

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**



FACULTAD DE QUÍMICA

**PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA DETERMINACIÓN DE
LA DEMANDA DE CLORO A PUNTO DE QUIEBRE**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C A

P R E S E N T A:

MONTSERRAT OLMEDO FLORES

**DIRECTOR DE TESIS:
DR. JOSÉ LUZ GONZÁLEZ CHÁVEZ
CDMX 2024**





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: **Profesor: González Chávez José Luz**

VOCAL: **Profesor: Covarrubias Herrera María del Rosario**

SECRETARIO: **Profesor: Esquivel Peña Vicente**

1er. SUPLENTE: **Profesor: Macías Mendoza Mariana**

2° SUPLENTE: **Profesor: Chiken Soriano Anaí**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 104, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, EDIFICIO B, FACULTAD DE QUÍMICA, C.U.

ASESOR DEL TEMA:

Dr. José Luz González Chávez

SUSTENTANTE:

Montserrat Olmedo Flores

Índice

Siglas, acrónimos y abreviaturas	5
1. Objetivos	6
2. Justificación	6
3. Antecedentes	8
3.1. Aguas residuales	8
3.2. Tratamiento de aguas residuales	10
• Pretratamiento	10
• Tratamiento primario	10
• Tratamiento secundario	11
• Tratamiento terciario	11
• Procesos químicos	11
3.2.1. Desinfección	12
3.2.2. Ozonización	13
3.2.3. Radiación Ultravioleta	14
3.3. Cloración	15
3.3.1. Trihalometanos	17
3.3.2. Reacciones de cloro en el agua	18
3.4. Formas del nitrógeno	19
3.5. Demanda de cloro	20
3.5.1. Decloración	23
3.5.2. Efecto de los olores	23
3.5.3. Métodos para determinación de cloro residual	25
4. Metodología	26
4.1. Reactivos y materiales	26
4.2. Preparación de disoluciones	27
4.3. Estudio de las reacciones con ácido hipocloroso	28
4.3.1. Reacción con Fe (II)	28
a) Variable: concentración inicial	28
b) Variable: relación molar	28
c) Variable: pH	28
4.3.2. Reacción con Mn (II)	29
a) Variable: concentración inicial	29
b) Variable: relación molar	29
c) Variable: pH	29
4.3.3. Reacción simultánea con Fe (II) y Mn (II)	29
a) Variable: concentración inicial	30
b) Variable: relación molar	30
c) Variable: relación molar (exceso de ácido hipocloroso)	30
d) Variable: pH y relación molar	30
4.3.4. Reacción con amonio	31
a) Variable: concentración inicial	31
b) Variable: relación molar	31
c) Variable: pH	31
5. Resultados y discusión	32

5.1.	Estudio de las reacciones con ácido hipocloroso	32
5.1.1.	Reacción con Fe (II)	32
a)	Variable: concentración inicial	32
b)	Variable: relación molar	33
c)	Variable: pH	36
5.1.2.	Reacción con Mn (II)	38
a)	Variable: concentración inicial	38
b)	Variable: relación molar	40
c)	Variable: pH	43
5.1.3.	Reacción simultánea con Fe (II) y Mn (II)	45
a)	Variable: concentración inicial	45
b)	Variable: relación molar	47
c)	Variable: relación molar (exceso de ácido hipocloroso)	49
d)	Variable: relación molar y pH	51
5.1.4.	Reacciones con amonio	61
a)	Variable: concentración inicial	61
b)	Variable: relación molar	62
c)	Variable: pH	64
6.	Conclusiones	66
7.	Referencias bibliográficas	67

Siglas, acrónimos y abreviaturas

CONAGUA	Comisión Nacional del Agua
DBO	Demanda Bioquímica de Oxígeno
DPD	N,N-dietil-1,4-fenilediamina
NMX	Norma Mexicana
NOM	Norma Oficial Mexicana
ONU	Organización de las Naciones Unidas
OT	o-toluidina
SACMEX	Sistema de Aguas de la Ciudad de México
SEMARNAT	Secretaría Nacional del Medio Ambiente y Recursos Naturales
THMs	Trihalometanos

1. Objetivos

Investigar cuáles son los parámetros que influyen en la determinación de la demanda de cloro a punto de quiebre.

Objetivos Particulares

1. Determinar los parámetros que influyen en la reacción entre ácido hipocloroso y hierro (II).
2. Determinar los parámetros que influyen en la reacción entre ácido hipocloroso y manganeso (II).
3. Determinar los parámetros que influyen en la reacción entre ácido hipocloroso y amonio.

2. Justificación

Del total de las aguas residuales que generamos en México, únicamente alrededor del 10 % se logra tratar y reutilizar. El tratamiento y reúso de aguas residuales representa una de las principales estrategias para lograr la sostenibilidad de las zonas urbanas del país. Sin embargo, el problema también radica en que un gran número de áreas metropolitanas desecha sus aguas en cuencas sin previo tratamiento, contaminando de esta manera los suministros.

El principal objetivo del tratamiento de aguas residuales es la conversión en un efluente aceptable y de calidad para las condiciones ambientales (estético, organoléptico y de salud pública), con ello también se desea evitar la contaminación química, física, biológica, bioquímica y radiactiva de los cuerpos de agua.

La desinfección del agua se realiza con el fin de destruir o inactivar los microorganismos patógenos, especialmente las bacterias de origen intestinal, con el fin de evitar, en la medida de lo posible, las enfermedades gastrointestinales.

El uso del cloro como desinfectante ha sido trascendental, ha ayudado al control de enfermedades como el cólera, la disentería, la tifoidea y la hepatitis A.

La cloración es un método químico de desinfección, su principio se basa en dañar la membrana citoplasmática de los microorganismos como virus, esporas y bacterias. El cloro también actúa como agente oxidante, por lo que en presencia de agentes reductores como Fe(II), Mn(II) y H₂S reaccionará, por esta razón es necesario agregar la dosis necesaria para que el desinfectante reaccione con todas las especies presentes y dejar un residual; a esta concentración se le denomina demanda de cloro. El cloro también puede reaccionar con moléculas orgánicas, sin embargo, una cuestión más preocupante es la reacción con el nitrógeno presente

en el agua, en forma orgánica, como proteínas, en forma inorgánica, como amoníaco o amonio. Conocer la demanda de cloro del agua es de suma importancia. Un exceso importante de cloro residual (cloro que no fue consumido) puede dar lugar a la formación de subproductos; trihalometanos, ácidos haloacéticos, haloacetoneitrilos, haloaldehídos, haloacetonas y clorofenoles, compuestos que al exponernos o consumirlos durante períodos de tiempo prolongados en cantidades relativamente pequeñas son cancerígenos.

Se ha demostrado que entre los factores que influyen en la eficacia de la desinfección tenemos el tipo y la concentración de los microorganismos, el tiempo de contacto, las características químicas y la temperatura del agua tratada. La velocidad de las reacciones que se llevan a cabo depende de parámetros como el pH, la concentración de las especies y la temperatura.

Antes de decidir la dosis de cloro que se agregará para desinfectar, es de suma importancia determinar la demanda de cloro, es decir, la cantidad de cloro que se consume hasta que quede un residual (cantidad de cloro disponible para la desinfección). Generalmente a este punto se le conoce como demanda de cloro a punto de quiebre (Spellman, 2020; Davis, 2010; Mazhar, y otros, 2020). Dentro del cloro involucrado está el necesario para oxidar el nitrógeno amoniacal en disolución a nitrógeno gas y otros compuestos estables. Quizá la ventaja más importante de este proceso es que, con un control apropiado, todo el nitrógeno amoniacal del agua residual es oxidado. Sin embargo, debido a que el proceso tiene varias desventajas relacionadas con los costos, la acumulación de ácido (HCl), el cual reacciona con la alcalinidad, el aumento de sólidos disueltos y la formación de compuestos organoclorados indeseables; raramente la oxidación del nitrógeno amoniacal es usada en efluentes que no han sido nitrificados. En efluentes nitrificados, la cloración al punto de quiebre puede ser una herramienta efectiva para alcanzar altos niveles de desinfección y eliminar el nitrógeno amoniacal residual.

Un procedimiento para determinar la demanda de cloro a punto de quiebre se basa en la formación de un compuesto entre el cloro libre y la o-toluidina. La absorbancia de éste se mide a una longitud de onda de 490 nm. Durante la determinación de esta demanda en algunas plantas de tratamiento de agua se han obtenido resultados poco precisos con respecto al tiempo de reacción entre las muestras de agua y el cloro, sobre todo cuando está presente el manganeso (II) (Comunicación personal, SACMEX 2021). En este sentido, el presente trabajo busca conocer cuáles son los parámetros que influyen en la determinación de demanda de cloro a punto de quiebre cuando está presente el Fe(II), Mn(II) y amonio.

De acuerdo con la metodología planteada por el Laboratorio de la planta de tratamiento de aguas de Cerro de la Estrella, las muestras se recolectan en recipientes de plástico de 10 L, éstos deben llenarse por completo para evitar que exista contacto entre el efluente y el aire, las muestras deben preservarse a una temperatura de 4 °C. Se recomienda analizarlas inmediatamente o en un lapso

inferior a 24 h. Antes de llevar a cabo el análisis, las muestras se llevan a temperatura ambiente.

Para la determinación de Demanda de Cloro a Punto de Quiebre se toman 100 mL de muestra en un frasco ámbar y se agrega el hipoclorito, se dejan en contacto de 15 a 25 min, durante este lapso deben de reaccionar los reductores presentes en la muestra de agua con el hipoclorito, a continuación, se vacían 10 mL, y se agregan 0.5 mL de o-toluidina, dando un tiempo de reacción de 5 min. El complejo formado entre el cloro y la o-toluidina se lee a 490 nm, habiendo trazado la curva de calibración correspondiente con anterioridad (Comunicación personal, SACMEX 2021).

3. Antecedentes

3.1. Aguas residuales

Las aguas residuales se definen como aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, de servicios, agrícolas, pecuarios, domésticos, incluyendo fraccionamientos y en general de cualquier otro uso, así como la mezcla de ellas (Comisión Nacional del Agua (CONAGUA); Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2015).

Las descargas de aguas residuales se clasifican en municipales y no municipales. Las municipales son generadas en los núcleos de población y colectadas en los sistemas de alcantarillados urbanos y rurales, las no municipales son aquellas generadas por otros usos, como puede ser la industria autoabastecida y que se descargan directamente a cuerpos de agua nacionales sin ser colectadas por sistemas de alcantarillado (Comisión Nacional del Agua (CONAGUA); Secretaría Nacional del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), 2018).

A lo largo de la historia, la calidad del agua ha sido un factor determinante del bienestar humano. Las enfermedades propagadas por agua “potable” contaminada con materia fecal diezmaron a la población de ciudades enteras, incluso actualmente, el agua insalubre contaminada por fuentes naturales o humanas sigue causando grandes problemas a las personas que se ven obligadas a usarlas, tanto para beber, como para la irrigación de hortalizas y otras plantas comestibles crudas (Manahan, 2007).

Generalmente, la mayor preocupación sobre la seguridad del agua es la presencia de contaminantes químicos. Éstos pueden incluir productos químicos orgánicos e inorgánicos y metales pesados (Manahan, 2007).

Manahan (Manahan, 2007) hace una división de los tipos de contaminantes generales del agua, la cual se muestra en la siguiente tabla:

Tabla 1. Tipos de contaminantes del agua.

Tipo de contaminante	Impacto
Elementos traza	Salud, biota acuática, toxicidad
Metales pesados	Salud, biota acuática, toxicidad
Metales enlazados orgánicamente	Transporte de metales
Radionúclidos	Toxicidad
Contaminantes inorgánicos	Toxicidad, biota acuática
Asbesto	Salud humana
Nutrientes de algas	Eutrofización
Sustancias que dan acidez, alcalinidad (en exceso)	Calidad del agua, vida acuática
Contaminantes orgánicos traza	Toxicidad
Medicamentos, anticonceptivos, etc.	Calidad del agua, vida acuática
Bifenilos policlorados	Posibles efectos biológicos
Plaguicidas	Toxicidad, biota acuática, fauna
Residuos de petróleo	Efectos en la fauna, contaminación visual
Alcantarillado, residuos humanos y de animales	Calidad del agua, niveles de oxígeno
Materia orgánica medida como demanda bioquímica de oxígeno	Calidad del agua, niveles de oxígeno
Patógenos	Efectos en la salud
Detergentes	Eutrofización, fauna, contaminación visual
Compuestos cancerígenos químicos	Incidencia de cáncer
Sedimentos	Calidad del agua, vida acuática, fauna
Sustancias que dan sabor, olor y color	Calidad del agua, vida acuática, contaminación visual

3.2. Tratamiento de aguas residuales.

El principal objetivo del tratamiento de aguas residuales es la conversión en un efluente aceptable y de calidad para las condiciones ambientales (estético, organoléptico y de salud pública), con ello también se desea evitar la contaminación química, física, biológica, bioquímica y radiactiva de los cuerpos de agua. Sin embargo, hasta 2017 la Organización de las Naciones Unidas (ONU) informaba que únicamente el 20 % de las aguas residuales eran sometidas a algún tipo de tratamiento (Aragoneses & Zarzosa, 2020).

Dependiendo de cada autor, los tratamientos de aguas residuales pueden ser clasificados de acuerdo con los procesos que se utilicen: físicos, químicos o biológicos, o bien, se pueden clasificar las etapas en que se llevan a cabo cada uno de estos procesos. Con base en esta clasificación, el tratamiento puede constar hasta de cuatro etapas que se dividen en: pretratamiento, tratamiento primario, tratamiento secundario y tratamiento terciario. El número de tratamientos que se aplique a un efluente dependerá de la calidad final que éste requiera. A continuación, se describen las etapas en las que consiste el tratamiento de aguas residuales conforme con la segunda clasificación:

1. Pretratamiento. Éste es independiente del nivel de contaminación del agua bruta, se sitúa en la cabecera de la instalación para tratar el agua, pues su objetivo es proteger a la misma de los fragmentos grandes que pueda contener el efluente.
 - Cribado. Consiste en hacer pasar el agua bruta a través de rejillas y tamices, reteniendo los sólidos gruesos.
 - Desarenado. Consiste en separar arenas y gravas que contenga.
2. Tratamiento primario o mecánico. Las partículas mayores se depositan en forma de lodos. En este proceso se elimina cerca del 30 % de la demanda bioquímica de oxígeno.
 - Sedimentación. Al disminuir la velocidad del agua bruta se separa, por efecto de la gravedad, el sobrenadante.
 - Coagulación. Se adiciona un agente coagulante con el objetivo de aumentar el tamaño de los sólidos y, por ende, la velocidad de sedimentación.
 - Floculación. Es el proceso de formación de flóculos por la unión de las partículas en suspensión presentes en un líquido.
 - Flotación. Tiene como objetivo la suspensión de partículas de densidad baja. Se emplean generalmente burbujas, ya sea utilizando

aire disuelto (DAF, por sus siglas en inglés) o por aire cavitado (CAF, por sus siglas en inglés).

- Separación de aceites y grasas. Consiste en separar los aceites y grasas que no formaron emulsiones en el proceso de flotación.
- Neutralización. Se adicionan agentes ácidos o básicos a los tanques hasta obtener el pH que se desea.
- Sedimentación-decantación. En esta etapa se separa la mezcla sobrenadante del lodo que se concentra en la parte inferior por efecto de la gravedad y al ser disminuida la velocidad del paso del efluente (Aragoneses & Zarzosa, 2020).

3. Tratamiento secundario. También es conocido como tratamiento biológico. Estos procesos están diseñados para reducir la demanda bioquímica de oxígeno en el agua. Básicamente consiste en agregar microorganismos, ya sea en disolución o en suspensión, que interactuarán con la materia orgánica presente en el agua, esto se realiza hasta obtener niveles de Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) aceptables. La DBO puede disminuir mediante: (1) oxidación de la materia orgánica para proporcionar energía a los procesos metabólicos de los microorganismos y, (2) incorporación de la materia orgánica a la masa celular (Manahan, 2007; Ibanez, Hernández-Esparza, Doria-Serrano, Fregoso-Infante, & Mohan, 2007).

4. Tratamiento terciario. Este tipo de tratamiento suele ser adicional. Es necesario para la remoción de partículas suspendidas, coloides y especies disueltas que no fueron eliminadas en el tratamiento previo. Éstas pueden ser iones inorgánicos relativamente simples (por ejemplo; Ca^{2+} , PO_4^{3-} , K^+ , SO_4^{2-} , NO_3^-), o bien, compuestos orgánicos complejos (Ibanez, Hernández-Esparza, Doria-Serrano, Fregoso-Infante, & Mohan, 2007).

Procesos químicos (Eliminación de hierro y manganeso).

La forma de eliminar la mayoría de los metales es por medio de la precipitación de éstos, ya sea por lote o de forma continua, seguida de una filtración. Generalmente se logra modificando el pH del medio o agregando compuestos que al reaccionar con el metal que se encuentra en disolución dé como resultado una especie insoluble (Russell, 2019).

El hierro presenta dos estados de oxidación: +2 y +3. El hierro puede eliminarse satisfactoriamente en estado de oxidación +2 por precipitación con otros compuestos, sin embargo, en su estado +3 forma un precipitado altamente insoluble con el hidroxilo, pero es difícil de filtrar debido a que forma un limo (lodo), esto reduce significativamente la eficiencia de filtración y con esto se pierde compuesto (Russell, 2019).

La velocidad de oxidación tanto del hierro como del manganeso depende del pH, un pH elevado favorece la velocidad de ésta. La oxidación de Mn (II) soluble a MnO₂ insoluble es un proceso complicado que parece estar catalizado por el MnO₂ sólido, el cual se sabe que adsorbe al Mn (II). Este Mn (II) adsorbido se oxida lentamente en la superficie del MnO₂ (Manahan, 2007).

3.2.1. Desinfección.

La desinfección forma parte de los procesos químicos para el tratamiento de aguas. La NOM-127-SSA-1997 a su letra define la desinfección como “destrucción de organismos patógenos por medio de la aplicación de productos químicos o procesos físicos”. Es decir, se hace una destrucción selectiva de los organismos presentes en el agua residual, en este campo es importante eliminar bacterias, virus y quistes amebianos. Los requisitos que debe tener un desinfectante químico ideal se presentan en la siguiente tabla (Tabla 2), en la cual se comparan estas características con las propiedades del cloro y el hipoclorito de sodio por ser los agentes químicos más utilizados en la actualidad.

Tabla 2. Características ideales y prácticas de los desinfectantes químicos.

Característica	Propiedad/respuesta	Cloro	Hipoclorito de sodio
Toxicidad para los microorganismos	Debe ser altamente tóxico a altas concentraciones	Alta	Alta
Estabilidad	Pérdida de acción germicida debe ser baja	Estable	Ligeramente estable
Solubilidad	Debe ser soluble en agua y en tejido celular	Ligera	Alta
No tóxico para formas superiores de vida	Debe ser tóxico para los microorganismos y no tóxico para el ser humano y otros animales	Muy tóxico	Tóxico
Homogeneidad	La disolución debe ser uniforme en su composición	Homogéneo	Homogéneo
Penetración	Debe tener la capacidad de penetrar a través de las superficies de las células	Alta	Alta

No corrosivo y no colorante	No debe atacar los metales ni teñir la ropa	Muy corrosivo	Corrosivo
Disponibilidad	Debe estar disponible a un precio accesible y en grandes cantidades	Costo bajo	Costo moderadamente bajo
Acción relativamente rápida	Debe desactivar o destruir los microorganismos en un tiempo considerable	Reacción relativamente rápida	Reacción relativamente rápida
Interacción con otra materia	No debe tener interacción con otro tipo de materia	Oxida la materia orgánica	Oxida la materia orgánica

Adaptación (Metcalf & Eddy. Inc., 1995; Spellman, 2020)

Como es posible observar en la tabla anterior, tanto el cloro en su estado elemental como el hipoclorito cumplen con la mayoría de las características deseadas en un desinfectante.

También es importante que el desinfectante sea seguro a la hora de manipularse, así como cuantificable (Metcalf & Eddy. Inc., 1995).

La eficacia en la desinfección del agua dependerá de varios factores como: el tipo y la concentración del desinfectante agregado, el tiempo de contacto establecido, las características químicas y la temperatura del agua tratada. El agua puede ser desinfectada mediante varios métodos, inclusive se utiliza una combinación de éstos para obtener mejores resultados (Macizo, 2006).

A pesar de que el objetivo principal de los desinfectantes es la inactivación selectiva de microorganismos, éstos suelen tener otros usos, entre los que se encuentran:

- Oxidación de hierro y manganeso.
- Eliminación de olores y sabores.
- Eliminación de color.
- Prevención de crecimiento de algas.

(Spellman, 2020)

La desinfección se puede llevar a cabo de diversas maneras, a continuación, se presentan algunas de ellas.

3.2.2. Ozonización.

El ozono es un gas inestable formado por tres átomos de oxígeno; O₃. Debido a que se descompone rápidamente con el aire se genera in situ y los métodos para producirlo son; fotoquímicos, electroquímicos y radioquímicos. El método más utilizado y eficaz en la actualidad consiste en generar este gas a partir de aire u

oxígeno haciendo circular entre dos electrodos, que están separados por una distancia muy pequeña, una corriente de alto voltaje.

El ozono es un oxidante extremadamente reactivo y está ampliamente aceptado que la destrucción de las bacterias por ozonación ocurre debido a la ruptura de la pared celular (lisis celular), también se han estudiado sus propiedades viricidas, las cuales son superiores a las del cloro. El método de ozonación no depende directamente del pH, ni se ve afectado por la presencia de nitrógeno amoniacal (Metcalf & Eddy. Inc., 1995).

Sin embargo, a pesar de las ventajas que presenta este método, el equipo necesario, así como el costo de operación para poder llevarse a cabo es muy elevado comparado con los demás desinfectantes químicos. Otra de las desventajas que lo caracteriza es su nulo poder residual (The Environmental Protection Agency, 2011).

3.2.3. Radiación Ultravioleta (UV)

La luz ultravioleta es muy eficaz para destruir microorganismos. El principio de la desinfección con luz ultravioleta se basa en irradiar con luz que se encuentra en una longitud de onda de 200-280 nm, la cual será absorbida por el material genético de las células e impedirá su desarrollo y posterior reproducción.

Actualmente el principal proceso de generación de radiación ultravioleta para la desinfección de aguas residuales es la lámpara de arco de mercurio a baja presión. El 85 % de la luz emitida por esta lámpara está constituida por luz monocromática, con una longitud de onda de 253.7 nm, valor que se haya dentro de los requeridos para la obtención de efectos germicidas.

Es conveniente que al utilizar este tipo de método las muestras no presenten turbiedad, para evitar que la radiación sea absorbida y actúe como un escudo ante los microorganismos. A continuación, se presentan algunas de sus ventajas y desventajas.

Ventajas	Desventajas
<ul style="list-style-type: none"> • Es efectiva para inactivar la mayoría de los virus, esporas y bacterias. • Corto tiempo de contacto comparado con otros procesos (20-30 s). • Productos residuales no dañinos para los seres vivos. 	<ul style="list-style-type: none"> • En pequeñas dosis puede no inactivar los microorganismos. • Los organismos pueden reparar o revertir los efectos destructivos de los rayos UV a través de un mecanismo de reparación conocido como <<reparaciones oscuras>>. • La turbidez en el agua residual puede hacer que la radiación con luz ultravioleta sea ineficaz.

3.3. Cloración.

Desde inicios del siglo XX el cloro ha sido uno de los desinfectantes preferidos para tratar el agua para consumo humano. La desinfección con cloro ha desempeñado una función transcendental desde el siglo anterior, se ha reconocido ampliamente que tanto la filtración como la cloración han permitido controlar enfermedades como el cólera, la disentería, la tifoidea y la hepatitis A (Macizo, 2006). Sin embargo, debido a su poder oxidante, el cloro puede ser útil para otros fines como:

- Prevención de crecimiento de algas.
- Eliminación de hierro y manganeso.
- Destrucción de ácido sulfhídrico.
- Blanqueamiento de ciertos colores orgánicos.
- Mejora de la coagulación y la filtración.
- Eliminación de amonio, previa transformación en cloramina.
- Mantenimiento de la calidad del agua del sistema de distribución.

(Spellman, 2020; Ramírez, 2005)

En México la norma NMX-AA-124-SCFI-2006 establece las especificaciones que deben cumplir los hipocloritos de sodio y calcio utilizados para la potabilización del agua para uso y consumo humano, así como la metodología de muestreo y los métodos de prueba para determinarlas.

Tabla 3. Parámetros, método de análisis y límite máximo permisible en el hipoclorito de calcio según la NMX-AA-124-SCFI-2006.

Parámetro	Método	Límite máximo permisible
Transmitancia	Transmitancia	Mínimo 87 %
Hierro	Formación del complejo con 1,10-ortofenantrolina Formación del complejo sulfociano férrico	3 mg/L
Cloro disponible	Yodometría	130 g/L
Alcalinidad total (como NaOH)	Titulación ácido-base	24 g/L

Adaptación de NMX-AA-124-SCFI-2006.

Tabla 4. Aplicaciones adicionales del cloro en la recogida, tratamiento y evacuación de aguas residuales.

Aplicación	Observaciones
Recogida. Control del crecimiento de películas biológicas.	Control de hongos y bacterias productoras de películas biológicas.
Control de la corrosión (H ₂ S).	Control llevado a cabo por la destrucción de H ₂ S en las alcantarillas.
Control de olores.	Especialmente en estaciones de bombeo y redes de alcantarillado de gran longitud y poca pendiente.
Tratamiento. Eliminación de grasas.	Añadido antes de la preaireación.
Reducción de la DBO.	Oxidación de sustancias orgánicas.
Oxidación del sulfato ferroso.	Producción de sulfato y cloruro férricos.
Oxidación de amoníaco.	El amoníaco se oxida a nitrógeno gas.
Evacuación. Reducción de bacterias.	Caudales aliviados.
Control de olores.	

Adaptación de (Metcalf & Eddy. Inc., 1995)

A continuación, se resumen los parámetros de uso y dosis típicos para el caso del cloro.

Tabla 5. Parámetros de uso y dosis de cloro.

Aplicación	Dosis	pH óptimo	Tiempo de reacción
Hierro	0.62 mg/mg Fe	7.0	< 1 h
Manganeso	0.77 mg/mg Mn	7-8	1-3 h

		9.5	Minutos
Olor/sabor	Variable	6-8	Variable
Color	Variable	4-6.8	Minutos

Desventajas del uso de cloro como desinfectante:

- Forma subproductos halogenados.
- Su efectividad depende del pH.
- En algunos casos puede provocar problemas de olor y sabor, dependiendo fundamentalmente de la calidad del agua.
- El hipoclorito de sodio se degrada con el tiempo y al estar expuesto a la luz.

Adaptación (Ramírez, 2005)

Una de las desventajas que más se ha estudiado sobre el uso del cloro como desinfectante es la formación de subproductos, entre los que se encuentran los trihalometanos, los ácidos haloacéticos, haloacetosnitrilos, haloaldehídos, haloacetonas y clorofenoles (Gründwald, Stastny, Slavickova, & Slavicek, 2002).

3.3.1. Trihalometanos (THMs).

Los trihalometanos, como su nombre lo indica, son compuestos derivados del metano (CH_4), en cuya molécula tres átomos de hidrógeno han sido sustituidos por halógenos (flúor, cloro, bromo, yodo). De todos ellos, el que comúnmente se encuentra es el cloroformo (CHCl_3).

Durante la década de 1970 fueron identificados en la cloración de agua potable. En un inicio se creía que provenían de desechos industriales o de la descomposición del cloro, sin embargo, tras varias investigaciones se demostró que estos compuestos se originan debido a la reacción entre el cloro y la materia orgánica. A partir de este hallazgo, los THMs han sido de gran relevancia, investigando sobre ellos se descubrió que tienen efectos carcinógenos, por lo cual es de suma importancia regular su producción.

En México la NOM-127-SSA1-2021 indica los siguientes límites permisibles para estas sustancias:

Tabla 6. Límites permisibles de subproductos de formación en México.

Subproducto	Límite permisible ($\mu\text{g/L}$)
Bromodichlorometano	60
Bromoformo	100
Cloroformo	300
Dibromoclorometano	100
Ácido cloroacético	20
Ácido dicloroacético	50
Ácido tricloroacético	200

La formación de estas sustancias se ve influenciada por ciertas condiciones, las cuales fueron recopiladas en un review hecho por (Trusell Rhodes & Umphres, 1978) y se mencionan a continuación:

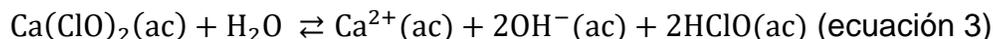
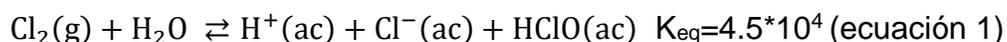
- a) Temperatura: El aumento en la temperatura, supondrá un aumento en la formación de subproductos.
- b) pH: La formación de trihalometanos aumenta al incrementar el valor del pH, debido a su acción catalítica sobre el haloformo.
- c) Precursores orgánicos: Mientras exista una mayor cantidad de materia orgánica en el agua, es más probable que se formen los THMs.
- d) Cloro residual: La concentración de cloroformo aumenta de manera directa en razón con el cloro residual presente en el agua.

(Red Iberoamericana de Potabilización y Depuración del Agua, 2003; Spellman, 2020)

3.3.2. Reacciones del cloro en el agua.

El cloro está disponible en varias formas distintas: (1) como cloro elemental puro (un gas de color amarillo verdoso más pesado que el aire, no inflamable, ni explosivo); (2) hipoclorito de calcio sólido (en tabletas o gránulos); o (3) en una disolución líquida de hipoclorito de sodio (Spellman, 2020).

Cuando se agrega al agua cloro gaseoso, hipoclorito de sodio o hipoclorito de calcio, inmediatamente reaccionan con el agua para producir ácido hipocloroso:



(Russell, 2019)

En función de la temperatura y el pH de la disolución, el HClO, que es un ácido débil, se disociará según la reacción:



Con una constante de ionización de $2.7 \cdot 10^{-8}$. (Russell, 2019; Manahan, 2007)

Nota: A partir de este apartado se mencionará como ácido hipocloroso a todas las especies de cloro con las que se trabajó experimentalmente, aunque sabemos que a valores superiores de pH 7.57 la especie predominante es el ion hipoclorito.

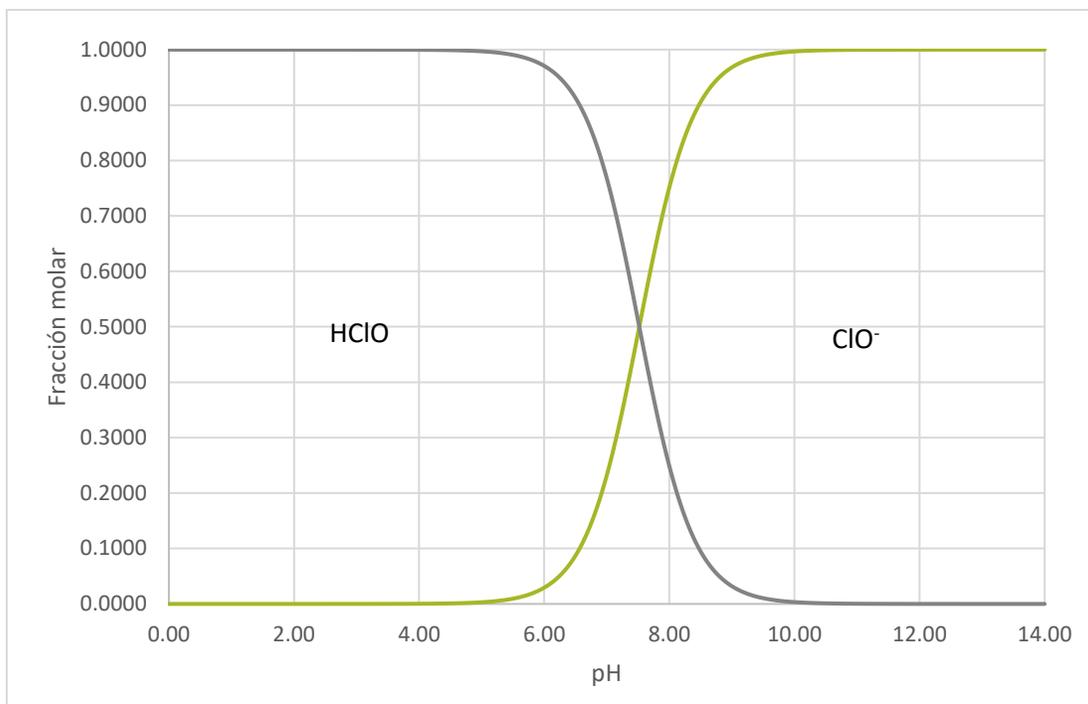
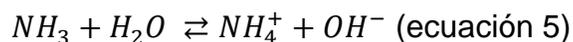


Figura 1. Diagrama de distribución de especies HClO/CIO⁻ en función del pH.

El ácido hipocloroso posee un poder oxidante y bactericida mayor que el ion hipoclorito, en la Figura 1 se muestra el diagrama de distribución de estas especies en función del pH, con base en esto es evidente que, de ser posible, se preferirá trabajar a un pH bajo.

3.4. Formas del nitrógeno.

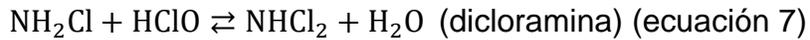
El contenido total de nitrógeno está compuesto por nitrógeno orgánico, amoníaco, nitrito y nitrato. El nitrógeno amoniacal se encuentra en disolución acuosa, en función del pH de acuerdo con la siguiente ecuación:



El pK_a del par amonio/amoniaco es igual a 9.25 (Ringbom, 1979).

El nitrógeno amoniacal proviene de procesos metabólicos, agrícolas e industriales. En medio anaerobio, la acción de bacterias puede oxidar el nitrógeno amoniacal a nitratos y nitritos; el nitrito es un ion relativamente inestable que fácilmente puede oxidarse a nitrato.

En las aguas residuales el amoníaco se origina a partir del ataque enzimático de moléculas que contienen nitrógeno y éste se combina con el ácido hipocloroso formando monocloramias, dicloraminas y tricloraminas:



(Manahan, 2007; Ibanez, Hernández-Esparza, Doria-Serrano, Fregoso-Infante, & Mohan, 2007)

Estas reacciones dependen directamente de la temperatura, del pH y de la relación de concentraciones cloro/amoníaco. Las dos especies que predominan en la mayoría de los casos son la monocloramina y la dicloramina, la primera de estas especies se forma a un pH igual a 8, la dicloramina se forma a un pH entre 3 y 5. El tricloruro de nitrógeno, de igual manera, se forma a un pH igual a 3 (Gaul Frau, 2005).

3.5. Demanda de cloro.

El cloro en el agua es un agente químico muy activo. Cuando se agrega en una muestra de agua una porción de éste reaccionará inicialmente con materia orgánica, compuestos inorgánicos y metales, a esta concentración se le conoce como demanda de cloro, mientras que al cloro restante se le conoce como cloro total. El cloro total se divide en cloro libre y cloro combinado. El cloro combinado actúa como un desinfectante débil o es totalmente inaccesible para la desinfección cuando se combina con iones inorgánicos como los nitratos, o bien, cuando se combina con especies orgánicas como la urea. El cloro libre es la medida de potabilidad del agua, ya que es el cloro sobrante para inactivar agentes patógenos. La Figura 2 representa la adición de cloro. La demanda de cloro está en función de la calidad del agua, pH y temperatura (Spellman, 2020; Davis, 2010; Mazhar, y otros, 2020).

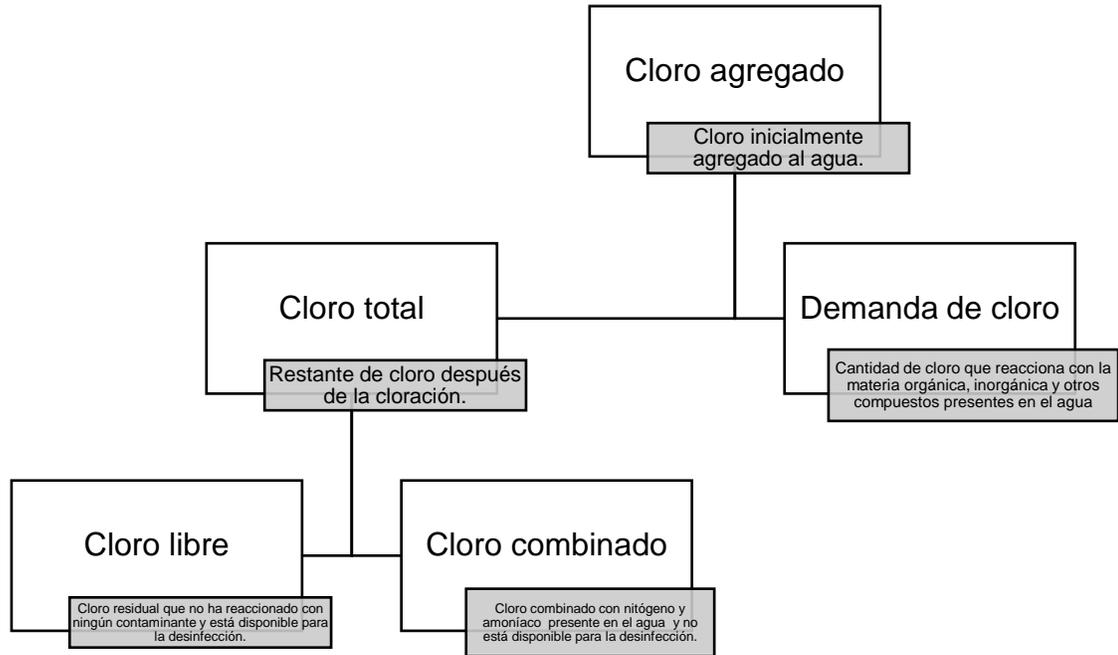


Figura 2. Diagrama de flujo de adición de cloro en muestras de agua.
Adaptación de (Mazhar, y otros, 2020).

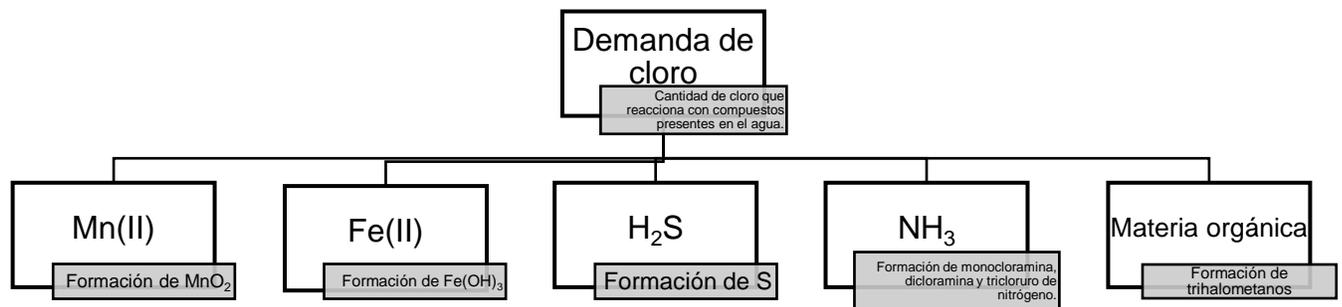


Figura 3. Diagrama de flujo de demanda de cloro.

Al agregar cloro a una muestra de agua, inicialmente el cloro reacciona con el Mn (II), Fe (II), ácido sulfhídrico y la materia orgánica presente, para reducirlo en gran parte a ion cloruro. Tras satisfacer esta demanda inmediata, el cloro continúa reaccionando con el amoníaco para formar cloraminas. A un pH superior a 8 tendremos la presencia de monocloramias, en un pH entre 5 y 3 existen las dicloraminas, mientras que a un pH inferior a 3 se comienza a formar el tricloruro de nitrógeno. El cloro combinado (cloraminas) también posee un poder desinfectante, sin embargo, es menos efectivo que el cloro libre.

Las dicloraminas y monocloramias se oxidan a óxido de nitrógeno y nitrógeno y el cloro se reduce a ion cloruro. Una vez completa la oxidación de los compuestos susceptibles de ser oxidados por cloro, todo el cloro agregado desarrolla un residual de cloro libre. El punto en el cual la oxidación de los productos del amoníaco es completa y la curva comienza a presentar una pendiente próxima a 1 se conoce como punto de quiebre.

En la Figura 4 se puede observar que inicialmente el cloro agregado reacciona con el Mn (II), Fe (II), ácido sulfhídrico o la materia orgánica y lo reducen en gran parte a ion cloruro. Tras satisfacer esta demanda inmediata, el cloro continúa reaccionando con el amoníaco para formar cloraminas, proceso que corresponde a la zona 2. Para relaciones molares entre cloro y amoníaco inferiores a uno se forma monocloramina y dicloramina. La distribución de estas dos formas está dictada por sus velocidades de formación, que son función de la temperatura y del pH. Entre la zona 2 y la zona 3, algunas de las cloraminas se transforman en tricloruro de nitrógeno, mientras que las restantes se oxidan a óxido de nitrógeno y nitrógeno y el cloro se reduce a ion cloruro. Si se continúa añadiendo cloro, todas las cloraminas se oxidan en el punto de quiebre. Teóricamente, la relación ponderal entre el cloro y el nitrógeno amoniacal en el punto de quiebre es de 7.6:1 (Metcalf & Eddy. Inc., 1995).

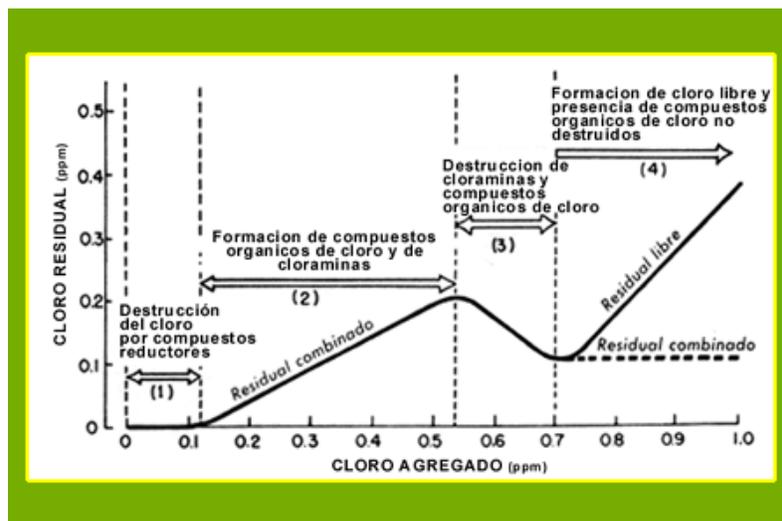


Figura 4. Reacciones de cloro en el agua.

(Asociación Española de Abastecimientos de Agua y Saneamiento (Aeas), 1984)

3.5.1. Decloración.

La decloración es la práctica que consiste en la eliminación del cloro tanto residual como combinado, su principal objetivo es reducir los efectos tóxicos de los efluentes descargados a los cursos de agua o destinados a la reutilización.

Para lograr la decloración comúnmente se usan uno o varios de los siguientes métodos:

- a) Remoción química del cloro. Los agentes reductores más comunes para la decloración son el tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), sulfito de sodio (Na_2SO_3) y bisulfito de sodio (NaHSO_3).
- b) Aeración.
- c) Filtro granular de carbón activado. El carbón activado remueve el cloro por adsorción. El ácido hipocloroso reacciona con el carbón activado formando un óxido en la superficie, mientras que las cloraminas y los compuestos organoclorados se absorben más lentamente.

3.5.2. Efecto de los olores.

A bajas concentraciones, la influencia de los olores sobre el nivel normal del desarrollo de la vida humana tiene más importancia por la tensión psicológica que generan que por el daño que puedan producir al organismo. Éstos pueden reducir el apetito, provocar menores consumos de agua, producir desequilibrios respiratorios, náuseas y vómitos y crear perturbaciones mentales en los individuos. (Metcalf & Eddy. Inc., 1995)

Durante algunas décadas se ha tratado de explicar el mecanismo del olfato, sin embargo, uno de los impedimentos a la hora de armar una teoría global es la imposibilidad para explicar por qué algunos de los compuestos con estructuras similares producen olores distintos y compuestos con estructuras totalmente distintas producen olores similares. Actualmente, parece tener gran aceptación la premisa de que el olor de una molécula está relacionado con su estructura global. (Metcalf & Eddy. Inc., 1995) En la siguiente tabla se enlistan algunos de los compuestos olorosos presentes en el agua residual sin tratamiento:

Tabla 7. Compuestos olorosos asociados al agua residual bruta.

Compuestos	Fórmula química	Olor característico
Aminas	CH_3NH_2	Pescado
Amoniaco	NH_3	Amoniacal
Diaminas	$\text{NH}_2(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2, \text{NH}_2(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	Carne descompuesta
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	Huevos podridos
Mercaptanos (p.e. metilmercaptano y etilmercaptano)	$\text{CH}_3\text{SH}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{SH}$	Coles descompuestas
Mercaptanos (p.e. terbutiltiol y butanotiol)	$(\text{CH}_3)_3\text{CSH}, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SH}$	Zorrillo
Sulfuros orgánicos	$(\text{CH}_3)_2\text{S}, (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{S}$	Coles podridas
Escatol	$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	Materia fecal

(Metcalf & Eddy. Inc., 1995)

3.5.3. Métodos para determinación de cloro residual.

En general, los métodos para la determinación de cloro residual en el agua basan su principio en el poder oxidante de éste, como consecuencia, cualquier analito con poder oxidante podría interferir en las pruebas.

Tabla 8. Métodos para la determinación de cloro residual en agua.

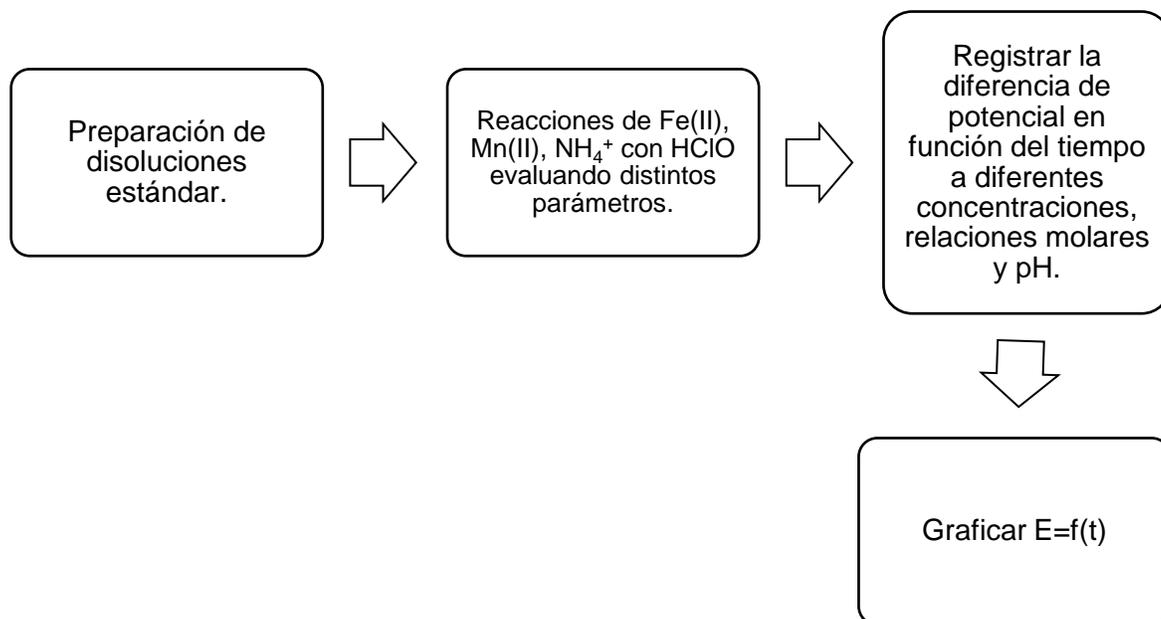
Método	Determina	Reactivos	Procedimiento	Interferencias
Dietil-p-fenilendiamina (DPD)	Cloro total Cloro libre Cloro combinado Monocloramina Dicloramina Tricloruro de N	N,N-dietil-1,4-fenilendiamina Disolución buffer de fosfato Yoduro de potasio Disolución de sulfato ferroamónico	Titulación	Óxido de manganeso pH entre 6.2 y pH 6.5
o-toluidina (OT) ácida	Cloro total	o-toluidina (medio ácido)	Colorimetría	Color y turbidez > 0.3 mg/L Fe > 0.01 mg/L Mn > 0.1 mg/L NO ₂ ⁻
OT flash test	Cloro libre Cloro total	o-toluidina (medio ácido) Disolución de arsenito de sodio	Colorimetría Fotometría	Color
SNORT	Cloro combinado Cloro libre Monocloramina Dicloramina Cloro total Tricloruro de N	OT Disolución de KI Disolución de arsenito de sodio	Fotometría	Turbidez Mn
Amperométrico	Cloro libre Cloro combinado Cloro total Monocloramina Dicloramina	Óxido de fenilarsina Arsenito de sodio Yoduro de potasio	Titulación	Tricloruro de nitrógeno Dióxido de cloro
Yodométrico	Cloro total	Yoduro de potasio Almidón Tiosulfato de sodio	Titulación	Fe(II) Mn(II) NO ₂ ⁻

		Ácido acético glacial		
Siringaldazina	Cloro libre	Indicador de siringaldazina	Fotometría Colorimetría	
Violeta de cristal leuco	Cloro libre Cloro combinado Cloro total	Indicador de violeta de leucocristal	Colorimetría	Mn (III) Cl ⁻ > 100 mg/L
Anaranjado de metilo	Cloro libre Cloro combinado Cloro total	Disolución de anaranjado de metilo	Colorimetría	Br Mn(III) > 0.3 mg/L Fe(III) > 3 mg/L NO ₂ ⁻ > 10 mg/L

Adaptación de (Caceres, 1990).

4. Metodología

A continuación, se presenta en forma de diagrama de flujo la metodología seguida.



4.1. Reactivos y materiales.

- a) Reactivos
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4)
 - Agua destilada.
 - Almidón soluble.
 - Sulfato de amonio ($(NH_4)_2SO_4$).

- Disolución comercial de hipoclorito de sodio marca Cloralex concentración 6% m/v.
- Oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$).
- Permanganato de potasio ($KMnO_4$).
- Sulfato ferroso heptahidratado ($FeSO_4 * 7H_2O$).
- Tiosulfato de sodio pentahidratado ($Na_2S_2O_3 * 5H_2O$).
- Yodato de potasio (KIO_3).
- Yoduro de potasio (KI).

b) Materiales

- Potenciómetro marca Orion Research modelo 701 A.
- Potenciómetro para medir pH marca Metrohm modelo 620.
- Pipeta volumétrica de 5.0 mL.
- Pipeta graduada de 5.0 mL.
- Micropipeta de 100 a 1 000 μ L marca Labmate Pro.
- Bureta de 25.0 mL.
- Bureta de 5.0 mL.
- Vaso de precipitados de 100 mL.
- Matraz volumétrico de 10.0 mL.
- Pipeta volumétrica de 7.0 mL.

4.2. Preparación de disoluciones estándar

1. Disolución de ácido hipocloroso 0.01 mol/L.
Se tomó una alícuota de 4.1 mL de disolución comercial de hipoclorito de sodio marca Cloralex con número de lote: P 19/09/17 05:12 y se llevó a un volumen de 250 mL, posteriormente esta disolución se valoró con tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$) 0.01 mol/L previamente normalizado con yodato de potasio (KIO_3).
2. Disolución de Fe(II) de concentración 1 357 ppm.
Se pesaron 0.680 g de sulfato de hierro (II) heptahidratado $FeSO_4 * 7H_2O$, posteriormente se disolvieron y se llevaron a un volumen de 250 mL. Esta disolución se valoró con permanganato de potasio ($KMnO_4$) concentración 0.01 mol/L previamente normalizado con oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$).
3. Disolución de Mn (II) de concentración 1 200 ppm.
Se pesaron 0.834 3 g de sulfato de manganeso ($MnSO_4$), se disolvieron y se llevaron a un volumen de 250.0 mL.
4. Disolución de NH_4^+ de concentración 200 ppm.
Se pesaron 0.192 4 g de sulfato de amonio ($(NH_4)_2SO_4$), se disolvieron y se llevaron a un volumen de 250.0 mL.

4.3. Estudio de las reacciones con ácido hipocloroso.

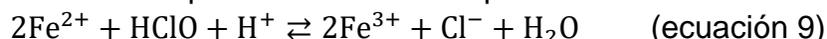
Se estudiaron las reacciones de hierro (II), manganeso (II), la reacción simultánea de hierro (II) y manganeso (II) y la reacción de amonio con ácido hipocloroso, variando la concentración inicial, la relación molar, la relación molar con exceso de ácido hipocloroso y el pH del medio.

En todos los casos el orden de adición fue primero el agente reductor y posteriormente el ácido hipocloroso, las disoluciones se mantuvieron en agitación constante. Se consideró como tiempo de reacción 0 el momento en que se pusieron en contacto las disoluciones, el tiempo de lectura del potencial varió, debido a que éste fue distinto para cada reacción.

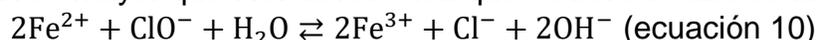
4.3.1. Reacción con Fe(II).

La reacción que se lleva a cabo entre el hierro y ácido hipocloroso depende del pH del medio.

Cuando el pH es menor que 7.57 la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Cuando el pH es mayor que 7.57 la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Cabe señalar que el Fe^{3+} precipita como hidróxido férrico más o menos a partir de pH 2.5.

Los valores de potencial para estos pares son:

$$E^\circ_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ V vs. ENH}$$

$$E^\circ_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} = 1.482 \text{ V vs. ENH}$$

Esta reacción se estudió variando la concentración inicial de hierro y ácido hipocloroso, la relación hierro-ácido hipocloroso y el pH de la disolución.

a) Variable: concentración inicial.

Se fueron aumentando las concentraciones de ambas especies, conservando una relación 2:1 (Fe:HClO) por la estequiometría de la reacción. Se trabajó en un intervalo de concentración de Fe^{2+} entre 47 y 520 ppm.

b) Variable: relación molar.

Para este experimento se estudió la reacción entre Fe(II) y ácido hipocloroso considerando un exceso de ácido hipocloroso. El intervalo de relaciones molares en el que se trabajó fue desde 13:7 hasta 3:5 (hierro-ácido hipocloroso).

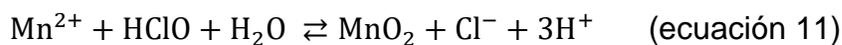
c) Variable: pH.

Se varió el pH de ambas disoluciones (Fe(II) y HClO) desde pH ácido hasta pH neutro utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sodio (NaOH) para ajustar el pH. El estudio se hizo en el intervalo de pH de 0.5 a 7.0.

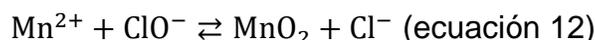
4.3.2. Reacción con Mn (II).

La reacción que se lleva a cabo entre manganeso (II) y ácido hipocloroso está directamente relacionada con el pH del medio.

Cuando el pH es menor que 7.57 la reacción que se llevará a cabo es la siguiente:



Cuando el pH es mayor que 7.57 la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



El valor de potencial para el par del manganeso es:

$$E^\circ_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = 1.224 \text{ V vs. ENH}$$

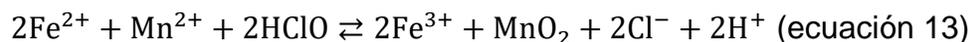
Esta reacción se estudió variando la concentración de manganeso, la relación manganeso-ácido hipocloroso y el pH de la disolución.

- Variable: concentración inicial.
Se varió la concentración de ambas especies, conservando una relación 1:1. Considerando un intervalo de concentraciones de Mn^{2+} de 37 a 489 ppm.
- Variable: relación molar.
Se fue variando la concentración de ambas especies comenzando con una relación molar de 5:3 y concluyendo con 2:3 (manganeso-ácido hipocloroso).
- Variable: pH.
Se varió el pH de ambas disoluciones (Mn^{2+} y HClO), desde pH ácido hasta pH alcalino utilizando ácido sulfúrico (H_2SO_4) e hidróxido de sodio (NaOH), para ajustar el pH. Se trabajó en un intervalo de pH de 1.5 a 8.9.

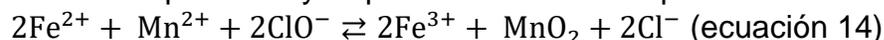
4.3.3. Estudio de la reacción con los dos analitos mezclados Fe (II) y Mn (II).

La reacción que se lleva a cabo entre hierro (II) y manganeso (II) con ácido hipocloroso está directamente relacionada con el pH del medio.

Cuando el pH es menor que 7.57 la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Cuando el pH es mayor que 7.57 la reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Los valores de potencial para estos pares son:

$$E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0.771 \text{ V vs. ENH}$$

$$E^{\circ}_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} = 1.224 \text{ V vs. ENH}$$

$$E^{\circ}_{\text{HClO}/\text{Cl}^{-}} = 1.482 \text{ V vs. ENH}$$

Esta reacción se estudió variando la concentración inicial de hierro, manganeso y ácido hipocloroso, la relación molar entre ellas considerando la estequiometría de la reacción, la relación molar entre ellas agregando un exceso del 100 % de ácido hipocloroso y el pH de la disolución.

a) Variable: Concentración inicial.

Se aumentó la concentración de todas las especies presentes en disolución considerando la relación molar 1:1 hierro-manganeso y agregando la cantidad necesaria de ácido hipocloroso para llevar a cabo la oxidación de ambas especies a Fe(III) y MnO₂, respectivamente. El intervalo de concentración en el que se trabajó fue desde 0.001 hasta 0.004 M para ambas especies.

b) Variable: relación molar.

Para este experimento se fue variando la relación molar del hierro y el manganeso, agregando la cantidad necesaria de ácido hipocloroso para llevar a cabo la oxidación de ambas especies a Fe(III) y MnO₂, respectivamente. Las relaciones molares hierro-manganeso fueron las siguientes: 2:3, 4:3, 9:5, 25:4, 5:9, 1:1 y 7:4.

c) Variable: relación molar con exceso de ácido hipocloroso.

Para este experimento se fue variando la relación molar del hierro y el manganeso, agregando un exceso del 100 % de ácido hipocloroso para llevar a cabo la oxidación de ambas especies, a Fe (III) y MnO₂, respectivamente. Las relaciones molares hierro-manganeso fueron las siguientes: 2:3, 4:3, 9:5, 25:4, 5:9, 1:1 y 7:4.

d) Variables: pH y relación molar.

Se varió la relación molar de las especies Fe (II) y Mn (II) a 1:1, 5:1, 2:1 y 1:2 (relación hierro-manganeso), agregando ácido hipocloroso necesario para oxidar a estas especies de acuerdo con la estequiometría planteada.

Relación molar 1:1: Se varió el pH de 1.6 hasta 9.0.

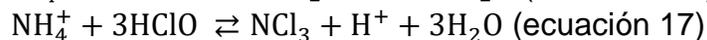
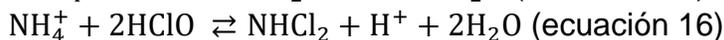
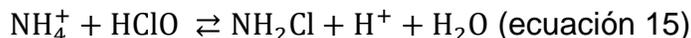
Relación molar 5:1: Se varió el pH de 2.3 hasta 9.0.

Relación molar 2:1: Se varió el pH de 3.0 hasta 9.0.

Relación molar 1:2: Se varió el pH desde 3.0 hasta 9.0.

4.3.4. Reacción con amonio.

Para las reacciones de amonio con ácido hipocloroso el producto depende de la concentración del oxidante, ya que se pueden llevar a cabo las siguientes reacciones de óxido-reducción:



Los valores de potencial para estos pares son:

$$E^\circ_{\text{NH}_3/\text{NH}_2\text{Cl}} = 1.144 \text{ V vs. ENH}$$

$$E^\circ_{\text{NH}_2\text{Cl}/\text{NHCl}_2} = 1.321 \text{ V vs. ENH}$$

$$E^\circ_{\text{NHCl}_2/\text{NCl}_3} = 1.376 \text{ V vs. ENH}$$

(Trogolo & Arey, 2017)

Estas reacciones se estudiaron variando la concentración inicial de amonio y ácido hipocloroso, la relación molar entre ellas y el pH de la disolución.

a) Variable: Concentración inicial.

Para este experimento se fue aumentando la concentración de ambas especies considerando una relación estequiométrica ($\text{HClO}:\text{NH}_4^+$) 3:1. Intervalo de concentración de NH_4^+ entre 10 y 209 ppm.

b) Variable: Relación molar.

Se mantuvo una cantidad de NH_4^+ constante ($1.16 \cdot 10^{-5}$ mol) y se fue variando la relación molar con ácido hipocloroso desde 11:38 hasta 3:19 (relación amonio-ácido hipocloroso considerando la formación del NCl_3).

c) Variable: pH.

Se varió el pH de ambas disoluciones (NH_4^+ y HClO) desde pH ácido hasta pH alcalino utilizando ácido sulfúrico e hidróxido de sodio para su ajuste. El intervalo de pH en el que se trabajó fue de 2.0 a 9.0.

5. Resultados y discusión.

5.1. Estudio de las reacciones con ácido hipocloroso.

A continuación, se presentan los resultados obtenidos en las reacciones del Fe(II), Mn(II) y amonio con ácido hipocloroso.

5.1.1. Reacción con Fe(II).

a) Variable: Concentración inicial.

En la siguiente figura (Figura 5) se presentan las gráficas de E medido en función del tiempo de contacto para diferentes concentraciones de Fe(II), desde 47 hasta 520 ppm con ácido hipocloroso, considerando la relación estequiométrica:

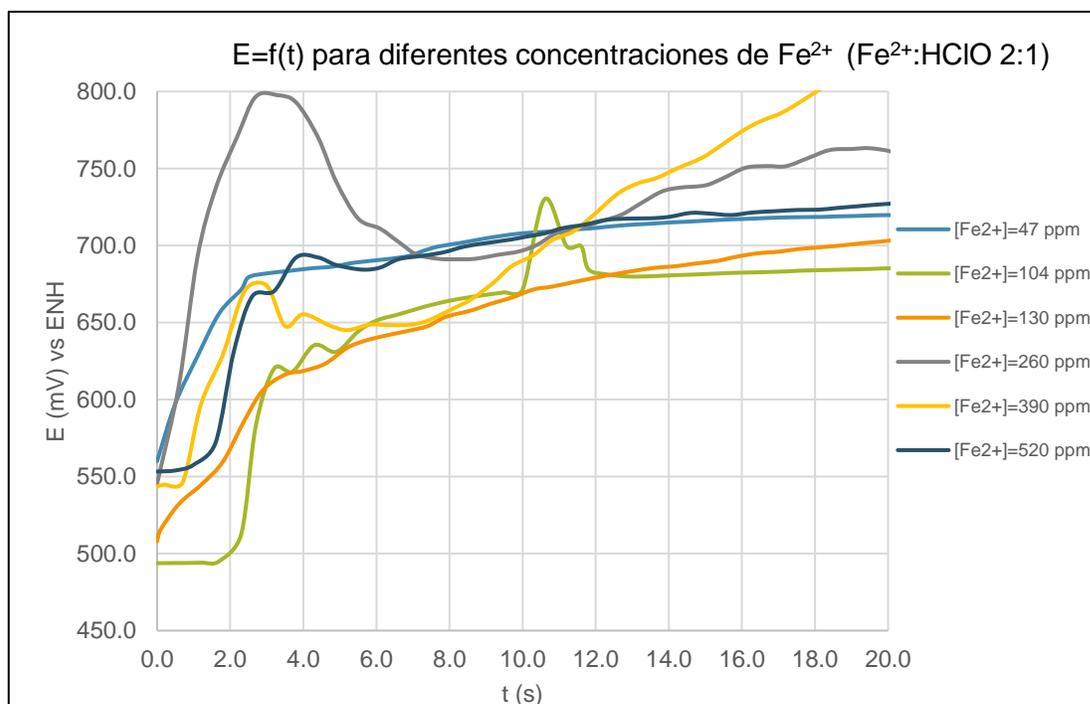


Figura 5. Potencial en función del tiempo variando la concentración de Fe (II) y HClO; relación molar 2:1,

Como se puede observar en la figura anterior (Figura 5), existe un punto de inflexión en las curvas, el cual corresponde al tiempo de reacción entre el hierro (II) y el ácido hipocloroso, éste oscila entre 2 y 3 s.

En general, las mezclas se estabilizan a un potencial entre 650 y 700 mV vs el ENH, tomando en cuenta que el potencial estándar del par $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ es igual a 771 mV, nos encontraríamos bajo condiciones de exceso de hierro (II). Considerando que la relación molar inicial (hierro-ácido hipocloroso) es 2:1, al equilibrio las especies en mayor concentración serán Fe^{3+} y Cl^- , por lo tanto, el potencial al equilibrio estará dado por la semisuma ponderada de sus potenciales estándar, y podrá ser calculado teóricamente de la siguiente manera:

$$E_{\text{eq}} = \frac{E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 2E^{\circ}_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}}{3} \quad (\text{ecuación 18})$$

De acuerdo con el potencial teórico calculado, el potencial de estabilización debería ser aproximadamente 1 245 mV, sin embargo, debemos recordar que este valor está calculado a un valor de pH igual a 0. Considerando los valores medidos, el potencial estaría impuesto por el sistema del Fe.

b) Variable: relación molar.

A continuación, en la Figura 6 se presentan las gráficas de E medido en función del tiempo de contacto, contemplando un intervalo de relación molar, Fe:HClO, desde 8:3 hasta 5:6.

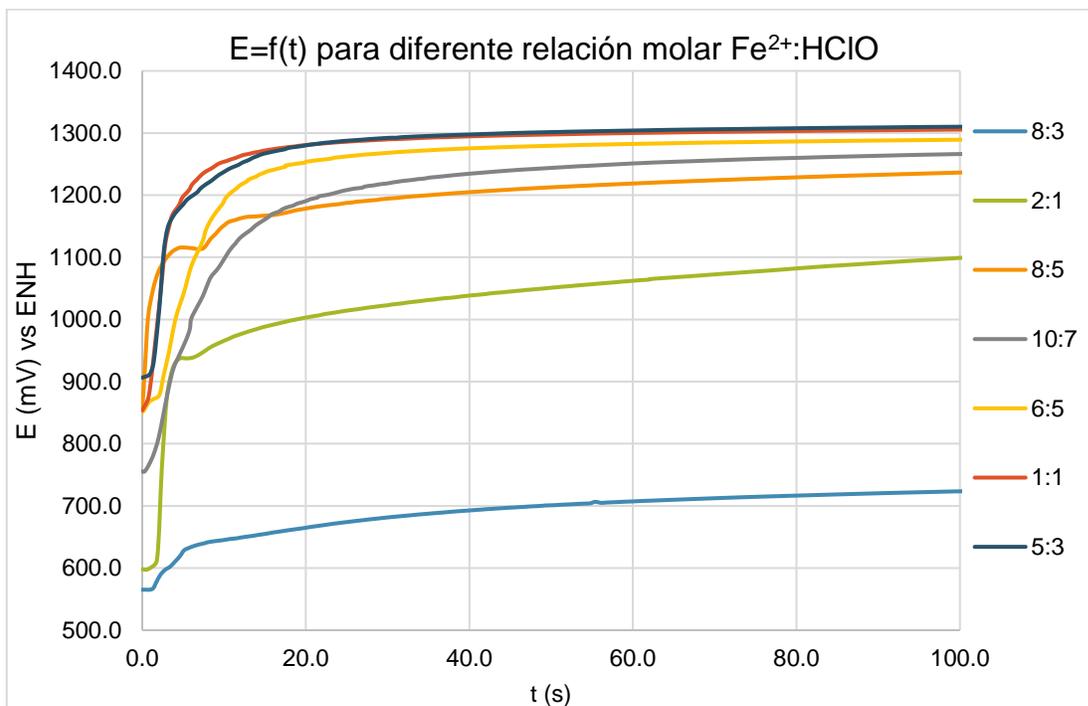


Figura 6. Potencial en función del tiempo variando la relación molar Fe²⁺:HClO; concentración de Fe(II) 130 ppm.

Tabla 9. Variación de la relación molar para la reacción entre hierro (II) con ácido hipocloroso.

Composición de la mezcla	Relación molar (Fe ²⁺ :HClO)	Condiciones
Fe ²⁺ =1.65*10 ⁻⁵ mol + HClO=6.27*10 ⁻⁶ mol ([Fe ²⁺]=130 ppm + [HClO]=66 ppm)	8:3	Exceso de Fe ²⁺
Fe ²⁺ =1.65*10 ⁻⁵ mol + HClO=8.55*10 ⁻⁶ mol ([Fe ²⁺]=130 ppm + [HClO]=90 ppm)	2:1	Relación estequiométrica
Fe ²⁺ =1.65*10 ⁻⁵ mol + HClO=1.03*10 ⁻⁵ mol ([Fe ²⁺]=130 ppm + [HClO]= 108 ppm)	8:5	Exceso de HClO
Fe ²⁺ =1.65*10 ⁻⁵ mol + HClO=1.14*10 ⁻⁵ mol ([Fe ²⁺]=130 ppm + [HClO]=120 ppm)	10:7	Exceso de HClO
Fe ²⁺ =1.65*10 ⁻⁵ mol + HClO=1.4*10 ⁻⁵ mol ([Fe ²⁺]=130 ppm + [HClO]=147 ppm)	6:5	Exceso de HClO
Fe ²⁺ =1.65*10 ⁻⁵ mol + HClO=1.7*10 ⁻⁵ mol ([Fe ²⁺]=130 ppm + [HClO]=178 ppm)	1:1	Exceso de HClO
Fe ²⁺ =1.65*10 ⁻⁵ mol + HClO=2*10 ⁻⁵ mol ([Fe ²⁺]=130 ppm + [HClO]=210 ppm)	5:6	Exceso de HClO

Para este experimento, es posible observar saltos en el potencial en tiempos similares a los que se encuentran registrados en la Figura 5, posteriormente, en todos los casos, se reportaron valores de potencial constantes alrededor de los 15 s. Conforme se fue incrementando la proporción de ácido hipocloroso en disolución, de acuerdo con el comportamiento de las gráficas, se puede notar un asentamiento en un tiempo menor, lo que indica una mayor rapidez de la reacción. De igual manera, el potencial aumenta con el exceso de ácido hipocloroso agregado inicialmente, alcanzando un valor máximo de 1 300 mV.

El potencial después de haberse llevado a cabo la reacción dependerá directamente de las condiciones iniciales de la mezcla:

- a) Cuando la relación molar hierro-ácido hipocloroso indica que hay un exceso de hierro. Al haber reaccionado todo el ácido hipocloroso con cierta cantidad de hierro (II), tendremos como productos hierro(III) y cloruro. Considerando que una porción de hierro (II) no reaccionó, el potencial estará dado por la ecuación de Nernst del par Fe(III)/Fe(II) y se calcula de la siguiente manera.

$$E_{eq} = 0.771 V + 0.059 \log \left(\frac{1}{[Fe^{2+}]} \right) \text{ (ecuación 19)}$$

Esto sucede cuando la relación molar (hierro:ácido hipocloroso) es de 8:3 y el potencial al que se estabilizó la mezcla fue alrededor de 720 mV vs ENH. Este potencial corresponde con el esperado, ya que al trabajar con un exceso de hierro (II), se esperarían potenciales inferiores a 0.771 V.

- b) Cuando la relación molar es igual a la relación estequiométrica, como se ha analizado, los productos de la reacción son hierro (III) y cloruro, un oxidante y un reductor, respectivamente. En este caso, se considera que el hierro (II) y el ácido hipocloroso reaccionaron prácticamente en su totalidad, por lo tanto, el potencial al equilibrio estará dado por la semisuma ponderada de los potenciales de ambos pares, la cual está descrita en la ecuación 18.

Para esta relación molar el potencial que se registró fue igual a 1 090 mV, el potencial esperado teóricamente es igual a 1 245 mV, sin embargo, debemos recordar que este valor está calculado a pH igual a 0, y en estos experimentos no se ajustó el valor de pH, más adelante se presenta el estudio en función del pH.

- c) Cuando la relación molar hierro-ácido hipocloroso indica que existe un exceso de ácido hipocloroso, al haber reaccionado todo el hierro (II) con cierta cantidad de ácido hipocloroso, tendremos como productos hierro(III) y cloruro. Considerando que una porción de ácido hipocloroso no reaccionó, el potencial de equilibrio estará dado por la ecuación de Nernst del par HClO/Cl^- , y se calcula de la siguiente manera.

$$E^{\circ}_{\text{HClO}/\text{Cl}^-} = 1.482 + 0.03 \log \left(\frac{[\text{H}^+][\text{HClO}]}{[\text{Cl}^-]} \right) \text{ V vs. ENH} \quad (\text{ecuación 20})$$

Como se puede observar en la gráfica anterior, los casos en donde hay un exceso de ácido hipocloroso el potencial se estabiliza alrededor de 1 230 y 1 310 mV. Mientras exista una mayor cantidad de ácido hipocloroso en la mezcla el potencial será mayor, tal como se muestra en la ecuación 20.

c) Variable: pH.

En la Figura 7 se presentan las gráficas de E medido en función del tiempo de contacto variando el pH entre 0.5 y 7.0 en las disoluciones de hierro (II) y ácido hipocloroso, considerando su relación estequiométrica.

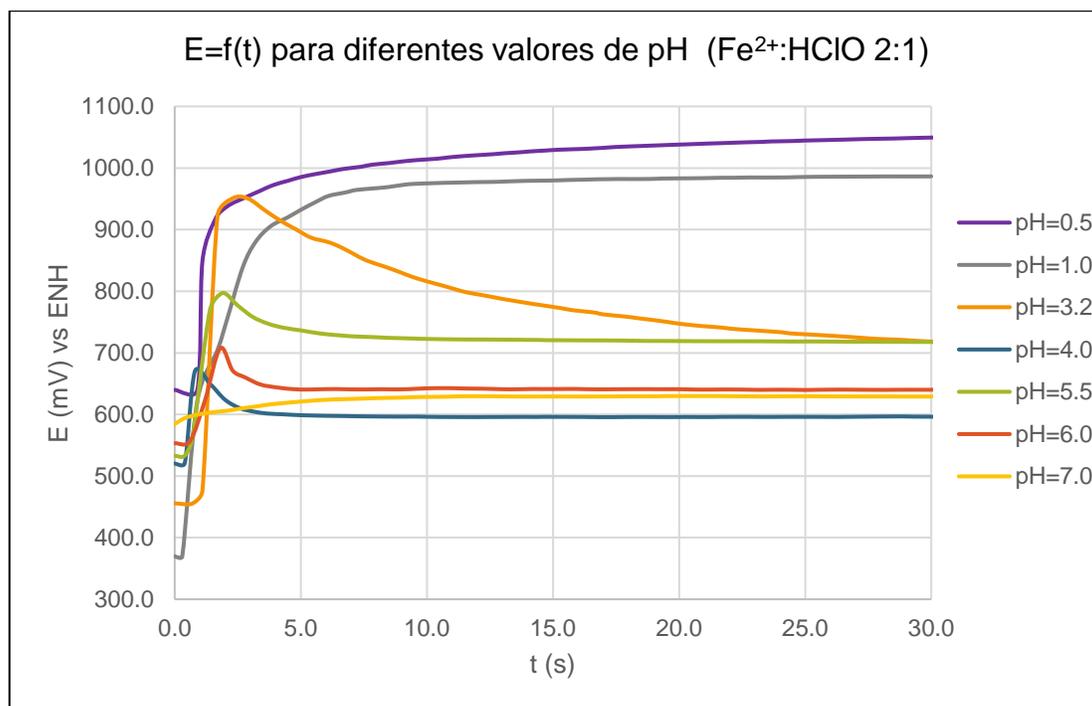


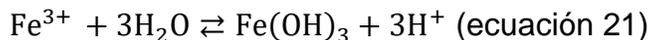
Figura 7. Potencial en función del tiempo variando el pH. Fe(II):HClO 2:1; [Fe²⁺]= 130 ppm.

Tabla 10. Variación del pH para la reacción entre hierro (II) con ácido hipocloroso.

pH inicial	pH final	Precipitado
0.5	0.7	No
1.0	1.1	
3.2	3.4	
4.0	4.3	Sí
5.5	4.5	
6.0	4.2	
7.0	6.1	

A valores de pH más bajos (0.5 a 4.0), el pH al equilibrio aumentó con respecto al pH inicial, recordemos que la reacción entre el Fe (II) y el HClO (ecuación 9) consume protones, sin embargo, con base en la tabla 10 podemos notar una disminución en el pH cuando se forma hidróxido de hierro (III) (5.5 a 7.0), esto podría

deberse a que la hidrólisis de Fe (III) proporciona protones al medio, tal como se muestra en la siguiente ecuación:



En la Figura 7 se observa en todos los casos un salto de potencial antes de 5.0 s. El precipitado de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se formó casi instantáneamente después de haber mezclado las disoluciones de hierro (II) y ácido hipocloroso con un pH inicial igual o superior a 4.0. A partir de la gráfica correspondiente a pH igual a 1.0 se puede observar que el potencial aumenta con rapidez, y posteriormente se mantiene constante, conforme el pH inicial aumenta se puede observar un desplazamiento a mayores tiempos de reacción. Este desplazamiento es muy evidente para el caso donde el pH impuesto es de 7.0, pues la pendiente de la curva disminuye considerablemente.

En todos los experimentos la relación hierro-ácido hipocloroso es 2:1, en estas condiciones al equilibrio tendríamos Fe (III) y Cl^- , y el potencial se calcularía con la ecuación 18, en la Figura 7 se observa que el potencial al que se estabiliza depende del pH al que se lleva a cabo la reacción. Conforme el medio que se impuso es más ácido, el potencial al que se estabilizó la mezcla fue mayor; éste varió desde 1 050 hasta 597 mV. Esta variación es debida a que el sistema HClO/Cl^- es dependiente del pH, tal como se muestra en la Figura 8. Por lo tanto, la tendencia observada en los experimentos concuerda con la variación del potencial observada en su diagrama de Potencial en función del pH.

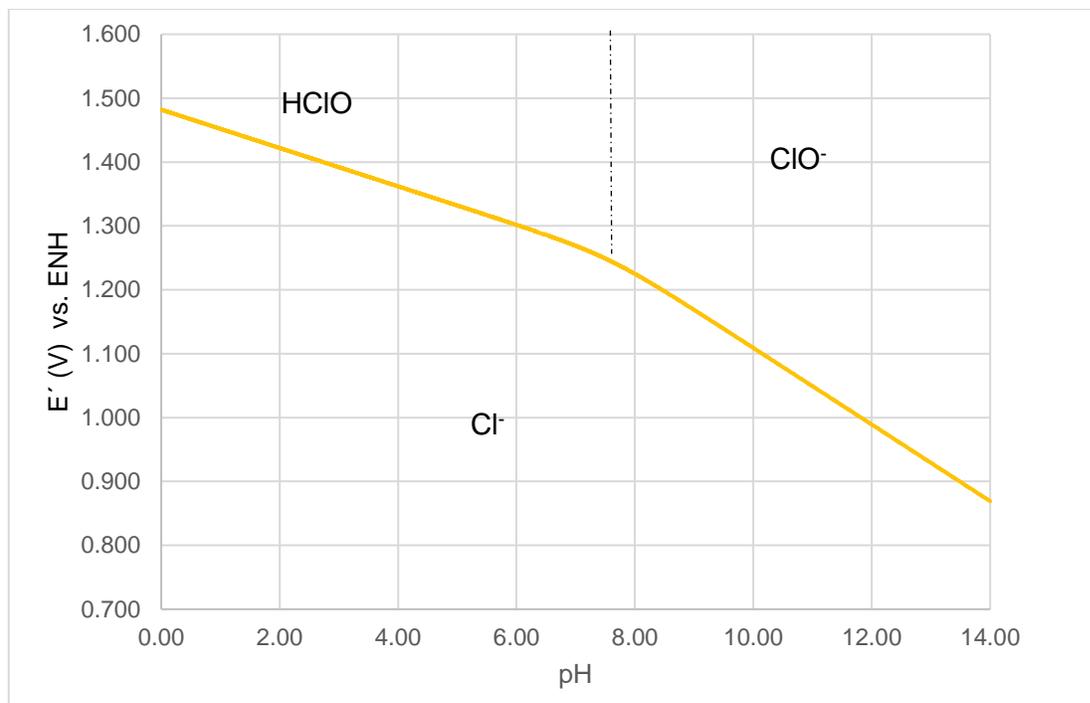


Figura 8. Diagrama de potencial en función del pH para el sistema HClO/Cl^- .

En un pH igual a 7.57 observamos un cambio de pendiente, esto es debido a que este valor corresponde al pka del par ácido hipocloroso/hipoclorito.

Cabe remarcar que, en todos los casos, la reacción entre el Fe (II) y el HClO es de cinética bastante rápida, inferior a los 5 s.

5.1.2. Reacción con Mn (II).

a) Variable: Concentración inicial.

En la Figura 9 se presentan las gráficas de E medido en función del tiempo de contacto para diferentes concentraciones de Mn (II), entre 37 y 489 ppm con ácido hipocloroso, considerando su relación estequiométrica:

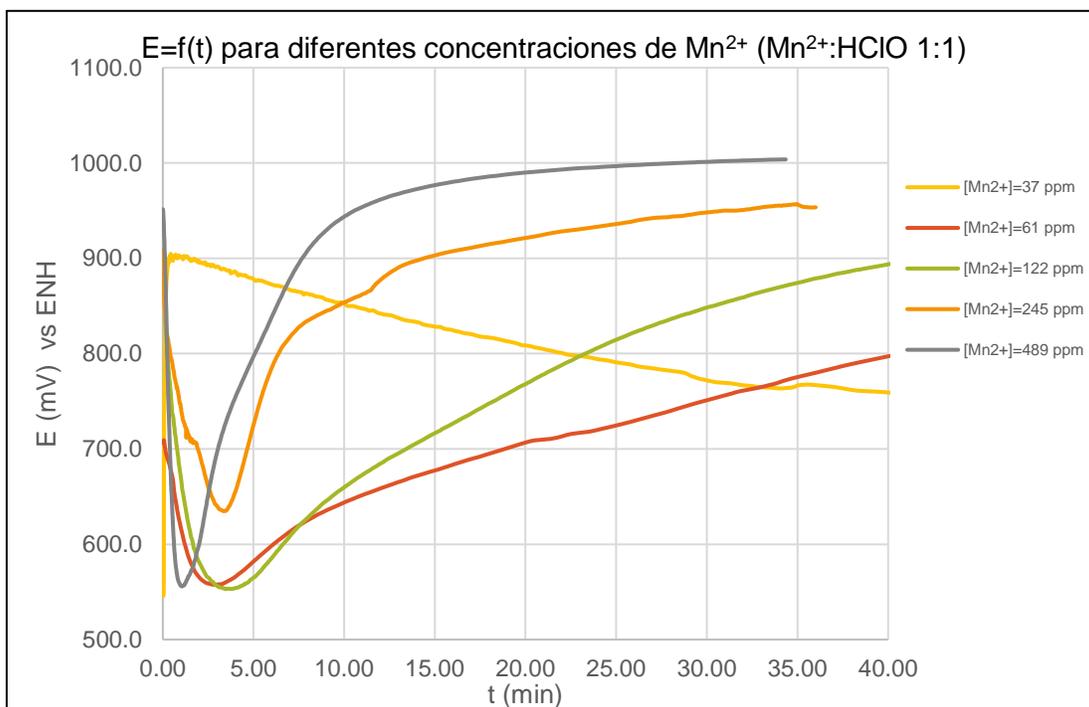


Figura 9. Potencial en función del tiempo para diferentes concentraciones de Mn (II) y HClO; relación molar 1:1.

En la Figura 9, se observa que conforme la cantidad de materia presente en disolución es mayor, la concavidad de la curva correspondiente a la reacción entre manganeso (II) y ácido hipocloroso se desplaza a tiempos menores; tenemos como ejemplo la segunda disolución menos concentrada de Mn (II), 61 ppm, en donde se puede observar un punto de inflexión en 8 min, sin embargo, para la disolución más concentrada (489 ppm) el punto de inflexión se encuentra en un tiempo igual a 5 min, esto nos indica un incremento en la velocidad de reacción entre el manganeso (II) y el ácido hipocloroso al aumentar la concentración inicial de los reactivos.

En las gráficas presentadas en la Figura 9, se observa que las curvas inician en potenciales elevados, esto podría deberse a que, aunque la reacción entre

manganeso y ácido hipocloroso está favorecida termodinámicamente, es de cinética relativamente lenta. Por lo tanto, en tiempos inferiores a 5.0 min el potencial lo estaría imponiendo el par HClO/Cl^- , conforme se va consumiendo el ácido hipocloroso, el potencial comienza a descender. Posteriormente, se observa un cambio en la concavidad en las gráficas, se puede asumir que es debido a la producción de óxido de manganeso (IV) y cloruro, por lo tanto, el potencial al equilibrio se podría calcular con la siguiente ecuación:

$$E_{\text{eq}} = \frac{E_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}} + E_{\text{HClO}/\text{Cl}^-}}{2} \quad (\text{ecuación 22})$$

El potencial para las dos disoluciones más concentradas después de haberse llevado a cabo la reacción se estabilizó entre 950 y 1 000 mV, este valor es similar al que se calculó teóricamente el cual es igual a 1 353 mV con base en la ecuación 22.

Es posible observar que, para las tres disoluciones menos concentradas, el potencial no alcanza un valor constante, incluso después de haber transcurrido 40 min de que el manganeso (II) y el ácido hipocloroso entraron en contacto. Esto es muy relevante para este trabajo, ya que de acuerdo con el procedimiento para la determinación de demanda de cloro a punto de quiebre del Laboratorio de la Planta de Tratamiento de Aguas de Cerro de la Estrella, se establece un intervalo de tiempo de contacto entre las muestras y el agente oxidante (ya sea ácido hipocloroso o hipoclorito) que va desde 15 hasta 25 min, para después agregar la o-toluidina para realizar la determinación. Considerando que en general las concentraciones de manganeso en el agua son menores a las utilizadas en estos experimentos, y con base en la tendencia mostrada en estas gráficas, se recomienda mayores tiempos de contacto para garantizar que el manganeso (II) se oxide a óxido de manganeso (IV).

b) Variable: relaciones molares.

A continuación, en la Figura 10, se presentan las gráficas de E medido en función del tiempo de contacto, contemplando un intervalo de relación molar, $Mn^{2+}:HClO$, desde 5:3 hasta 2:3.

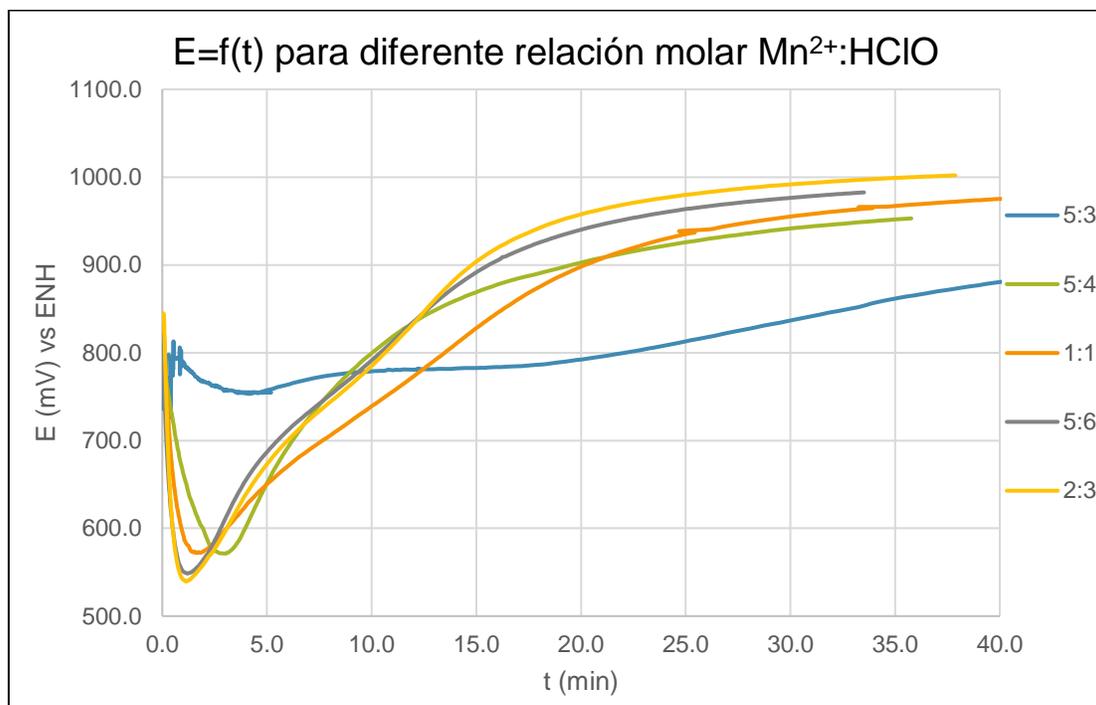


Figura 10. Potencial en función del tiempo para diferente relación molar $Mn^{2+}:HClO$.

En la Tabla 11 se presenta la relación molar inicial de las mezclas de acuerdo con su composición:

Tabla 11. Variación de la relación molar para la reacción entre manganeso (II) y ácido hipocloroso.

Composición de la mezcla	Relación molar ($Mn^{2+}:HClO$)	Condiciones
$Mn^{2+}=1.1 \cdot 10^{-5}$ mol + $HClO=6.8 \cdot 10^{-6}$ mol [Mn^{2+}]=121 ppm + [$HClO$]=71 ppm	5:3	Exceso de Mn (II)
$Mn^{2+}=1.1 \cdot 10^{-5}$ mol + $HClO=9.1 \cdot 10^{-6}$ mol [Mn^{2+}]=121 ppm + [$HClO$]=96 ppm	5:4	Exceso de Mn (II)
$Mn^{2+}=1.1 \cdot 10^{-5}$ mol + $HClO=1.1 \cdot 10^{-5}$ mol [Mn^{2+}]=121 ppm + [$HClO$]= 115 ppm	1:1	Relación estequiométrica
$Mn^{2+}=1.1 \cdot 10^{-5}$ mol + $HClO=1.4 \cdot 10^{-5}$ mol [Mn^{2+}]=121 ppm + [$HClO$]=147 ppm	5:6	Exceso de ácido hipocloroso
$Mn^{2+}=1.1 \cdot 10^{-5}$ mol + $HClO=1.7 \cdot 10^{-5}$ mol [Mn^{2+}]=121 ppm + [$HClO$]=178 ppm	2:3	Exceso de ácido hipocloroso

En la Figura 10 observamos que para las muestras en donde se tiene un exceso de ácido hipocloroso la pendiente de la curva aumenta, el tiempo de reacción disminuye y el potencial se mantiene constante en un menor tiempo. Para el primer caso, donde la relación molar (manganeso-ácido hipocloroso) es 5:3 no es tan notorio el cambio en la concavidad de la curva, para la segunda mezcla (relación molar 5:4) se puede observar un punto de inflexión en un tiempo de aproximadamente 5 min. Cuando la relación molar es de 1:1 el tiempo de reacción disminuye hasta 3.5 min.

El potencial de equilibrio oscila entre 880 y 1 002 mV, siendo mayor cuando se tiene un exceso de ácido hipocloroso en el medio. Este potencial está directamente relacionado con la relación molar inicial de las mezclas y tenemos tres casos:

- a) Cuando la relación molar manganeso-ácido hipocloroso indica que existe un exceso de manganeso (II). En este caso el potencial lo impondrá el par $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$. La ecuación para su cálculo se describe a continuación:

$$E_{eq} = 1.224 V + \frac{0.059}{2} \log \left(\frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} \right) \text{ (ecuación 23)}$$

Para este caso las relaciones molares manganeso-ácido hipocloroso con las que se trabajó fueron 5:3 y 5:4, dando un valor de potencial al equilibrio de 880 mV y 952 mV, respectivamente. Considerando la ecuación 23, y tomando en cuenta que para estos experimentos el pH fue el mismo en todos los casos, estos valores concuerdan con los esperados, los cuales deben ser inferiores a 1 224 mV, ya que mientras exista un mayor exceso de la especie reductora, en este caso el manganeso (II), el potencial al que se estabilicen las muestras será menor, con respecto al que tenga un menor exceso.

- b) Cuando la relación molar manganeso-ácido hipocloroso es igual a la estequiométrica. En estas condiciones, consideramos que al equilibrio tendremos en disolución únicamente los productos de la reacción, ya que la concentración de reactivos es muy baja. De esta manera el potencial al equilibrio lo podremos calcular con la ecuación 22.

Para este caso el valor del potencial al equilibrio fue de 980 mV, mientras que el valor teórico es de 1 017 mV, esto representa una diferencia de 37 mV, la cual es muy pequeña, considerando además que el potencial de estos sistemas depende del pH.

Como se observa en la gráfica correspondiente a la relación estequiométrica (1:1), la cual se aproxima a la proporción de oxidante que debe ser agregada para evitar que exista un residual mayor a 1.5 mg/L (Secretaría de Salud, 2006), para lograr que el potencial sea prácticamente constante, son necesarios entre 35 y 40 min, es decir, cuando las especies han reaccionado

prácticamente en su totalidad. Tomando como base la metodología utilizada en el Procedimiento para Determinación de Demanda de Cloro a Punto de Quiebre de la Planta de Tratamiento de Aguas de Cerro de la Estrella, donde se propone un tiempo de contacto entre 15 y 25 min, en la gráfica mencionada, a los 25 minutos aún se presenta un incremento en el potencial y podemos considerar que todavía no se alcanza el equilibrio, lo cual indica que las especies siguen reaccionando y por lo tanto, sería necesario utilizar un tiempo de contacto superior a los 25 min, podríamos proponer alrededor de 40 min, tiempo para el cual se observa una estabilización del potencial.

- c) Cuando la relación manganeso-ácido hipocloroso indica que existe un exceso de ácido hipocloroso. Teniendo en cuenta que en disolución existe una porción de ácido hipocloroso que no reaccionó, debido a que el manganeso es el reactivo limitante, el potencial estará dado por la ecuación de Nernst del par HClO/Cl^- mostrada en la ecuación 20.

Las relaciones molares con las que se trabajó fueron 5:6 y 2:3, el potencial de asentamiento fue de 977 y 992 mV, respectivamente, estos valores coinciden con los esperados, que de acuerdo con la Figura 8, debe ser mayores a 870 mV e inferiores a 1 482 mV, dependiendo del pH del medio.

c) Variable: pH.

En la Figura 11 se presentan las gráficas de E medido en función del tiempo de contacto variando el pH entre 1.5 y 8.9 en las disoluciones de manganeso (II) y ácido hipocloroso, considerando su relación estequiométrica.

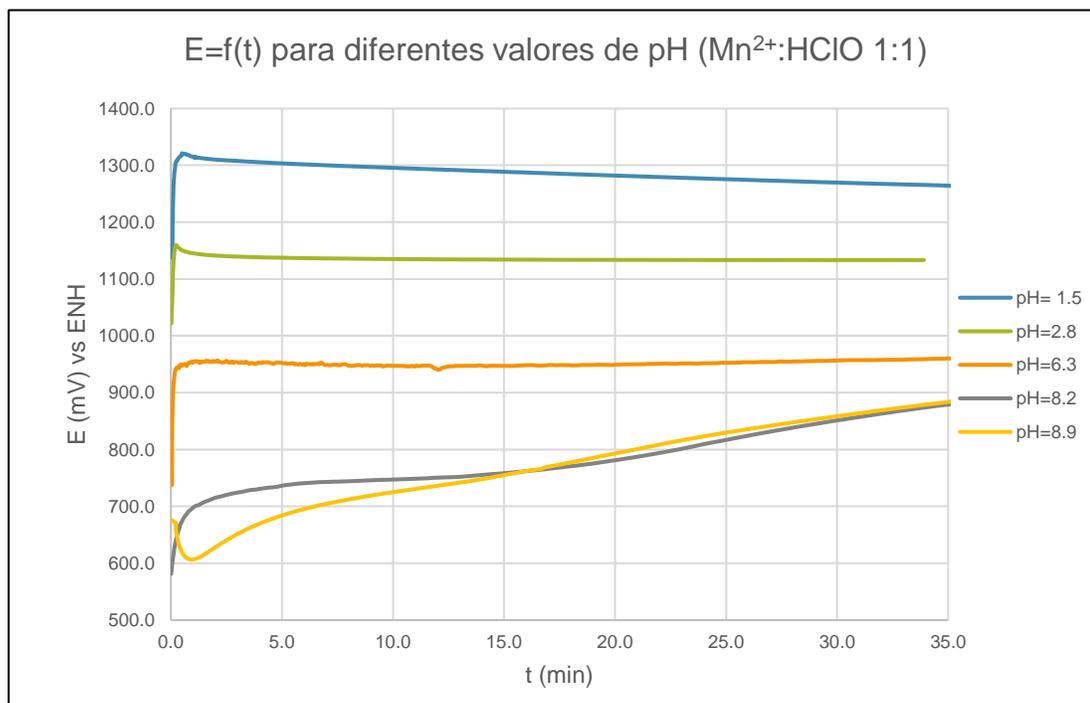


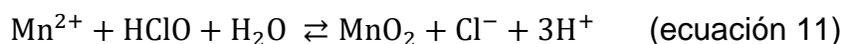
Figura 11. Potencial en función del tiempo variando el pH. Relación molar 1:1. $[Mn^{2+}] = 245$ ppm

Tabla 12. Variación del pH de Mn (II) con ácido hipocloroso.

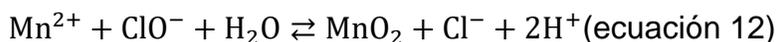
pH inicial	pH final
1.5	1.3
2.8	2.8
6.3	4.4
8.2	4.6
8.9	4.4

De acuerdo con las ecuaciones 11 y 12, las cuales se muestran a continuación, la reacción entre manganeso (II) y ácido hipocloroso producirán protones, esto explica el decremento en los valores del pH del medio.

Reacción de manganeso (II) con ácido hipocloroso a pH inferior a 7.57:



Reacción de manganeso (II) con ácido hipocloroso a pH superior a 7.57:



Como se observa en la Figura 11, un pH relativamente más bajo dará como resultado un potencial más alto, esto es debido a que el potencial del sistema ácido hipocloroso/cloruro depende del pH tal como se muestra en la Figura 8. Se observa un potencial de equilibrio de 1 260 mV para un pH de 1.5 y de 902 mV para un pH de 8.9.

Conforme con las gráficas presentadas en la figura anterior (Figura 11) observamos para los experimentos donde el pH se ajustó a 8.2 y 8.9 la presencia de un punto de inflexión alrededor de 20 min, posteriormente el potencial aumentó, sin alcanzar un valor constante, incluso después de haber transcurrido 40.0 min.

La relación molar con la que se trabajó en estos experimentos fue igual a la estequiométrica, por lo cual, cuando consideramos el asentamiento del potencial asumimos que las especies que lo imponen son el óxido de manganeso (IV) y el cloruro, y éste puede ser calculado teóricamente por medio de la semisuma de los potenciales de ambos pares (ecuación 22), dando un valor de 1 353 mV a pH igual a 0.

Cabe remarcar que la reacción entre el Mn^{2+} y el ácido hipocloroso es de cinética más lenta que la reacción entre el Fe^{2+} y el ácido hipocloroso.

5.1.3. Reacción simultánea con Fe (II) y Mn (II).

a) Variable: concentración inicial.

En la Figura 12 se presentan las gráficas de E medido en función del tiempo de contacto, contemplando una relación molar Fe:Mn aproximadamente 1:1 y utilizando la relación estequiométrica con ácido hipocloroso:

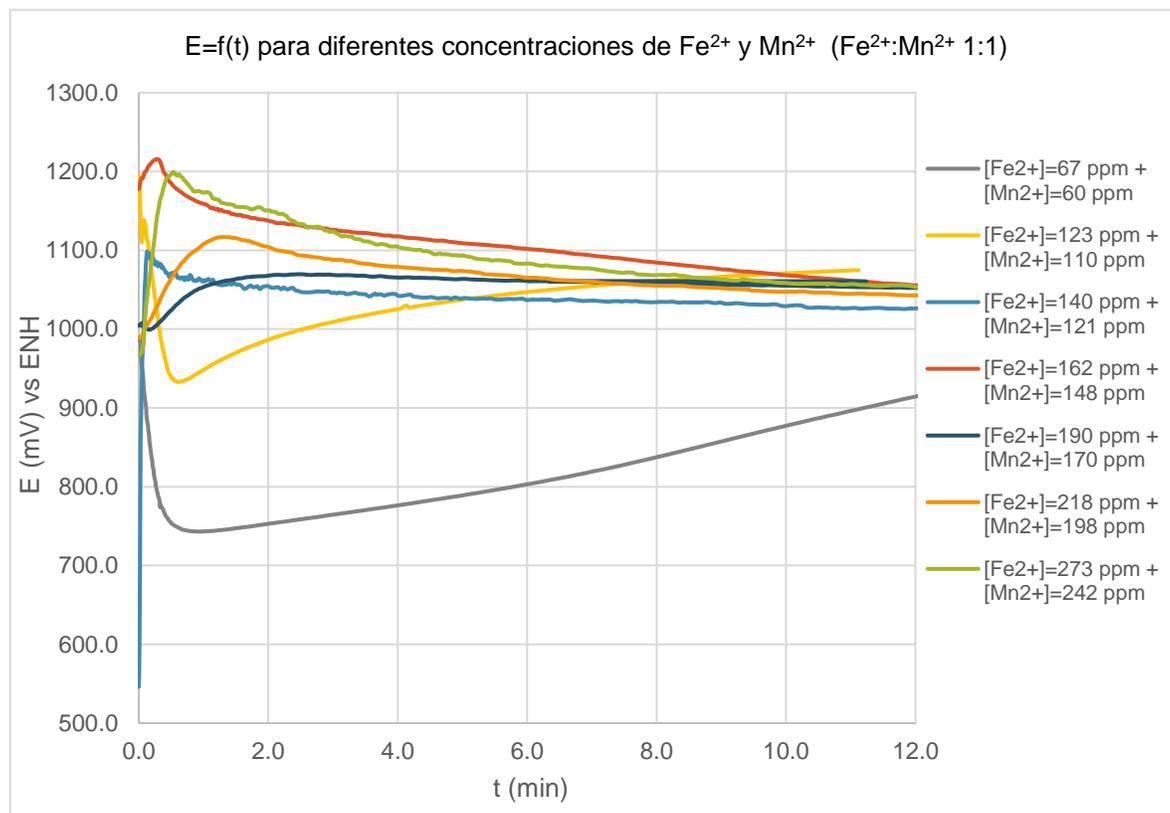


Figura 12. Potencial en función del tiempo variando las concentraciones de Fe^{2+} y Mn^{2+} . Relación molar $\text{Fe}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ 1:1.

A juzgar por el estudio de las reacciones de hierro (II) con ácido hipocloroso y manganeso (II) con ácido hipocloroso solos, podemos considerar que la primera reacción que se llevará a cabo, debido a su cinética rápida, es entre el hierro y el ácido hipocloroso, por lo tanto, cuando se observan dos puntos de inflexión el primero correspondería a ésta. Las cuatro mezclas menos concentradas muestran como tendencia que al presentar una menor concentración de las especies, la reacción entre el hierro (II) y el ácido hipocloroso se llevó a cabo en un menor tiempo, comparado con las muestras que contenían mayor concentración de las especies. El potencial medido para la primera mezcla fue de 820 mV.

Las gráficas correspondientes a las mezclas menos concentradas ($[\text{Fe}^{2+}]=67$ ppm + $[\text{Mn}^{2+}]=60$ ppm y $[\text{Fe}^{2+}]=123$ ppm + $[\text{Mn}^{2+}]=110$ ppm), presentan un punto de inflexión en un tiempo inferior a 0.25 min, y posteriormente un cambio en la

concauidad alrededor de 0.5 min. La forma de estas gráficas después del primer punto de inflexión se asemeja a las presentadas en la Figura 9, donde se trabajó con diferentes concentraciones de manganeso (II) y ácido hipocloroso. Los valores de potencial al que se estabilizan variaron entre 117 y 181 mV con respecto a las disoluciones que contenían 61 y 122 ppm de manganeso (II) estudiadas previamente, es decir, probablemente nos encontrábamos en presencia de exceso de ácido hipocloroso que no había reaccionado con el manganeso presente.

En las muestras a partir de $[\text{Fe}^{2+}] = 140 \text{ ppm} + [\text{Mn}^{2+}] = 121 \text{ ppm}$ el potencial aumentó para a continuación asentarse, esto podría deberse a que la reacción entre manganeso (II) y ácido hipocloroso es relativamente lenta comparada con la reacción de hierro (II) con ácido hipocloroso, como se pudo establecer en el estudio de las reacciones del Fe (II) y Mn (II) por separado, por lo tanto, después de llevarse a cabo la reacción entre Fe (II) y ácido hipocloroso, en disolución existe un exceso de ácido hipocloroso, en este intervalo de tiempo el potencial estaría dado por el par HClO/Cl^- , posteriormente el manganeso reacciona con el ácido hipocloroso presente en la disolución (cambio en la concauidad), para que finalmente el potencial se estabilice y esté dado por la semisuma del par del $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ y HClO/Cl^- .

Al haber transcurrido 7.0 min para las seis disoluciones más concentradas, consideramos que la reacción se ha llevado a cabo con ambos cationes, por lo tanto, en la mezcla tendremos principalmente hierro (III), óxido de manganeso (IV) y cloruro, debido a que los dos últimos son el oxidante y el reductor más fuerte, respectivamente, impondrán el potencial del medio, tal como se muestra en la ecuación 22. El potencial al que se estabilizaron las mezclas fue de 1 040 a 1 070 mV, y este valor coincide con el esperado teóricamente, el cual debe encontrarse en un valor de 1 353 mV considerando un pH igual a 0.

b) Variable: relación molar.

En la siguiente figura (Figura 13) se presentan las gráficas de E medido en función del tiempo de contacto, considerando distintas relaciones molares $\text{Fe}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$, y utilizando la relación estequiométrica de ácido hipocloroso:

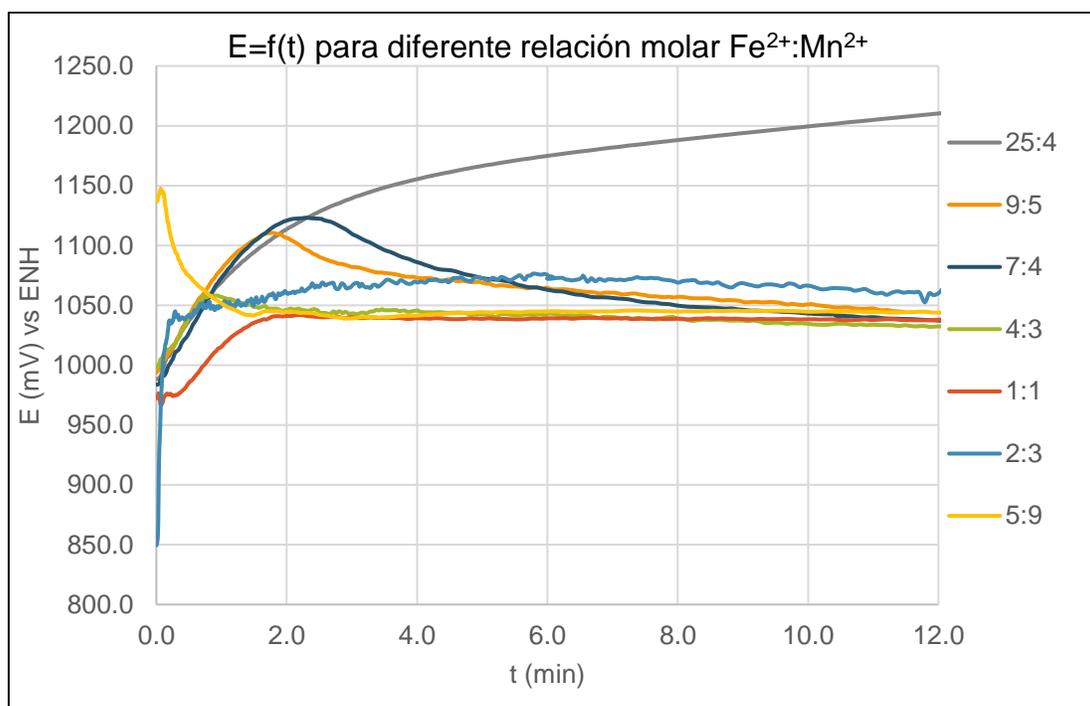


Figura 13. Potencial en función del tiempo variando la relación molar $\text{Fe}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$.

Tabla 14. Variación de la relación molar de hierro (II) y manganeso (II), para la reacción simultánea de hierro y manganeso con ácido hipocloroso.

Relación molar $\text{Fe(II)}:\text{Mn(II)}$	Condición	Concentración de la mezcla
25:4	Exceso de hierro	$[\text{Fe}^{2+}]=0.0025\text{ M} + [\text{Mn}^{2+}]=0.0004\text{ M}$ ($[\text{Fe}^{2+}]=139\text{ ppm} + [\text{Mn}^{2+}]=22\text{ ppm}$)
9:5	Exceso de hierro	$[\text{Fe}^{2+}]=0.0020\text{ M} + [\text{Mn}^{2+}]=0.0011\text{ M}$ ($[\text{Fe}^{2+}]=112\text{ ppm} + [\text{Mn}^{2+}]=60\text{ ppm}$)
7:4	Exceso de hierro	$[\text{Fe}^{2+}]=0.0039\text{ M} + [\text{Mn}^{2+}]=0.0022\text{ M}$ ($[\text{Fe}^{2+}]=217\text{ ppm} + [\text{Mn}^{2+}]=121\text{ ppm}$)
4:3	Exceso de hierro	$[\text{Fe}^{2+}]=0.0015\text{ M} + [\text{Mn}^{2+}]=0.0011\text{ M}$ ($[\text{Fe}^{2+}]=84\text{ ppm} + [\text{Mn}^{2+}]=60\text{ ppm}$)
1:1	No hay exceso	$[\text{Fe}^{2+}]=0.0020\text{ M} + [\text{Mn}^{2+}]=0.0022\text{ M}$ ($[\text{Fe}^{2+}]=112\text{ ppm} + [\text{Mn}^{2+}]=121\text{ ppm}$)
2:3	Exceso de manganeso	$[\text{Fe}^{2+}]=0.0015\text{ M} + [\text{Mn}^{2+}]=0.0022\text{ M}$ ($[\text{Fe}^{2+}]=84\text{ ppm} + [\text{Mn}^{2+}]=121\text{ ppm}$)
5:9	Exceso de manganeso	$[\text{Fe}^{2+}]=0.0012\text{ M} + [\text{Mn}^{2+}]=0.0022\text{ M}$ ($[\text{Fe}^{2+}]=67\text{ ppm} + [\text{Mn}^{2+}]=121\text{ ppm}$)

El tiempo en el que el potencial se mantiene constante está directamente relacionado con la relación molar de las especies presentes en la mezcla. Cuando la proporción de hierro (II) es mayor es evidente que el tiempo de reacción entre las especies reductoras con el ácido hipocloroso es mayor, para estos casos el valor del potencial aumenta debido a un exceso del agente oxidante que no ha reaccionado con el manganeso presente en las mezclas. Para la disolución en donde se tenía una mayor concentración de hierro (II), relación molar 25:4, el potencial después de haber transcurrido 12 min fue igual a 1 210 mV, de acuerdo con la ecuación 22, el potencial teórico debe ser igual a 1 353 mV, sin embargo, hay que recordar que ese valor está dado a un pH igual a 0, a un pH superior debe ser menor.

Mientras tanto, con base en los experimentos realizados en la reacción de hierro (II) con ácido hipocloroso, podemos notar que los tiempos de reacción se encuentran alrededor de 2.0 s, es decir, la presencia de manganeso (II) retarda la reacción entre estas dos especies. Sin embargo, mientras la concentración de manganeso (II) sea mayor, la oxidación de hierro (II) se llevará a cabo en un menor tiempo.

Cuando tenemos una proporción mayor de manganeso (II) con respecto al hierro (II), relación molar 5:9, se observa un desplazamiento del punto de inflexión a un tiempo menor, es decir, la reacción del hierro (II) se vuelve más rápida. El potencial en esos instantes de la reacción se calcula por medio de la ecuación de Nernst del par ácido hipocloroso/cloruro, debido a que todavía no ha reaccionado todo. A continuación, el ácido hipocloroso y el manganeso (II) reaccionan, por lo que observamos un descenso en el potencial y éste se estabiliza. El potencial al que se estabiliza la mezcla se calcula por medio de la semisuma de los pares $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ y HClO/Cl^- . Experimentalmente se encontró entre 1 038 y 1 060 mV y teóricamente debería ser 1 353 mV, sin embargo, no hay que olvidar la influencia del pH.

c) Variable, relación molar (exceso de ácido hipocloroso).

En la Figura 14 se presentan las gráficas de E medido en función del tiempo de contacto, considerando distintas relaciones molares Fe:Mn, y utilizando un exceso del 100 % de ácido hipocloroso:

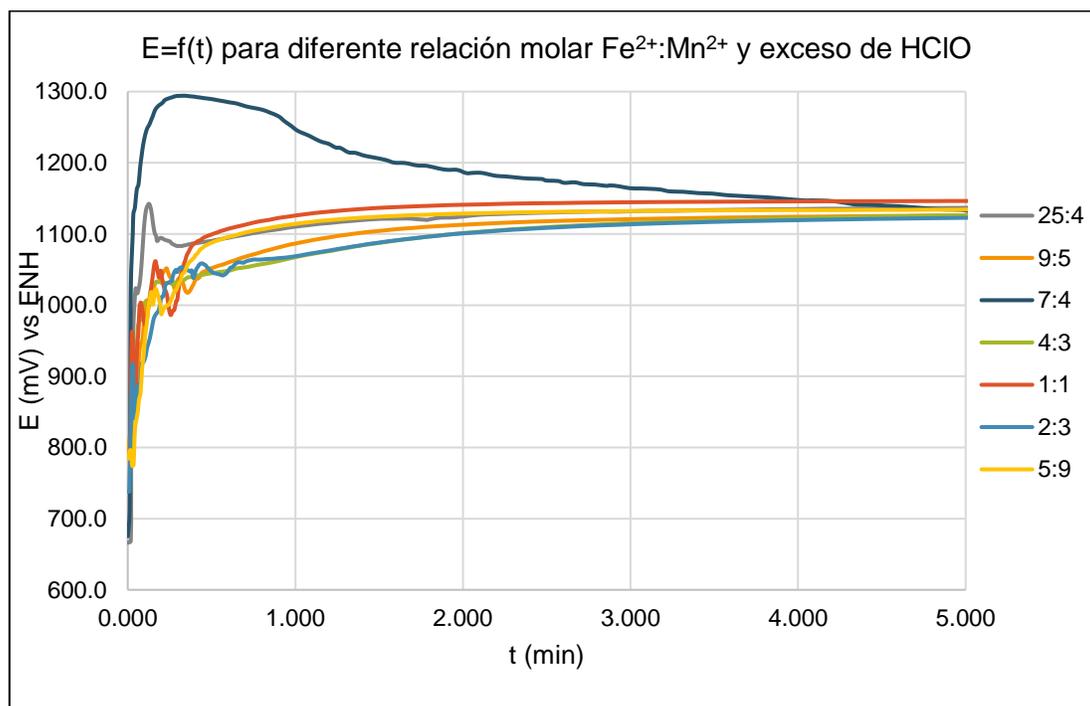


Figura 14. Potencial en función del tiempo variando la relación molar Fe²⁺:Mn²⁺, exceso de 100 % de ácido hipocloroso.

En los experimentos correspondientes a la Figura 14., se consideraron nuevamente las relaciones molares presentadas en la Tabla 14, pero aquí se trabajó en presencia de un exceso de 100 % de ácido hipocloroso con respecto a la relación estequiométrica para que reaccione con el Fe (II) y Mn (II). Al agregar un exceso de ácido hipocloroso en la mezcla, los tiempos de reacción se reducen significativamente con respecto a los presentados en la Figura 13, en donde se estudiaron las reacciones con las mismas relaciones molares Fe:Mn sin un exceso de ácido hipocloroso. El exceso de ácido hipocloroso provoca que la reacción se vuelva más rápida.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la Figura 13, una mayor proporción de hierro (II) retrasa la reacción entre manganeso (II) con ácido hipocloroso, sin embargo, en los casos donde nos encontramos bajo condiciones de exceso de hierro (II), relaciones molares Fe:Mn 4:3, 9:5, 25:4 y 7:4, se muestra una tendencia similar a la expuesta en las demás gráficas, es decir, el potencial incrementa y posteriormente se estabiliza. La única excepción la encontramos cuando se trabajó con una relación molar 7:4, aquí el potencial incrementó hasta 1 290 mV en

alrededor de 0.5 min, y posteriormente descendió hasta estabilizarse, siendo esta mezcla la que se estabilizó en un mayor tiempo. Esto es debido a que en este experimento la concentración que se manejó de hierro (II) fue la más elevada, por lo tanto, llevó más tiempo en oxidar una mayor cantidad de hierro (II), y en esos instantes, en disolución tendremos porcentaje de exceso mayor al 100 % de ácido hipocloroso, ya que éste no ha reaccionado con el manganeso (II). Ulteriormente la reacción continúa para que reaccione el manganeso (II) y una parte del ácido hipocloroso, para dejar finalmente un 100 % de exceso de éste. Al final el potencial se estabiliza en un valor de 1 166 mV, y el cálculo teórico se realiza con la ecuación de Nernst para el par ácido hipocloroso/cloruro y da un valor de 1 482 mV, sin embargo, debemos recordar que este valor está dado a un pH igual a 0.

El potencial de la disolución después de la reacción del ácido hipocloroso con hierro y manganeso se estabiliza entre 1 100 y 1 170 mV; estos valores concuerdan con los registrados en las figuras 6 y 10, donde también se trabajó bajo condiciones de exceso de ácido hipocloroso.

d) Variable: relación molar y pH.

En las siguientes figuras (Figuras 15 a 18) se presentan las gráficas de E contra tiempo de contacto para la reacción simultánea de hierro y manganeso con ácido hipocloroso considerando la variación de la relación molar Fe:Mn y el pH del medio, contemplando en todos los casos la relación estequiométrica para el ácido hipocloroso.

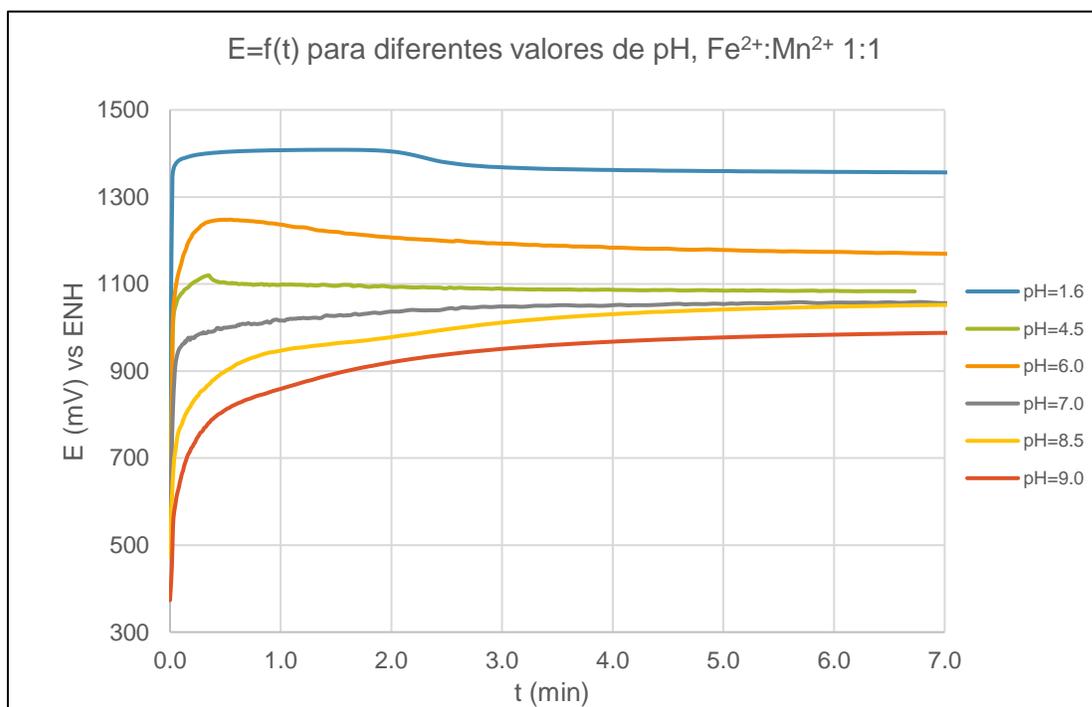


Figura 15. Potencial en función del tiempo variando el pH. Relación molar Fe²⁺:Mn²⁺ 1:1.

De acuerdo con la Figura 15, se puede observar un salto en el potencial en un tiempo de contacto inferior a 1.0 min, de acuerdo con los valores de potencial reportados en la literatura, así como los resultados obtenidos experimentalmente éste corresponde a la reacción entre hierro (II) con ácido hipocloroso.

Para los experimentos donde el pH inicial fue de 1.6, 4.5 y 6.0, se observa el cambio en la concavidad antes de haber transcurrido 1.0 min, y posteriormente el potencial de la mezcla se estabiliza. Para el caso donde el pH inicial fue de 1.6, el potencial después de haber transcurrido 6.5 min es de 1 357 mV, teniendo una diferencia de 124 mV con respecto al potencial teórico, la cual no consideramos significativa.

Cuando el pH se ajustó a 7.0 el potencial aumentó casi instantáneamente y se estabilizó. Sin embargo, para los casos en donde se trabajó con un pH relativamente básico, el tiempo que tomó para que el potencial aumentara fue mayor, y se

presentaron dos puntos de inflexión, la aparición de estos dos puntos de inflexión se observa a partir de un pH inicial de 8.5.

De acuerdo con la semisuma de potenciales a su respectivo valor de pH, encontramos que la mayor diferencia con respecto al valor experimental se halla a un pH básico de 8.5 y 9.0, esto concuerda con lo mostrado en la Figura 15, ya que cuando se ajustó a estos valores de pH podemos notar las velocidades de reacción más lentas.

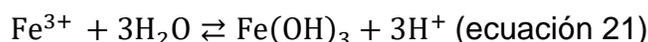
Comparando el potencial al que se estabilizaron las mezclas y el potencial teórico, se encuentra una diferencia que va desde 116 hasta 90 mV.

En la Tabla 14 se presentan los resultados en cuanto a variación del pH para estas reacciones.

Tabla 14. Variación del pH para la reacción simultánea de hierro y manganeso con ácido hipocloroso con relación molar 1:1 de Fe(II):Mn(II).

pH inicial	pH final	¿Formación de precipitado?
1.6	1.4	No
4.5	4.2	Sí, Fe(OH) ₃
6.0	3.7	Sí, Fe(OH) ₃
7.0	4.3	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂
8.5	6.8	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂
9.0	8.4	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂

A juzgar por la Tabla 14, existe una disminución entre el pH inicial y el pH final, para valores de pH inferiores a 7.57 la reacción que se lleva a cabo corresponde a la ecuación 13 en donde observamos que se producen protones. Cuando el pH del medio es superior a 7.57 (ecuación 14) la reacción de óxido-reducción ya no provee protones, sin embargo, la hidrólisis del Fe (III) produce iones H⁺, tal como se muestra en la ecuación 21.



Con base en la tabla 14, los casos en donde el pH inicial de la mezcla fue de 4.5 y 6.0, no se observó la formación de óxido de manganeso (IV) precipitado, sin embargo, comparando el comportamiento de las gráficas anteriores con las

presentadas en las Figuras 12 y 13, donde se estudió la reacción simultánea de hierro y manganeso, es posible notar que existe una gran similitud con éstas.

Para los valores de pH inicial superiores a 6.0, en la mezcla tendremos la presencia de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, óxido de manganeso (IV) y cloruro, las primeras dos especies son oxidantes, sin embargo, el óxido de manganeso (IV) es un oxidante más fuerte. Con base en esto, el potencial se calcula teóricamente por medio de la semisuma de los potenciales estándar de los pares $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$ y HClO/Cl^- , tal como se muestra en la ecuación 22, obteniendo para el primer valor de pH un valor teórico de 1 353 mV, cuyo valor varía únicamente por 4 mV con el potencial medido experimentalmente. De la Figura 15, en general, se observa un incremento en el potencial al que se estabilizaron las mezclas conforme el pH inicial es más ácido, esto concuerda con la variación observada en el potencial del par HClO/Cl^- en función del pH presentada en la Figura 8.

El cambio en la concavidad correspondiente a los experimentos de pH inicial 8.5 y 9.0 se presenta en un potencial alrededor de 960 y 860 mV, respectivamente, esta inflexión podríamos asumir que se debe a la formación de Fe (III), por termodinámica y cinética, como ya se mencionó, esta reacción está más favorecida. Por lo tanto, en disolución tendremos manganeso que no ha reaccionado, ácido hipocloroso y cloruro, las dos primeras especies reaccionarán posteriormente, para dar lugar a la segunda inflexión, tal como se muestra en la Figura 14. El potencial se estabilizó en 1 050 y 990 mV, basándonos en el diagrama de potencial en función de pH para el sistema HClO/Cl^- y haciendo el cálculo correspondiente (ecuación 20), existe una diferencia de 146 mV y 220 mV, respectivamente.

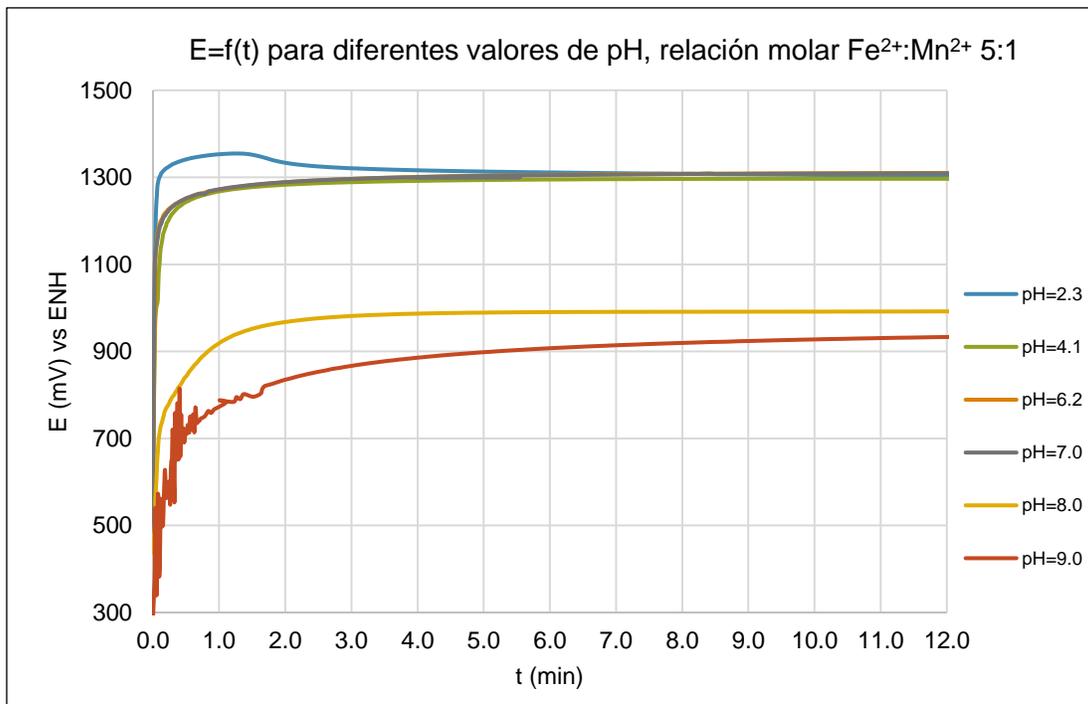


Figura 16. Potencial en función del tiempo variando el pH. Relación molar $\text{Fe}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ 5:1.

Las gráficas presentadas en la Figura 16 muestran una tendencia similar a las exhibidas en los experimentos donde se trabajó la reacción de hierro (II) con ácido hipocloroso en ausencia de manganeso (II).

En las muestras donde los experimentos se realizaron a pH de 2.3, 6.2 y 7.0, se observa un incremento en el potencial antes de 0.5 min de tiempo de contacto con el ácido hipocloroso, posteriormente el potencial se estabiliza.

Para el caso donde el pH inicial fue igual a 4.1, se observan dos puntos de inflexión, ambos se encuentran en un tiempo inferior a 0.5 min.

Cuando el pH es igual a 9.0 no se observa la misma tendencia, debido a que el hierro(II) se encuentra como precipitado.

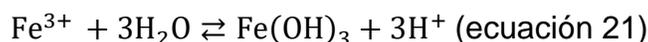
Estos experimentos son de suma importancia debido a que, aunque sabemos que cada efluente tendrá una composición distinta, la proporción típica de manganeso y hierro ronda entre 4:1 y 5:1. En el Procedimiento para Determinación de Demanda de Cloro a Punto de Quiebre que se lleva a cabo en el Laboratorio de la Planta de Tratamiento de Aguas de Cerro de la Estrella no se menciona que se imponga un pH en éste, sin embargo, comparando los resultados recabados en la Figura 16 con los presentados en la Figura 14, donde se trabajó con una relación similar de Fe:Mn (relación 24:5), podemos notar que al variar el pH del medio el tiempo en que reacciona el hierro (II) y el manganeso (II) con ácido hipocloroso disminuyen. Mientras que en la Figura 13 notamos que incluso después de 12.0 minutos de estar en contacto las especies no se estabilizó el potencial, en la Figura 16, observamos

que cuando el pH se ajustó a 2.3, 4.1, 6.2 y 7.0, el tiempo de reacción fue inferior a 0.5 min.

Tabla 15. Variación del pH para la reacción simultánea de hierro y manganeso con ácido hipocloroso para relación molar 5:1 de Fe(II):Mn(II).

pH inicial	pH final	¿Formación de precipitado?
2.3	2.2	No
4.1	3.5	Sí, Fe(OH) ₃
6.2	2.5	Sí, Fe(OH) ₃
7.0	6.4	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂
8.0	8.0	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂
9.0	9.0	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂

Basándonos en la Tabla 15, existe una disminución del pH al ocurrir las reacciones. De acuerdo con las reacciones propuestas, a un pH menor que 7.57, la reacción simultánea entre hierro (II) y manganeso (II) con ácido hipocloroso, genera protones, lo que evidentemente produce un decremento en el pH del medio. Cuando el pH es superior a 7.57 las especies que reaccionan son hierro (II), manganeso (II) y ácido hipocloroso, en esta reacción de óxido-reducción no tenemos como productos protones, sin embargo, independientemente del valor del pH al que se trabaje una de las especies que se generan es hierro (III), la cual al entrar en contacto con el agua se hidroliza dando lugar a la reacción que se presenta en la ecuación 21, en la cual podemos observar que se producen iones H⁺.



Para los casos en donde el pH inicial de la mezcla fue de 4.1 y 6.2, podemos notar que no se observó la formación de óxido de manganeso (IV) precipitado, sin embargo, existe una similitud entre la forma que presentan las gráficas mostradas anteriormente y las recabadas en la Figura 16, en donde, es probable que al trabajar bajo un exceso de hierro(II), y tomando en cuenta que el óxido de manganeso (IV) presenta un color café oscuro y el color del hidróxido de hierro (III) un color naranja-marrón, es probable que haya existido una confusión al momento de considerar la formación de MnO₂.

La gráfica correspondiente al experimento de pH inicial 9.0 tendremos como productos MnO₂ y Cl⁻, el potencial estará dado por la semisuma, cuyo valor teórico (a un pH=9.0) es igual a 657 mV, sin embargo, el potencial experimental obtenido es de 933 mV, una diferencia de 277 mV, por lo tanto, podría deberse a que todavía no reacciona todo el HClO que se agregó inicialmente.

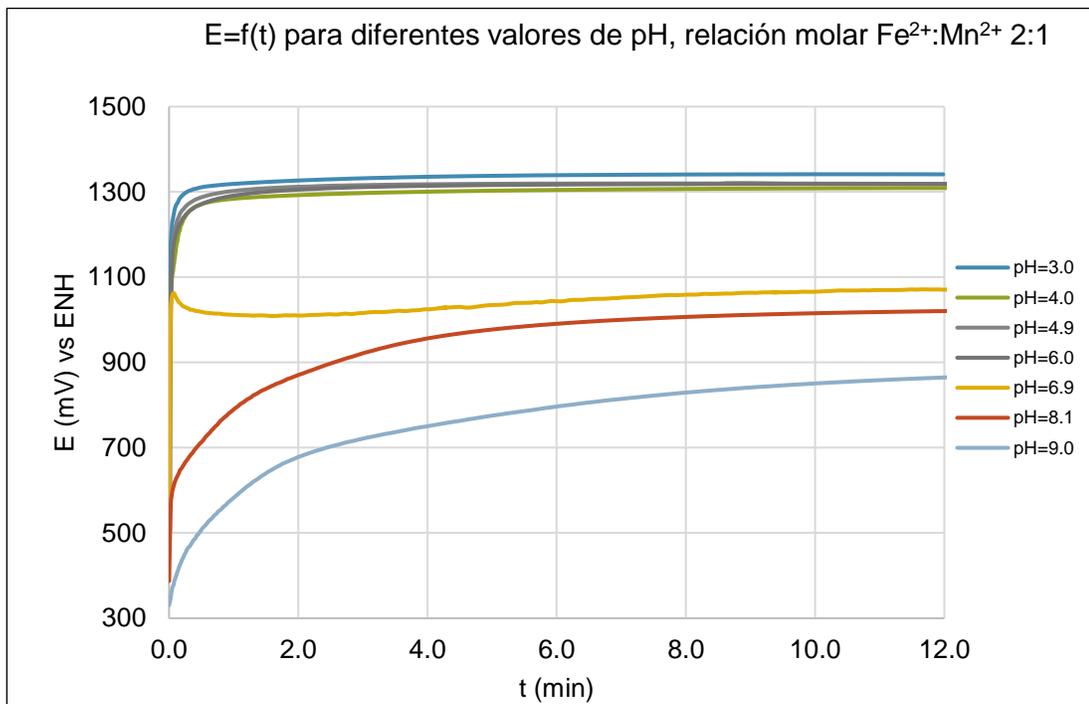


Figura 17. Potencial en función del tiempo para diferentes valores de pH. Relación molar $\text{Fe}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ 2:1.

Nuevamente, las gráficas recabadas para estos experimentos muestran una tendencia similar a las exhibidas en los experimentos donde se trabajó la reacción de hierro con ácido hipocloroso en ausencia de manganeso (II).

En las reacciones en donde se impuso un pH ácido; 3.0, 4.0, 4.9, 6.0 y 6.9 se observó un cambio de incoloro a marrón cuando se agregó la disolución de ácido hipocloroso, el cual se asumió que fue debido a la formación de $\text{Fe}(\text{OH})_3$. A partir de un pH igual a 6.9 comenzó a observarse el precipitado de MnO_2 , el cual presenta un color café oscuro, la presencia de este sólido fue más notoria cuando el pH inicial de la mezcla se aumentó. Es bastante evidente que para valores menores de pH la velocidad de la reacción se incrementa. A continuación, se muestra la tabla de cómo varió el pH en cada uno de los casos y si hubo o no formación de precipitados.

Tabla 16. Variación del pH para la reacción simultánea de hierro (II) y manganeso (II) con ácido hipocloroso para relación molar 2:1 de Fe(II):Mn(II).

pH inicial	pH final	¿Formación de precipitado?
3.0	3.0	Sí, Fe(OH) ₃
4.0	3.5	Sí, Fe(OH) ₃
4.9	3.7	Sí, Fe(OH) ₃
6.9	3.6	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂
8.1	7.9	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂
9.0	8.6	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂

Los datos recabados en la tabla anterior (Tabla 16) muestran, en general, un decremento en el pH final con respecto al pH inicial. Como ya se mencionó, a un pH inferior a 7.57 la reacción simultánea entre hierro (II) y manganeso (II) con ácido hipocloroso, produce protones y hierro (III) que se hidroliza para producir más protones, lo que provoca esta disminución en el valor del pH. Cuando el pH es superior a 7.57 la reacción que se lleva a cabo entre hierro (II) y manganeso (II) con hipoclorito, no provee de iones H⁺ al medio, sin embargo, se genera hierro (III) que se hidroliza para producir protones (ecuación 19).

Debido a que, en los primeros tres experimentos, donde el pH impuesto es relativamente más ácido, no se observó una coloración café oscura característica del precipitado de óxido de manganeso (IV), ni las gráficas mostradas en la Figura 17 presentan la misma tendencia que en experimentos anteriores, podemos suponer que no se oxidó el manganeso en estas condiciones. En disolución existe, por lo tanto, un exceso de ácido hipocloroso, el potencial puede ser calculado teóricamente por medio de la ecuación de Nernst del par HClO/Cl⁻, tal como se muestra en la ecuación 20. Tomando como base el diagrama de potencial en función del pH para el par HClO/Cl⁻ (Figura 8), y comparando los valores de potencial obtenidos que van desde 1 389 mV hasta 1 065 mV, podemos considerar que en disolución existía una fracción de ácido hipocloroso que no reaccionó.

Cuando el pH inicial de las mezclas fue de 6.9, 8.1 y 9.0, sí se observa la formación de óxido de manganeso (IV) como precipitado, para estos casos el potencial puede estimarse por medio de la semisuma de los potenciales de los sistemas MnO₂/Mn²⁺ y HClO/Cl⁻, tal como se muestra en la ecuación 22. Esto es debido a que en la mezcla tendremos presencia del oxidante antes mencionado, hierro (III) y cloruro.

Para el experimento donde el pH inicial fue de 6.9 se observa un aumento en el potencial prácticamente después de haber mezclado los reactivos, nuevamente podríamos asumir que éste se debe a la reacción entre el Fe (II) con ácido

hipocloroso, pero, el potencial vuelve a descender, esto podría indicar que el manganeso (II) ha reaccionado con el ácido hipocloroso, sin embargo, posteriormente el potencial continúa aumentando hasta un valor de 1 065 mV. De acuerdo con la Figura 8, a un pH de 6.9, considerando una concentración de HClO/Cl^- 1.0 M el potencial al equilibrio debe ser 1 272 mV, tomando esto como base, y contemplando que manejamos concentraciones menores, podemos asumir que en este punto de la reacción, existe un exceso de ácido hipocloroso, que todavía no ha reaccionado con el manganeso (II).

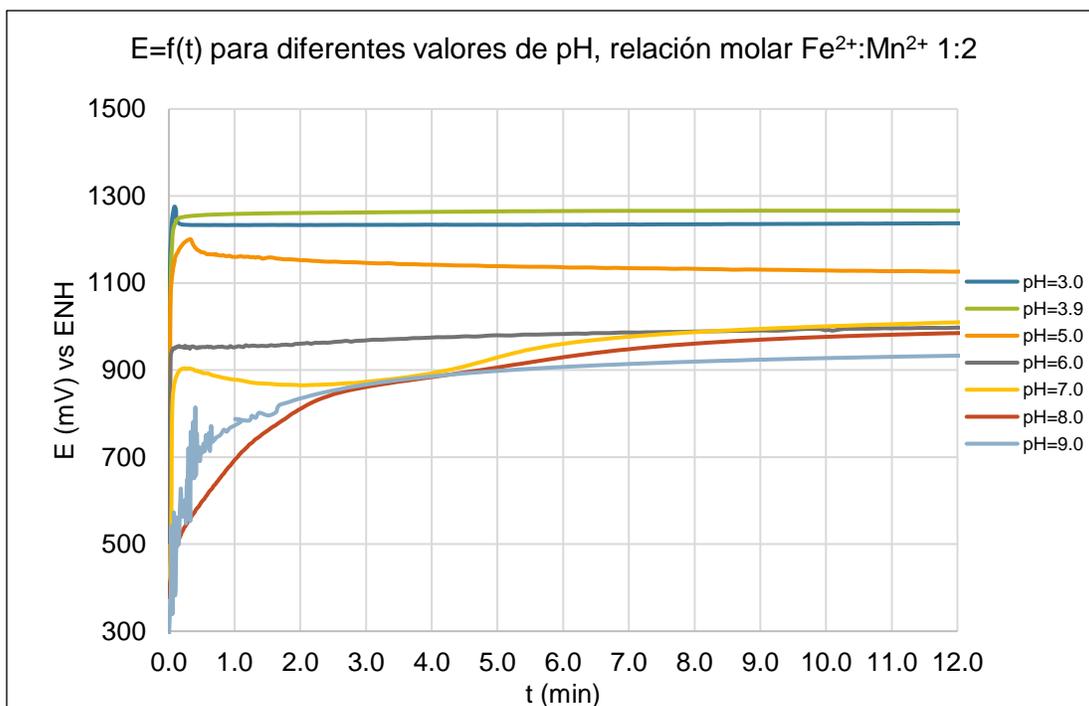


Figura 18. Potencial en función del tiempo para diferentes valores de pH, relación molar $\text{Fe}^{2+}:\text{Mn}^{2+}$ 1:2.

En todos los casos se observó la formación de óxido de manganeso (IV), sin embargo, para las mezclas con pH igual a 3.0, 3.9 y 5.0, el sólido únicamente se encontró en la superficie aire-disolución y disolución-electrodo, en las disoluciones en donde se impuso un pH inicial de 6.0, 7.0, 8.0 y 9.0 sí se observó el precipitado. El hidróxido de hierro (III) se formó en todas las mezclas, casi instantáneamente después de haber agregado la disolución de ácido hipocloroso. En la siguiente tabla se presenta la variación del pH inicial con respecto al pH final para los distintos casos.

Tabla 17. Variación del pH para la reacción simultánea hierro (II) y manganeso(II) con ácido hipocloroso relación molar 1:2 de Fe(II):Mn(II).

pH inicial	pH final	¿Formación de precipitado?	Observaciones
3.0	3.0	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂	Formación de MnO ₂ en la superficie.
3.9	3.5	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂	Formación de MnO ₂ en la superficie.
5.0	3.3	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂	Formación de MnO ₂ en la superficie.
6.0	3.8	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂	-
7.0	3.7	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂	-
8.0	7.2	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂	-
9.0	7.2	Sí, Fe(OH) ₃ y MnO ₂	-

Como ya se mencionó, la reacción simultánea de hierro (II) y manganeso (II) con ácido hipocloroso, así como la hidrólisis de hierro (III) generan protones, lo que provoca una disminución en el pH.

Al momento de hacer los experimentos se notó la presencia de un sólido café oscuro, el cual se atribuye a la formación de dióxido de manganeso (IV), esto podemos corroborarlo con el comportamiento de las gráficas. Principalmente las gráficas que representan a los casos donde se ajustó un pH inicial de 3.0, 5.0 y 7.0, ya que tienen una tendencia similar a las se muestran en la Figura 14, cuando se trabajó bajo condiciones de exceso de manganeso.

En los experimentos donde el pH inicial fue de 3.0, 5.0 y 7.0, se puede observar un salto en el valor del potencial, el cual hemos relacionado con la reacción entre el hierro (II) y el ácido hipocloroso. Estos valores de potencial los asociamos a la cinética relativamente lenta entre manganeso con ácido hipocloroso, teniendo como consecuencia que en un intervalo de tiempo el potencial esté dado por el par HClO/Cl⁻, hasta que posteriormente reaccione el manganeso con el ácido hipocloroso, y el potencial pueda ser estimado por la semisuma de los potenciales de ambos pares.

Los potenciales a los que se estabilizaron las mezclas de pH inicial 3.0, 5.0 y 7.0, fueron de 1 234, 1 138 y 923 mV, respectivamente, con base en los experimentos donde se estudió la reacción entre manganeso (II) con ácido hipocloroso, la disolución a la que se ajustó un pH de 7.0 presenta un potencial de 902 mV, es decir, para este experimento tenemos una diferencia de 21 mV. Por lo tanto, podemos suponer que, en estas condiciones, prácticamente todo el manganeso (II) ha reaccionado con el ácido hipocloroso. Mientras tanto, para las mezclas donde el

pH se ajustó a 3.0 y 5.0, se presentó una diferencia superior a 250 mV, lo que indica que aún existe un exceso de ácido hipocloroso en disolución.

En la gráfica donde el pH inicial fue igual a 8.0 se pueden observar dos puntos de inflexión, el primero de ellos se encuentra desplazado a un mayor tiempo de reacción con respecto a las gráficas a pH inferiores, y nuevamente lo relacionamos a la formación de Fe (III). A continuación, tenemos el punto de inflexión correspondiente a la formación de óxido de manganeso (IV), éste aparece alrededor de 1.0 min, y a partir de este momento el potencial comienza a estabilizarse. El potencial al que se estabilizó la mezcla fue de 867 mV, teniendo una diferencia de -35 mV con respecto al experimento en donde se estudió la reacción entre manganeso (II) con ácido hipocloroso a un pH de 8.2. Debido a que la diferencia es relativamente pequeña, podemos considerar que la reacción simultánea en estas condiciones sí se lleva a cabo y no tenemos un exceso de ácido hipocloroso.

La mezcla en donde el pH se ajustó a 9.0 presenta un comportamiento semejante al mostrado por la gráfica de pH 8.0, sin embargo, como se ha visto en otros casos, al tener hierro (II) como precipitado se presentan perturbaciones en las mediciones.

5.1.4. Reacciones con amonio.

a) Variable: Concentración inicial.

En la Figura 19 se presentan las gráficas de E medido en función del tiempo de contacto para diferentes concentraciones de amonio, desde 10 hasta 209 ppm con ácido hipocloroso, considerando la relación 1:3.

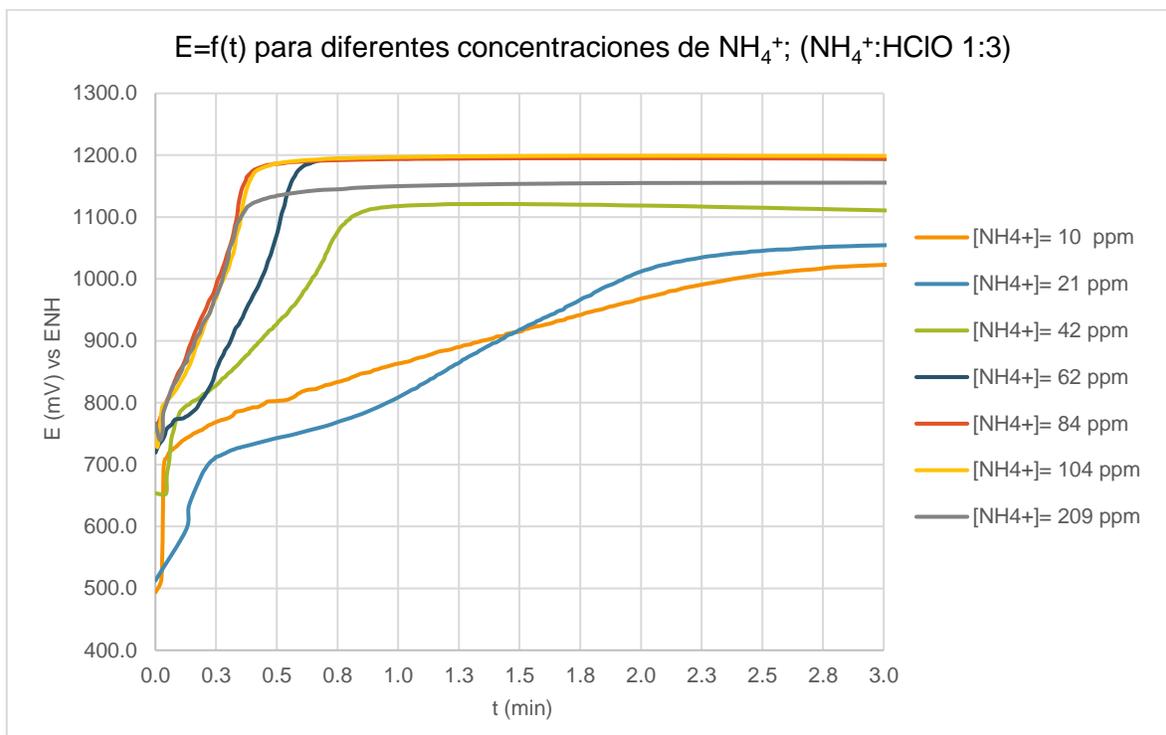


Figura 19. Potencial en función del tiempo variando la concentración de NH_4^+ y HClO . Relación molar $\text{NH}_4^+:\text{HClO}$ 1:3.

En todos los casos se pueden observar dos puntos de inflexión; el primero de ellos se encuentra entre 0.0 y 0.3 min, mientras que el segundo varía dependiendo de la concentración. Para las disoluciones de 209, 104, 84, 62 y 42 ppm de amonio el segundo punto de inflexión podemos ubicarlo antes de 0.8 min, a una concentración de 21 ppm, este punto se desplaza entre 1.0 y 1.8 min, finalmente en la disolución de 10 ppm se observa entre 1.0 y 2.3 min. El tiempo de reacción para los experimentos en donde se tienen las concentraciones más elevadas, 84, 104 y 209 ppm se encuentran desplazados a un menor tiempo, lo que indica que la cinética de reacción incrementa conforme existe una mayor cantidad de materia.

b) Variable: relaciones molares.

A continuación, en la Figura 20 se presentan las gráficas de E medido en función del tiempo de contacto, contemplando un intervalo de relación molar, $\text{NH}_4^+:\text{HClO}$, desde 11:38 hasta 3:19.

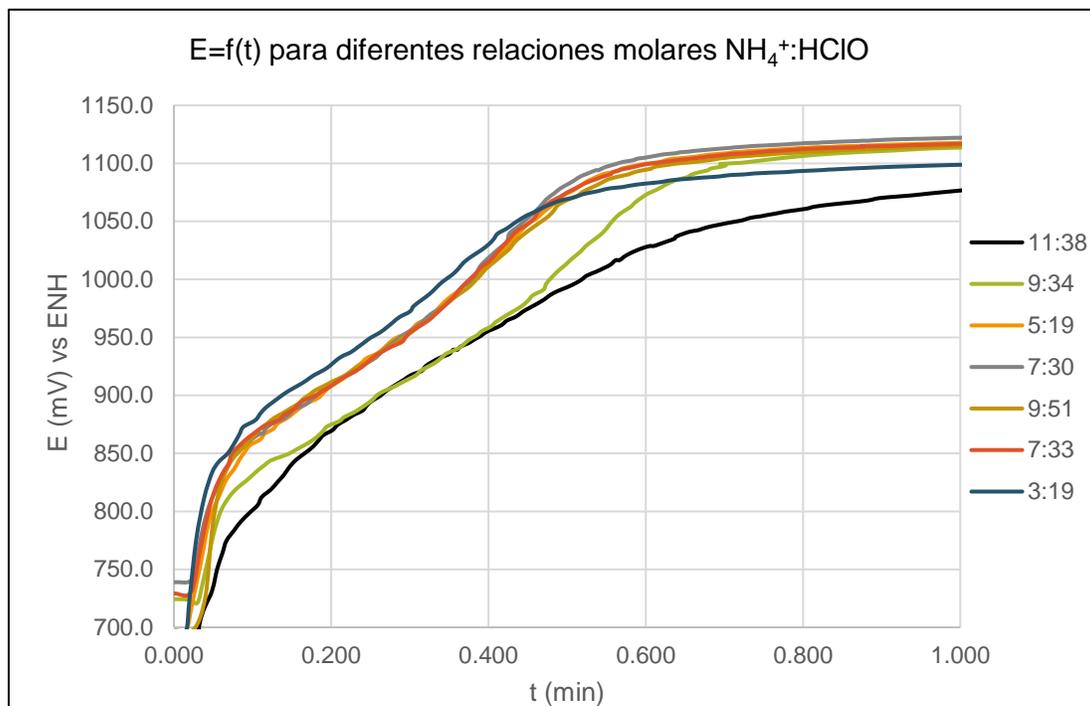


Figura 20. Potencial en función del tiempo variando la relación molar $\text{NH}_4^+:\text{HClO}$

Tabla 18. Variación de la relación molar para la reacción de amonio con ácido hipocloroso.

Composición de la mezcla	Relación molar ($\text{NH}_4^+:\text{HClO}$)	Condición
$\text{NH}_4^+=1.16 \cdot 10^{-5} \text{ mol} + \text{HClO}= 3.80 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ($[\text{NH}_4^+]=42 \text{ ppm} + [\text{HClO}]= 399 \text{ ppm}$)	11:38	Exceso de HClO
$\text{NH}_4^+=1.16 \cdot 10^{-5} \text{ mol} + \text{HClO}= 4.38 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ($[\text{NH}_4^+]=42 \text{ ppm} + [\text{HClO}]= 460 \text{ ppm}$)	9:34	Exceso de HClO
$\text{NH}_4^+=1.16 \cdot 10^{-5} \text{ mol} + \text{HClO}= 4.96 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ($[\text{NH}_4^+]=42 \text{ ppm} + [\text{HClO}]= 521 \text{ ppm}$)	5:19	Exceso de HClO
$\text{NH}_4^+=1.16 \cdot 10^{-5} \text{ mol} + \text{HClO}= 5.54 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ($[\text{NH}_4^+]=42 \text{ ppm} + [\text{HClO}]= 582 \text{ ppm}$)	7:30	Exceso de HClO
$\text{NH}_4^+=1.16 \cdot 10^{-5} \text{ mol} + \text{HClO}= 6.00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ($[\text{NH}_4^+]=42 \text{ ppm} + [\text{HClO}]= 630 \text{ ppm}$)	7:33	Exceso de HClO
$\text{NH}_4^+=1.16 \cdot 10^{-5} \text{ mol} + \text{HClO}= 6.57 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ($[\text{NH}_4^+]=42 \text{ ppm} + [\text{HClO}]= 690 \text{ ppm}$)	9:51	Exceso de HClO
$\text{NH}_4^+=1.16 \cdot 10^{-5} \text{ mol} + \text{HClO}= 7.30 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ ($[\text{NH}_4^+]=42 \text{ ppm} + [\text{HClO}]= 766 \text{ ppm}$)	3:19	Exceso de HClO

Conforme el exceso de ácido hipocloroso en la mezcla es mayor es posible observar una mayor definición en los puntos de inflexión de las curvas; el primero de ellos se encuentra a un tiempo de reacción entre 0.0 y 0.2 min, mientras que el segundo entre 0.4 y 0.6 min. Mientras el exceso de la especie oxidante aumenta el tiempo de reacción disminuye.

Basándonos en los valores de potencial que se obtuvieron para cada uno de los experimentos, podemos notar que no existe una gran diferencia, ya que como se muestra en la Tabla 18, siempre nos encontramos bajo condiciones de exceso de ácido hipocloroso, por lo tanto, el potencial de la disolución estaría dado por el par HClO/Cl^- . Cuando ese exceso es más pequeño (11:38 y 9:34) el potencial es menor.

c) Variable: pH.

En la Figura 21 se muestran las gráficas de E contra tiempo de contacto entre amonio y ácido hipocloroso a distintos valores de pH considerando una relación molar 1:3 ($\text{NH}_4^+:\text{HClO}$).

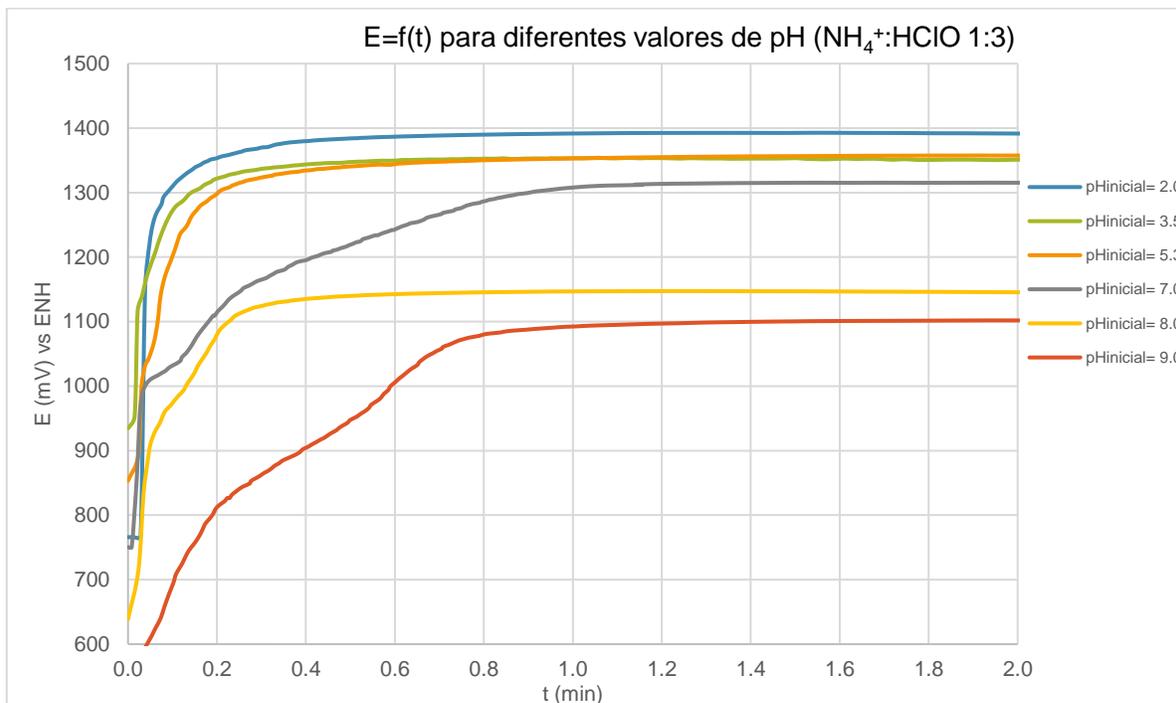


Figura 21. Potencial en función del tiempo variando el pH. Relación molar $\text{NH}_4^+:\text{HClO}$ 1:3.

En algunos casos, se pueden observar dos puntos de inflexión; de acuerdo con los valores de potencial reportados en la literatura (Trogolo & Arey, 2017) podemos suponer que, el primero de ellos corresponde a la reacción de formación de monocloramina y el segundo a la reacción de formación de dicloramina, a excepción de la mezcla que se encuentra a un pH igual a 2, esto es debido a que a este valor de pH se forma la tricloramina (Gaul Frau, 2005). Entre 0.0 y 0.5 min podemos encontrar el primer punto estequiométrico y conforme el pH de las mezclas aumenta, el punto de inflexión se desplaza a un mayor tiempo de reacción. Para las reacciones que se llevaron a cabo a un pH igual a 5.3, 7.0, 8.0 y 9.0, se identifica otro punto de inflexión. Éste corresponde a la formación de dicloramina, nuevamente se observa un desplazamiento hacia un tiempo de reacción mayor conforme las mezclas presentan un pH más básico, encontrándose entre 0.0 y 1.0 min. La cinética de reacción más lenta la tenemos a un pH de 9.0 con un tiempo de 0.5 min para la formación de la dicloramina.

En resumen, de acuerdo con los objetivos planteados en este trabajo, y con base en los experimentos realizados podemos señalar y concluir lo siguiente:

- Los parámetros que influyen en las reacciones entre el ácido hipocloroso con hierro (II), manganeso (II) y amonio, son la concentración la relación molar y el pH.
- Agregar un exceso de ácido hipocloroso favorece la velocidad de reacción entre Fe (II) y ácido hipocloroso.
- Disminuir el pH del medio favorece la velocidad de reacción entre Fe (II) y ácido hipocloroso.
- Incrementar la concentración de ambos reactivos favorece la velocidad de reacción entre Mn (II) y ácido hipocloroso.
- Añadir un exceso de ácido hipocloroso favorece la velocidad de reacción entre Mn (II) y ácido hipocloroso.
- Un pH ácido favorece la velocidad de reacción entre Mn (II) y ácido hipocloroso.
- Las concentraciones relativamente bajas favorecen la velocidad de reacción de hierro y manganeso con ácido hipocloroso, sobre todo cuando existe un exceso de manganeso en disolución.
- Un pH relativamente básico favorece la reacción simultánea de hierro (II) y manganeso (II) con ácido hipocloroso.
- Un exceso del 100 % de ácido hipocloroso en la reacción simultánea de hierro (II) y manganeso (II) con ácido hipocloroso favorece la velocidad de reacción.
- Un aumento en la concentración de amonio propiciará un incremento en la cinética de reacción del amonio y el ácido hipocloroso.
- Un exceso de ácido hipocloroso en la disolución disminuirá el tiempo de la reacción entre amonio y ácido hipocloroso.
- La cinética de formación de cloraminas en presencia de amonio se ve favorecida a un pH relativamente ácido.

6. Conclusiones

- Se recomienda hacer los siguientes ajustes en el Procedimiento para Determinación de Demanda de Cloro a Punto de Quiebre:
 - 1) Dejar un tiempo de contacto más largo (40 min) entre la muestra y el ácido hipocloroso superior al que se está trabajando actualmente (15-30 min) antes de agregar la o-toluidina, con el fin de permitir que los diferentes reductores reaccionen con el ácido hipocloroso.
 - 2) Disminuir el pH del medio para favorecer cinética de la reacción simultánea de hierro (II) y manganeso (II) con ácido hipocloroso.
 - 3) Aumentar el pH del medio para favorecer cuantitatividad de la reacción simultánea de hierro (II) y manganeso (II) con ácido hipocloroso.

7. Referencias

- Aragoneses, S., & Zarzosa, H. L. (2020). *Fundamentos de Ingeniería Ambiental y del Agua*. Madrid: Dextra Editorial .
- Asociación Española de Abastecimientos de Agua y Saneamiento (Aeas). (Noviembre de 1984). *Documentos: Asociación Española de Abastecimientos de Agua y Saneamiento (Aeas)*. Obtenido de 1984-Manual de la Cloración: <https://www.aeas.es/>
- Caceres, Ó. (1990). *Desinfección del Agua*. Lima: Ministerio de Salud.
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA); Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (Diciembre de 2015). *Agua.org.mx*. Obtenido de Estadísticas del Agua en México, Edición 2015: <http://agua.org.mx>
- Comisión Nacional del Agua (CONAGUA); Secretaría Nacional del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). (2018). *Publicaciones: Sistema Nacional de Información del Agua*. Obtenido de Estadísticas del Agua en México: <http://sina.conagua.gob.mx/>
- Davis, M. L. (2010). *Water and Wastewater Engineering*. Chicago: McGraw-Hill.
- Gaul Frau, M. (2005). *Reutilización de Aguas Grises Para Descargas de Inodoros. Aspectos Químicos Relacionados*. . Palma de Mallorca: Universitat de les Illes Balears.
- Gründwald, A., Stastny, B., Slavickova, K., & Slavicek, M. (2002). Formation of Haloforms during Chlorination of Natural Waters. *Acta Polytechnica*, 56-59.
- Ibanez, J. G., Hernández-Esparza, M., Doria-Serrano, C., Fregoso-Infante, A., & Mohan, M. (2007). *Environmental Chemistry Fundamentals*. Nueva York: Springer.
- Macizo, M. (2006). La Desinfección del Agua con Cloro. *Gestión de la Calidad del Agua*, 17-22.
- Manahan, S. E. (2007). *Fundamentals of Environmental Chemistry*. Boca Ratón: CRC Press, LLC.
- Mazhar, M. A., Khan, N. A., Ahdem, S., Husain, A., Hussain, A., Rahisuddin, . . . Vambol, V. (2020). Chlorination disinfection by-products in municipal drinking water-A review. *Journal of Cleaner Production*, 2-11.
- Metcalf & Eddy. Inc. (1995). *Ingeniería de Aguas Residuales. Tratamiento, vertido y reutilización*. (Vol. I). Madrid: McGraw-Hill.
- Ramírez, F. (2005). *Tratamiento de Desinfección del Agua Potable*. Madrid: Canal Educa.

- Red Iberoamericana de Potabilización y Depuración del Agua. (21 de Mayo de 2003). *Red Temática de Ciencias de la Tierra*. Obtenido de Hidrored: <http://tierra.rediris.es/>
- Ringbom, A. (1979). *Formación de Complejos en Química Analítica*. España: Alhambra.
- Russell, D. L. (2019). *Practical Wastewater Treatment*. Lilburn: Wiley.
- Secretaría de Salud. (2006). *NMX-AA-124-SCFI-2006 Potabilización del Agua para Uso y Consumo Humano*. México: Secretaría de Salud.
- Secretaría de Salud. (2022). *NOM-127-SSA1-2021, Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de la calidad del agua*. México: Secretaría de Salud.
- Spellman, F. R. (2020). *Handbook of Water and Wastewater Treatment Plant Operations*. Boca Ratón: CRC Press.
- The Environmental Protection Agency. (2011). *Water Treatment Manual: Disinfection*. Wexford: Environmental Protection Agency.
- Trogolo, D., & Arey, S. (2017). Equilibria and Speciation of Chloramines, Bromamines, and Bromochloramines in Water. *Environmental Science & Technology*, 128-140.
- Trusell Rhodes, R., & Umphres, M. D. (1978). The Formation of Trihalomethanes. *Journal Awwa*, 604-612.
- Universidad Autónoma de Madrid. (21 de Marzo de 2023). *Departamento de Ciencias Químicas*. Obtenido de Standard Reduction Potentials: <https://www.uam.es/>
- Universidad Iberoamericana. (26 de Agosto de 2023). *Ibero Ciudad de México*. Obtenido de Tablas de Constantes: www.iberomex.mx
- Valdés Holgín, N. (2018). *Revisión del uso de la luz ultravioleta como alternativa agroindustrial y ambiental al uso de agua clorada*. Palmira: Universidad Nacional de Colombia.