)$. Recordemos que la constante de equilibrio correspondiente a la reacción de coproporción es $10^{\Delta pKd}$, y que ΔpKd varía con el pH, por lo que es necesario obtener los valores de ΔpKd del diagrama $pe = f(\text{pH})$.

Finalmente, la fracción molar de ácido hipocloroso (Φ_{HOCl}) está dada por la ecuación

$$\Phi_{\text{HOCl}} = \frac{1}{\alpha_{\text{HOCl}(\text{H}^+)} + \alpha_{\text{HOCl}(\text{Cl}^-)} - 1} \quad (4.13)$$

Para observar los cambios en el valor de la fracción de HOCl por la saturación de Cl_2 en agua y su posterior desprendimiento, se tomó un valor de pH al cual la disolución se encontrara sobresaturada y se calculó el exceso desprendido, así como la $[\text{Cl}]_T$ restante, con la cual se calculó de nuevo Φ_{HOCl} en un proceso iterativo, es decir, repitiendo el cálculo del exceso de Cl_2 desprendido hasta que éste fuera menor a $1 \mu\text{M}$.

4.1.1 Resultados.

Se obtuvo el diagrama $pe = f(\text{pH})$ para el sistema con $[\text{Cl}]_T = 0.68 \text{ [M]}$ (Fig 4.2). Con las constantes provenientes de éste, se calculó la curva teórica Φ_{HOCl} con respecto a pH especificando $[\text{Cl}^-] = 0.6 \text{ [M]}$ y $\text{FAC} = 0.08 \text{ [M]}$ (Fig. 4.3), siendo esta última la más alta usada en desinfección en Estados Unidos (derrames sanguíneos).³⁰ A $\text{pH}=3.2$ se hizo la

³⁰ Block, 2001, p. 902.

iteración para determinar el efecto de la liberación de Cl_2 en el modelo. Al considerar la liberación se obtuvo $\Phi_{\text{HOCl}} = 0.092$ en comparación con $\Phi_{\text{HOCl}} = 0.105$ cuando no se le considera.

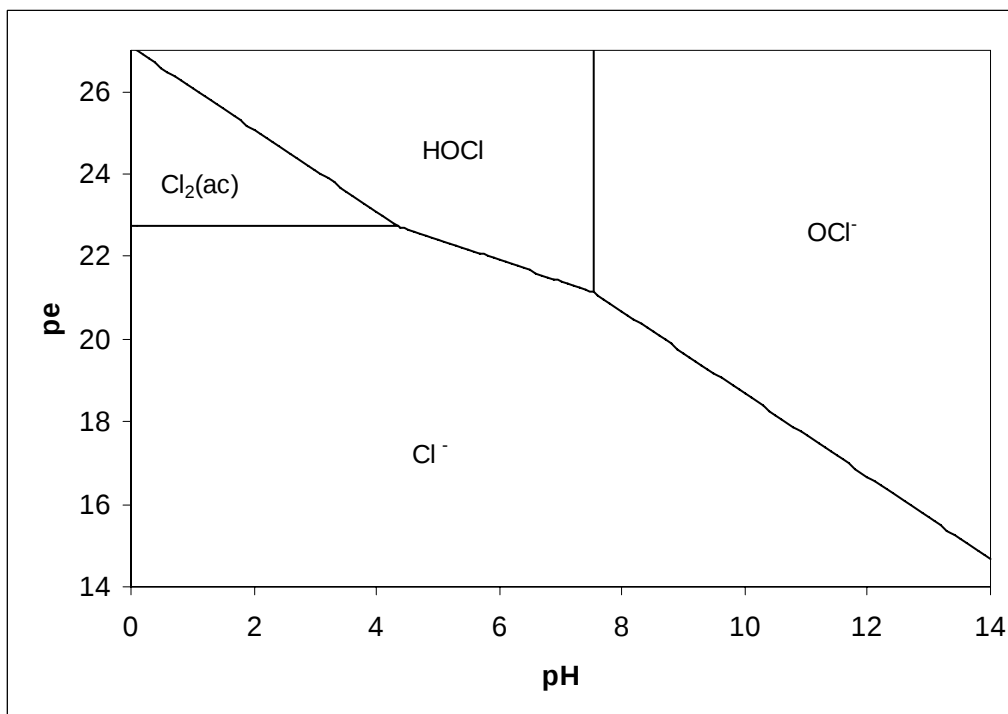


Figura 4.2 Diagrama termodinámico de zonas de predominio $pe = f(\text{pH})$. $[\text{Cl}^-]_{\text{T}} = 0.60 \text{ [M]}$ y $\text{FAC} = 0.08 \text{ [M]}$.

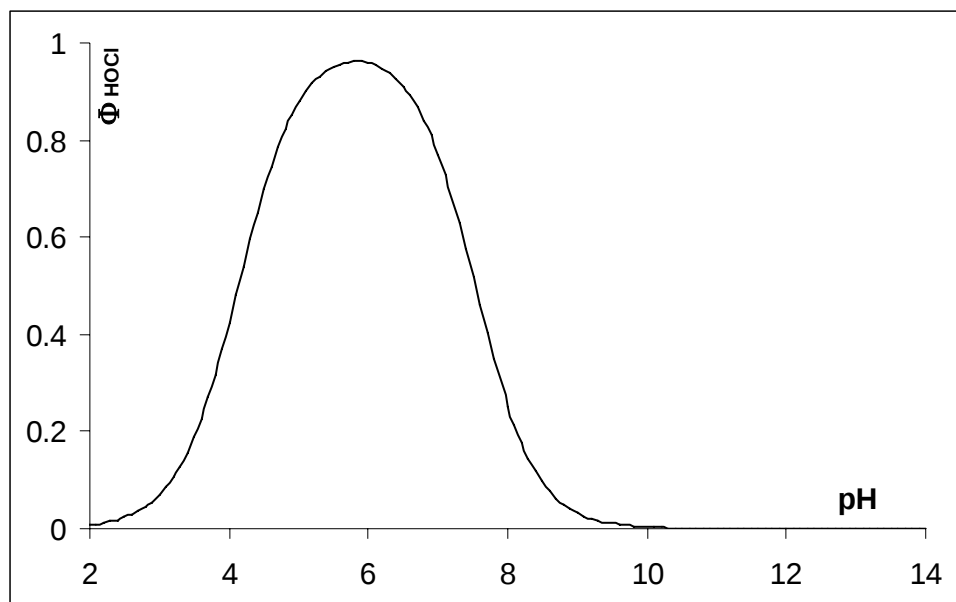


Figura 4.3 Representación de la variación teórica de Φ_{HOCl} con respecto al pH; a valores altos de pH el HOCl se desprotona, mientras que a valores bajos coproporciona con Cl^- para producir Cl_2 .

4.1.2 Análisis de resultados.

Al observar las ecuaciones (4.4) y (4.5) es notorio que la distribución de las especies estudiadas varía con la $[Cl]_T$, por lo que es imprescindible tomar en cuenta este aspecto al elaborar la curva teórica $\Phi_{HOCl} = f(pH)$

Aunque la reducción del 12.03% obtenida al considerar el Cl_2 desprendido es una diferencia relativa grande, ésta corresponde tan sólo al 1.26% del total (es decir, $\Phi=1$), además de presentarse a valores muy bajos de pH para nuestro estudio, por lo que no se tomará en cuenta este efecto.

4.2 Voltamperometría de barrido triangular.

Se preparó una disolución amortiguadora compuesta de acetato de sodio y fosfato trisódico en concentración 0.25 [F] cada uno. El pH se ajustó a los valores deseados mediante la adición de HNO_3 concentrado a la disolución amortiguadora. Se obtuvieron voltamperogramas de barrido triangular en la celda de plástico ($V_{max} = 5$ [mL]), a una velocidad de barrido $v = 500$ mV/min, $E_i = E_f = +1.00$ [V] y $E_{\lambda} = -1.00$ [V]. Para ello, se colocaron 1 [mL] de disolución amortiguadora de pH, 1 [mL] de KNO_3 0.1 [F] (electrolito soporte) y 320 [μ L] de disolución de NaOCl 0.58 [F], cuya concentración se determinó por yodometría.

4.2.1 Resultados.

Se obtuvieron voltamperogramas de barrido triangular de la disolución de NaOCl 0.08 [F] a diferentes valores de pH, en donde se observaron 2 señales de reducción diferenciadas. A pH básico, la reducción del ión OCl^- dio un potencial de pico cercano a -500 [mV] (Fig 4.4 señal (a)), mientras que al disminuir el pH, se observó el pico de reducción del HOCl a un potencial cercano a +400 [mV] (Fig 4.4 señal (c)). Todos los valores de potencial son con respecto al electrodo de quasi-referencia $\text{Ag}^0|\text{AgCl}\downarrow$.

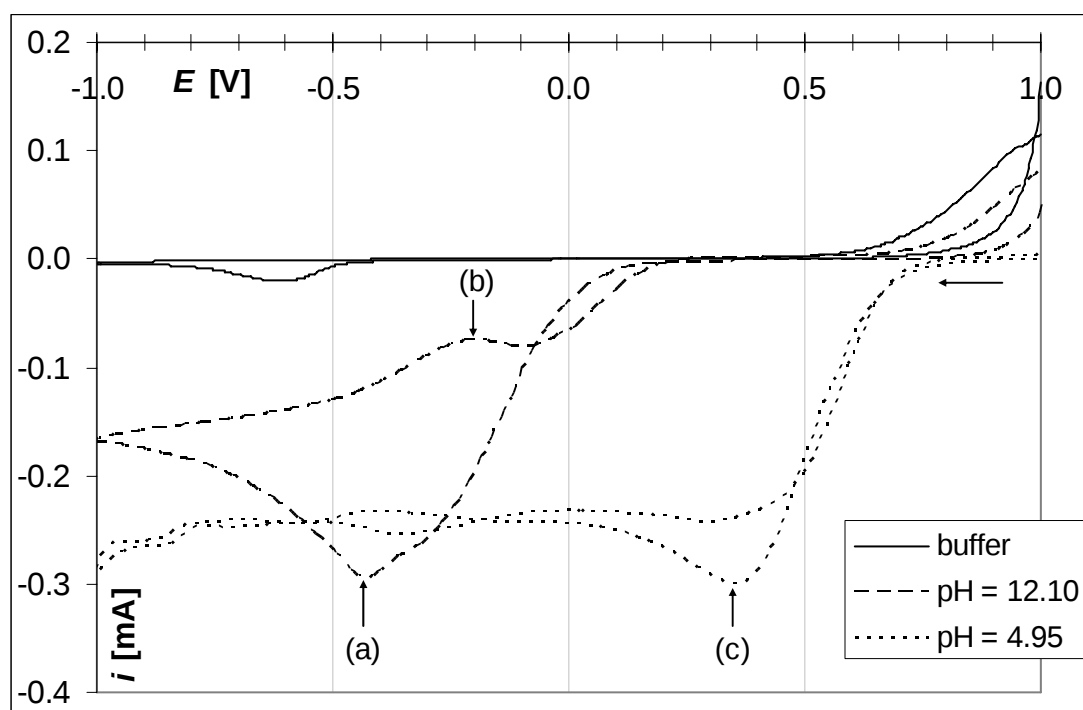


Figura 4.4 Voltamperogramas de barrido triangular del medio de reacción y de una disolución de NaOCl 0.08 [F] a diferentes valores de pH. $\nu = 8.33$ [mV/seg]

4.2.2 Análisis de resultados.

Lo primero que hay que hacer notar es que la disolución amortiguadora presenta un pico de reducción cerca de -0.6 [V], que sin embargo, por ser tan poco intensa, permite distinguir perfectamente los picos de reducción del analito. A ambos valores de pH se observa que la reacción no es reversible, ya que no se obtienen ondas de oxidación, o éstas son muy poco intensas (Fig 4.4 señal (b)). Estos voltamperogramas sugieren la presencia de reacciones acopladas a la electrorreducción. En el diagrama $pe = f(\text{pH})$ de la figura 4.2, se observa la presencia de un anfolito (Cl_2), por lo que es posible que la reacción acoplada sea una dismutación, sin embargo la realización de los experimentos necesarios para comprobarlo salen del alcance de este trabajo. Se logró diferenciar entre las señales de reducción correspondientes a las especies OCl^- y HOCl .

4.3 Voltamperometría de barrido lineal.

Con el fin de realizar un monitoreo continuo del pH se colocaron, en la celda convencional cuyo $V_{\text{max}} = 25$ [mL] (ya que en esta celda se puede introducir un electrodo para pH Oakton), 3 mL de la disolución amortiguadora de pH, 1 [mL] de KNO_3 y 578 [μL] de disolución de NaOCl . Se burbujeó N_2 durante 5 minutos para eliminar cualquier posible interferencia con el O_2 disuelto y se obtuvieron voltamperogramas en régimen de difusión pura. El pH se ajustó mediante adición de HCl 2 [F] añadiendo el volumen necesario de NaOCl para evitar la dilución. Después de cada adición, se agitó mediante el burbujeo con N_2 durante 30 segundos. Se usó $v = 8.33$ [mV/seg], $E_1 = +1.0$ [V] y $E_2 = +0.2$ [V].

Para evaluar la reproducibilidad de las mediciones se realizó una curva de calibración ponderada ($n=10$), para lo cual se usó una celda de plástico ($V_{\max} = 5$ [mL]). En ella se añadieron 2 mL de solución amortiguadora de pH = 5.04 compuesta por ácido acético (AcOH) y acetato de sodio (AcONa) concentración total 3 [F] y se hicieron diez adiciones de 40 [μ L] de disolución de NaOCl. Se efectuó voltamperometría $v = 8.33$ [mV/seg], $E_1 = +1.0$ [V] y $E_2 = +0.2$ [V].

4.3.1 Resultados.

En los voltamperogramas de barrido lineal efectuados a valores de pH más alcalino (13.06 y 12.09) no se observa ninguna señal de reducción significativa. Al disminuir el valor de pH, se observa la aparición de un pico a potenciales cercanos a +500 [mV] alcanzando un máximo en pH = 6.20 y disminuyendo su corriente de pico a valores de pH más ácidos (Fig. 4.5). A pH<6 se observó también la señal de reducción del Cl_2 producido, la cual interfería con la del HOCl, por lo que se burbujeó N_2 , con lo que desapareció la señal correspondiente al Cl_2 .

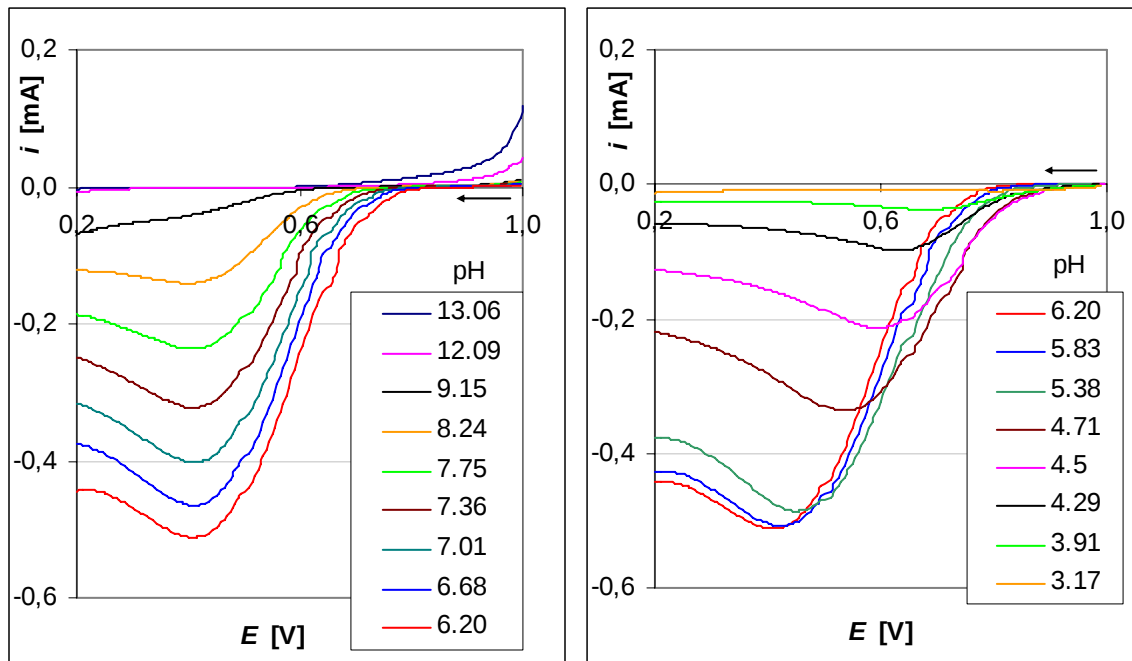


Fig 4.5 Voltamperogramas lineales en régimen de difusión pura de una disolución de NaOCl 0.08 [F] a diferentes valores de pH. $v = 8.33$ [mV/seg]

La siguiente tabla muestra los valores de pH y E_p^c que se determinaron a partir de los voltamperogramas mostrados en la figura 4.5.

pH	E_p^c [mV]
13.06	
12.09	
9.15	
8.24	400.0
7.75	407.5
7.36	410.0
7.01	410.0
6.68	410.0
6.20	407.5
5.83	425.0
5.38	450.0
4.71	530.0
4.50	585.0
4.29	630.0
3.91	685.0
3.17	805.0

Tabla 4.1 Valores de potencial de pico catódico; obtenidos de los voltamperogramas en régimen de difusión pura de hipoclorito a diferentes valores de pH. Este se ajustó mediante la disolución amortiguadora de fosfatos y acetatos, con adiciones de HCl 2 [F]

Dichos valores se relacionaron de manera que se obtuvo la gráfica $E_p^c = f(\text{pH})$ (Fig 4.6)

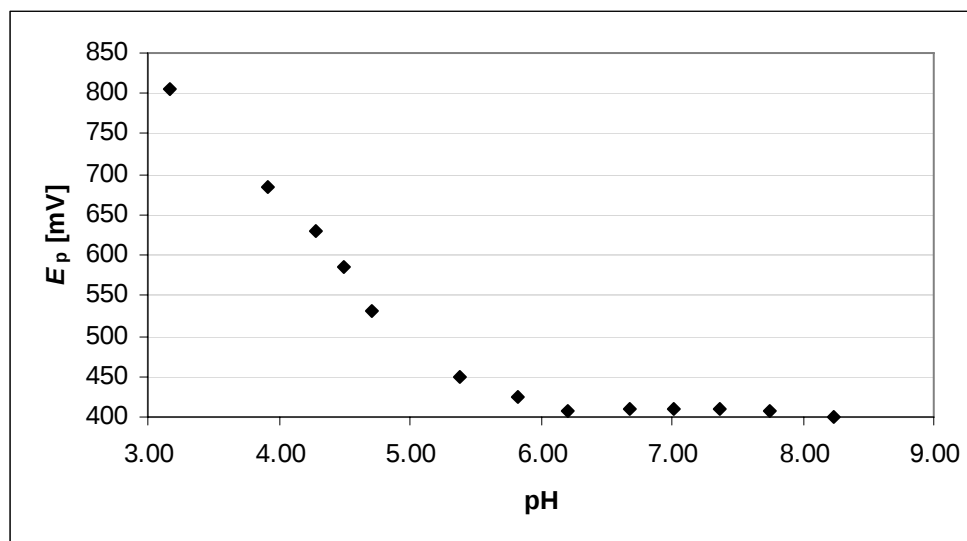


Figura 4.6 Curva $E_p^c = f(\text{pH})$ para 4.6 [mL] de una disolución acuosa de hipoclorito de sodio 82 [mF], el pH se ajustó mediante la disolución amortiguadora y adiciones de HCl 2[F].

En ésta, se observan dos zonas que coinciden con las diferentes reacciones en las que esta involucrado el HOCl. Al llevar el pH a valores mayores a 6, parte del HOCl se desprotona; en este intervalo, el E_p^c permanece constante. Al disminuir el pH a valores menores a 6, parte del HOCl reacciona con los Cl^- liberando Cl_2 , como se observa en el diagrama de la figura 4.2; en este intervalo el E_p^c varía con la concentración de HOCl hacia valores más positivos. Ya que el Cl_2 producido se libera como gas, y además se burbujeó N_2 para desplazarlo, la concentración total de cloro en estado de oxidación +1 disminuye. Entonces, el E_p^c es dependiente de la concentración de $[\text{Cl}^I]_{\text{T}}$.

Los valores de intensidad de corriente de pico catódico (i_p^c) se normalizaron utilizando una curva de calibración a pH = 5.04 para obtener los datos de Φ_{HOCl} con respecto al pH, los cuales se compararon con la curva teórica (Fig. 4.7)

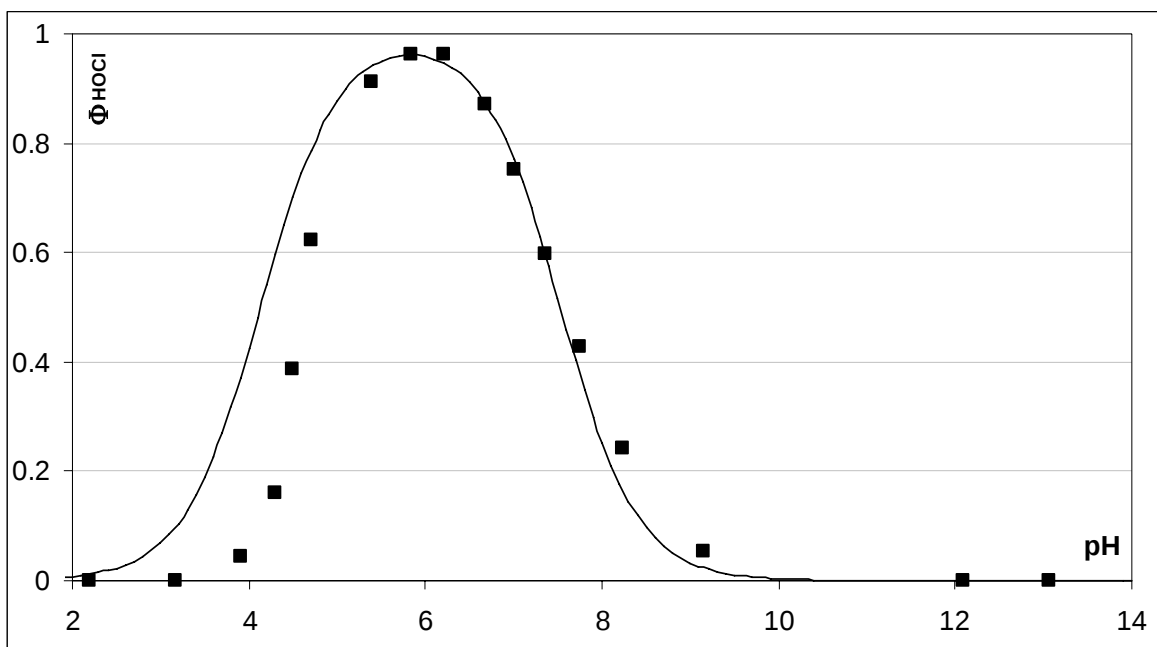


Fig 4.7 Comparación de la curva teórica Φ_{HOCl} (—) con respecto al pH, con los resultados obtenidos experimentalmente (■).

La tendencia lineal y reproducibilidad de la curva de calibración se evaluaron elaborando una curva de calibración ponderada, en la que se obtuvo $r^2 = 0.9991$, indicando la utilidad de aquella y un coeficiente de variación de entre 3% y hasta 11% en las concentraciones más bajas (Fig. 4.8)

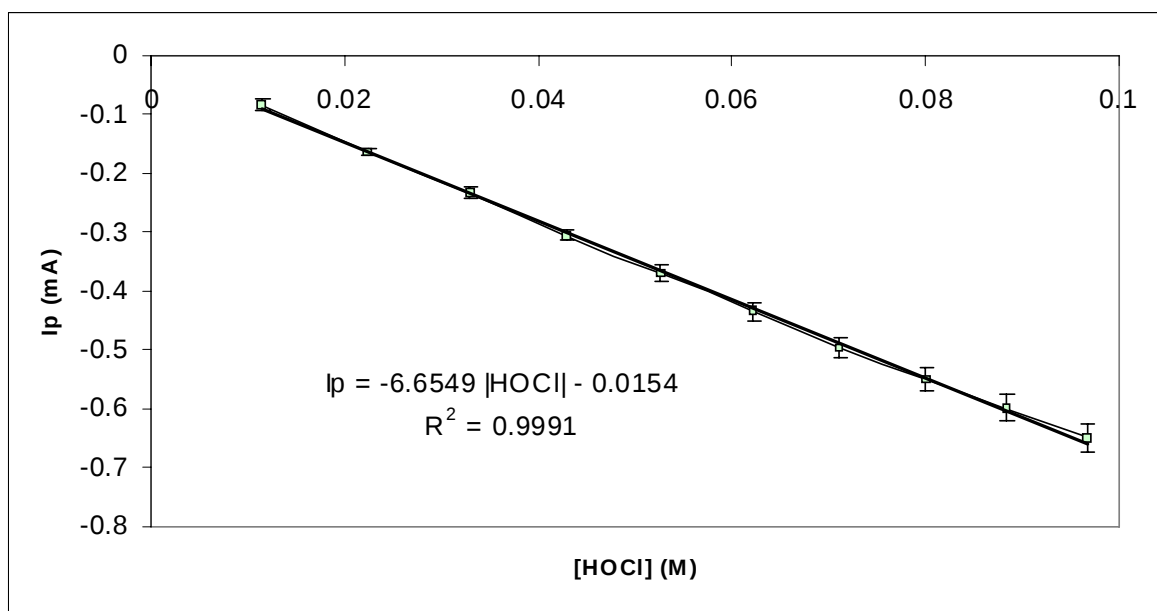


Fig 4.8 Curva de calibración ponderada obtenida por medio de voltamperometría de barrido lineal. Microcelda ($V_{max} = 5 \text{ [mL]}$), $n=10$.

4.3.2 Análisis de resultados.

El voltamperograma efectuado sobre la disolución amortiguadora no muestra señal alguna en el intervalo de trabajo, lo que nos permite cuantificar la concentración de HOCl. Es probable que las diferencias entre la curva teórica y los datos experimentales para Φ_{HOCl} con respecto al pH se deban en gran medida al burbujeo de N_2 para desplazar el Cl_2 producido, el cual presenta una señal que interfiere con el pico de reducción del HOCl. La eliminación del Cl_2 pudo ocasionar que parte del HOCl restante reaccionara para liberar más Cl_2 , disminuyendo así la cantidad de HOCl en la disolución. Asimismo, se demostró que con materiales para microescala de bajo costo se pueden obtener curvas de calibración ponderadas con aceptable reproducibilidad y tendencia lineal, $r^2 > 0.99$

4.4 Voltamperometría de muestreo cronoamperométrico.

Con el fin de proponer un equipo de análisis portátil para cuantificar OCl^- en hospitales en un trabajo posterior, se empleó la microcelda de plástico ($V_{\text{max}} = 350 \text{ } [\mu\text{L}]$) y el MIMP. Se realizaron estudios cronoamperométricos a diferentes valores de potencial impuesto en el intervalo de $+1.012 \text{ [V]}$ a -1.110 [V] con decrementos variables, registrando el valor de intensidad de corriente 30 [s] después de haber impuesto la perturbación (pulso de diferencia de potencial). Esto se simboliza como $\tau = 30 \text{ [s]}$. La utilidad de este experimento radica en la determinación del potencial a aplicar en posteriores estudios cronoamperométricos.

4.4.1 Resultados.

La curva $i = f(E)$ obtenida de los cronoamperogramas mostró una onda de reducción ($E_{1/2} = -100$ mV con respecto al electrodo $\text{Ag}^0|\text{AgCl}\downarrow$) (Fig. 4.9).

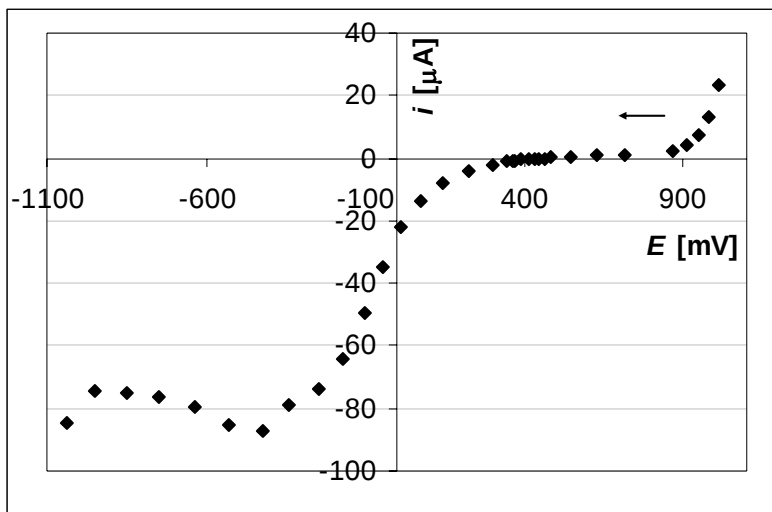


Figura 4.9 Curva $i = f(E)$ obtenida por cronoamperometría de muestreo de una disolución de NaOCl 0.017 [F]. $\tau = 30$ [s].

4.4.2 Análisis de resultados.

La onda de reducción observada corresponde a la reducción del ión OCl^- . Basándose en ella, se decidió que el potencial para el análisis cronoamperométrico sería entre -600 [mV] y -700 [mV] (ya que con el MIMP no es posible fijar la diferencia de potencial en un valor deseado exacto, aunque sí leer la diferencia de potencial aplicada con una precisión de 1 [mV]) y en esta zona se presentan pocas variaciones de la intensidad de corriente con respecto a la diferencia de potencial.

4.5 Cronoamperometría.

Se aplicó un potencial entre -600 [mV] y -700 [mV] y se elaboró una curva de calibración ponderada. Para ello, se colocaron en la microcelda 250 [μL] de agua y se efectuaron adiciones de 10 [μL] de la disolución de NaOCl. Se repitió este procedimiento utilizando KNO₃ 0.1 [F] como electrolito soporte en vez de agua y se hicieron adiciones de 10 [μL] de la disolución de NaOCl.

Para evaluar la importancia del enjuague de la tela usada en la desinfección de superficies, se prepararon 2 [L] de una disolución de NaOCl 0.014 [F] (recomendada para desinfección de superficies),³¹ la cual se dividió en 4 recipientes de 0.5 [L]. Uno de ellos se utilizó como control, permaneciendo expuesto a las condiciones ambientales. Con los tres restantes, se efectuó una limpieza del piso del laboratorio, sumergiendo en la disolución una tela blanca de algodón de 15 [cm] x 20 [cm] y restregando ésta contra el suelo del laboratorio. La diferencia entre éstos fue que en uno de ellos se utilizó la técnica de cubo simple, en otro se empleó la técnica de doble cubo y en el último se utilizó la técnica de triple cubo. El agua de enjuague utilizada en las técnicas de doble cubo y triple cubo consistió en 0.5 [L] de agua de la llave. En los tres casos se tomaron muestras de 210 [μL] del seno de la disolución desinfectante restante después de introducir de nuevo la tela de limpieza. Se realizó la determinación cronoamperométrica a potencial y tiempo de muestreo fijos del cloro presente en estas muestras y al control. Este monitoreo de la concentración de OCl⁻ se realizó en intervalos de limpieza de 0.5 [m²] de superficie.

³¹ Health Protection Agency, 2004.

4.5.1 Resultados.

Las curvas de calibración mostraron una tendencia lineal en el intervalo de concentración analizado ($r^2 > 0.996$) con un coeficiente de variación entre 4% hasta 6.65% en las concentraciones más bajas sin ES (Fig. 4.10a) y entre 3.6% hasta 20% en concentraciones más bajas con ES (Fig. 4.10b). Se determinaron los límites de detección para ambas técnicas. Este parámetro se obtuvo calculando la concentración correspondiente a la señal del blanco más 3 veces su desviación estándar, siendo de 8.82×10^{-4} [M] sin electrolito soporte y 2.85×10^{-3} [M] con éste.

Los resultados de la comparación estadística entre el método cronoamperométrico y el yodométrico muestran que ni la desviación estándar ni la media pueden considerarse iguales a un nivel de P del 5% (Anexo B)

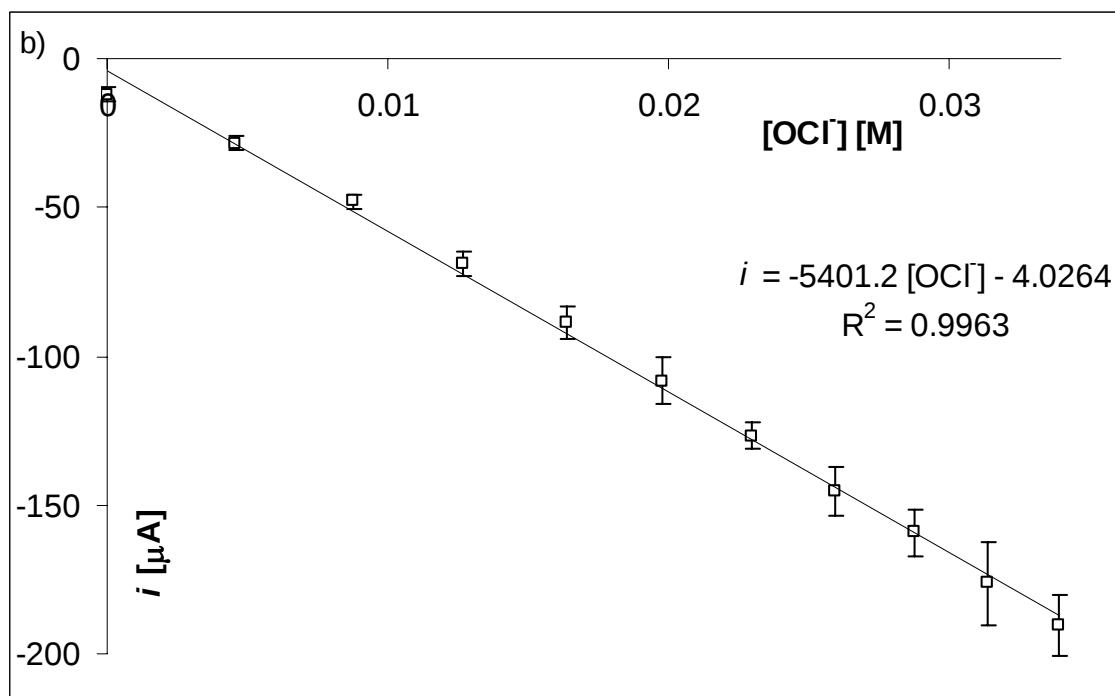
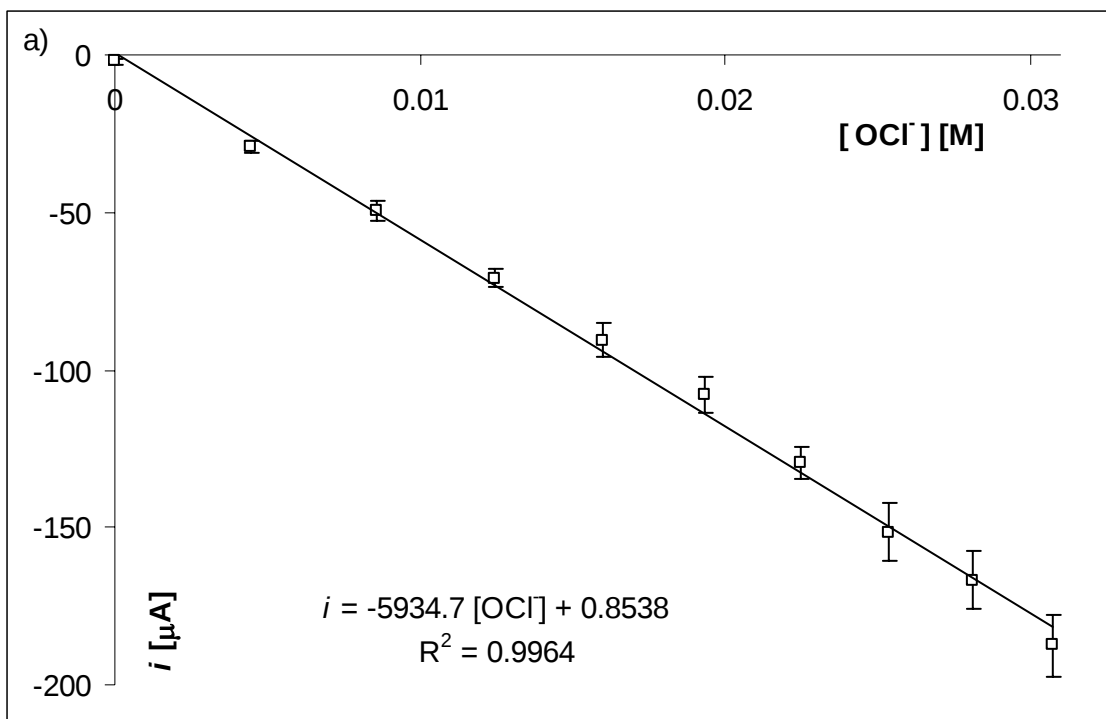


Figura 4.10 Curvas de calibración ponderada obtenida por medio de cronoamperometría con un MIMP. Microcelda $V_{\text{max}} = 350$ [μL], $n = 10$. a) Sin electrolito soporte, b) Con electrolito soporte.

Los cronoamperogramas de las muestras con diferentes técnicas de desinfección mostraron que la disminución de concentración de OCl^- usando la técnica de cubo simple es en promedio 4 veces mayor que con el cubo doble; y 7 veces mayor en comparación con el cubo triple. Así, después de haber limpiado una superficie de $1.5 \text{ [m}^2\text{]}$ en tres etapas de $0.5 \text{ [m}^2\text{]}$ cada una, se determinó tan solo el 41% de la concentración inicial del hipoclorito al usar la técnica de cubo simple, el 84 % al utilizar la técnica de doble cubo y el 90% al emplear la técnica de triple cubo, mientras que la del control fue del 98% (Fig. 4.11).

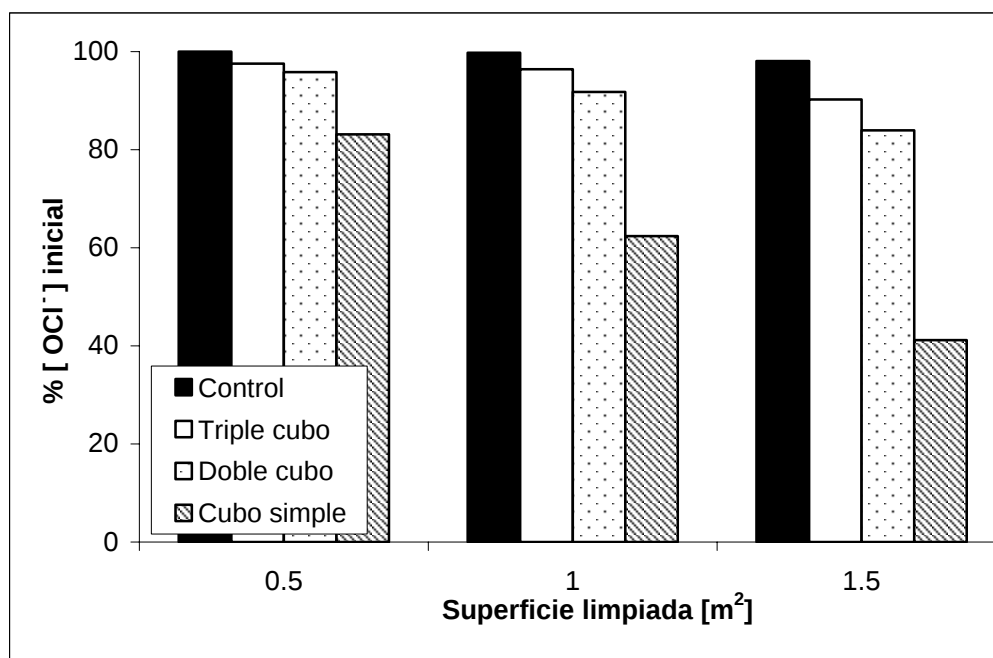


Figura 4.11 Comparación del cambio de concentración de OCl^- por tres diferentes técnicas de desinfección.

4.5.2 Análisis de resultados.

Se demostró que con materiales para microescala de bajo costo se pueden obtener curvas de calibración ponderadas con aceptable reproducibilidad y tendencia lineal, $r^2 >$

0.995, mostrando pocas diferencias con adición de electrolito soporte o sin él. Se observó también que el enjuague es muy importante en el proceso de desinfección, ya que reduce de manera significativa la desactivación de la disolución desinfectante debido a la presencia de materia orgánica. Por esto, se recomiendan ampliamente los sistemas conocidos como “doble cubo” y “triple cubo”, en los cuales se lleva a cabo este enjuague.

4.6 Conclusiones.

- El enjuague es fundamental para disminuir la caída de concentración del hipoclorito en la disolución desinfectante restante. Se observó que la disminución de concentración de OCl^- usando la técnica de cubo simple fue en promedio 4 veces mayor que con el cubo doble; y 7 veces mayor en comparación con el cubo triple.
- Es posible tener resultados reproducibles y precisos utilizando equipo de bajo costo para microescala, con lo que también se reducen los residuos.

Capítulo 5.

Estudio del NaDCC.

Capítulo 5. Estudio del NaDCC.

Se seleccionó el NaDCC como segundo desinfectante a analizar, ya que su uso es creciente en la actualidad, y no se ha reportado su estudio electroquímico. Ya con este compuesto seleccionado, se realizaron siete procedimientos experimentales para obtener información acerca del sistema. Ellos son la parte central de este quinto capítulo.

5.1 Voltamperometría de barrido triangular de Presept® a diferentes valores de pH.

Para comenzar el estudio del NaDCC en tabletas desinfectantes se consideró necesario conocer los procesos electroquímicos que ocurren a sistemas con valores de pH neutro, ácido y básico. Así, se efectuó un estudio voltamperométrico, preparando una disolución de NaDCC 0.08 [F], recomendada por el fabricante para desinfección de derrames sanguíneos.³² Para ello, se disolvió la masa necesaria de tabletas Presept® (50% NaDCC) en la disolución acuosa de electrolito soporte, que consistió en KNO_3 0.1 [F]. El pH se ajustó a los valores deseados mediante la adición de HNO_3 o NaOH a la disolución. Se efectuó voltamperometría de barrido triangular en la celda de plástico ($V_{\text{max}} = 5$ [mL]), a una velocidad de barrido $v = 8.33$ [mV/seg].

5.1.1 Resultados.

Se obtuvieron gráficos $i = f(E)$ de las disoluciones acuosas en un intervalo de pH de 4.30 a 10.05. (Fig 5.1). En la tabla 5.1 se muestran las condiciones empleadas, así como los valores de i y E para las señales de reducción observadas en los voltamperogramas, pese

³² Johnson & Jonhson Medical Limited, 2000.

a que algunas de ellas no presenten picos bien definidos. Se observaron pocos cambios entre los voltamperogramas a valores de pH neutro y básico, difiriendo bastante a valores de pH ácidos.

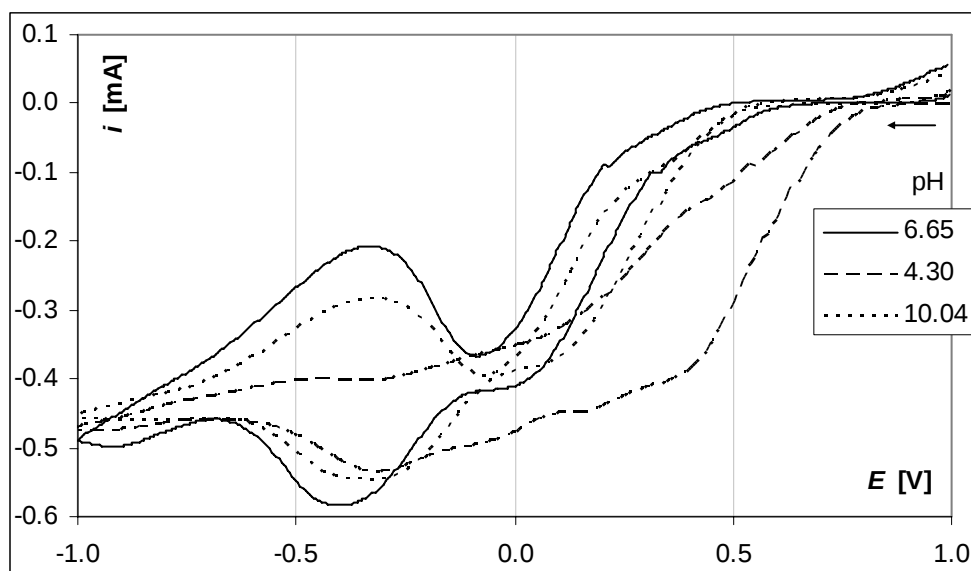


Figura 5.1 Voltamperogramas de barrido triangular típicos de disoluciones de Presept® a diferentes valores de pH

Tabla 5.1 Condiciones experimentales y características de los voltamperogramas de barrido triangular de Presept® a diferentes valores de pH. El volumen total fue de 2 [mL].

pH	V agregado de ácido o base	E [mV]	i [μ A]
4.30	15 [μ L] HNO_3 15.8 [F]	+390	-381.7
		+160	-445.3
		-060	-489.0
		-320	-532.0
6.65	-	+450	-050.7
		-050	-415.6
		-400	-583.7
		-920	-498.3
10.04	10 [μ L] NaOH 6.0 [F]	+050	-379.5
		-330	-543.8

5.1.2 Análisis de resultados.

La figura 5.1 muestra claramente la ausencia de alguna señal significativa en la zona característica del HOCl ($\approx +500$ [mV]) a valores de pH neutro y básico. Sin embargo a valores ácidos de pH se obtuvo una señal en dicha zona, posiblemente debida a la presencia HOCl.

5.2 Voltamperometría de barrido triangular de Presept® con disolución amortiguadora de pH =7.

En la sección anterior se observó que el comportamiento electroquímico de disoluciones de Presept® varía con el pH, por lo que surgió la idea de fijar su valor. Para ello, se preparó una disolución amortiguadora de pH compuesta de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.23 [F] y $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.37 [F], ajustando a un valor de 7. A esta disolución se le nombrará PBS 0.6 [F] (la abreviatura PBS es comúnmente usada y proviene del nombre en inglés *phosphate buffer solution*). Con ésta, se realizaron 3 experimentos:

- i) Con el fin de evaluar el efecto de la disolución amortiguadora se prepararon disoluciones de NaDCC 0.08 [F] a diferentes concentraciones de disolución amortiguadora de pH. Se realizó una voltamperometría de barrido triangular y una medición potenciométrica del pH para cada disolución.
- ii) En un segundo experimento, se compararon las señales de reducción obtenidas del NaDCC con la del HOCl, ambos en presencia de la disolución amortiguadora 0.45 [F]. Para ello, se prepararon las siguientes disoluciones:

- a. NaDCC 0.025 [F]

- b. HOCl 0.025 [F]
- c. NaDCC 0.025 [F] y HOCl 0.025 [F]

Se utilizaron estas disoluciones menos concentradas que en el experimento anterior debido a que en la disolución “c” se encuentran presentes ambas especies y se espera que la intensidad de corriente de las señales aumente como consecuencia. Todas estas disoluciones contenían disolución amortiguadora 0.45 [F] y electrolito soporte (KNO_3 0.1 [F]). Se realizó una voltamperometría de barrido triangular y una medición potenciométrica del pH para cada disolución.

- iii) Con el objeto de observar el comportamiento electroquímico de cada uno de los componentes de la disolución amortiguadora, se prepararon dos disoluciones acuosas, una de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 0.28 [F] y otra de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 0.17 [F]. Así, la concentración total es 0.45 [F], valor usado en los experimentos anteriores. Se realizó una voltamperometría de barrido triangular para cada disolución.

5.2.1 Resultados.

La característica principal de los voltamperogramas obtenidos es la aparición de un pico de reducción a valores de potencial cercanos a +100 [mV] en disoluciones de NaDCC en presencia de disolución amortiguadora. A continuación se detallan los resultados de los diferentes experimentos.

- i) El aumento de la concentración de la disolución amortiguadora, provocó la desaparición de la señal en valores de potencial cercanos a -500 [mV] y la aparición

de otra en +50 [mV], apareciendo exclusivamente ésta última a concentración 0.45 [F] de disolución amortiguadora (Fig. 5.2).

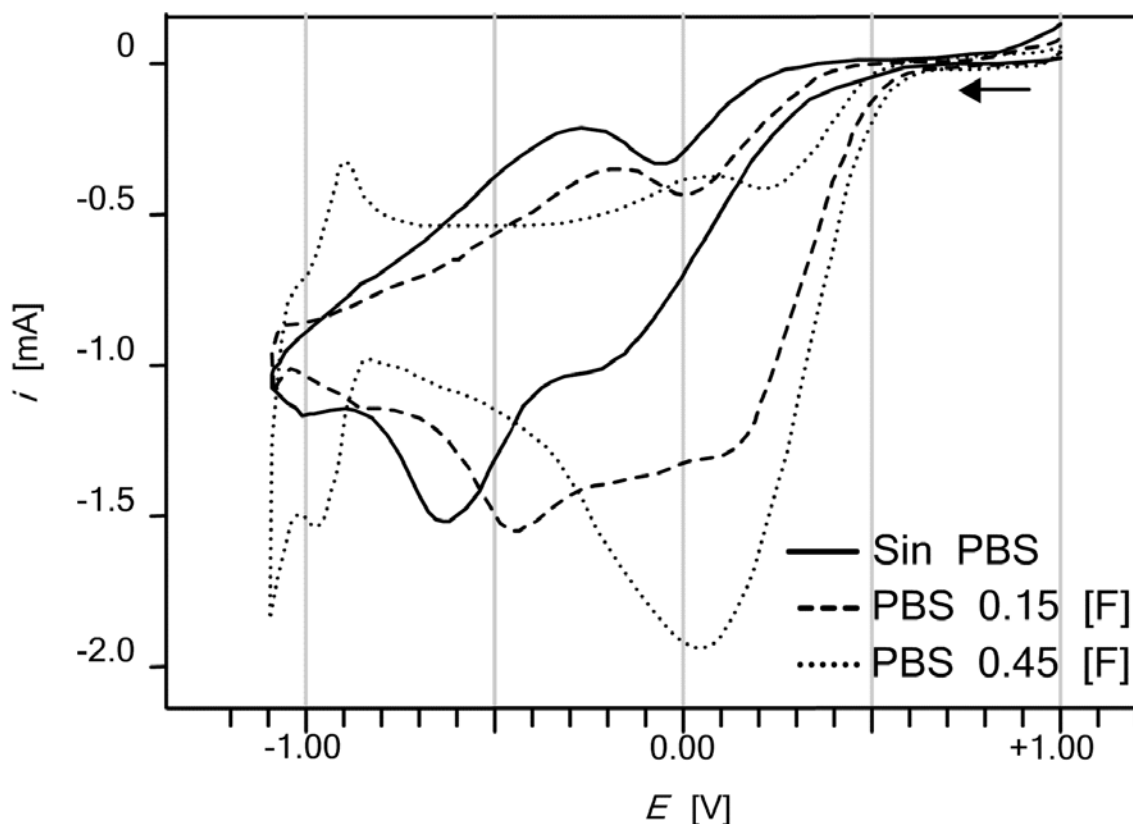


Figura. 5.2 Comparación de los voltamperogramas de barrido triangular obtenidos de disoluciones de NaDCC 0.08 [F] con diferentes concentraciones de disolución amortiguadora.

- ii) Los voltamperogramas obtenidos con el segundo procedimiento descrito mostraron dos señales de reducción diferenciadas, la disolución de NaDCC mostró un pico catódico en potenciales cercanos a +100 [mV], mientras que en la de HOCl, se observó un pico de reducción a un potencial cercano a +400 [mV]. En la disolución que contiene ambas especies se observaron dos señales, claramente producidas por la adición de los picos del NaDCC y del HOCl (Fig 5.3). Todos los valores de potencial son con respecto al electrodo de quasi-referencia $\text{Ag}^0|\text{AgCl}\downarrow$.

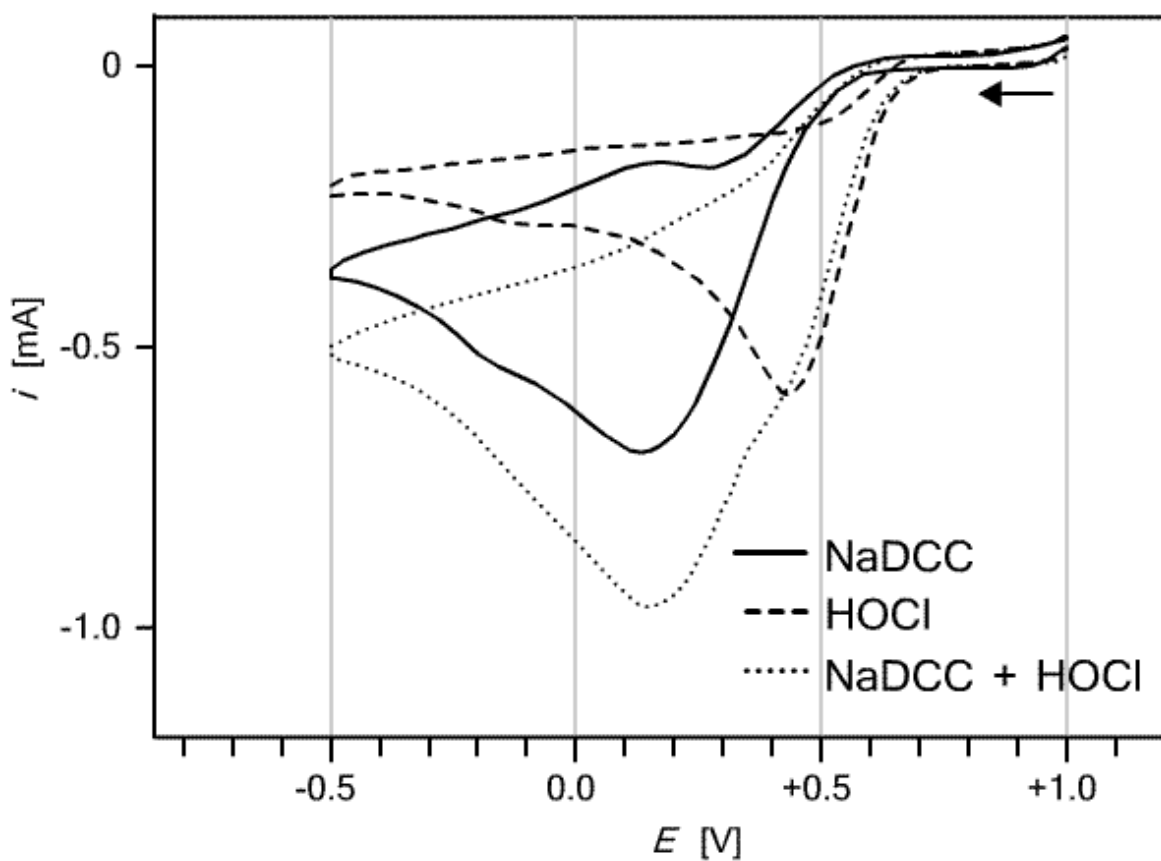


Figura 5.3 Voltamperogramas de NaDCC, HOCl y ambos, en disolución amortiguadora de pH (fosfatos).

- iii) La disolución de fosfato dibásico, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 10.02$), no mostró una señal importante de reducción entre $+1.0$ [V] y -1.0 [V] (con respecto al electrodo $\text{Ag}^0|\text{AgCl}\downarrow$), mientras que la de fosfato monobásico, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{pH} = 4.51$), presentó una señal a partir de -750 [mV] (Fig 5.4).

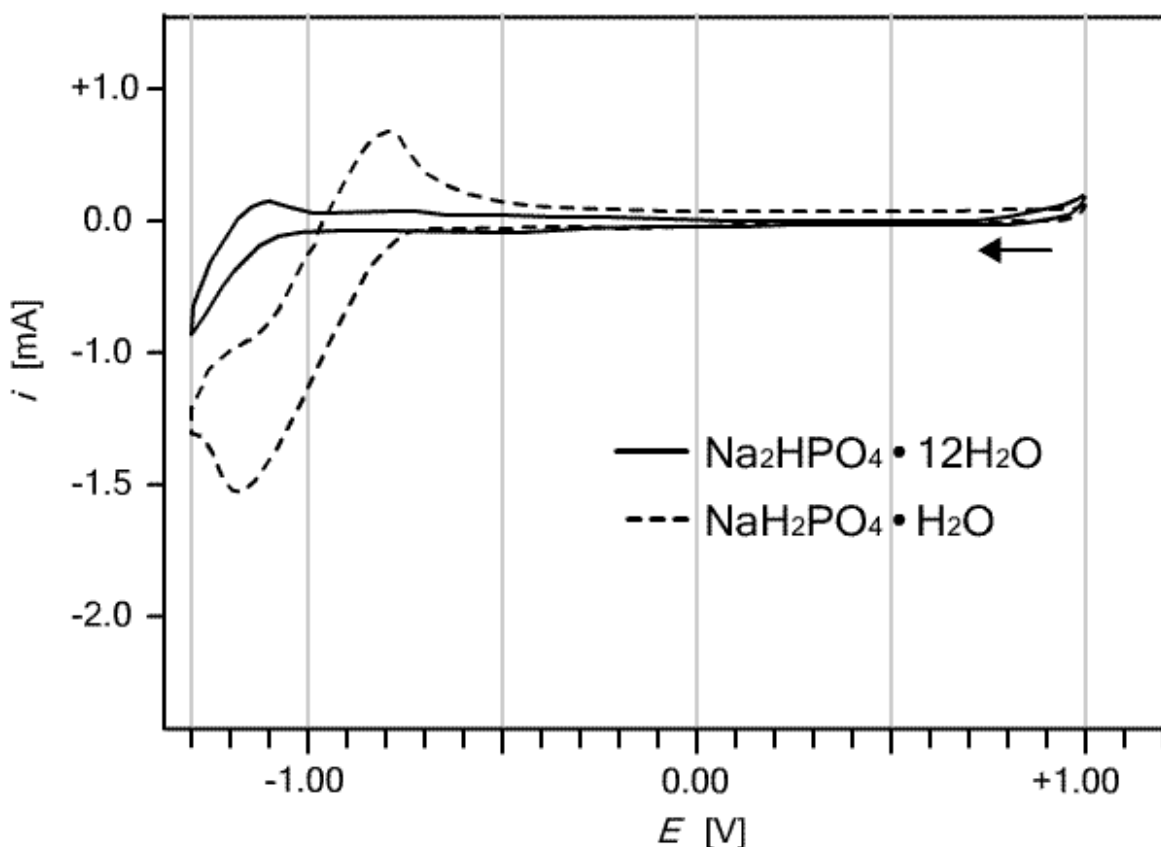


Figura 5.4 Curvas $i=f(E)$ disoluciones de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Celda $V_{\text{max}} = 5$ [mL].

5.2.2 Análisis de resultados.

En el experimento de la variación de concentración de disolución amortiguadora (Fig. 5.2), fue muy notoria la aparición de una nueva señal ($E_p \approx +100$ mV). Es posible que esto se deba a que en presencia de la disolución amortiguadora el pH en la superficie del electrodo es efectivamente 7; sin embargo, en ausencia de ella, el valor de pH en el electrodo no está amortiguado, y por lo tanto no permanecerá en el valor de 7, sino que variará al ocurrir la reacción electroquímica. Esto explicaría las formas diferentes de los voltamperogramas, ya que la reducción puede ocurrir por dos mecanismos diferentes. Debido a que el Cl se encuentra en estado de oxidación +1 en el DCC^+ , es probable que

las señales de reducción observadas se deban a la reducción del Cl unido al heterociclo. Sin embargo, no es un objetivo de este trabajo la caracterización de esta reacción.

Esta nueva señal no es HOCl, como se comprobó en la Fig. 5.3, en la cual se observa que al colocar NaDCC y HOCl en disolución, el voltamperograma de la disolución resultante muestra la suma de los picos producidos por NaDCC y HOCl, y no un solo pico, lo que se esperaría si ambas señales fueran producidas por la misma especie. Por lo tanto se observa que no hay HOCl en disoluciones de NaDCC en presencia de disolución amortiguadora de pH formada por fosfatos a pH = 7.

Las señales de reducción y oxidación observadas a potenciales menores a -750 [mV] al usar disolución amortiguadora 0.45 [F] en la figura 5.2, se encuentran presente en el voltamperograma de la disolución de $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en la figura 5.4, por lo que se establece que dichas señales son las mismas. Posiblemente se deban a la reducción y oxidación de los protones del $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

5.3 Voltamperometría de barrido triangular en un intervalo de pH de 6.92 a 1.07.

Considerando las diferencias entre los voltamperogramas obtenidos usando la mezcla amortiguadora del pH, compuesta por Na_2HPO_4 y NaH_2PO_4 , y los obtenidos sin ella, se intentó utilizar una disolución amortiguadora de TRIS, con resultados no satisfactorios ya que las señales detectadas no estaban bien definidas.

Por ello, se decidió hacer una serie de experimentos voltamperométricos a partir de una disolución de NaDCC 0.066 [F] disminuyendo el valor de pH por medio de adiciones de

HNO₃, ya que a raíz de los experimentos mostrados en la sección 5.1 nuestra atención se centró en la ausencia de la señal correspondiente a HOCl. Se acidifica el medio para observar la creciente aparición de la señal cercana a +500 [mV]. Con este fin, se preparó una disolución acuosa de NaDCC agregando 43.7 [mg] de NaDCC y 3 [mL] de electrolito soporte (KNO₃ 0.1 [F]), a la cual se le agregaron alícuotas de HNO₃ 1:3. Se analiza por voltamperometría de barrido triangular y se determina potenciométricamente el nivel de acidez para cada disolución.

5.3.1 Resultados.

Se midieron los valores de potencial de pico catódico e intensidad de corriente catódica en los voltamperogramas obtenidos. Los registros de las diferentes adiciones de HNO₃ 1:3, mostraron la aparición de una señal de reducción cuyo E_p^c varió entre +500 [mV] y +100 [mV] (señal 1) y otra entre +660 [mV] y +625 [mV] (señal 2) al disminuir el pH hasta 1.91 (Fig. 5.5). A pH = 1.37 y 1.07 estas señales dan paso a un solo pico con E_p^c cercano a +500 [mV] (Fig. 5.6). A estos dos valores de pH se observó también una señal reversible cerca de -950 [mV], mientras que a pH = 1.07 se presentó además otra señal reversible a -670 [mV].

En la figura 5.7 se muestra la variación de los potenciales de pico de las señales obtenidas en el intervalo de pH de 6.92 a 1.91 con respecto al pH. En la figura 5.8 se muestran los valores de intensidad de corriente de estas señales con respecto al pH. Resulta particularmente difícil asignar el valor de corriente a la señal 2, ya que no presenta un pico definido.

Para obtener el pKa de la especie que se generó al acidificar el medio se realizó, en un experimento independiente, una curva de monitoreo potenciométrico del pH una disolución de NaDCC con adiciones de HNO_3 y se trazó la gráfica de Gran correspondiente (Anexo C).

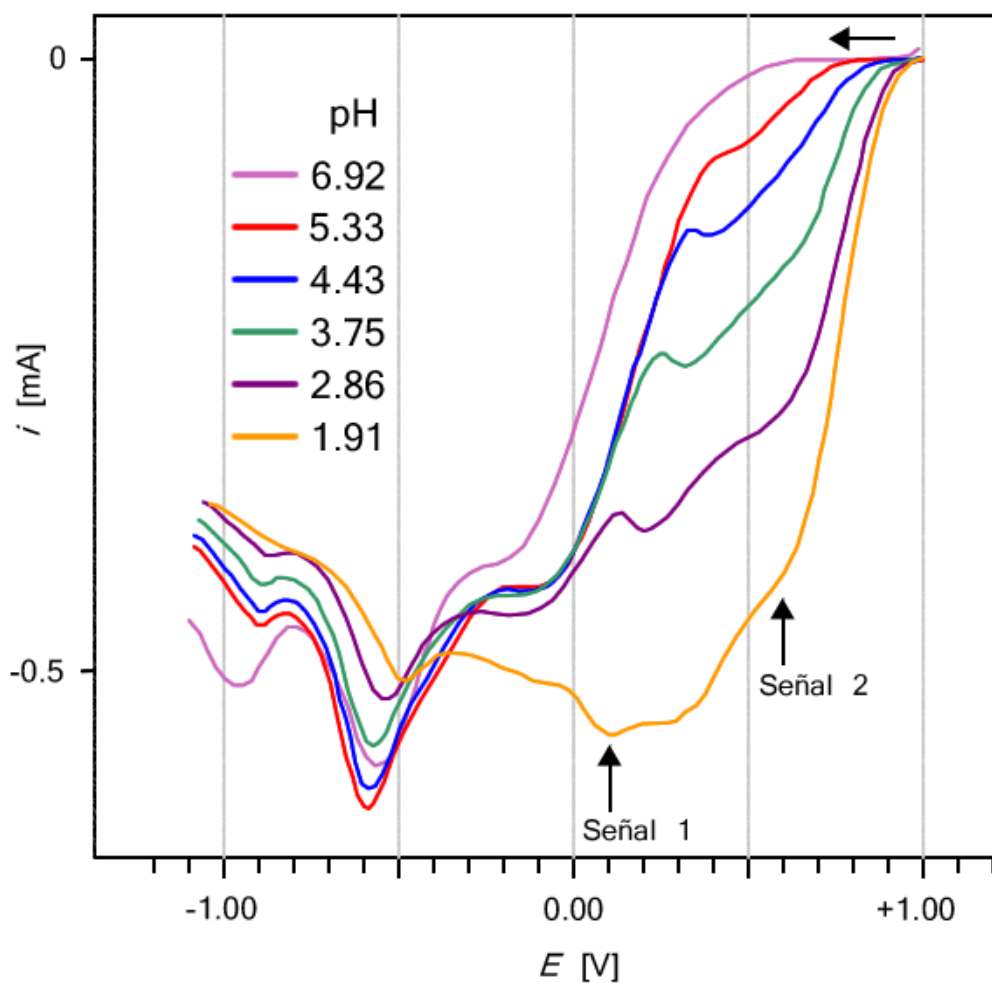


Figura 5.5 Curvas $i = f(E)$ de una disolución de NaDCC $6.92 > \text{pH} > 1.91$. Aunque se realizaron los voltamperogramas de barrido triangular sólo se muestra el barrido catódico para la simplificación de la figura. $\nu = 100$ [mV/s]

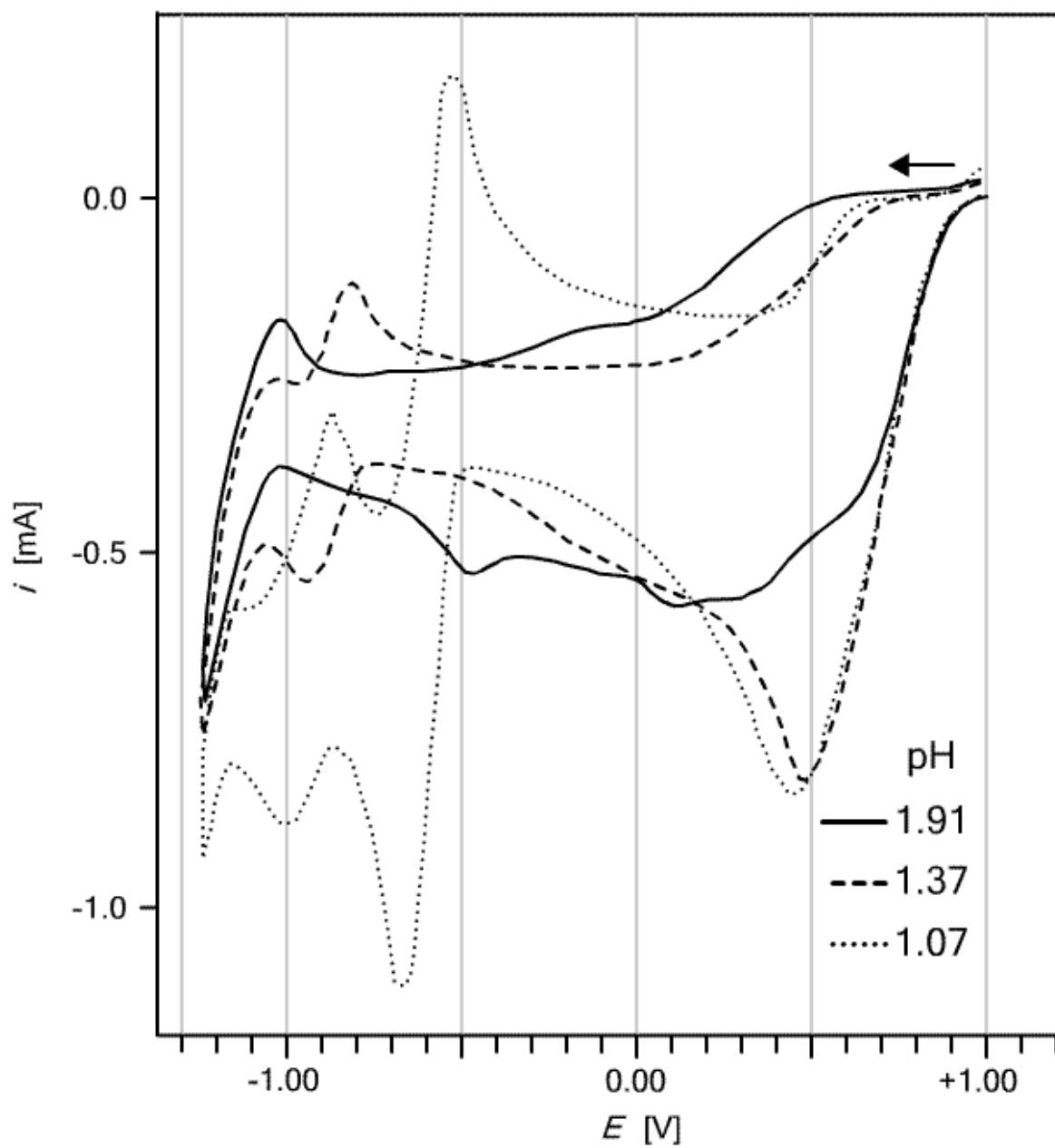


Figura 5.6 Curvas $I = f(E)$ de una disolución de NaDCC $1.91 \geq \text{pH} \geq 1.07$.

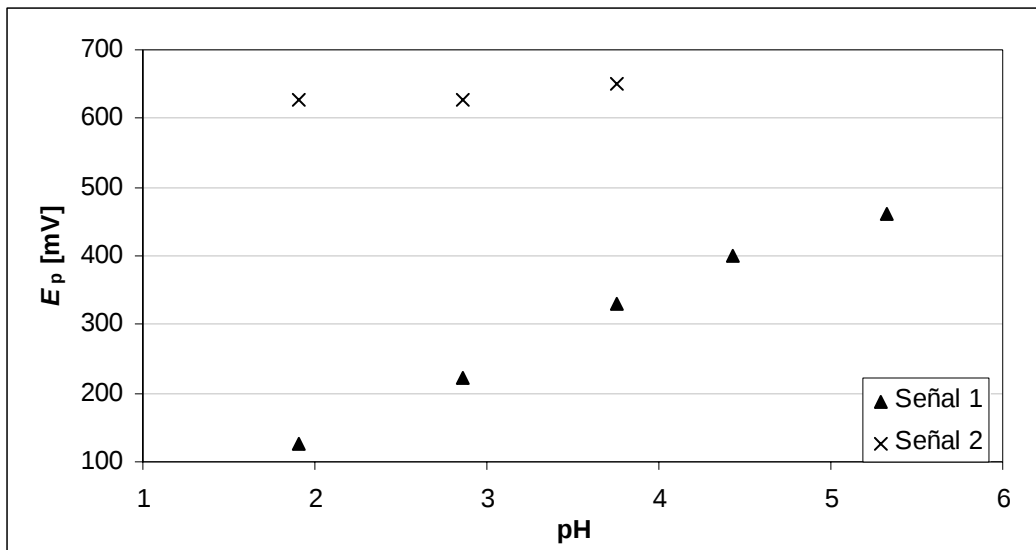


Figura 5.7 Variación de los potenciales de pico de una disolución de NaDCC 66 [mF] en agua. El valor de E_p fue obtenido de los voltamperogramas de la figura 5.5.

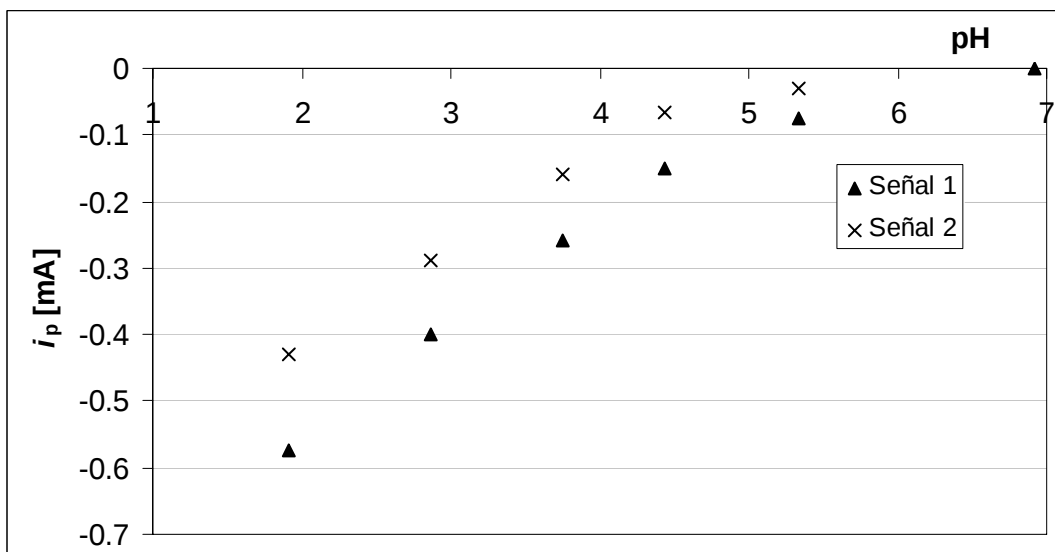


Figura 5.8 Curva del $i_p = f(\text{pH})$ para una disolución de NaDCC. El pH se ajustó por medio de adiciones de HNO_3

5.3.2 Análisis de resultados.

Los voltamperogramas de las figuras 5.5 y 5.6 muestran los cambios en la presencia de especies electroactivas de disoluciones de NaDCC en función del pH. Al disminuir su

valor, se observa una señal de reducción en la zona correspondiente al HOCl ($\approx +500$ [mV]) cuya intensidad de corriente aumenta conforme acidificamos el medio (Fig. 5.8), lo que puede deberse a la presencia de HOCl. Asimismo, la curva de monitoreo potenciométrico del pH mostró resultados típicos para una base con un pKa de 3.7 de acuerdo a la función de Gran utilizada (Anexo C).

A valores de pH = 1.37 y 1.07 se presentaron señales muy intensas de las cuales no se logró obtener información útil.

5.4 Voltamperometría de barrido triangular de HOCl, NaDCC y su mezcla.

Ya en las secciones anteriores se comentó sobre la ausencia de la señal de HOCl en disoluciones de Presept®, importante debido a que esta especie es la responsable de la actividad biocida en el modo de acción propuesto en la literatura para este desinfectante.

- i) Para confirmar la ausencia de esta especie, se prepararon las siguientes disoluciones:
 - a. NaDCC 0.027 [F]
 - b. HOCl / OCl⁻ 0.028 [F]
 - c. NaDCC 0.027 [F] y HOCl / OCl⁻ 0.028 [F]

Todas estas disoluciones contenían KNO₃ 0.1 [F] como electrolito soporte. Se realizó voltamperometría de barrido triangular y medición potenciométrica del pH para cada disolución.

ii) Para confirmar si la señal de reducción que aparece a valores de potencial $\approx +500$ [mV] al acidificar el medio (Fig. 5.8) se debe a la presencia de HOCl, se prepararon las siguientes disoluciones:

- a. NaDCC 0.023 [F]
- b. HOCl / OCl⁻ 0.029 [F]
- c. NaDCC 0.023 [F] y HOCl / OCl⁻ 0.029 [F]

Todas estas disoluciones contenían KNO₃ 0.1 [F] como electrolito soporte. Se adicionó HNO₃ para ajustar el pH a valores ácidos. Se realizó voltamperometría de barrido triangular y medición potenciométrica del pH para cada disolución.

5.4.1 Resultados.

i) Para cada una de las disoluciones preparadas se obtuvieron voltamperogramas de barrido triangular a $v = 100$ [mV/s] (figura 5.9). Estos registros donde la intensidad de corriente medida está en función del potencial impuesto mostraron, a pH ≈ 7.15 , la aparición de un pico adicional a aquellos del NaDCC, en potenciales cerca de +500 [mV] en la disolución que contiene NaDCC y HOCl.

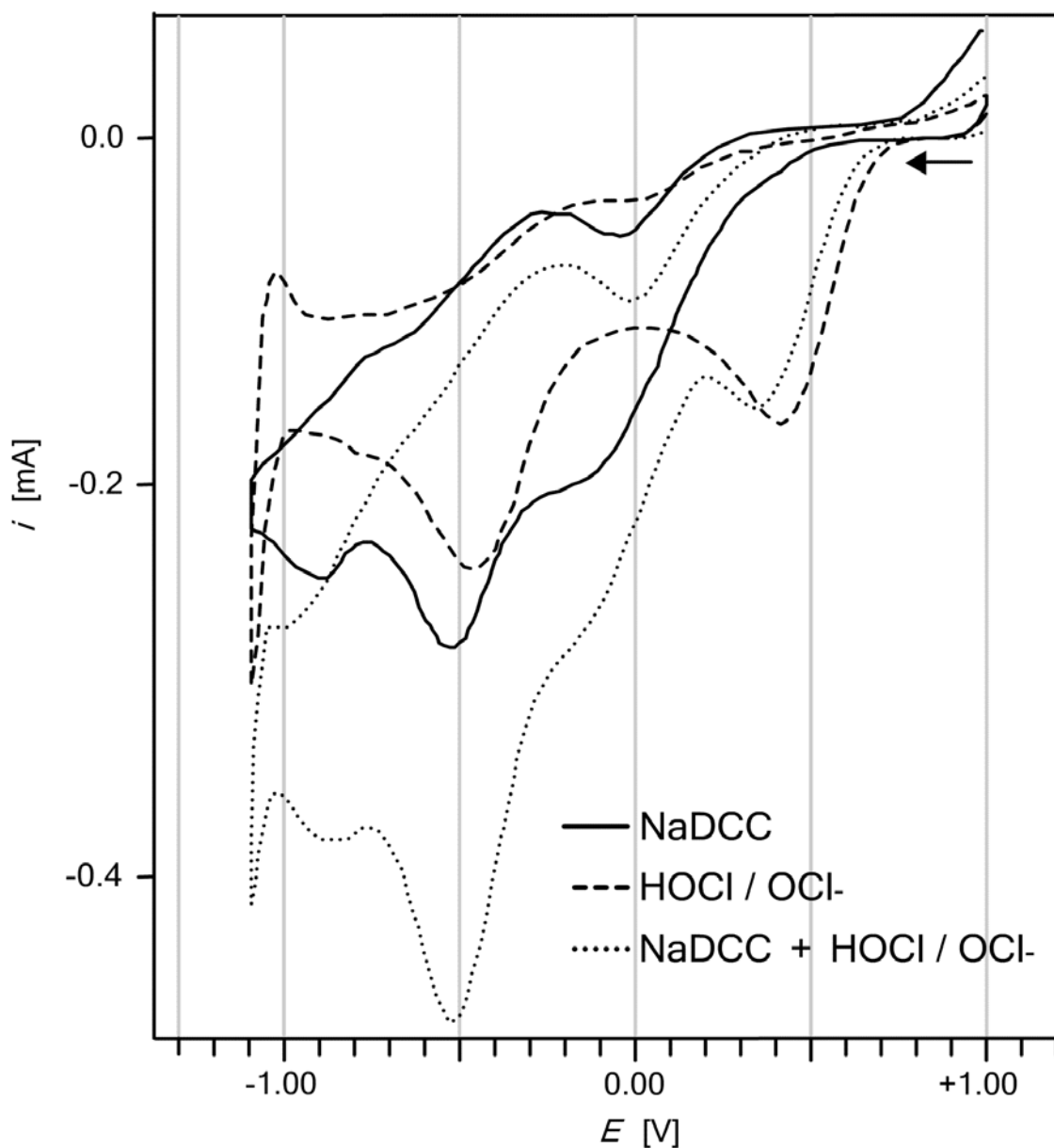


Figura 5.9 Voltamperogramas de barrido triangular de disoluciones de NaDCC 27 [mF], $\text{OCl}^- / \text{HOCl}$ 28 [mF] y ambos, en presencia de ES. $E_i = +1.00$ [V], $E_\lambda = -1.10$ [V]. La velocidad de barrido de potencial fue de 100 [mV/s]. Régimen de difusión pura.

- ii) A $\text{pH} \approx 2.6$ sin embargo (Figura 5.10) no se observan grandes cambios en los voltamperogramas, salvo un pequeño aumento de i a potenciales un poco menores a cero.

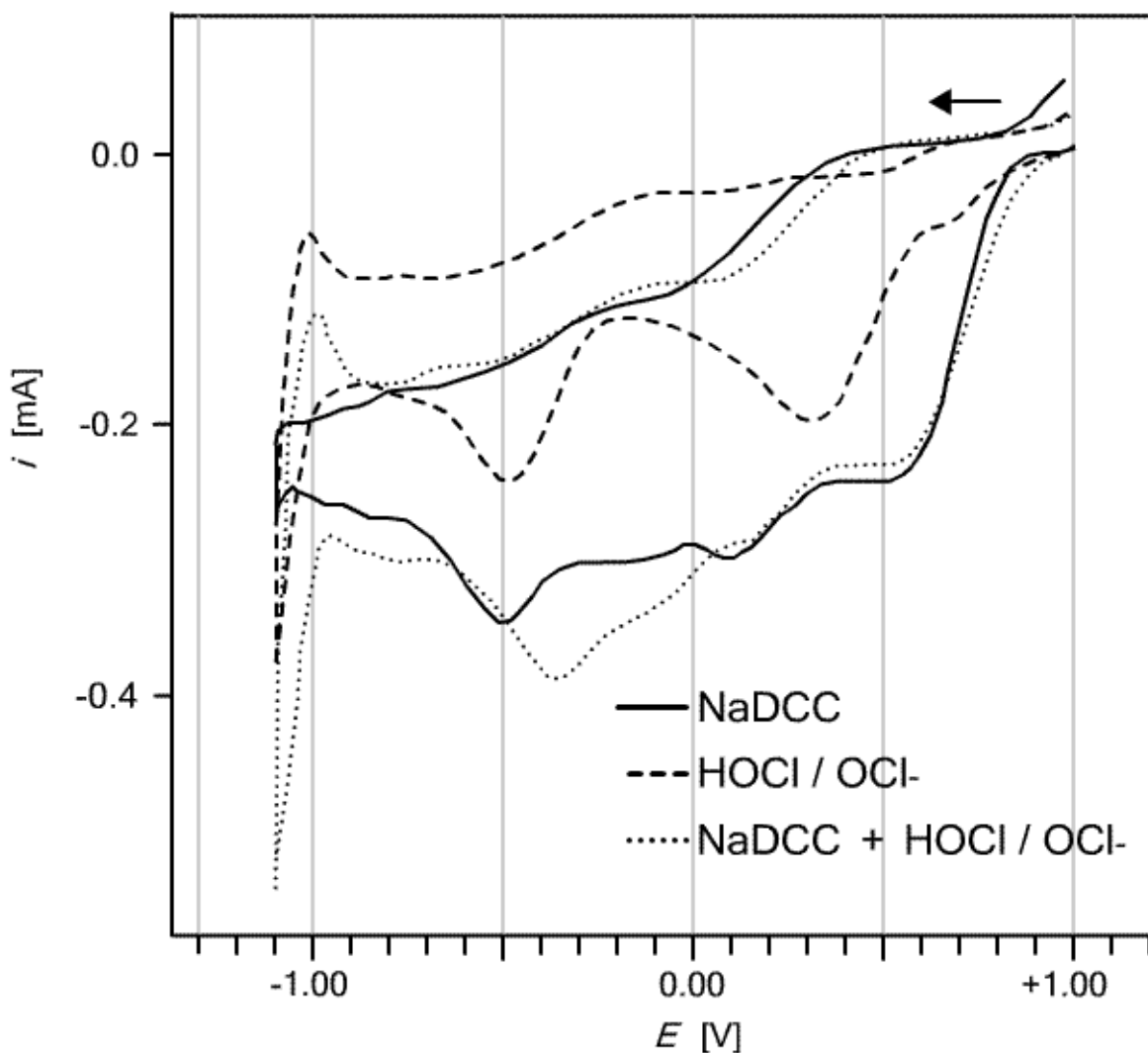


Figura 5.10 Voltamperogramas de barrido triangular de disoluciones de NaDCC 23 [mF], HOCl / OCl⁻ 29 [mF] y ambos, en presencia de ES. El pH ácido (≈ 2.6) se impuso con HNO₃. $\nu = 100$ [mVs⁻¹].

5.4.2 Análisis de resultados.

El primer hecho en los voltamperogramas de barrido triangular de la Figura 5.9 (pH ≈ 7.15) que atrae la atención nuevamente es que para la disolución de DCC⁻, éste muestra tres picos; uno a -0.9 [V], otro a -0.5 [V] y el último a -0.1 [V], que coinciden con los voltamperogramas de DCC⁻ en medio neutro comentados en secciones anteriores. La solución de HClO / OCl⁻ muestra la presencia de ambas especies, debido a que al valor

de pH de trabajo (7.15) existe la disociación del ácido ($pK_{a_{HOCl}} = 7.53$)¹⁴. La señal a -0.5 [V] de la disolución de DCC^- , coincide con la de OCl^- . Una posible explicación es la presencia de OCl^- . El hecho de que en disoluciones de NaDCC no se encuentre HOCl y sí se observara OCl^- , podría sugerir un desplazamiento del valor del pK_a del HOCl hacia valores más ácidos.

Además, en esta misma figura, el voltamperograma de la disolución “c”, en la que se encuentran presentes DCC^- , OCl^- y HOCl muestra los cuatro picos de reducción, inclusive el asociado a HOCl a $+0.35$ [V], proveniente solamente de la disolución de HOCl / OCl^- , comprobando así la ausencia de HOCl en la disolución de NaDCC.

A $pH \approx 2.6$, la disolución “c” en la que estuvieron presentes DCC^- , OCl^- y HOCl no presentó un aumento de corriente en el intervalo de potencial de 0.0 [V] a 1.0 [V] en comparación con las disoluciones “a” y “b”, en las que solo se encontraban DCC^- y la mezcla OCl^- / HOCl respectivamente. Esto podría indicar que la señal que se observa a estos potenciales en las disoluciones de NaDCC se debe al HOCl producto de su hidrólisis, y que al agregar más HOCl el equilibrio se desplace hacia la formación de DCC^- nuevamente, provocando así un aumento de corriente a valores de potencial ligeramente negativos (0 a -400 [mV]).

5.5 Espectroscopía ultravioleta. Asignación de señales.

En un principio se esperaba que las disoluciones de NaDCC mostraran una señal para HOCl en voltamperometría de barrido triangular. Como esto no fue así, se ensayó otra técnica para comprobar los resultados. La técnica seleccionada fue la espectroscopia ultravioleta, ya reportada para distinguir OCl^- y HOCl.¹⁸ Se prepararon disoluciones de

NaOCl 4.39 [mF] a las que se les ajustó el valor pH, determinándolo con un pHmetro comercial Oakton. El Cl_2 obtenido por la coproporción de HOCl y HCl fue eliminado desplazándolo por burbujeo de aire. Se obtuvieron espectros de absorción sin burbujeo y con éste.

5.5.1 Resultados.

Los espectros muestran, una vez más, la presencia de las especies encontradas por voltamperometría de barrido triangular en disoluciones de NaOCl a diferentes valores de pH. La fig 5.11 muestra los espectros de las mezclas preparadas, con valores de pH desde 11.37 hasta 2.08. Se advierte claramente lo siguiente. A pH básico (11.37, línea azul) se observa una señal muy intensa en 294 nm, lo cual concuerda con lo reportado por Sournia-Saquet y cols.¹⁸ quienes informan de un máximo en 290 [nm]. A valores menores de pH esta señal disminuye y aparece una correspondiente al HOCl cerca de 230 [nm] (roja y morada), lo cual también concuerda con lo reportado. Al disminuir aun más el pH (verde) la señal en 230 [nm] desaparece lo cual se explica perfectamente por la reacción de coproporción de HOCl y HCl para obtener H_2O y Cl_2 el cual absorbe a 322 [nm], pero que fue eliminado desplazándolo por burbujeo de aire. La figura 5.12 muestra los espectros de absorción a pH ácido sin burbujeo y después de éste. En 200 [nm]. absorben los cloruros, según reportado y comprobado con disolución de HCl.

¹⁸ Sournia-Saquet, 1999.

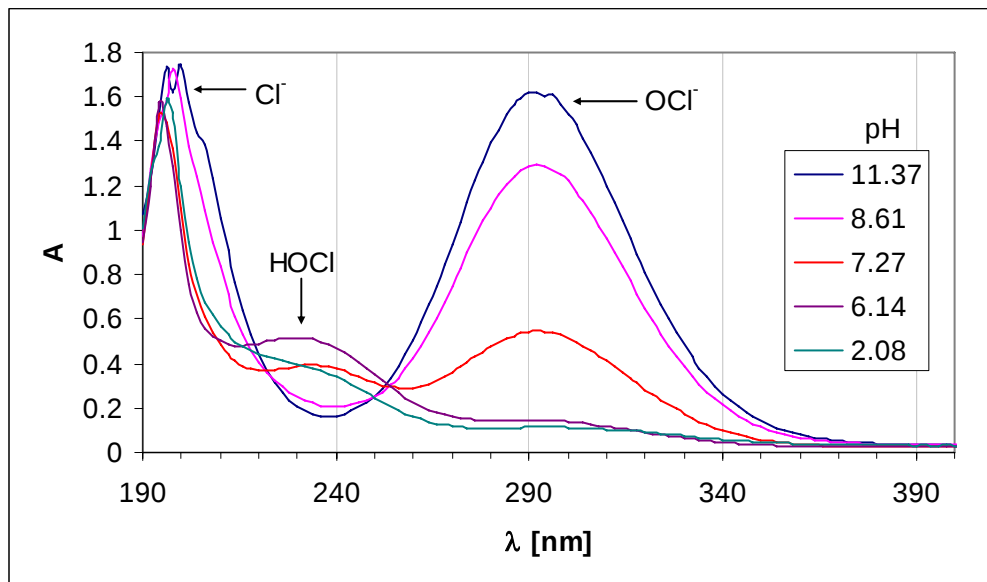


Figura 5.11 Espectros de disoluciones de NaOCl a los cinco valores de pH ensayados. Dichos valores se obtuvieron con adición de HCl.

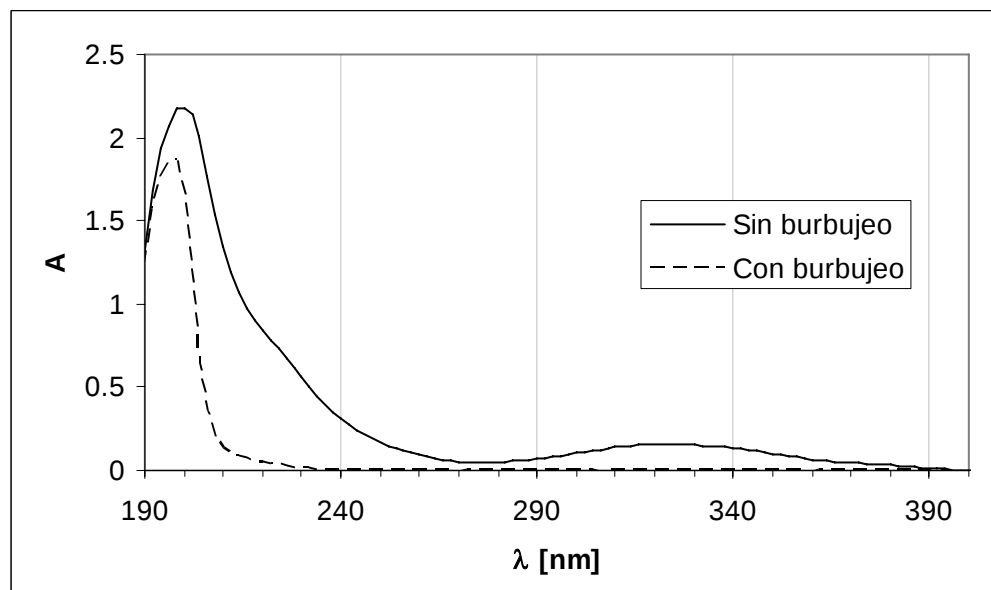


Figura 5.12 Espectros de absorción de una disolución que contiene cloro (Cl_2) antes y después de burbujear aire.

5.5.2 Análisis de resultados.

Los espectros para la disolución de NaOCl en medios básicos, neutro y ácidos presentan la misma tendencia que los voltamperogramas correspondientes, sin duda alguna mostrando la aparición de HOCl al disminuir su valor de pH y su subsiguiente desaparición en los últimos valores ácidos. Entonces podemos asignar señales (Ver fig 5.11) siendo la del OCl^- muy intensa.

5.6 Espectroscopía ultravioleta de HOCl, NaDCC y su mezcla.

La señal obtenida de disoluciones de NaDCC a pH neutro presenta cierta semejanza con la señal de HOCl, aunque aparece a concentraciones 100 veces menores que ésta. De cualquier modo, para confirmar que estas señales son debidas a diferentes especies, se preparó una disolución de NaDCC, y otra de HOCl, que presentaran valores semejantes de absorbancia, diluyendo 1:2 con agua y obteniendo un espectro de absorción en ultravioleta y una medición potenciométrica del pH para cada disolución. Después se hizo la mezcla de ambas disoluciones y se obtuvo otro espectro.

5.6.1 Resultados.

A $\lambda < 200$ [nm], la tendencia en ambas disoluciones es similar, obteniéndose una señal muy intensa. Se observó un máximo de absorción en 218 [nm] para la disolución de NaDCC; a longitudes de onda mayores hay un decremento considerable de la absorción. La disolución de HOCl mostró una señal en 236 [nm]. El espectro correspondiente a la mezcla de las disoluciones mostró la suma de ambas señales (Fig. 5.13)

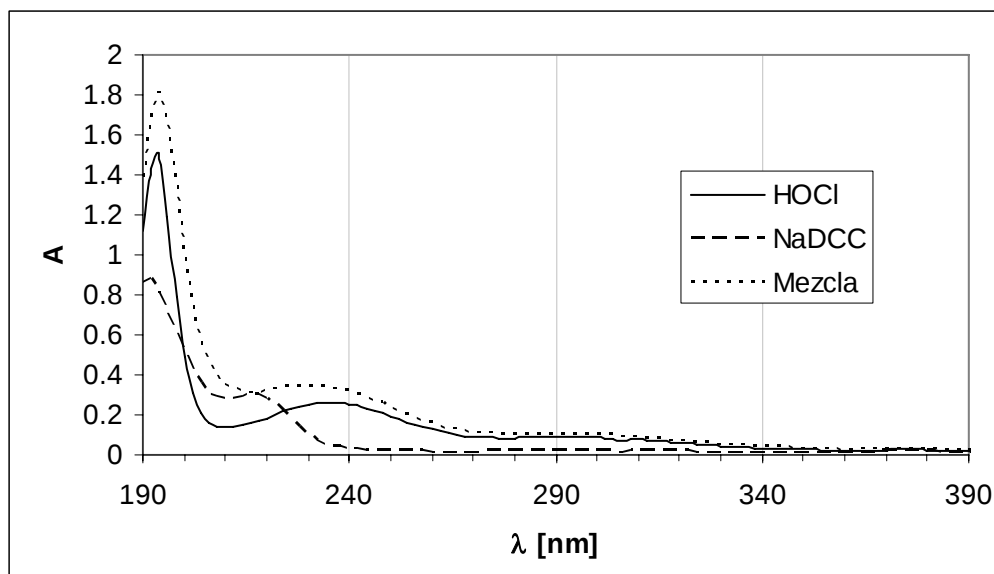


Fig 5.13 Espectros para 2.0 [mL] de disoluciones acuosas de NaDCC 0.045 [mF] (pH = 5.80), HOCl 3 [mF] (pH = 3.53) y su mezcla (pH = 3.75).

5.6.2 Análisis de resultados.

Los espectros UV observados sugieren la ausencia de HOCl en la disolución de análisis, y la presencia de otra especie la cual absorbe a 218 [nm] (posiblemente DCC^-), ya que al obtener el espectro de la mezcla se obtuvo la suma de las señales individuales, no una señal de mayor tamaño, lo que se esperaría si ambas especies fueran la misma.

5.7 Reacciones de identificación de OCl^- y HOCl.

La tabla de la siguiente sección muestra las características de las mezclas obtenidas al agitar 10 [μL] de Hg en un tubo de ensaye con cada una de las disoluciones preparadas. El pH se ajustó mediante adición de H_2SO_4 .

5.7.1 Resultados

Tabla 5.2 Características de las disoluciones preparadas y precipitados obtenidos en la identificación cualitativa de OCl^- y HOCl provenientes de los dos desinfectantes empleados.

Mezcla de reacción	pH	Características observadas		
		Disolución	Precipitado	
			Apariencia	Soluble en HCl
NaOCl 59 [mF]	12.67	Transparente	Polvo amarillo - anaranjado	Si
NaOCl 59 [mF]	6.65	Transparente	Partículas pequeñas gris oscuro	No
NaDCC 59 [mF]	6.50	Turbia blanca	Gotas de Hg de superficie opaca	No
NaDCC 59 [mF]	2.43	Ligeramente turbia	Partículas pequeñas gris oscuro	No

La referencia 25 indica que todos los precipitados obtenidos deben ser solubles en HCl diluido; sin embargo sólo el amarillo-naranja lo hizo. La figura 5.14 muestra las fotografías de los precipitados obtenidos.

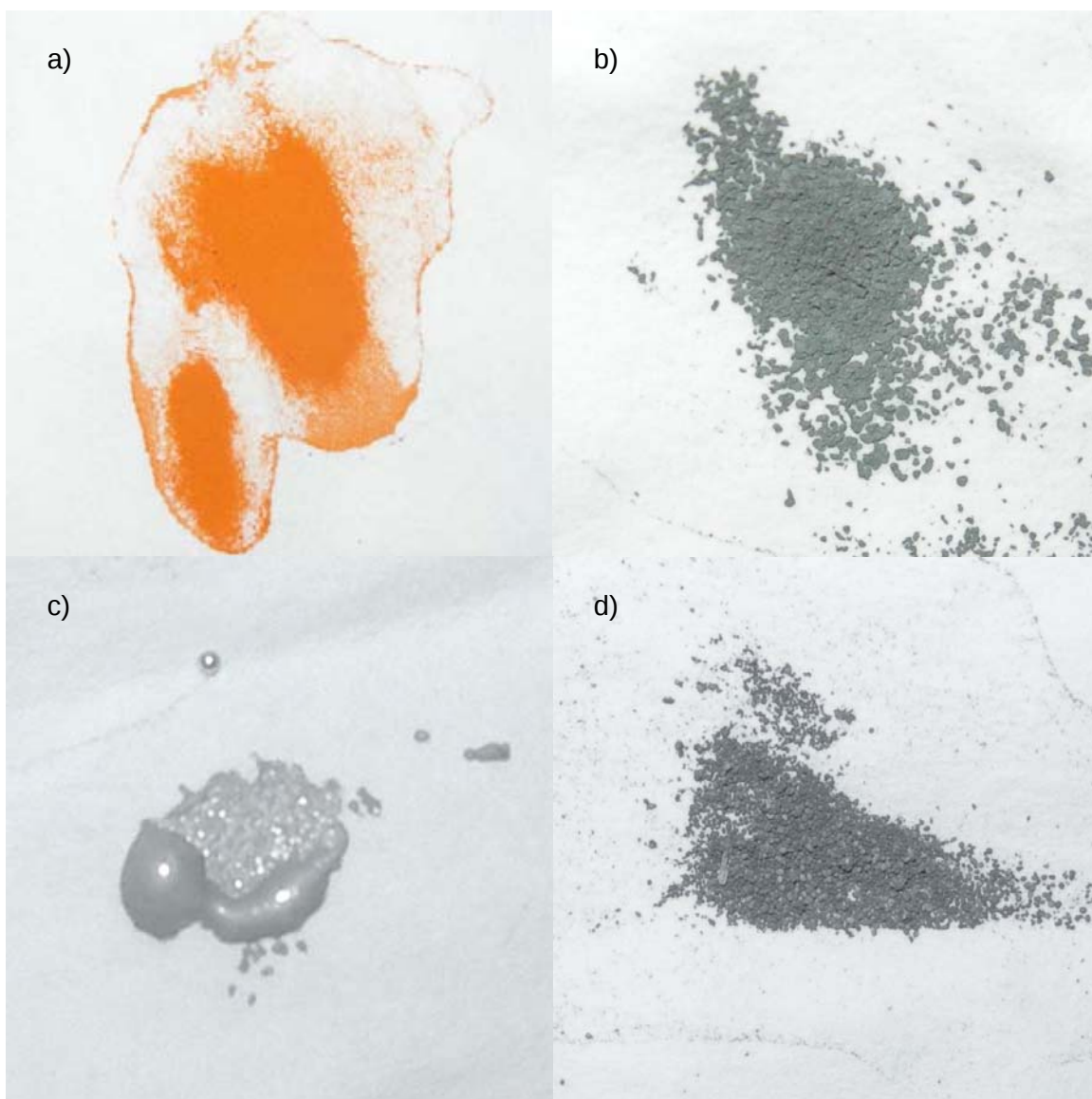


Figura 5.14 Fotografías de los precipitados en la identificación cualitativa de OCl^- y HOCl . Los precipitados se obtuvieron al hacer reaccionar Hg^0 con las siguientes disoluciones. a) NaOCl pH = 12.67, b) NaOCl pH = 6.65, c) NaDCC pH = 6.50 y d) NaDCC pH = 2.43

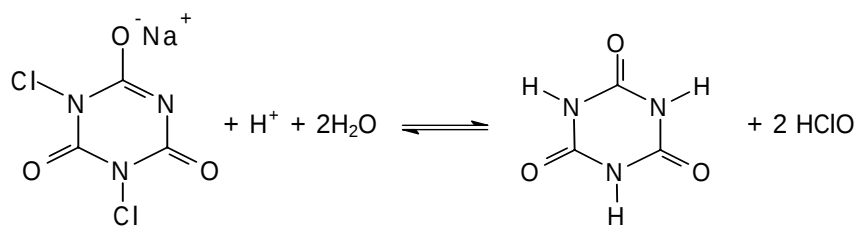
5.7.2 Análisis de resultados.

Como primer punto a analizar conviene hacer notar que, salvo el precipitado naranja, ninguno de los demás se disolvieron en HCl diluido. Esto nos lleva a pensar que tal vez no se obtuvo el Hg_2OCl_2 . Sin embargo si se observa una diferencia notoria al comparar los

precipitados de HOCl y NaDCC a pH = 2.43 con el proveniente de NaDCC a pH = 6.50, en el cual se observa claramente el Hg sólo recubierto con una capa gris claro. Es posible entonces pensar que el precipitado gris oscuro se obtiene de la reacción entre el Hg y el HOCl, siendo este experimento indicativo entonces de que la señal que se observa a potenciales positivos en los CV de NaDCC a pH ácido (Figura 5.5) es debida a HOCl.

5.8 Conclusiones.

- A valores de pH neutro, no es posible atribuir el poder desinfectante de disoluciones de NaDCC a su hidrólisis para liberar HOCl. Los resultados sugieren la presencia de dicha especie sólo a valores muy ácidos.
- La disolución de NaDCC en agua no produce OCl⁻.
- La reacción de electroreducción del DCC⁻ acoplada a la reacción global:



controla todo el perfil voltamperométrico en la ventana de tiempo utilizada.

Conclusiones generales.

- Se distinguieron las diferentes formas en las que se encuentra el cloro en disoluciones de NaOCl en el intervalo de pH de 13.06 a 3.17.
- No se lograron distinguir las diferentes formas en las que se encuentra el cloro en disoluciones de NaDCC, debido a que presentó un comportamiento diferente al reportado. Sin embargo, se logró descartar la presencia de OCI^- y HOCl en dichas disoluciones.
- El único desinfectante en el cual se cuantificó la disminución de concentración usando dos diferentes técnicas de desinfección fue el NaOCl. La disminución de concentración de éste usando la técnica de cubo simple fue en promedio 4 veces mayor que con el cubo doble; y 7 veces mayor en comparación con el cubo triple, por lo que se observa que el paso de enjuague es fundamental para disminuir la inactivación del desinfectante.

Perspectivas.

Los resultados obtenidos en este trabajo nos llevan a plantearnos nuevos retos con respecto al estudio de este sistema.

- La caracterización electroquímica de la señal de reducción obtenida en disoluciones de NaDCC.
- El estudio comparativo entre las tres técnicas de desinfección, realizando las mediciones en condiciones reales dentro de hospitales, obteniendo así una mayor cantidad de datos con el fin de hacer un análisis estadístico.
- La cuantificación del poder biocida por técnicas microbiológicas y su relación con la concentración del desinfectante.
- La divulgación de los resultados obtenidos, a través de la publicación de un artículo, así como la búsqueda de un trabajo conjunto con hospitales.

Anexos.

Anexo A. Construcción y determinación del potencial de un electrodo de quasi-referencia $\text{Ag}^0|\text{AgCl}\downarrow$

Se preparó una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1.0 [F]. Se sumergieron en ella: un electrodo de alambre de plata y una mina de grafito (electrodo auxiliar). Este sistema se conectó a una batería de 9.0 [V] cuya terminal positiva correspondió al alambre de Ag y la negativa al C. Transcurridos 30 [s] el alambre de plata se cubrió con una capa de cristales blancos de AgCl. Se enjuagó con agua destilada.

Para determinar el potencial de este electrodo, se calculó la semisuma de los potenciales de pico anódico y catódico del par $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]^{4-} / [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ a partir del voltamperograma mostrado en la figura A.1. Este potencial (+205 [mV/EQR]) se relacionó con el valor de E^0 de dicho par en HCl 0.1 M (+560 [mV/ENH])²¹ para expresar el potencial del EQR con respecto al ENH, obteniendo un valor de +355 [mV/ENH].

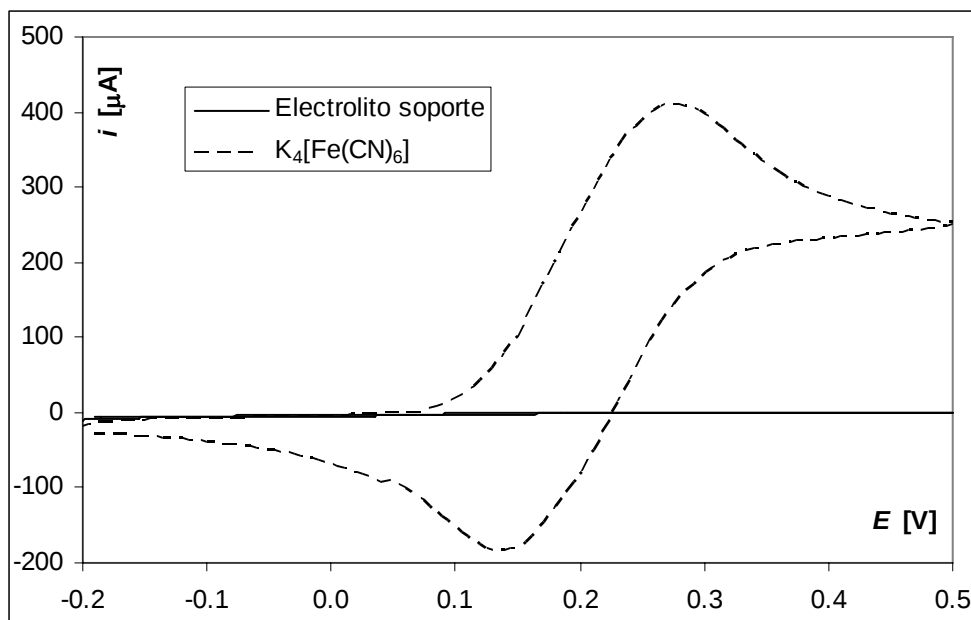


Figura A.1 Voltamperograma de barrido triangular de una disolución de ferrocianuro de potasio 0.1 [F] y HCl 0.1 [F] a pH = 2.25. $\nu = 8.33 \text{ [mVs}^{-1}\text{]}$.

Anexo B. Comparación estadística en la determinación de hipoclorito con los métodos cronoamperométrico y yodométrico.

Se muestran los datos calculados a partir de las determinaciones de concentración de disoluciones de hipoclorito aproximadamente 60 [mF] con dos diferentes métodos de análisis. Se realizaron 2 pruebas de significación entre el método cronoamperométrico usando el MIMP, y el método yodométrico en la determinación de NaOCl.³³ Para ello, se hicieron 8 determinaciones por cada método y se propusieron sus respectivos análisis estadísticos con base a la hipótesis nula de que el parámetro a probar (media o desviación estándar) era el mismo para ambos métodos. Los resultados se muestran en la Tabla B.1, dando por resultado que ni la desviación estándar ni la media pueden considerarse iguales a un nivel de P del 5%.

³³ Miller, 1993. p. 42-44

Método	[NaOCl] prom	Desviación estándar	Tabla B.1 Resultados de las pruebas de significación.	
Cronoamperométrico	0.057	9.8×10^{-4}		
Yodométrico	0.060	4.7×10^{-4}		
Parámetro	Prueba estadística	Valor crítico (P=0.05)	Valor observado	¿Parámetros iguales?
Desv. est.	F	3.787	4.442	no
Media	t	3.5	6.35	no

Anexo C. Curva de monitoreo potenciométrico del pH de una disolución de NaDCC.

En la tabla C.1 se muestran los resultados de la titulación con monitoreo potenciométrico del nivel de acidez de la disolución resultante al disolver 47.1 [mg] de dicloroisocianurato de sodio en 3 [mL] de agua destilada, adicionando alícuotas de una disolución acuosa de HNO_3 0.1 [F].

Tabla C.1 Conjunto de datos de las mediciones potenciométricas del nivel de acidez de una disolución compuesta por 47.1 [mg] de NaDCC en 3 [mL] de agua, y alícuotas de HNO_3 0.1 [F].

V_{HNO_3} [mL]	pH _{Medido}	$V_{\text{HNO}_3} \cdot 10^{\text{pH}}$
0.00	6.49	0
0.09	5.47	26561
0.13	5.23	22077
0.16	5.08	19236
0.20	4.91	16257
0.26	4.72	13645
0.29	4.60	11545
0.34	4.50	10752
0.37	4.42	9732
0.41	4.34	8970
0.45	4.28	8575
0.50	4.17	7396
0.56	4.08	6733
0.61	4.01	6242
0.67	3.93	5703
0.74	3.83	5003
0.80	3.76	4604
0.91	3.64	3972
1.00	3.51	3236
1.10	3.39	2700
1.20	3.28	2287
1.29	3.15	1822

1.40	2.99	1368
1.50	2.82	991
1.60	2.66	731
1.67	2.53	566
1.72	2.41	442
1.76	2.31	359
1.83	2.19	283
1.90	2.07	223
2.00	1.94	174
2.10	1.84	145
2.19	1.74	120
2.30	1.67	108
2.40	1.62	100
2.50	1.59	97
2.60	1.55	92
2.70	1.52	89
2.80	1.45	79
2.90	1.43	78

En la misma también se muestran los valores del análisis de dichos datos por medio de la función de Gran. Adicionalmente se presentan la curva de titulación (Fig. C.1) y la gráfica de la función de Gran (Fig C.2) cuyo valor absoluto de la pendiente en la zona lineal es igual a K_a^{-1} .

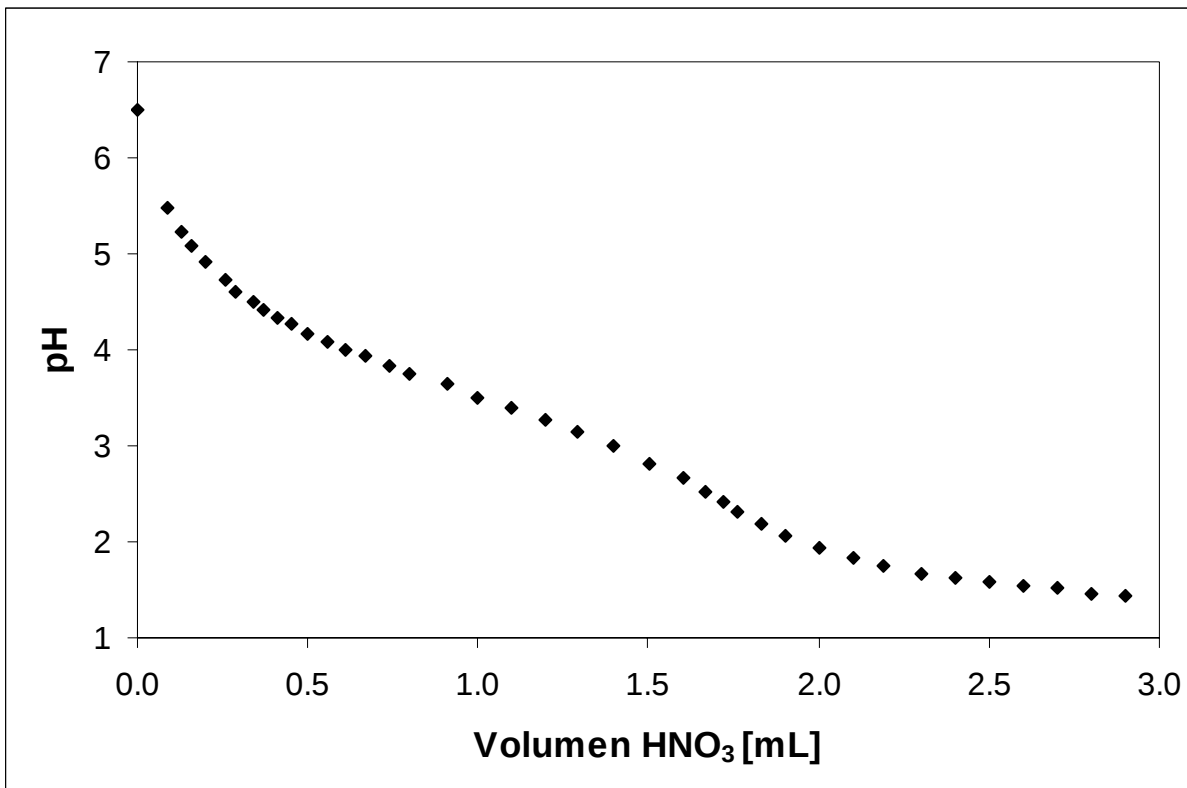


Figura C.1 Curva $\text{pH} = f(V_{\text{HNO}_3})$ para 3 [mL] de una disolución acuosa de NaDCC 71 [mF] con adiciones de HNO_3 0.1 [F].

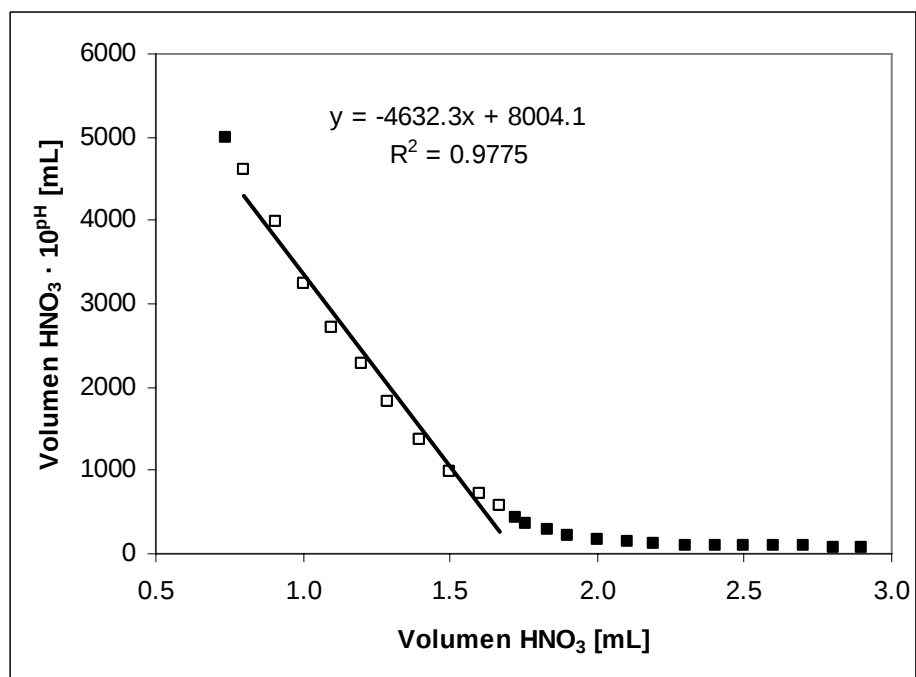


Figura C.2 Fragmento de la curva $V_{\text{HNO}_3} \cdot 10^{\text{pH}} = f(V_{\text{HNO}_3})$ para 3 [mL] de una disolución acuosa de NaDCC 71 [mF] con adiciones de HNO_3 0.1 [F].

ESTUDIO INTEGRAL DEL CLORO EN DESINFECTANTES HOSPITALARIOS

J.R. Casanova Moreno jannuc@yahoo.com.mx, J.A. Baeza Reyes baeza@servidor.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química – Cd. Universitaria, Col. Copilco, México, D.F., 04510

Resumen:

El cloro es mundialmente usado como desinfectante en concentraciones hasta 0.08 M. Este estudio reporta la especiación del ión hipoclorito (OCl^-) y el ácido hipocloroso (HOCl) por voltamperometría cíclica. Se comparan también cálculos teóricos con resultados experimentales para la curva de la fracción molar de HOCl (Φ_{HOCl}) vs pH. La cronoamperometría efectuada con un minipolarógrafo de mínima instrumentación (MIMP) y una microcelda de bajo costo ($V_{\text{max}} = 350 \mu\text{L}$) permite cuantificar la $[\text{OCl}^-]$ en el intervalo de 0.005 M a 0.030 M. Se observó que el no enjuagar la tela con la que se efectúa la desinfección, provoca una disminución de concentración de OCl^- 3.7 a 4.6 mayor que cuando se enjuaga ésta.

Palabras clave: ácido hipocloroso / hipoclorito / cronoamperometría / voltamperometría cíclica / microescala

1. Introducción

El cloro se ha usado para la desinfección de agua por poco más de cien años.¹ Los agentes que efectúan la desinfección son el ácido hipocloroso (HOCl) y el ión hipoclorito (OCl^-), siendo éste último entre 20 y 300 veces menos eficiente, dependiendo del microorganismo.² Se conoce con el nombre de Cloro Libre Disponible (FAC por sus siglas en inglés) a la suma de las concentraciones de OCl^- y HOCl .³

Como consecuencia de su equilibrio ácido-base ($\text{pK}_a=7.53$), para un valor dado de FAC, el poder desinfectante depende del pH. Por ejemplo, para la eliminación de *E. coli* a $\text{FAC} \approx 0.03 \text{ ppm}$ se observa una disminución de 80% en el tiempo requerido para la desinfección al cambiar el valor del pH de 8.5 a 7.0.² Es entonces muy interesante y necesario conocer la concentración de HOCl en las soluciones desinfectantes. Se ha reportado el análisis electroquímico de OCl^- y HOCl a $\text{pH} > 5.5$.⁴ Se ha reportado también el uso de equipo microanalítico de bajo costo para efectuar voltamperometría cíclica.⁵

Nuestros objetivos son especiar OCl^- y HOCl mediante voltamperometría cíclica y de barrido lineal. Además, trazar la curva teórica Φ_{HOCl} vs pH para el sistema en condiciones dadas y compararla con los resultados experimentales. Cuantificar el OCl^- y monitorear el cambio de su concentración, con dos diferentes técnicas de desinfección.

2. Metodología**2.1. Estudio Teórico**

Las especies presentes en disoluciones acuosas de cloro pueden participar en equilibrios ácido base y de óxido reducción (Fig. 1). Para observar la distribución de éstas especies al variar parámetros como el pH o el p_e de la disolución es necesario trazar un diagrama de zonas de predominio tipo Pourbaix p_e -pH.⁶

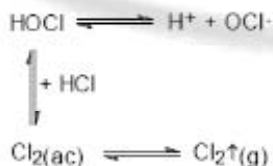
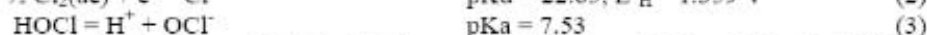
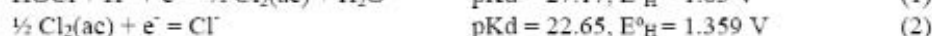
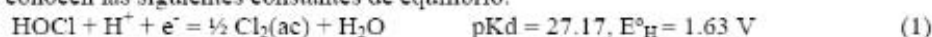


Figura. 1. Principales equilibrios del cloro en disolución acuosa

Se conocen las siguientes constantes de equilibrio:⁷



Se sabe también que la solubilidad intrínseca del $\text{Cl}_2(\text{ac})$ es 0.062 mol/L a 25°C.⁸ Así, se pueden obtener las ecuaciones que relacionen el pKd en condiciones no normales con el pKd⁰. Por ejemplo, a las reacciones (1) y (2), les corresponden, respectivamente las ecuaciones:

$$pe = \text{pKd} + \log \frac{[\text{HOCl}]}{[\text{Cl}_2]^{1/2}} - pH \quad (4)$$

$$pe = \text{pKd} + \log \frac{[\text{Cl}_2]^{1/2}}{[\text{Cl}^-]} \quad (5)$$

Combinando las ecuaciones (4) y (5) se obtiene la ecuación correspondiente al pKd del equilibrio entre Cl^- y HOCl , y al combinar ésta con la Ec. (3), se obtiene la correspondiente al pKd (Cl^-/OCl^-). Fijando el valor de la concentración total del cloro, $\text{Cl}_T = [\text{Cl}^-] + 2[\text{Cl}_2] + [\text{HOCl}] + [\text{OCl}^-]$ se traza el diagrama pe-pH. De éste diagrama se obtiene, por diferencia de valores de pKd, la constante de coproporciónación de HOCl y Cl^- para dar Cl_2 a diferentes valores de pH. Los valores de los "coeficientes de reacciones laterales"⁹ (α) para las reacciones ácido base y redox son:

$$\alpha_{\text{HOCl}(\text{H}^+)} = 1 + 10^{-\text{pKa} + \text{pH}} \quad (6)$$

$$\alpha_{\text{HOCl}(\text{Cl}^-)} = 1 + 10^{\Delta \text{pKd} - \text{pCl}^-} \quad (7)$$

donde $\Delta \text{pKd} = \text{pKd} (\text{Cl}_2/\text{HOCl}) - \text{pKd} (\text{Cl}^-/\text{Cl}_2)$. Finalmente, la fracción molar de ácido hipocloroso (Φ_{HOCl}) está dada por la ecuación

$$\Phi_{\text{HOCl}} = \frac{1}{\alpha_{\text{HOCl}(\text{H}^+)} + \alpha_{\text{HOCl}(\text{Cl}^-)} + 1} \quad (8)$$

Para observar los cambios en el valor de la fracción de HOCl por la saturación de Cl_2 en agua y su posterior desprendimiento, se tomó un valor de pH al cual la disolución se encontrara sobresaturada y se calculó el exceso desprendido, así como la Cl_T restante, con la cual se calculó de nuevo Φ_{HOCl} en un proceso iterativo hasta que el exceso de Cl_2 fuera menor a 1 μM .

2.2. Materiales y Equipos

Para la voltamperometría en régimen de difusión pura (sin agitación), se empleó un potenciostato Tacussel PGP201, con interfase a una computadora y el software Voltamaster 1. Los experimentos de cronoamperometría se llevaron a cabo con un minipolarógrafo de mínima instrumentación (MIMP)¹⁰. Se usaron una celda convencional de vidrio ($V_{\text{max}} = 25 \text{ mL}$) y dos microceldas de plástico ($V_{\text{max}} = 5 \text{ mL}$ y $V_{\text{max}} = 350 \mu\text{L}$). Se utilizó un electrodo de trabajo de Pt^0 , electrodo de referencia de Ag^0/AgCl y electrodos auxiliares de acero inoxidable o grafito (Fig 2). Todos los volúmenes de disoluciones agregadas se midieron con micropipetas.

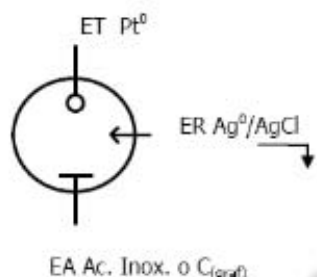


Fig. 2. Esquema de la celda electroquímica utilizada.

2.3. Voltamperometría Cíclica

Se preparó una disolución amortiguadora compuesta de acetato de sodio y fosfato trisódico en concentración 0.25 M cada uno. El pH se ajustó a los valores deseados mediante la adición de HNO_3 concentrado a la disolución amortiguadora. Se efectuó voltamperometría cíclica en la microcelda de plástico ($V_{\text{max}} = 5\text{ mL}$), a una velocidad de barrido $v = 500\text{ mV/min}$. Para ello, se colocaron 1 mL de disolución amortiguadora de pH, 1 mL de KNO_3 0.1M (electrolito soporte) y 320 μL de disolución de NaOCl 0.58 M, cuya concentración se determinó por yodometría.

2.4. Voltamperometría de Barrido Lineal

Con el fin de monitorear el pH continuamente se colocaron, en la celda convencional cuyo $V_{\text{max}} = 25\text{ mL}$ (ya que en ésta celda se puede introducir un electrodo para pH Oakton), 3 mL de la disolución amortiguadora de pH, 1 mL de KNO_3 y 578 mL de disolución NaOCl . Se burbujó N_2 durante 5 minutos para eliminar cualquier posible interferencia con el O_2 disueltó. El pH se ajustó mediante adición de HCl 2M añadiendo el volumen necesario de NaOCl para evitar la dilución. Después de cada adición, se agitó mediante el burbujeo con N_2 durante 30 segundos. Se usó $v = 500\text{ mV/min}$, $E_1 = +1.0\text{ V}$ y $E_2 = +0.2\text{ V}$.

Se realizó una curva de calibración ponderada ($n=10$), para lo cual se usó una microcelda de plástico ($V_{\text{max}} = 5\text{ mL}$). En ella se añadieron 2 mL de solución amortiguadora de pH=5.04 a base de ácido acético (AcOH) y acetato de sodio (AcONa) concentración total 3M y se hicieron diez adiciones de 40 μL de disolución de NaOCl . Se efectuó voltamperometría $v = 500\text{ mV/min}$, $E_1 = +1.0\text{ V}$ y $E_2 = +0.2\text{ V}$.

2.5. Cronoamperometría.

Se empleó la microcelda de plástico ($V_{\text{max}} = 350\mu\text{L}$) y el MIMP. Se realizaron estudios cronoamperométricos a diferentes valores de potencial impuesto en el intervalo de 1.012 V a -1.110V, registrando el valor de intensidad de corriente 30 s después de haber impuesto la perturbación (pulso de diferencia de potencial). Esto se simboliza como $\tau=30\text{ s}$. Se hizo la elección del potencial a aplicar y se elaboró una curva de calibración ponderada, colocando en la celda 250 μL de agua y haciendo adiciones de 10 μL de la disolución de NaOCl . En ésta ocasión no se utilizó electrolito soporte.

Para evaluar la importancia del enjuague de la tela usada en la desinfección de superficies, se prepararon 1.5 L de una disolución de NaOCl 0.014 M (recomendada para desinfección de superficies¹¹), la cual se dividió en 3 recipientes de 0.5L. Uno de ellos se utilizó como control,

permaneciendo expuesto a las condiciones ambientales. Con los dos restantes, se efectuó una limpieza del piso del laboratorio, sumergiendo en la disolución una tela blanca de algodón de 15 cm x 20 cm y restregando ésta contra el suelo del laboratorio. La diferencia entre éstos fue que en uno de ellos la tela se introdujo directamente al recipiente con desinfectante después de restregar el suelo y en el otro la tela se enjuagó en otro recipiente con 0.5L de agua antes de ser sumergida nuevamente en el desinfectante. En ambos casos se tomaron muestras de 250 μ L del seno de la disolución desinfectante restante después de introducir de nuevo la tela de limpieza. Se realizó cronoamperometría a estas muestras y al control.

3. Resultados

Se obtuvo el diagrama pe-pH para el sistema con $Cl_T = 0.68$ M (Fig 3.). Con las constantes provenientes de éste, se calculó la curva teórica Φ_{HOCl} con respecto a pH especificando $[Cl^-]=0.6$ M y $FAC=0.08$ M, la más alta usada en desinfección (derrames sanguíneos).¹¹ A pH=3.2 se hizo la iteración para determinar el efecto de la liberación de Cl_2 en el modelo. Al considerar la liberación se obtuvo $\Phi_{HOCl}=0.092$ en comparación con $\Phi_{HOCl}=0.105$ cuando no se le considera, mostrando una reducción del 12.03%. Aunque es una diferencia relativa grande, corresponde tan sólo al 1.26% del total (es decir, $\Phi=1$), además de presentarse a valores muy-bajos de pH para nuestro estudio, por lo que no se tomará en cuenta este efecto.

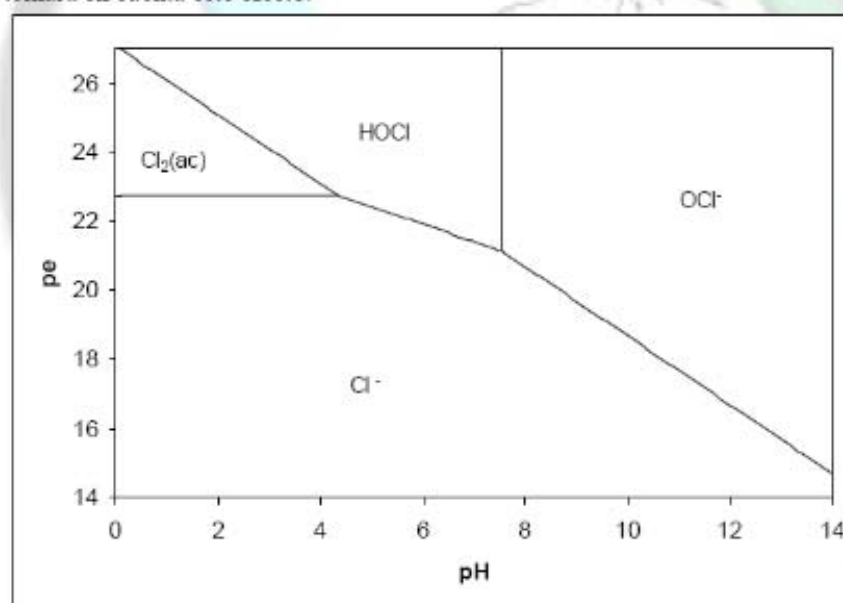


Fig. 3. Diagrama termodinámico de zonas de predominio pe-pH. $Cl_T = 0.68$ M

Se obtuvieron voltamperogramas cíclicos de la disolución de NaOCl 0.08 M a diferentes valores de pH, en donde se observaron 2 señales de reducción diferenciadas. A pH básico, la reducción del ión OCl^- dio un potencial de pico cercano a -500 mV, mientras que al disminuir el pH, se observó el pico de reducción del $HOCl$ a un potencial cercano a +400 mV (Fig 4). Todos los valores de potencial son con respecto al electrodo de referencia $Ag^0|AgCl|$.

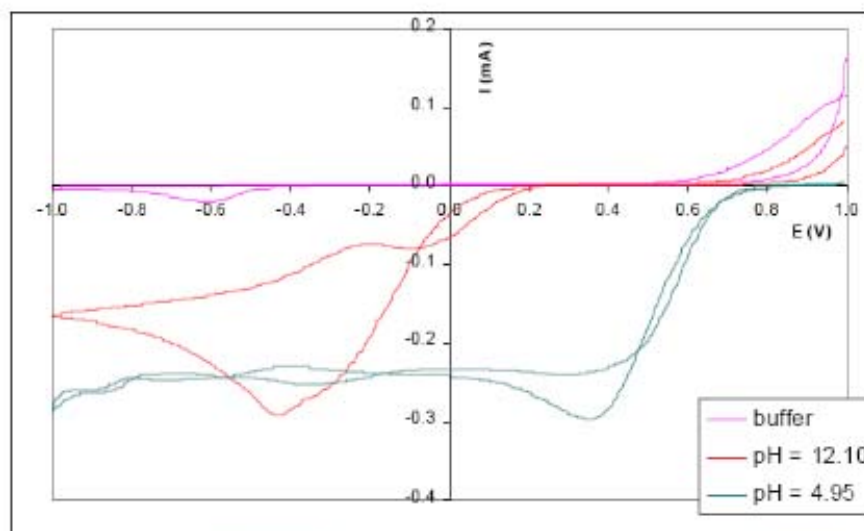


Fig. 4. Voltamperogramas cíclicos de una disolución de NaOCl 0.08 M a diferentes valores de pH. $\nu = 500$ mV/min $E_0 = +1.0$ V $E_\lambda = -1.0$ V

La voltamperometría de barrido lineal mostró la aparición de un pico en potenciales cercanos a +500 mV al disminuir el valor de pH, alcanzando un máximo en pH = 6.20 y disminuyendo a valores de pH menores, modificándose también el potencial de pico hacia valores más positivos (Fig. 5.) A pH < 6 se observó también la señal de reducción del Cl_2 producido, la cual interfería con la del HOCl, por lo que se burbujeó N_2 desapareciendo esa señal. Con los valores de intensidad de corriente de pico catódico (I_p) se obtuvieron los datos de Φ_{HOCl} con respecto al pH que se compararon con la curva teórica (Fig. 6.)

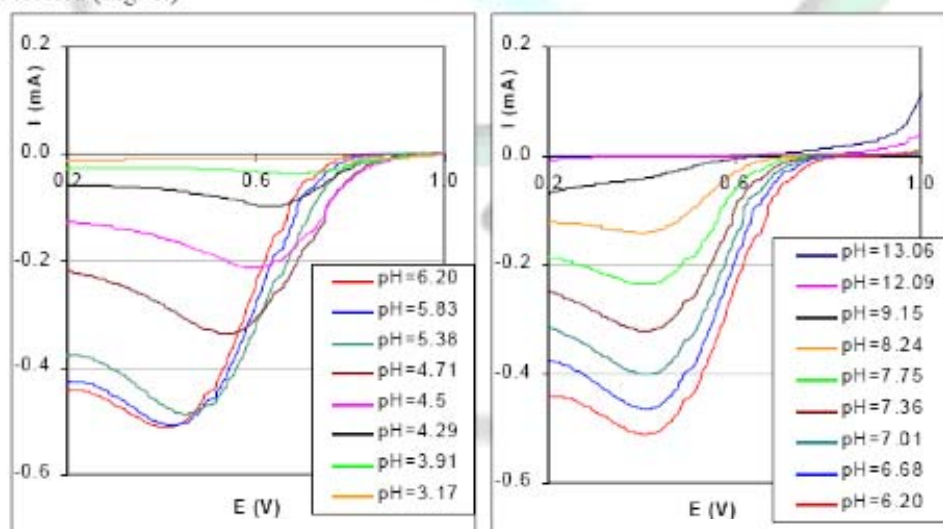


Fig. 5. Voltamperogramas lineales en régimen de difusión pura de una disolución de NaOCl 0.08 M a diferentes valores de pH. $\nu = 500$ mV/min

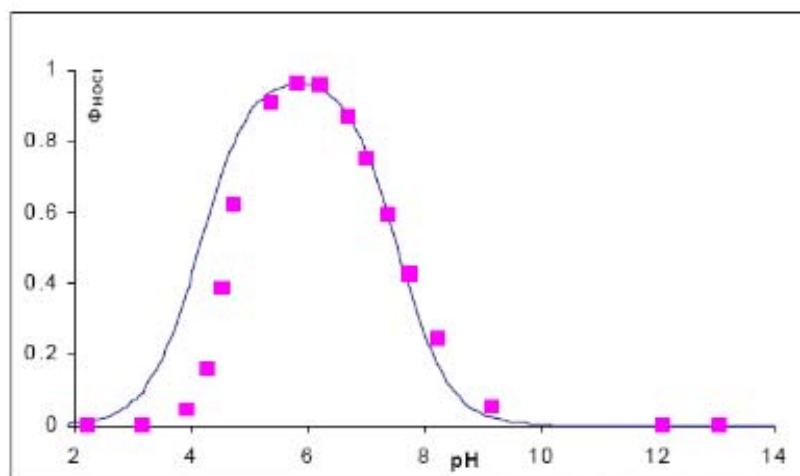


Fig. 6. Comparación de la curva teórica Φ_{HOCl} (—) con respecto al pH, con los resultados obtenidos experimentalmente (■).

La tendencia lineal y reproducibilidad de la curva de calibración se evaluaron elaborando una curva de calibración ponderada, en la que se obtuvo $r^2 = 0.9991$, indicando la utilidad de aquella y un coeficiente de variación de entre 3% y hasta 11% en las concentraciones más bajas (Fig. 7)

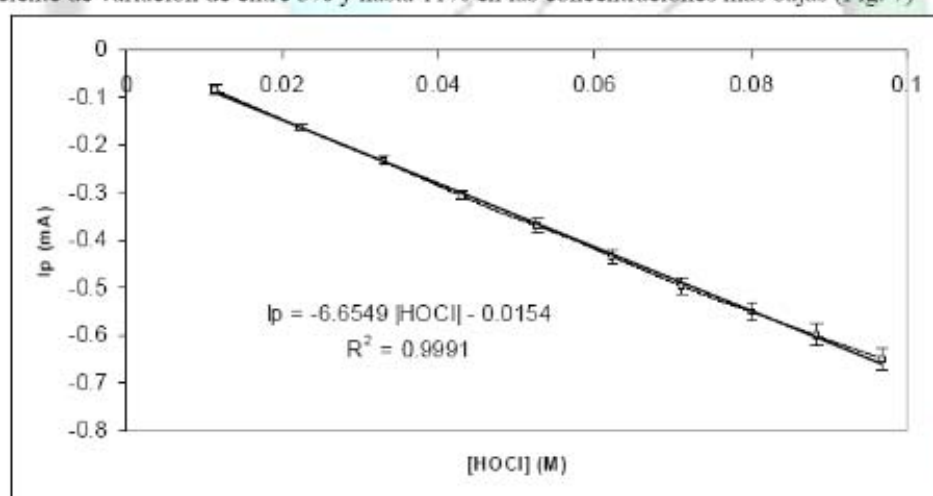


Fig. 7. Curva de calibración ponderada obtenida por medio de voltamperometría de barrido lineal. Microcelda ($V_{max} = 5mL$), $n=10$.

La curva $I=f(E)$ obtenida de los cronoamperogramas mostró una onda de reducción ($E_{1/2} = -100$ mV con respecto al electrodo $Ag^0/AgCl$) correspondiente a la reducción del ion OCl^- (Fig. 8). En base a ésta, se decidió que el potencial para el análisis sería entre -600 mV y -700 mV —ya que con el MIMP no es posible fijar la diferencia de potencial en un valor deseado exacto, aunque sí leer la diferencia de potencial aplicada con una precisión de 1 mV— y en ésta zona se presentan pocas variaciones de la intensidad de corriente con respecto a la diferencia de potencial. La curva de

calibración mostró una tendencia lineal en el intervalo de concentración analizado ($r^2 = 0.9955$) con un coeficiente de variación entre 4% hasta 6.65% en las concentraciones más bajas.

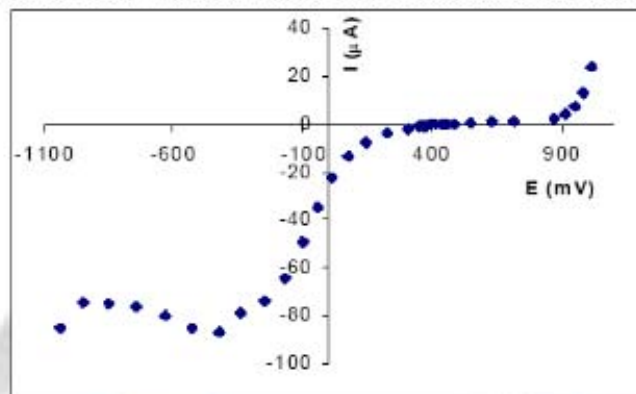


Fig. 8. Curva $I = f(E)$ obtenida por cronoamperometría de una disolución de NaOCl 0.017 M. $\tau=30$ s

Los cronoamperogramas de las muestras con diferentes técnicas de desinfección mostraron que cuando la tela se introduce nuevamente al desinfectante sin enjuagarla, la disminución de concentración es 3.7 a 4.6 veces mayor que cuando se enjuaga. Así, después de haber limpiado una superficie de 1.5 m^2 se determinó tan solo el 41% de la concentración inicial del hipoclorito cuando no se enjuagó la tela, y de 84 % cuando se enjuagó, mientras que la del control fue del 98%.

4. Discusión

Se logró una especiación entre OCl^- y HOCl , de acuerdo a sus señales de reducción. Es probable que las diferencias entre la curva teórica y los datos experimentales para Φ_{HOCl} con respecto al pH se deban en gran medida al burbujeo de N_2 para desplazar el Cl_2 producido interferente, desplazando como consecuencia el equilibrio disminuyendo la cantidad de HOCl presente. Asimismo, se demostró que con materiales para microescala de bajo costo se pueden obtener curvas de calibración ponderadas con aceptable reproducibilidad y tendencia lineal, $r^2 > 0.99$.

Se observó también que el enjuague es muy importante en el proceso de desinfección, ya que reduce de manera muy importante la desactivación de la disolución desinfectante debido a la presencia de materia orgánica. Por esto, se recomienda ampliamente el sistema conocido como de "triple cubo", en donde se lleva a cabo este enjuague.¹²

5. Conclusiones

Es posible especiar HOCl y OCl^- mediante voltamperometría cíclica y de barrido lineal. La corriente de pico (I_p) es proporcional a la concentración de HOCl y reproducible. Los datos de Φ_{HOCl} a diferentes valores de pH mostraron concordancia con el modelo teórico a $\text{pH} > 6$, pero se mostraron por debajo de lo esperado a $\text{pH} < 6$ debido al burbujeo de N_2 para eliminar la interferencia del Cl_2 . El enjuague es fundamental para disminuir la caída de concentración del hipoclorito en la disolución desinfectante restante. Es posible tener resultados reproducibles y precisos utilizando equipo de bajo costo para microescala, con lo que también se reducen los residuos.

6. Referencias

1. C. Alepin, M. McNulty. "Chlorine has saved countless lives in little more than a 100 years", Environmental Science & Engineering Magazine. June (2000). <http://www.esemag.com/0600/chlorine.html> (consultada en septiembre 2005).
2. G.C. White. "The handbook of chlorination and alternative disinfectants", 4th ed. J. Wiley. New York (1999)
3. G. Pinto, B. Rohrig. "Use of chloroisocyanurates for disinfection of water" J. Chem. Educ. 80/1:41-44 (2003).
4. A. Sournia-Saquet, B. Lafage, A. Savall. "Dosage ampérométrique sur une microelectrode de l'acide hypochloreux faiblement concentré", Environmental C.R. Acad. Sci. Paris, t.2, Série II c, 497-505 (1999).
5. E. Galicia, E. Rangel, A. Baeza. "Estudio voltamperométrico del sistema del yodo a pH impuesto en microceldas electroanalíticas de bajo costo" XXXVIII Congreso Mexicano de Química. (2003) en <http://mx.geocities.com/electroquimika>
6. W. Stumm, J. J. Morgan. "Aquatic chemistry" Wiley-Interscience. U.S.A. (1981)
7. J.F. Rubinson, K.A. Rubinson "Química analítica contemporánea" Prentice Hall. México. (2000)
8. S. Budavari, et. al. "The Merck index" Merck & Co., Inc. U.S.A. (1989)
9. A. Ringbom "Formación de complejos en química analítica" Alhambra. España. (1979)
10. A. Baeza, A. de-Santiago, E. Galicia, J.M. Martínez "Total microscale analytical chemistry: Instrumental analysis experimental teaching" 3rd International Microscale Chemistry Symposium. México. 2005
11. Health Protection Agency "Guidance for primary care practitioners on investigation, management and reporting of SARS cases and contacts (including community infection control)" Abril (2004) http://www.hpa.org.uk/infections/topics_az/SARS/primarycare.htm (consultada en septiembre 2005).
12. J. Smith, A. Smith "Validation of cleaning methods and effects on environmental monitoring" EJHP 1:24-27 (2005)

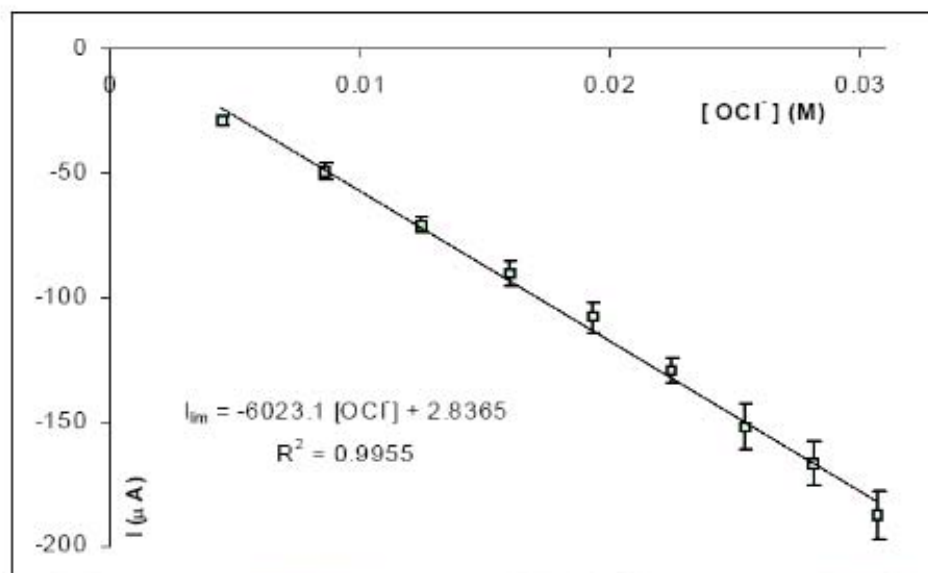


Fig. 9. Curva de calibración ponderada obtenida por medio de cronoamperometría con un MIMP. Microcelda ($V_{max} = 350 \mu\text{L}$), $n=10$.

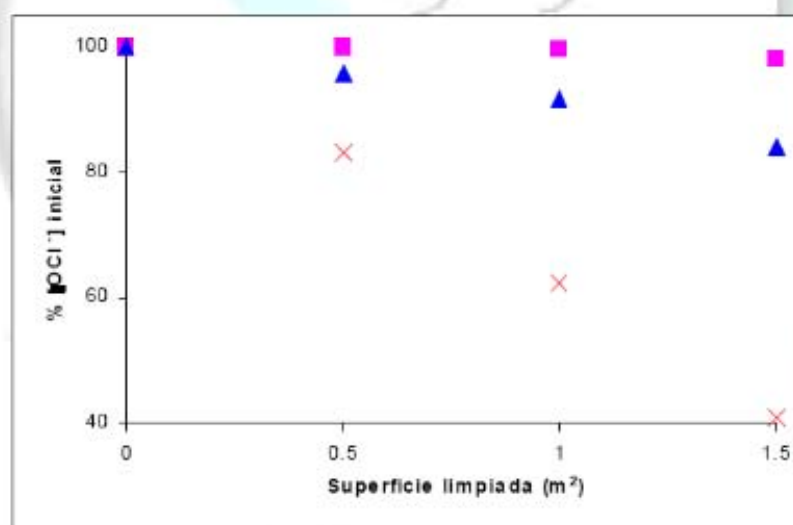


Fig. 10. Comparación del cambio de concentración de OCl^- por dos diferentes técnicas de desinfección. Disolución control (■), enjuagando la tela (▲) y sin enjuagar la tela (X).

Bibliografía.

1. International Union of Pure and Applied Chemistry. "Compendium of analytical nomenclature" Pergamon Press, UK, (1978), p. 57, 96, 102, 140-141, 149-151.
2. R. Camacho-Ramírez, R. Ávila-Reyes, E. López-Garrido, R. Rodríguez-de la Garza, et. al. "Epidemiología de las infecciones nosocomiales en una unidad de terapia intensiva pediátrica" *Enf. Infec. y Microbiol.* 24/2:55-59 (2004).
3. M. Aguilar, B. García-López, I. Hernández-Tezoquipa, Ma.T. Rosas-Reséndiz. "Las infecciones nosocomiales: registrar para prevenir" *Rev. Enferm. IMSS.* 12/2:89-92 (2004).
4. Cruz. "Mueren al año 33 mil pacientes por infecciones en hospitales" *La Jornada.* 12 de agosto de 1997.
5. Cruz. "Latente, el riesgo de infección entre las personas hospitalizadas" *La Jornada.* 22 de abril de 2005.
6. G. Duce, J. Fabry, L. Nicolle, rev. "Prevención de las infecciones nosocomiales" Organización Mundial de la Salud, Malta (2003) p. 33.
7. K. Rossington. "Effective cleanroom disinfection" *The European Journal of Contamination Control.* 02 de febrero de 2005. <http://www.cleanroom-technology.co.uk/storyprint.asp?sc=31252> (consultada en junio 2006).
8. L. Tietjen, D. Bossemeyer, N. McIntosh "Infection prevention guidelines for healthcare facilities with limited resources", *Jhpiego, E.U.A.* (2003), p. 16-5.
9. Alepin, M. McNulty. "Chlorine has saved countless lives in little more than a 100 years", *Environmental Science & Engineering Magazine.* June (2000). <http://www.esemag.com/0600/chlorine.html> (consultada en junio 2006).
10. G.C. White. "The handbook of chlorination and alternative disinfectants", 4th ed. J. Wiley. E.U.A. (1999), p. 212, 223, 267, 430.
11. H. & T. KIRBY & CO. Ltd. "Improvements in the preparation of effervescent chlorine-producing bactericidal compositions", Patente GB1165098 (1968)
12. G. Pinto, B. Rohrig. "Use of chloroisocyanurates for disinfection of water" *J. Chem. Educ.* 80/1:41-44 (2003).
13. G. Charlot. "Les réactions chimiques en solution. L'analyse qualitative minérale. Masson & Cie. 6a ed. Francia. (1969), p. 364.
14. J.F. Robinson, K.A. Robinson "Química analítica contemporánea" Prentice Hall. México. (2000), p. 562, 569
15. O. Abundis, trad. "Kirk Othmer Enciclopedia temática de química", Ciencia y Técnica. México. (1998), Tomo 1, p. 72.
16. W.F. Symes, W. Groves. "Processes for preparing sodium and potassium dichloroisocyanurate" Patente US3035056 (1962).
17. J. Chopin, G. Gronchi. "Procédé et appareil pour le dosage électrochimique d'un corps dans une solution" Patente FR2675260 (1991).

18. Sournia-Saquet, B. Lafage, A. Savall. "Dosage ampérométrique sur une microelectrode de l'acide hypochloreux faiblement concentré", *Environmental C.R. Acad. Sci. Paris*, t.2, Série II c, 497-505 (1999).
19. D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman "Principios de análisis instrumental" 5ª ed. Mc Graw Hill. España, (2001), p. 322-323, 608.
20. Núñez, E. Peláez "Electroquímica iónica: Estudio de los electrolitos en equilibrio" Instituto Politécnico Nacional y Ministerio de Educación Superior de Cuba. México. (1997) Tomo 1, p.16-18
21. Bard, L. Faulkner "Electrochemical methods" 2a ed. John Wiley & Sons. E.U.A., (2001), p. 2, 26, 49-53, 157-158, 207, 226-227, 810
22. M.J. Earle, K.R. Seddon, "Ionic liquids. Green solvents for the future" *Pure and Applied Chemistry* 72:1391-1398. (2000).
23. K.A. Robinson, J.F. Robinson, "Análisis instrumental" Pearson Educación, S.A. España (2001), p. 264
24. Galicia, E. Rangel, A. Baeza. "Estudio voltamperométrico del sistema del yodo a pH impuesto en microceldas electroanalíticas de bajo costo" XXXVIII Congreso Mexicano de Química. (2003) en <http://mx.geocities.com/electroquimika>
25. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, J. Hernández. "Química analítica cualitativa" Paraninfo. España (1989) p. 890.
26. W. Stumm, J.J. Morgan. "Aquatic chemistry" Wiley-Interscience. U.S.A. (1981), p. 422, 444-446.
27. Baeza, A. de-Santiago, E. Galicia. J.M. Martínez "Total microscale analytical chemistry: Instrumental analysis experimental teaching" 3rd International Microscale Chemistry Symposium. México. (2005).
28. S. Budavari, et. al. "The Merck index" Merck & Co., Inc. E.U.A. (1989).
29. Ringbom "Formación de complejos en química analítica" Alambra. España. (1979), p. 41-43.
30. S.S. Block "Disinfection, sterilization, and preservation" Lippincott Williams & Wilkins. E.U.A. (2001), p. 902.
31. Health Protection Agency "Guidance for primary care practitioners on investigation, management and reporting of SARS cases and contacts (including community infection control)" Abril (2004) http://www.hpa.org.uk/infections/topics_az/SARS/primarycare.htm (consultada en junio 2006).
32. Johnson & Johnson Medical Limited. "Dilution instructions for Presept® disinfectant tablets" U.K. (2000).
33. J.C. Miller, J.N. Miller. "Estadística para química analítica" Addison Wesley – Iberoamericana. 2ª ed. Wilmington (1993) p. 42-44.