



COMISION NACIONAL  
DEL AGUA



**PROGRAMA AGUA LIMPIA**  
PROGRAMA AGUA LIMPIA  
PROGRAMA AGUA LIMPIA  
PROGRAMA AGUA LIMPIA  
PROGRAMA AGUA LIMPIA  
PROGRAMA AGUA LIMPIA

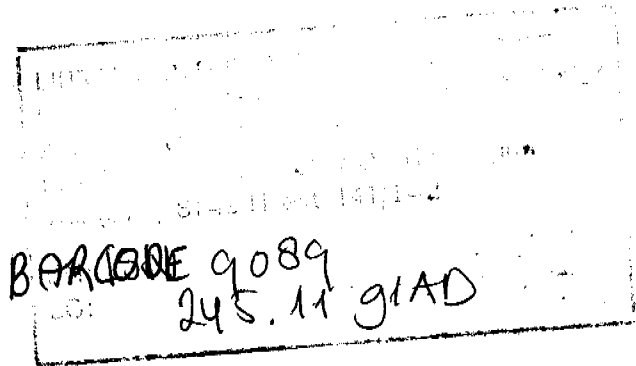
LIBRARY  
INTERNATIONAL REFERENCE CENTRE  
FOR COMMUNITY WATER SUPPLY AND  
SANITATION (IRC)

# **DETERMINACION DE CLORO RESIDUAL**



COMISION NACIONAL  
DEL AGUA

## ADiestRAMIENTO PARA LA PREVENCIÓN Y CONTROL DE LAS ENFERMEDADES GASTROINTESTINALES EN EL SECTOR AGUA



MANUAL No. 6  
**DETERMINACION DE CLORO RESIDUAL**  
1a. edición, 1991

**IMTA**  
INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGIA DEL AGUA



Coordinación de Tecnología Hidráulica Urbano-Industrial  
Subcoordinación de Calidad del Agua

CIECCA

Autores:

Filis Moreno Añorve, Rogelio López

Colaborador:

Manuel Sánchez

Revisor:

Blanca Jiménez

## PROLOGO

El Programa Agua Limpia tiene como objetivo apoyar la estrategia puesta en marcha el 5 de abril en San Luis Potosí por el Lic. Carlos Salinas de Gortari referente a la atención de los problemas de contaminación del agua.

El Programa, en su primera etapa, se basa en cuatro acciones:

1. Proporcionar agua desinfectada en todos los sistemas de distribución.
2. Evitar que se rieguen hortalizas que se consumen crudas con aguas residuales no tratadas.
3. Garantizar que los hielos y el agua embotellada tengan la calidad adecuada para consumo humano.
4. Asegurar que las plantas de tratamiento de aguas residuales funcionen correctamente y que sus efluentes no contaminen los cuerpos receptores.

Estas medidas seguramente influirán en la disminución de las enfermedades diarreicas en el país. Sin embargo, éstas aún pueden propagarse a nivel de epidemia y en ocasiones provocar situaciones de emergencia.

Para capacitar a quien debe tomar decisiones en forma rápida y eficaz, el INSTITUTO MEXICANO DE TECNOLOGIA DEL AGUA ha preparado el curso ADIESTRAMIENTO PARA LA PREVENCION Y CONTROL DE LAS ENFERMEDADES GASTROINTESTINALES EN EL SECTOR AGUA que tiene como material de apoyo una serie de manuales, los primeros de ellos se citan a continuación:

1. Las enfermedades diarreicas.
2. Acciones para el control de enfermedades diarreicas en el sector agua.
3. Medidas prácticas de Ingeniería Ambiental para combatir enfermedades diarreicas.
4. Organización del trabajo y muestreo en campo.
5. Habilitación de un laboratorio de emergencia.
6. Determinación del cloro residual.
7. Determinación de coliformes fecales.
8. Identificación y cuantificación de Vibrio cholerae 01.
9. Sistema de información.

Debido a la situación que vive actualmente el país, en esta primera etapa se hace énfasis en el cólera. En manuales subsecuentes se abordarán otras enfermedades diarreicas que en su momento tengan carácter prioritario.



## CONTENIDO

	Pág.
ANTECEDENTES . . . . .	4
2. FUNDAMENTOS TEORICOS . . . . .	4
3. OBTENCION DE CLORO . . . . .	5
4. DESINFECCION . . . . .	5
4. VALORES PERMISIBLES . . . . .	6
5. REACCIONES DEL CLORO EN EL AGUA . . . . .	6
5. DEFINICIONES . . . . .	7
7. SELECCION DEL METODO . . . . .	7
8. DETERMINACION DE CLORO RESIDUAL EN CAMPO, CON ORTOTOLUIDINA	8
8.1 PRINCIPIO . . . . .	8
8.2 APARATOS . . . . .	8
8.3 REACTIVOS . . . . .	8
9. DETERMINACION DE CLORO RESIDUAL EN CAMPO, CON DPD . . . . .	10
9.1 PRINCIPIO . . . . .	10
9.2 APARATOS . . . . .	10
9.3 REACTIVOS . . . . .	10
BIBLIOGRAFIA . . . . .	11

## ANTECEDENTES

EL cólera ha sido una enfermedad endémica durante un siglo y medio en la región del Delta del Ganges y durante la pandemia de 1961-71 se extendió hasta Africa e incluso llegó a Portugal y España. En el transcurso del presente año, apareció un brote en el Perú y su diseminación ha sido relativamente rápida, de tal manera que actualmente esta afectando a Chile, Colombia, Brasil, Guatemala y la República Mexicana.

El Vibrio cholerae al igual que otros agentes de enfermedades diarreicas es altamente sensible a la cloración, por lo que esta medida de desinfección del agua es una de las principales defensas para evitar su transmisión vía agua de consumo.

### 1. FUNDAMENTOS TEORICOS

El cloro fue descubierto en 1774 por C.W. Sheele, pero fue Sir Humphrey Davy quien lo identificó como elemento en 1810.

Algunas propiedades físicas del cloro se presentan en la TABLA 1

TABLA 1

PROPIEDADES FISICAS DEL CLORO	Temperatura crítica	143.5½ C
	Presión crítica	76.6 atm.
	Densidad	0.56 g/cm <sup>3</sup>
	Gravedad específica (líquido)	1.57 g/cm <sup>3</sup>
	Punto de ebullición (líquido)	-34½ C
	Punto de congelación (líquido)	-102.4½ C
	Solubilidad en agua	7300 mg/l a 1 atm.

El cloro pertenece al grupo VII-A de la tabla periódica de los elementos, llamada familia de los halógenos y al igual que sus compañeros bromo y yodo, posee una toxicidad característica que les confiere poder desinfectante. El cloro en estado gaseoso es de color amarillo verdoso y 2.48 veces más pesado que el aire. En su forma líquida es de color ámbar y 1.44 veces más pesado que el agua. Las soluciones de cloro deben de mantenerse en recipientes opacos a la luz y herméticamente sellados para evitar la vaporización y/o descomposición del gas.

El cloro es un irritante respiratorio. Concentraciones de 3 a 5 ppm son fácilmente detectadas, ya que causan irritación de mucosas y tracto respiratorio. Las lesiones producidas varían de severidad dependiendo de la concentración y el tiempo de

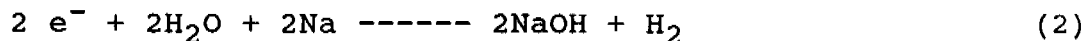
exposición, llegando a producir la muerte por sofocación. El cloro líquido produce quemaduras en la piel y mucosas cuando entra en contacto con dichos tejidos.

## 2. OBTENCION DEL CLORO

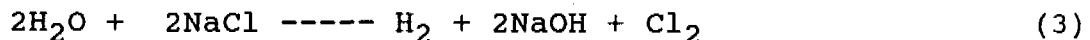
La producción comercial de cloro se lleva a cabo por medio de una oxidación anódica del cloruro de sodio en solución acuosa:



Simultáneamente se produce hidróxido de sodio en el cátodo:



La reacción total es la siguiente:



El gas cloro generado mediante este método se purifica lavándolo con ácido sulfúrico para la eliminación de los hidrocarburos clorados y el cloruro férrico, obteniéndose así un producto con un 99.5% de pureza. El gas se licúa por compresión a 1.75 kg/cm<sup>2</sup> a una temperatura de -4 a -18½ C.

## 3. DESINFECCION

La desinfección del agua es un proceso que consiste en la reducción de los microorganismos patógenos para el humano hasta alcanzar un nivel que no represente un peligro para la salud.

La adición al agua de cloro elemental o sus derivados constituye uno de los procesos químicos más utilizados en los procesos de desinfección del agua. Este proceso es conocido como cloración. Otros agentes desinfectantes usados son el ozono, el permanganato de potasio, el bromo y el yodo.

La desinfección con cloro del agua tiene dos funciones: la primera es destruir o desactivar a la mayoría de los microorganismos que producen enfermedades; la segunda -en especial en el agua de consumo- es mejorar su calidad al reaccionar con el amonio, hierro, manganeso, sulfuros y algunas sustancias orgánicas.

La cloración puede producir efectos adversos al reaccionar el cloro con los fenoles y otros compuestos orgánicos presentes en el agua, produciendo cloraminas y organoclorados que le dan al agua sabor y olor característicos. Más aún, los organoclorados son considerados carcinogénicos.

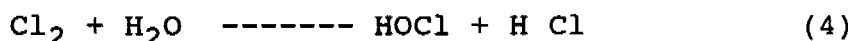
#### 4. VALORES PERMISIBLES

Las normas nacionales e internacionales para agua potable indican como límites permisibles de cloro de 0.4 a 0.8 mg/l en la red de distribución (toma domiciliaria) como concentración deseable.

El reglamento sobre agua de bebida en Estados Unidos de Norteamérica permite la sustitución de los exámenes bacteriológicos por las determinaciones de cloro residual, indicando que debe de existir por lo menos 0.2 mg/l de cloro libre en los sistemas de distribución.

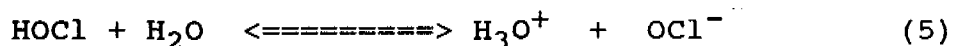
#### 5. REACCIONES DEL CLORO EN EL AGUA

La adición de cloro al agua hace que se formen el ácido hipocloroso y el ácido clorhídrico:



La reacción es casi completa al cabo de algunos segundos. En una solución diluida, y con un pH superior a 4, el equilibrio se desplaza hacia la derecha de la ecuación, encontrándose poco cloro.

A su vez el ácido hipocloroso al contacto con el agua se ioniza casi inmediatamente, forma los iones hidronio e hipoclorito de la siguiente forma:



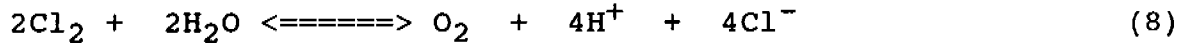
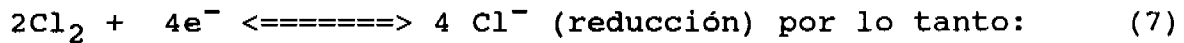
Dadas las características del ácido hipocloroso de ser un ácido débil (pKa 7.0 a 0½C y de 7.54 a 20½ C) el cloro existe como HOCl a pH bajo. A pH de 6.5 a 8.5 se produce un cambio de HOCl a OCl<sup>-</sup> al par ácido base de HOCl/OCl<sup>-</sup> se le denomina cloro libre.

El mismo equilibrio puede lograrse en el agua con cloro puro, hipoclorito de calcio o hipoclorito de sodio. La diferencia es de que el cloro tiende a bajar el pH del medio, mientras que los hipocloritos lo suben.

Las reacciones químicas anteriormente descritas dependen del pH, cuanto más bajo sea el pH, más alto el porcentaje de ácido hipocloroso presente. La interacción resultante entre el cloro o sus productos de hidrólisis (HOCl ó OCl<sup>-</sup>) y la presencia de los microorganismos es lo que produce la desinfección.

Así, el poder oxidante del cloro es una medida de la energía de desinfección del cloro en el agua, las reacciones de oxidación que ocurren al adicionar cloro al agua pura son:





Esta última ecuación es la representación de la reacción total de oxidación-reducción. El cloro  $\text{Cl}_2$  se reduce completamente y se consume su poder oxidante. Cuando el agua contiene microorganismos, la reacción es diferente; el oxígeno libre no se libera porque el cloro reacciona con los microorganismos.

El cloro añadido al agua se consume de la siguiente forma:

- a) Reacción con los compuestos reductores;
- b) Reacción con los compuestos orgánicos;
- c) Reacción para formación de cloraminas;
- d) Destrucción de cloraminas
- e) Formación de cloro libre residual.

## 6. DEFINICIONES

**CLORO RESIDUAL** es la concentración de cloro presente en el agua, tras la aplicación de la dosis considerada y transcurrido el tiempo de contacto necesario para realizar su acción oxidante, en el que se ha consumido parte del mismo.

**DEMANDA DE CLORO** es la cantidad de cloro que se emplea para la reacción con los compuestos reductores y orgánicos.

**CLORO RESIDUAL COMBINADO** es el cloro que se usa para la formación de las cloraminas.

**CLORACIÓN DE RUPTURA** es el cloro que se encarga de la destrucción de las cloraminas.

**CLORO RESIDUAL TOTAL** es el resultado de la suma de cloro residual combinado y cloro libre residual.

## 7. SELECCION DEL METODO

Existen varios métodos para medir el cloro residual:

- métodos yodométricos
- métodos amperométricos
- método de titulación con DPD y
- métodos colorimétricos

Los métodos yodométricos son usados para cuantificar cloro residual en concentraciones mayores de 1 mg/L, generalmente presenta interferencias en proporción de yoduro de potasio y iones hidrógeno agregados.

Los métodos de titulación amperométrica tienen mayor sensibilidad, con ellos podemos cuantificar cloro libre y cloro combinado, los resultados se ven afectados por la presencia de agentes oxidantes, variaciones de temperatura y turbidez.

En el método de titulación con DPD (N,N p-fenilen diamina), el agente oxidante que se usa es el sulfato ferroso amoniaco y la DPD es usada como indicador, es posible cuantificar cloro libre, monocloraaminas, dicloroaminas o cloro combinado, cloro libre y cloro total.

Los métodos mencionados anteriormente son ampliamente usados en el laboratorio, dependiendo de la concentración de cloro residual y el tipo de cloro residual que se quiera cuantificar.

Los métodos colorimétricos tienen la ventaja sobre los anteriores, que se pueden adaptar con facilidad a equipos portátiles para hacer la determinación con comparación visual.

Los equipos de campo para la determinación de cloro residual más usados en México son: los que usan ortotoluidina o los que usan la DPD.

## 8. DETERMINACION DE CLORO RESIDUAL EN CAMPO, CON ORTOTOLUIDINA

### 8.1 PRINCIPIO

En presencia de cloro elemental ( $\text{Cl}_2$ ) la ortotoluidina reacciona formando un complejo de color amarillo, cuya intensidad es directamente proporcional al contenido de cloro elemental presente en la muestra.

### 8.2 APARATOS

Comparador de cloro con goteros de reactivos, Taylor o similar ver FIG. 1

### 8.3 REACTIVOS

8.3.1 Reactivo de ortotoluidina.- se disuelven 1.35 g de diclorhidrato de ortotoluidina en 500 mL de agua destilada, se agrega esta solución con agitación constante, a una mezcla de 350 mL de agua destilada y 150 ml de ácido clorhídrico concentrado.

Almacenamiento: El reactivo de ortotoluidina se debe:

- conservar en frascos ámbar o en la oscuridad;
- proteger en cualquier momento de la luz solar directa;
- no usarlo por un periodo mayor de seis meses;
- conservarlo fuera del contacto con el caucho o hule;
- mantenerlo a temperatura ambiente. A temperaturas menores de cero grados centígrados la ortotoluidina se precipita de la solución y no se puede redisolverse fácilmente.

8.3.2 Reactivo de Arsenito de sodio.- se disuelven 5 g de arsenito de sodio,  $\text{NaAsO}_2$ , en agua destilada y se diluye a un litro (Precaución: tóxico, se debe evitar su ingestión).

## 8.4 PROCEDIMIENTO

### 8.4.1 Para determinar cloro residual total\*

-Se enjuagan las tres celdas con la muestra de agua, mínimo tres veces, con el objeto de evitar interferencias con lecturas anteriores.

-Se llenan las celdas con la muestra de agua hasta la marca, de tal forma que el lado opaco quede al lado contrario del operador.

-A la celda del centro se le agregan 0.5 mL (10 gotas) del reactivo de ortotoluidina;

-Se agita la muestra para homogenizarla con el reactivo, se coloca nuevamente en la base ranurada del comparador y se deja reposar de dos a tres minutos.

-Se coloca el cursor con los estándares de color en la base y se efectúa la comparación, moviendo el cursor de derecha a izquierda, según la intensidad de color hasta igualar los colores de la muestra en la celda y los estándares.

-Las lecturas se debe realizar de tal forma que las celdas reciban luz natural, para obtener una lectura más exacta.

### 8.4.2 Procedimiento para determinar el cloro residual libre\*

-Se enjuagan las tres celdas con la muestra de agua, mínimo tres veces con el objeto de evitar interferencias con lecturas anteriores.

-Se agregan 0.5 ml (10 gotas) de la solución de arsenito de sodio a la celda central.

-Se llenan las celdas con la muestra de agua hasta la marca.

-Se agregan 0.5 mL (10 gotas) de la solución de ortotoluidina a la celda central y

-Se agita para homogenizar e inmediatamente se efectúa la lectura (antes de ocho segundos), exactamente en la misma forma que para el cloro total.

\* Estas indicaciones pueden variar si se usa un comparador diferente al Taylor.

## 9. DETERMINACION DE CLORO RESIDUAL EN CAMPO, CON DPD

### INCIPIO

En ausencia del ión yodo, el cloro libre reacciona instantáneamente con la DPD (N, N dietil p-fenilen diamina) produciendo un complejo de color rosa, la intensidad de éste es proporcional a la cantidad de cloro libre presente en la muestra. Posteriormente la adición de una pequeña cantidad de ión yoduro actúa catalíticamente produciendo color por la presencia de monocloroaminas. La adición de un exceso de ion yoduro provoca una rápida respuesta por la presencia de dicloroaminas.

### 9.2 APARATOS

Comparador de cloro con goteros de reactivos, ver FIG. 2

### 9.3 REACTIVOS

9.3.1 Reactivo de DPD.- se disuelve 1 g de oxalato de N,N Dietil p-fenilen diamina o 1.5 g de sulfato de N,N Dietil p-fenilen diamina. o 1.1 g de sulfato de DPD anhidro en agua destilada libre de cloro que contenga 8 ml de ácido sulfúrico 1:3 y 200 mg de EDTA disódico y afore a un litro. Almacene en un recipiente de vidrio ámbar y descarte cuando la solución se decolore.

9.3.2 Yoduro de potasio, cristales.

### 9.4 PROCEDIMIENTO

#### 9.4.1 Procedimiento para determinar cloro residual total\*

-Se enjuagan las celdas varias veces con la muestra de agua a determinar.

-Se agregan 0.5 ml (10 gotas) del reactivo de DPD en la celda, si se cuenta con reactivo sólido, disolverlo previamente en un poco de la muestra, con agitación moderada.

-Agregue la muestra de agua hasta la marca en ambas celdas y compare con los patrones de color para obtener la concentración de cloro residual.

#### 9.4.2 Procedimiento para determinar cloro residual libre\*

-Se enjuagan las celdas varias veces con la muestra de agua a determinar.

-Se agregan 0.5 mL (10 gotas) del reactivo de DPD en la celda, si se cuenta con reactivo sólido, disolverlo previamente en un poco de la muestra, con agitación moderada.

-Agregue la muestra de agua hasta la marca en ambas celdas

-Agregue dos pizcas (aproximadamente 0.2 g) de yoduro de potasio a la celda que tiene la DPD y la muestra, agite hasta disolver y deje reposar por dos minutos y compare con los patrones de color

\* Estas indicaciones pueden variar, dependiendo de la marca de comparador que se use.

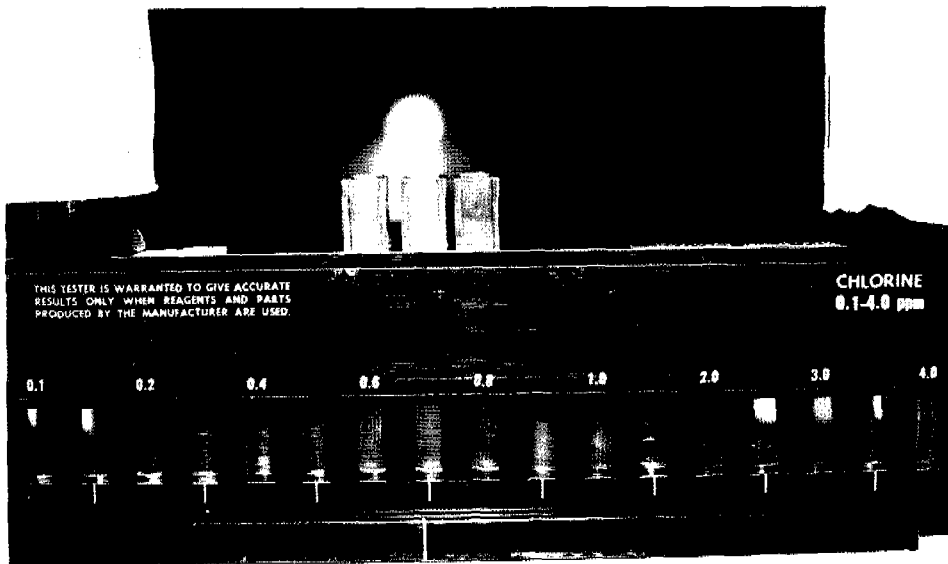


FIG. 1 MEDIDOR DE CLORO CON ORTOTOLUIDINA (TAYLOR)

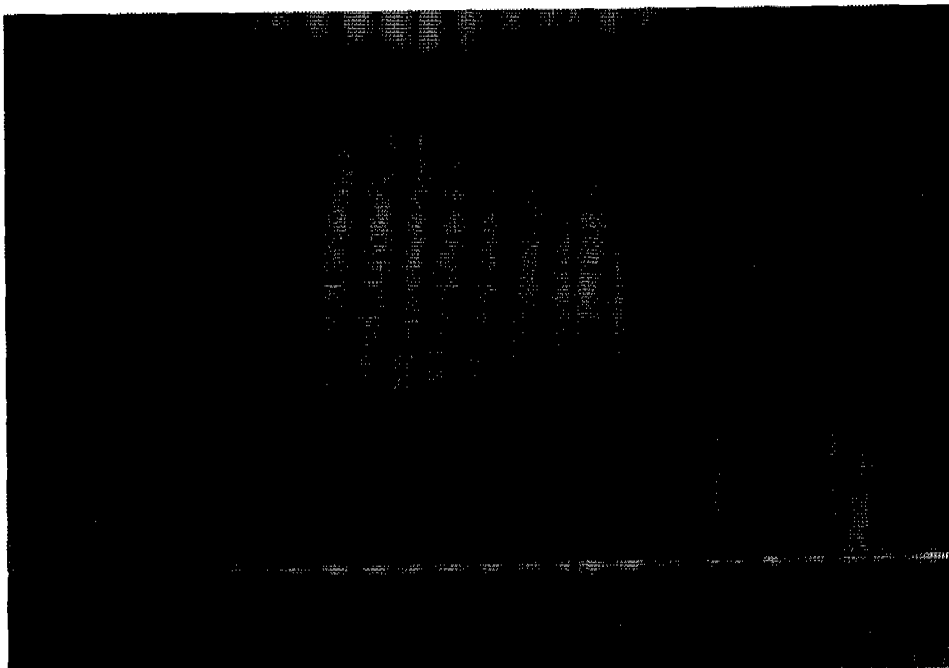


FIG. 2 MEDIDOR DE CLORO CON DPD

## BIBLIOGRAFIA

Tirlone, E.C.(1989) Curso Técnicas de cloração e introdução a novas alternativas de desinfecção de água de abastecimentos. Ed. Companhia de tecnologia de saneamento ambiental, Sao Paulo, Brasil (1989).

Metcalf & Eddy, INC (1972), Wastewater Engineering Treatment Disposal Reuse. 2nd. ed. Mc. Graw-Hill Ney York, U.S.A.

Langworthy, V.W (1981), Water Treatment Plant Operation (Review manual for operators). Ed. Ann Arbor Science.

Langworthy, V.W.: Water treatment plant operation, Chemistry for- Handbook of Reactive Chemical Hazards. Bretherick. 2nd. ed.

Merck Index 50th. ed. (1990)

Ayres. (1970) Análisis químico cuantitativo.

El agua en tiempos de cólera. En Seminario Internacional sobre el uso eficiente del agua (1991).

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 11th y 17th. Ed (1960 y 1989). APHA AWWA WPCF.