

UNIVERSIDAD DE SONORA

**DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS**

**Síntesis, Caracterización y Evaluación de Resinas Argopore
y Merrifield Modificadas con los Agentes Quelantes EDTA y
DTPA como Agentes de Remoción de Mn en Forma Ideal y en
Agua Potable Contaminada**

TESIS PROFESIONAL

Que para obtener el Título de

QUÍMICO BIÓLOGO CLÍNICO

Presenta:

Oswin Ramiro Urías López

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



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

AGRADECIMIENTO Y DEDICATORIA

AGRADEZCO PRIMERAMENTE A DIOS QUE ME DÁ LA FUERZA PARA SALIR ADELANTE Y QUE ME DA LA CAPACIDAD PARA DESARROLLAR CADA PROYECTO.

A MIS PADRES QUE CREEN EN MÍ Y ME HAN APOYADO EN CADA MOMENTO PARA CONTINUAR. GRACIAS POR TODO SU AMOR Y SU APOYO, LOS AMO

A MIS HERMANOS QUE SIEMPRE HAN ESTADO CONMIGO GRACIAS POR SU AYUDA POR CADA MOMENTO COMPARTIDO.

A LA DRA. HISILA SANTACRUZ MUCHAS GRACIAS POR BRINDARME LA OPORTUNIDAD DE TRABAJAR EN EL DESARROLLO DE ESTE PROYECTO, POR SU PACIENCIA POR SU AYUDA Y POR SU TIEMPO PARA LLEVAR A CABO ESTA INVESTIGACIÓN

AGRADEZCO A CADA PERSONA QUE HA CREÍDO EN MÍ Y ME HA APOYADO EN CADA MOMENTO

MI CARMENLUCHIS NO CREAS QUE ME OLVIDE DE TI, COMO PODRÍA OLVIDARME DE LA PERSONA QUE SIEMPRE ESTÁ CONMIGO APOYÁNDOME EN CADA MOMENTO. MUCHAS GRACIAS POR TODO TU AMOR Y TODO TU APOYO AUN EN LOS MOMENTOS DIFÍCILES, PERDÓN SI TE BULLEO Y TE HAGO SENTIR MAL. TU SABES QUE ES PORQUE TE AMO.

MUCHAS GRACIAS POR TODO,

“UN QUÍMICO CONSUMADO NO PUEDE SERLO SIN SU PSICÓLOGA DE CABECERA”

Quiero dedicar este trabajo a mi familia, pero especialmente a mis padres Ramiro y Ángeles, los amo. Muchas gracias por cada consejo, por cada palabra, cada regaño. Aunque a veces pareciera que no los escucho o no les hago caso créanme que no es así, si les presto atención y les agradezco por todo lo que han hecho por mí.

CONTENIDO

	Página
FORMA DE APROBACIÓN	2
AGRADECIMIENTO Y DEDICATORIA	3
CONTENIDO	4
LISTA DE TABLAS	7
LISTA DE FIGURAS	8
RESUMEN	10
INTRODUCCIÓN	11
OBJETIVOS	15
ANTECEDENTES	16
El Agua en el Mundo	16
El Agua Subterránea	17
Contaminación del Agua Subterránea por Metales Pesados	18
El Manganeseo	18
El Manganeseo en el Agua	19
Toxicología del Manganeseo	19
Técnicas de Remoción de Metales Pesados	20
Precipitación Química	20
Oxidación-Filtración	21
Ósmosis Inversa	21
Adsorción	22
Intercambio Iónico	22
Síntesis Orgánica en Fase Sólida	22
Soporte Sólido	23
Espaciador	24
Unidad Enlazante	25
Ligantes	26
Ligantes Tipo Aminocarboxílicos	26

CONTENIDO

	Página
Síntesis Orgánica Asistida por Microondas	27
Calentamiento Térmico Convencional vs Calentamiento por Microondas . .	28
Técnicas de Caracterización de Materiales.	29
Espectroscopía de Infrarrojo (IR)	29
Espectroscopía de Fluorescencia.	30
Técnicas de Cuantificación de Manganeso	31
Espectroscopía de Ultravioleta-Visible (UV-Vis).	31
Método de Formaldoxima.	32
Área de Estudio.	33
Localización.	33
Captación de Agua Potable.	34
MATERIALES Y MÉTODOS.	35
Materiales y Reactivos.	35
Procedimiento Experimental.	36
Síntesis de los Materiales.	36
Inmovilización de EDTA y DTPA.	36
Caracterización de los Materiales.	37
Método de Formaldoxima para Cuantificación de Manganeso	37
Pruebas de Recuperación de Manganeso en Forma Ideal.	38
Pruebas por Columna	39
Pruebas de Reusabilidad.	39
Muestreo de Agua Potable Contaminada	40
Preparación de Material para Muestreo.	40
Procedimiento de Muestreo	40
Pruebas de Recuperación de Manganeso en Muestras de Agua Potable Contaminada.	42
Análisis Cuantitativo de Manganeso por Absorción Atómica	42

CONTENIDO

	Página
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	43
Síntesis de los Materiales.	43
Caracterización de los Materiales.	43
Caracterización por Infrarrojo	43
Caracterización por Fluorescencia.	45
Método de Formaldoxima para Cuantificación de Manganeso	49
Pruebas de Recuperación de Manganeso en Forma Ideal.	50
Pruebas de Columna	50
Pruebas de Reusabilidad.	52
Muestreo de Agua Potable Contaminada	54
Pruebas de Recuperación de Manganeso en Muestras de Agua Potable Contaminada.	56
Análisis Cuantitativo de Manganeso por Absorción Atómica	57
CONCLUSIONES	59
RECOMENDACIONES	60
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61
ANEXOS	66
Espectros de Infrarrojo de las Resinas Argopore.	66
Espectros de Infrarrojo de las Resinas Merrifield.	70
Espectros de Fluorescencia de las Resinas Argopore	75
Espectros de Fluorescencia de las Resinas Merrifield.	79

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Ejemplos de grupos enlazantes y grupos con los que puede reaccionar.	25
2	Temperatura y pH de las muestras de agua potable.	55

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Distribución de agua en el planeta.	16
2	Flujo del agua a través del subsuelo.	17
3	Esquema general de la síntesis orgánica en fase sólida.	23
4	Ejemplos de diferentes tipos de espaciadores.	24
5	Estructuras de los ligantes aminocarboxílicos EDTA y DTPA.	27
6	Comparación del calentamiento convencional y el calentamiento por microondas.	28
7	Frecuencias de vibración para los diferentes grupos funcionales.	29
8	Espectro de absorción y emisión de la fluoresceína.	30
9	Localización de las áreas de muestreo.	34
10	Síntesis de resinas modificadas con EDTA.	36
11	Reacción de formación de formaldoxima.	37
12	Procedimiento método formaldoxima.	38
13	Metodología de evaluación por columna.	39
14	Preparación de material para muestreo.	41
15	Procedimiento de muestreo.	41
16	Biblioteca de compuestos sintetizados.	43
17	Espectro de IR de resina de partida A6.	44
18	Espectro de IR de resina A6D.	45
19	Espectro de IR de resina A6E.	45
20	Espectros de excitación y emisión de fluorescencia de resina A8.	46
21	Espectros de fluorescencia de resina A8D	46
22	Espectros de fluorescencia de resina A8E.	47
23	Espectros de excitación y emisión de fluorescencia de resina M6.	48
24	Espectros de fluorescencia de resina M6D.	48

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
25	Espectros de fluorescencia de resina M6E.	49
26	Curva de calibración método formaldoxima-Mn.	50
27	Porcentaje de recuperación de Mn por cada material evaluado a partir de una solución de 10 ppm.	51
28	Manganeso recuperado por cada gramo de resina evaluada.	53
29	Curva de reusabilidad de la resina A6D.	54
30	Lugares muestreados en la ciudad de Navojoa, Sonora.	54
31	Lugares muestreados en la ciudad de Empalme, Sonora.	55
32	Concentración de Mn de las muestras de agua potable recolectadas.	56
33	Concentración de Mn en las muestras de agua potable 2, 3 y 7 antes y después de tratarse con la resina A6D.	57

RESUMEN

En el presente trabajo se reporta la síntesis de 12 materiales derivados de las resinas poliméricas Argopore (A) y Merrifield (M); las diaminas etilendiamina (2), hexilendiamina (6) y octilendiamina (8), y los agentes quelantes ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA).

Los materiales sintetizados fueron caracterizados por las técnicas de espectroscopía de infrarrojo y fluorescencia. Una vez confirmada su obtención, se evaluaron los materiales como agentes de remoción de manganeso en forma ideal por el método de columna obteniéndose una remoción superior al 90% para nueve de los materiales, llegando a más del 97% en ocho de ellos.

Se seleccionaron aquellos materiales que presentaron mejor resultado para realizar pruebas de reusabilidad, obteniendo que cada resina solo puede utilizarse dos veces, sin embargo, presentan una capacidad de remoción de hasta 6.46 mg de Mn por gramo de resina.

El material A6D fue el que presentó los mejores resultados tanto de capacidad de remoción como de reusabilidad, por lo que se seleccionó para realizar pruebas de remoción en muestras de agua potable contaminada.

Se realizó un muestreo de agua potable al sur del estado, en las ciudades de Navojoa y Empalme recolectando un total de siete muestras, las cuales fueron analizadas por absorción atómica con el fin de determinar su concentración de manganeso. Del total de muestras solo tres presentaron una concentración superior a lo permitido por la NOM-127-SSA1-1994. Estas muestras fueron pasadas a través de columnas con el material A6D, y se analizaron nuevamente por absorción atómica.

Las tres muestras presentaron una remoción superior al 50%, llegando incluso al 97% en el caso de una muestra altamente contaminada. Estos resultados sugieren que los materiales pueden ser utilizados como filtros de agua potable altamente contaminada con manganeso.

INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural imprescindible para la sobrevivencia de todos los seres vivos y para el desarrollo de los asentamientos humanos. Desde la antigüedad las primeras civilizaciones se asentaron cerca de abastecimientos naturales de agua, y hoy en día los asentamientos humanos y las grandes ciudades se encuentran cercanas a una fuente natural del vital líquido.

Con el crecimiento de la población los mantos superficiales de agua resultan insuficientes para abastecer a toda la población, por lo que se han explotado los mantos subterráneos en busca de mayores recursos hidráulicos. En 2013, en nuestro país se contaba con 4,203 mantos superficiales, mientras que los mantos subterráneos superaban los 15,000. En nuestro estado se contaba con 488 mantos subterráneos, los cuales aportaban más de 327 millones de m³ de agua (INEGI, 2013).

Las aguas subterráneas son de gran importancia para el abastecimiento de agua para aprovechamiento humano, ya que gracias a ellas ha sido posible habitar zonas del planeta que de otra forma no contarían con el suministro necesario del vital líquido para consumo humano. Este es el caso de varias poblaciones del sur del estado de Sonora, donde la principal fuente de abastecimiento de agua son los mantos subterráneos.

Una gran problemática que enfrentan las poblaciones del sur del estado, particularmente las regiones de Guaymas y Navojoa, es la presencia de manganeso en los mantos acuíferos subterráneos en concentraciones superiores a 0.15 mg/L que es el límite máximo permisible por la NOM-127-SSA1-1994. Lo anterior no solo ocasiona problemas en la calidad del agua, sino también problemas de mantenimiento y operación en los sistemas de abastecimiento al formar depósitos y obstruir la red de distribución (Piña y Ramírez, 2001).

Piña y Ramírez reportan que en México y en el mundo gran parte de las fuentes de abastecimiento de agua subterránea se ven afectadas por la presencia de hierro (Fe) y manganeso (Mn), los cuales se encuentran en forma soluble, que al oxidarse, ya sea al momento de la cloración o con el oxígeno del aire, se precipitan generando un color oscuro que provoca un rechazo de los consumidores, manchan la ropa, obstruyen tuberías, accesorios y bombas (Piña y Ramírez, 2001).

El manganeso se localiza en los mantos subterráneos debido a fuentes naturales del mismo, como lo son la erosión de suelos y rocas, pudiendo encontrarse en forma disuelta o suspendida. Las principales formas en que se localiza el manganeso en el medio acuático son Mn²⁺, MnCO₃(s), MnO₂(s) y MnS(s), siendo poco comunes formas como carbonatos ácidos, sulfatos y cloruros (Forstner y Wittmann, 1983).

Estudios realizados por Gómez-Álvarez y colaboradores sobre la contaminación de ríos, bahías y suelos cercanos a minas demuestran que los principales contaminantes son los metales potencialmente dañinos para la salud, tales como: cadmio, cobre, hierro, manganeso, plomo, mercurio y zinc y en algunos casos la concentración de estos metales se encuentran por encima de la normatividad (Gomez-Alvarez y col., 2007; Gomez-Alvarez y col., 2009; Gomez-Alvarez y col., 2011; Meza-Figueroa y col., 2009).

Se encuentran reportadas una variedad de metodologías que ayudan a disminuir la contaminación por metales pesados tanto en aguas como en suelos. Entre las que destacan la precipitación química, procesos de oxidación-reducción, utilización de zeolitas y de carbono activado y la bioadsorción. Algunas de estas metodologías presentan muy buenas respuestas para disminuir la contaminación (Eilbeck y Mattock, 1987; Izquierdo, 2010; Tchobanoglous y col., 2003).

Por lo mencionado anteriormente surge la necesidad de innovar y desarrollar nuevos materiales que permitan una mejor remoción de manganeso en el agua potable, ya que estudios recientes sugieren que además de afectar la calidad del agua y producir el rechazo de los consumidores, la exposición prolongada a concentraciones de manganeso superiores al límite máximo permisible podría causar daño neuronal en niños en edad escolar (Piña y Ramirez, 2001; Rodriguez-Agudelo y col., 2006).

Un área poco explorada con la finalidad de darle una aplicación en la descontaminación de aguas es la de inmovilizar agentes quelantes en resinas de poliestireno. Una manera de obtener dichos materiales es utilizando la ruta de síntesis orgánica en fase sólida (SOFS). Esta técnica se basa en el uso de una resina de poliestireno que se emplea en forma de pequeñas esferas y es insoluble en casi todos los solventes.

La síntesis orgánica en solución involucra procesos como aislamiento y purificación que requieren mucho tiempo. La síntesis en soportes sólidos permite que las reacciones sean cuantitativas en cada etapa y requiere de procesos simples como lavado y filtración. La selección de la resina, el grupo enlazante y la metodología de síntesis son factores determinantes para la obtención efectiva de los productos (Pina-Luis y col., 2004).

La inmovilización de moléculas quelantes en resinas poliméricas es una alternativa para recuperar iones metálicos en soluciones. Lo interesante de estos materiales es que se deben buscar las condiciones para formar quelatos estables con los metales. Una de las características de los agentes quelantes es que deben contener uno o más átomos donadores como el nitrógeno, oxígeno, fósforo o azufre; y otra característica importante es que estos ligantes puedan formar complejos con los metales cuando están unidos a la resina.

Las propiedades de coordinación de un ligante soportado en una resina están determinadas por una variedad de características estructurales del entorno del soporte polimérico como la naturaleza de la cadena principal, naturaleza del agente entrecruzante, grado o magnitud de entrecruzamiento, separación del ligante de la matriz polimérica y estructura adecuada para la difusión del(los) ión(es) hacia el sitio de intercambio o coordinación, fenómeno que depende de la extensión del grado de hinchamiento, solvatación, del tamaño del poro efectivo, del volumen del poro y de la estabilidad química y mecánica de las resinas en las condiciones particulares de trabajo.

La afinidad que presenten los materiales por algún catión metálico en especial va a depender también de las características de los ligantes utilizados, estos deben poseer diversos átomos donadores que posibiliten el reconocimiento y la unión a los metales, combinados con las propiedades físicas del ion metálico lo que nos proporcionará la formación de una estructura con funcionalidad deseada.

La estabilidad de los complejos se rige de acuerdo a la teoría de Pearson de ácidos y bases duras y blandas, y es adicional a otros factores que contribuyen a la fortaleza de los enlaces entre el donador y el aceptor. Se encuentra reportado que cuando el ligante presenta átomos donadores de oxígeno, considerado como una base dura, estos se unen más fuertemente a cationes como el calcio, magnesio, potasio, aluminio, gadolinio y europio, considerados todos estos metales como ácidos fuertes, en cambio cuando se tiene como grupos donadores al azufre, considerado como una base blanda, estos se unen a los ácidos blandos como el oro, plata, mercurio y cadmio; y cuando se tienen como átomos donadores al nitrógeno, considerado una base intermedia, estos átomos se unen a cationes como el cobre, zinc, manganeso, níquel, fierro, etc.

Se encuentra reportado que los ligantes del tipo amino carboxílico del tipo EDTA, DTPA, PDTA, DCTA, EGTA forman complejos fuertes de estequiometría 1:1 con los iones metálicos independientemente de la carga del catión, a excepción de los iones monovalentes como litio, sodio y potasio (Harris, 2006).

Con el avance de la tecnología han surgido diferentes metodologías y estrategias de síntesis, todas encaminadas a mejorar los rendimientos de los productos obtenidos y disminuir los tiempos de reacción; una de ellas fue la introducción de microondas como sistema de calentamiento. Al utilizar esta tecnología los tiempos de reacción se reducen sustancialmente en comparación cuando se emplean sistemas convencionales de calentamiento mientras que se mantienen rendimientos y selectividades aceptables (Kappe, 2004).

En este trabajo se reporta la síntesis de una biblioteca de 12 materiales obtenidos por la metodología de Síntesis Orgánica de Fase Sólida, utilizando como soporte las resinas de

Merrifield (M) y Argopore (A), variando la unidad espaciadora con las diaminas etilendiamina (2) hexilendiamina (6) y octilendiamina (8) y soportando las unidades quelantes ácido dietilentriaminopentaacético (D) y etilendiaminotetraacético (E).

OBJETIVOS

Objetivo General

Inmovilizar los agentes quelantes ácido dietilentriaminopentaacético y etilendiaminotetraacético en las resinas Merrifield y Argopore y valorar los materiales como agentes de remoción de Mn en forma ideal y en agua contaminada.

Objetivos Específicos

1. Inmovilizar los agentes quelantes ácido dietilentriaminopentaacético y etilendiaminotetraacético en las resinas Merrifield y Argopore variando la unidad espaciadora con las diaminas etilendiamina, hexilendiamina y octilendiamina.
2. Caracterizar los materiales obtenidos mediante la técnica espectroscópica de infrarrojo y fluorescencia.
3. Evaluar la capacidad de los materiales para la remoción de manganeso por la técnica de columna en forma ideal y en agua contaminada.
4. Realizar pruebas de reusabilidad de los materiales obtenidos.

ANTECEDENTES

El Agua en el Mundo

El agua es la sustancia más abundante en el planeta, aproximadamente el 71% de la superficie terrestre está cubierta por agua, siendo la mayor parte salobre y solo una pequeña parte agua dulce. El agua se encuentra distribuida en la superficie terrestre, en la atmósfera y el subsuelo en formas de océanos, lagos, ríos, casquetes polares, nubes, etc.

Del total de agua en el planeta alrededor del 97.5% no se encuentra disponible para consumo humano debido a que se encuentra formando parte de los océanos (Figura 1); del 2.5% restante que corresponde al agua dulce, el 70% no está disponible ya que se encuentra formando parte de los glaciares, nieve y hielo. Aproximadamente 10,5 millones de km³ se encuentran en el agua subterránea, mientras que solamente 135 mil km³ se encuentran en la superficie en forma de lagos, ríos, humedad de suelo y aire, etc (CONAGUA, 2012).

El abastecimiento de agua potable para los asentamientos humanos anteriormente se daba a partir de aguas superficiales, como los ríos, lagos arroyos y algunas aguas poco profundas como los manantiales y pozos de poca profundidad. Sin embargo, con la creciente población mundial se incrementó la demanda del vital líquido, por lo que cada vez las aguas subterráneas han cobrado mayor importancia.

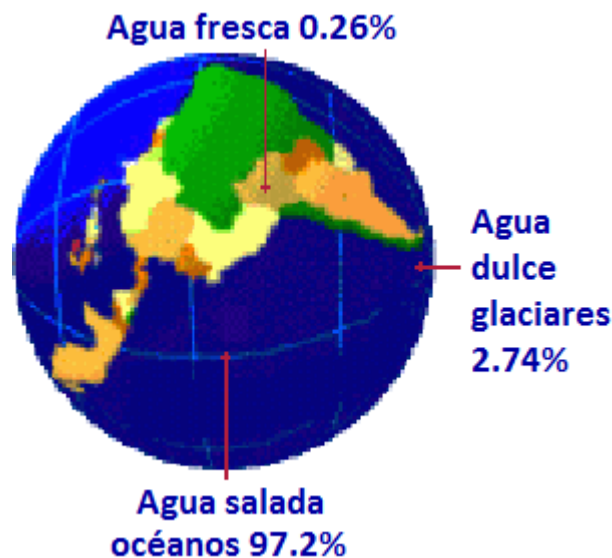


Figura 1. Distribución de agua en el planeta. (JUMAPAM, 2016)

El Agua Subterránea

La corteza terrestre está constituida por varios tipos de rocas; en muchos lugares estas rocas no se encuentran expuestas, sino que están ocultas por la vegetación y el paisaje. Casi todas las rocas que se encuentran cercanas a la superficie poseen pequeños poros, a través de los cuales se filtra el agua de la superficie hacia niveles inferiores en la corteza terrestre (Figura 2). A medida que se desciende, los poros de las rocas son cada vez más pequeños, hasta que llega el punto en que el agua deja de atravesar la roca y forma mantos acuíferos subterráneos (Price, 2003).



Figura 2. Flujo del agua a través del subsuelo. (U.S. Geological Survey, 2015)

El agua que se localiza en el subsuelo se conoce como agua subterránea, y se conoce que esta alcanza alrededor del 0.6 % del total de agua en el planeta. Las aguas subterráneas son una importante fuente de abastecimiento para tanto pequeñas comunidades como para las grandes ciudades, ya que pueden formarse pozos y manantiales acuíferos (Baird, 2001).

El subsuelo mexicano aloja una gran cantidad de fuentes subterráneas de agua; que su vez funcionan como vasos de almacenamiento, redes de acueductos, y plantas de tratamiento naturales. Las aguas subterráneas tienen una mayor importancia en países como México, ya

que cuenta con grandes regiones áridas donde el agua subterránea suele ser la principal y única fuente permanente de agua (CONAGUA, 2014).

Contaminación del agua subterránea por metales pesados. Los metales pesados están presentes en la tierra desde hace millones de años, se encuentran en casi todos los tipos de rocas pero se concentran en minas alrededor del mundo. Son llevados hacia la superficie por erupciones volcánicas y erosión del suelo; son lavados por los arroyos y a la larga se depositan en los sedimentos de lagos, ríos y océanos (Harte y col., 1995).

El agua subterránea al escurrir a través de las diferentes rocas, entra en contacto con diferentes sustancias tanto orgánicas como inorgánicas; algunas de las cuales son muy solubles. La geología local, así como actividades agrícolas e industriales en la región afectan la calidad de las fuentes subterráneas de agua, ya que pueden favorecer la acumulación de sustancias en el subsuelo y permitir que estas sean arrastradas por el agua filtrada (Kiely, 1999).

Los principales problemas de contaminación en el agua del subsuelo están ocasionados por la dureza, hierro, manganeso, sulfatos, cloruro sódico, sulfuro de hidrógeno y contaminantes industriales y agrícolas. Los metales son necesarios para la vida, participan en procesos metabólicos como cofactores y su deficiencia puede ocasionar enfermedades. Los metales pesados solo son tóxicos cuando se encuentran en concentraciones superiores a las permitidas (Kiely, 1999).

El Manganeso

El manganeso constituye el 0.1% de la corteza terrestre y se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza. Este elemento no se encuentra en su forma metálica libre, sino que se encuentra principalmente en forma de compuestos; principalmente óxidos, sulfuros, carbonatos y silicatos (CICAD, 2004).

El manganeso forma parte de una gran cantidad de sales minerales que se encuentran incrustadas en suelos y piedras, así como en el fondo de lagos y océanos. También puede encontrarse en plantas y animales por lo que se encuentra en los alimentos en pequeñas cantidades que son necesarias para nuestro organismo.

Los principales usos industriales del manganeso son en la producción de acero, ya que mejora su dureza, rigidez y solidez. También se utiliza como aditivo en la gasolina para mejorar su octanaje. Las personas que se encuentran cercanas a este tipo de industrias pueden tener

una sobreexposición a este metal, ya sea respirando aire contaminado o por contacto con agua o alimentos contaminados (ATSDR, 2016).

El Manganeso en el Agua

El manganeso de las rocas y suelo puede ser captado por el agua subterránea y permanecer en ella en forma soluble o como material particulado. Las formas predominantes en el agua son Mn^{+2} , $MnCO_3$ (s), MnS (s) y MnO_2 (s) dependiendo del pH en que se encuentren y como formas menos comunes están los sulfatos y cloruros (Forstner y Wittmann, 1983).

La química del manganeso en el agua está fuertemente influenciada por el pH y el potencial redox debido a la gran cantidad de estados de oxidación en que se puede presentar. Puede encontrarse unido a materia orgánica o a otros metales, y a medida que el potencial redox disminuye los estados de oxidación +3 y +4 pasan al estado +2, siendo este último el de mayor solubilidad en el agua.

En aguas dulces superficiales se han reportado concentraciones basales inferiores a 5 $\mu\text{g/L}$. Sin embargo, procesos naturales de filtración hacia el subsuelo, así como actividades antropogénicas pueden ser la causa de elevaciones importantes en la concentración de manganeso. Las principales fuentes de contaminación ambiental son los humos, polvos y aerosoles producidos por actividades mineras, procesos metalúrgicos e industriales (Forstner y Wittmann, 1983; IPCS, 1981).

De acuerdo a la norma oficial mexicana NOM-127-SSA1-1994 la concentración máxima permisible para manganeso en el agua potable es de 0.15 mg/L ya que de acuerdo a esta norma esta concentración garantiza que el agua es agradable a los sentidos y no causa efectos nocivos para la salud del consumidor (NOM-127-SSA1-1994).

Toxicología del Manganeso

Según la agencia estadounidense de protección ambiental, el consumo de manganeso requerido para un humano es de 0.14 mg/kg/día , lo cual se logra a través de los alimentos que consumimos diariamente; sin embargo, se puede tener un consumo mayor al estar expuesto a aire, agua o alimentos contaminados con este elemento (EPA, 1995).

El manganeso es un elemento esencial para el funcionamiento fisiológico de todas las especies animales, es indispensable para el correcto funcionamiento de enzimas celulares como manganeso superóxido dismutasa, piruvato carboxilasa, además de diversas cinasas.

Algunas patologías relacionadas con deficiencia de manganeso son hipocolesterolemia, dermatitis y pérdida moderada de peso (EPA, 2004).

Los casos de deficiencia de manganeso son raros, debido a que a través de los alimentos se obtiene fácilmente el manganeso diario requerido. No obstante, la exposición a manganeso es más frecuente, sobre todo en trabajadores de industrias de acero, donde se ha reportado pérdida de apetito sexual y daño en los espermatozoides (ATSDR, 2016).

Algunas patologías adicionales asociadas a la exposición a concentraciones elevadas de manganeso son neumonía y posibles alteraciones neurológicas por la acumulación de manganeso en el organismo (ATSDR, 2016).

El manganeso ingresa al organismo por vía oral o respiratoria principalmente, es transportado en el torrente sanguíneo en forma de complejo unido a proteínas plasmáticas y suele ser eficientemente retenido por el hígado para ser eliminado a través del sistema biliar. Se ha reportado que la acumulación suele ser mayor en infantes, ya que el sistema biliar no se encuentra completamente desarrollado (EPA, 2004).

El manganeso está presente en todos los tejidos del cuerpo, principalmente en hígado, riñones, páncreas y adrenales; en el caso de los infantes y jóvenes la acumulación se da principalmente en ciertas regiones del cerebro. Cabe mencionar que tanto hierro como manganeso comparten mecanismos de absorción, por lo que al presentarse una deficiencia de hierro se incrementa la absorción de ambos minerales (Finley, 1999).

Técnicas de Remoción de Metales Pesados

Existen una amplia variedad de metodologías utilizadas para remover metales pesados del agua, todas estas presentan diferentes ventajas y limitaciones; y algunas de estas se mencionan a continuación.

Precipitación Química

La precipitación química consiste en la formación de sustancias insolubles que pueden ser removidas del agua. Este proceso se realiza mediante la transformación de los iones metálicos solubles en compuestos insolubles al añadir agentes precipitantes como lo son el Ca(OH)_2 ó NaOH . Este procedimiento es ampliamente utilizado para el tratamiento de efluentes inorgánicos, ya que mediante el ajuste del pH a condiciones básicas se logra la precipitación de una gran cantidad de metales (Ribeiro y col., 2008)

Entre las ventajas de este método se encuentran la simplicidad de este, el uso de equipos económicos y la seguridad de las operaciones. Algunas de las desventajas son la gran cantidad de reactivos químicos necesarios para la remoción de metales a niveles aceptables, la formación de lodos y el uso de metodologías complementarias para su eliminación; las dificultades para lograr la remoción de diversos metales de manera simultánea debido a que cada metal requiere un intervalo de pH específico para precipitar, entre otros (Kurniawan y col., 2006).

Oxidación-Filtración

El proceso de oxidación-filtración consiste normalmente de un sistema de dosificación de productos químicos y filtros. Algunas veces se requiere un tanque de retención y un sistema de ajuste de pH con hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de calcio o cal hidratada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ o carbonato de sodio (Na_2CO_3). Como agentes oxidantes pueden usarse gas cloro o hipoclorito. Este proceso opera a pH mayor o igual a 8.4, pero se tienen deficiencias en el proceso de filtración por la formación de precipitados coloidales que pasan a través del filtro (Sommerfeld, 1999).

Ósmosis Inversa

La ósmosis inversa es una técnica de desmineralización basada en membranas, las cuales actúan como barreras permeables selectivas que permiten el paso de algunas sustancias como el agua mientras retienen otras como los metales disueltos. Esta técnica surge a partir de la ósmosis natural, donde al poner dos soluciones de diferentes concentraciones en contacto a través de una membrana debido a la presión osmótica generada por la mayor cantidad de solutos en un lado de la membrana, el agua fluiría a través de la membrana desde la solución menos concentrada a la más concentrada, igualando de esta forma las concentraciones en ambos lados de la membrana (DSS, 2012).

En la ósmosis inversa se genera una presión que vence a la presión osmótica natural, de tal forma que el agua fluiría a través de la membrana desde la solución más concentrada hacia la menos concentrada quedando los solutos de un lado de la membrana y el agua filtrada del otro.

Una de las principales aplicaciones de la ósmosis inversa para agua potable es la desalinización, así como la remoción de la dureza del agua en lo que presentan porcentajes de hasta 99,75% de remoción de iones. Algunos inconvenientes de la ósmosis inversa es que

frecuentemente se obstruyen las membranas por sólidos disueltos, lo cual eleva los costos de mantenimiento y en ocasiones puede ser necesario reemplazar las membranas (DSS, 2012).

Adsorción

El proceso de adsorción puede definirse como la tendencia de un componente del sistema a concentrarse en la interface. Hay una clara diferencia entre el proceso de adsorción y absorción, en el segundo hay una penetración física de una fase en otra, mientras que en el primero solo se da la interacción en la superficie (UNAM, 2012).

La adsorción es útil para recuperar solutos a partir de soluciones diluídas. Durante esta operación, el soluto se une de manera reversible a la matriz sólida del adsorbente en una operación lenta pero selectiva. Algunos de los adsorbentes más utilizados son: carbón activado, alúmina activada, gel de sílice, algunas tierras o arcillas activadas y las zeolitas (Yeomans, 1995).

Además de que este método es utilizado preferentemente en soluciones diluídas, otra desventaja es la saturación del adsorbente, por lo que se debe estimar el tiempo en que se satura el material y debe iniciarse el ciclo de regeneración del sólido para posteriormente reiniciar el proceso de adsorción.

Intercambio Iónico

Este procedimiento se utiliza generalmente para tratar la dureza, utilizando resinas sintéticas que intercambian los iones Ca^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} presentes en el agua por iones sodio obteniendo como resultado un incremento de la concentración de sodio en el agua tratada. Una desventaja de este procedimiento son los precipitados de calcio, que se forman por la presencia de oxígeno bloqueando los sitios del intercambio iónico y saturando la resina. Este procedimiento no se recomienda para remover Fe y Mn ya que existe una mayor afinidad por calcio y otros cationes (Piña y Ramirez, 2001).

Síntesis Orgánica en Fase Sólida

Un área poco explorada es la aplicación de resinas quelantes para la remoción de metales pesados en agua contaminada. Este tipo de materiales pueden ser obtenidos por síntesis

orgánica en fase sólida, la cual se ha utilizado para la producción de bibliotecas de compuestos dentro de la química combinatoria pero que poco a poco está comenzando a estudiarse su aplicación para la remoción de metales pesados del agua.

La síntesis orgánica en fase sólida fue desarrollada por R.B. Merrifield. Esta técnica se basa en el uso de resinas en forma de pequeñas esferas, las cuales son insolubles en la mayoría de los disolventes, además presenta varias ventajas en comparación con la síntesis tradicional como: los productos se purifican fácilmente por filtración, las reacciones se llevan a cabo con exceso de reactivo asegurando una reacción completa, las resinas son reutilizables (Fritz y col., 2000).

Para la síntesis de resinas quelantes es importante considerar diversos factores como lo son el soporte sólido, el espaciador y la unidad enlazante (Figura 3). Considerando lo anterior, es posible realizar la síntesis de diversos materiales variando cada uno de los componentes y así obtener una biblioteca de compuestos con estructura similar pero que posiblemente presenten diferente afinidad hacia los metales (Merrifield, 1997).

A continuación se explica cada una de las partes que componen la técnica de síntesis orgánica en fase sólida.



Figura 3. Esquema general de la síntesis orgánica en fase sólida

Soporte Sólido

Existen una gran variedad de soportes sólidos disponibles comercialmente, las más comunes son las resinas de poliestireno con divinilbenceno como agente entrecruzante. A este grupo de resinas pertenecen las resinas Merrifield y Argopore, las cuales solo difieren en el grado de polimerización.

El soporte sólido suele representarse como una esfera sólida inerte, lo que resulta incorrecto, ya que el soporte sólido cumple con la misma función que el disolvente en la síntesis tradicional, proporciona el microambiente donde se llevan a cabo las reacciones. (Li y Yan, 1998).

La rigidez del soporte depende del grado de entrecruzamiento en la misma, siendo más rígida a mayor grado de entrecruzamiento. Otra característica a considerar es el cargado de la resina, es decir, la cantidad de sitios de reacción que presenta el soporte los cuales se reportan en mmoles por gramo de resina. Al representar los soportes sólidos se dibujan los sitios de reacción en la parte exterior del soporte, sin embargo, la mayor parte de los sitios se ubican en el interior de la resina, por lo cual las moléculas que reaccionarán deben ingresar en la estructura de la resina hasta los sitios de reacción (Li y Yan, 1998).

Espaciador

El espaciador es la parte de la resina que une al soporte polimérico con el grupo o unidad enlazante. Esta unidad presenta varias funciones en la SOFS, entre las que se encuentra separar a la unidad enlazante con el soporte sólido; ayuda en las propiedades de expansión o hinchamiento de las resinas para dar mayor propiedad como solución y mejorar la compatibilidad con los disolventes. Una de las características del espaciador es que debe presentar estabilidad en las diferentes etapas de síntesis, a las que se someterán las resinas para obtener un producto en específico (Guillier y col., 2000).

En la figura 4 se muestran diferentes tipos de espaciadores utilizados en SOFS.

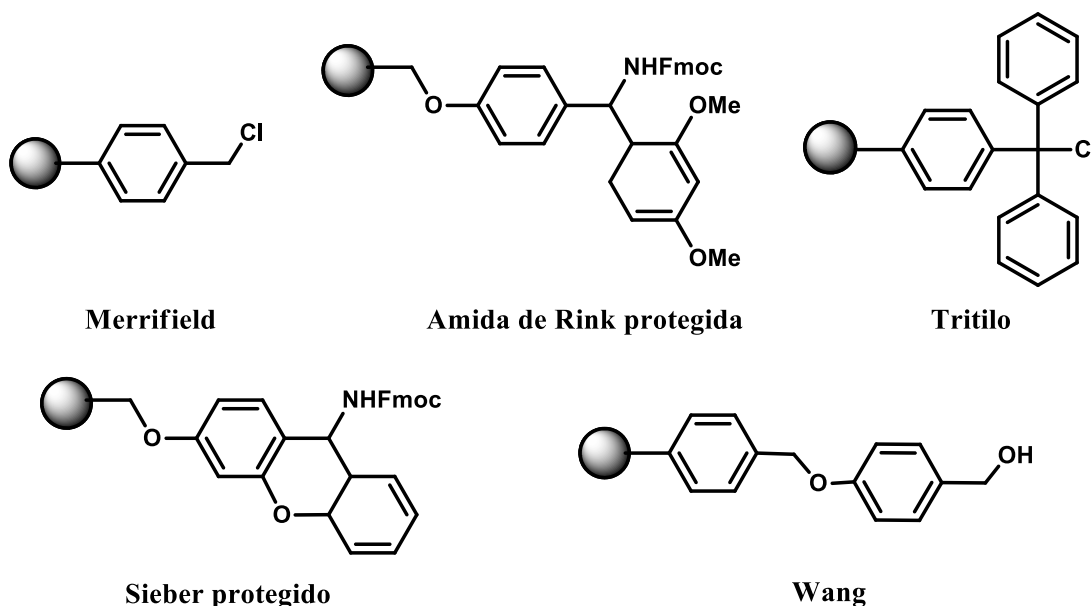


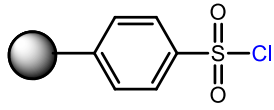
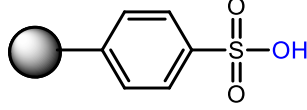
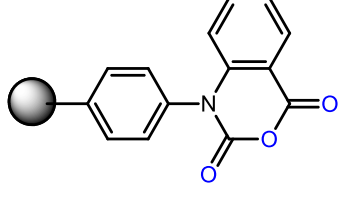
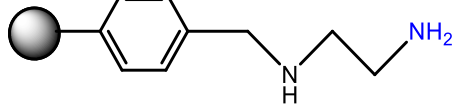
Figura 4. Ejemplos de diferentes tipos de espaciadores

Unidad Enlazante

La unidad enlazante o enlazador es una molécula que sirve para conectar de manera estable y reversible la primera unidad de la síntesis al soporte sólido. Un enlazador debe de ser estable, químicamente compatible con la matriz y el compuesto sintetizado, y permitir la liberación del compuesto de la resina en cualquier momento de la síntesis. La adecuada elección del grupo enlazante es un factor muy importante en el diseño de síntesis en fase sólida. Esta unidad se elige de acuerdo al tipo de reacción química que se llevará a cabo, de ataque nucleofílico, electrofílico, asistida por metales, en condiciones de reducción, oxidativas, entre otras (Guillier y col., 2000).

En la tabla 1 se presentan algunos tipos de enlazantes y con cual tipo de compuestos puede reaccionar.

Tabla 1. Ejemplos de grupos enlazantes y grupos con los que puede reaccionar.

Grupo enlazante	Estructura	Grupos con los que puede reaccionar
Cloruro de sulfonilo		Alcoholes, aminas
Ácido p-toluensulfónico		Alcoholes, aminas
Anhídrido isatoico		Aminas, hidracinas
Etilendiamina		Cloruros de acilo, isocianatos, tiocianatos, aldehídos, ácidos, cloruros de sulfonilos

Utilizando la SOFS se pueden preparar diferentes tipos de materiales como es la síntesis de péptidos, síntesis de fármacos o preparar materiales con capacidad de remover algunos contaminantes como pueden ser aniones o cationes. Para remover cationes es necesario inmovilizar en las resinas moléculas que puedan formar interacciones con los metales y a este tipo de moléculas se les llama ligantes.

Ligantes

Los ligantes se pueden definir como iones o moléculas que poseen en su estructura por lo menos un par de electrones libres, es decir, que no se encuentran formando parte de un enlace y por ende pueden ser donados para la formación de un enlace covalente coordinado. Las moléculas con átomos de elementos no metálicos actúan como donadores de electrones. Los principales átomos donadores son N, P, O, S y los átomos del grupo de los halógenos (Atkins y col., 2008; Rodgers, 1995).

Los ligantes también son llamados bases de Lewis, mientras que los iones metálicos o moléculas que presentan su capa de valencia incompleta son ácidos de Lewis. Las bases de Lewis donan un par de electrones a los ácidos de Lewis para formar un enlace covalente coordinado (Atkins y col., 2008; Rodgers, 1995).

Existen muchos tipos de ligantes y diferentes clasificaciones de los mismos, sin embargo una de las más importantes es de acuerdo a su estructura y al número de átomos donadores que presenta, pudiendo un mismo ligante formar uno, dos o más enlaces coordinados con el mismo ácido de Lewis. Los ligantes que forman más de un enlace coordinado con el mismo ácido se conocen como agentes quelantes debido a la forma en que atrapan al ión metálico en diferentes puntos (Rodgers, 1995).

Ligantes Tipo Aminocarboxílicos

Dentro de los agentes quelantes, algunos de los más importantes son los ligantes aminocarboxílicos, los cuales se caracterizan por presentar en su estructura una cadena de carbonos con algunos grupos amino intermedios y grupos ácido en los extremos de la cadena.

Algunos ejemplos de ligantes aminocarboxílicos son EDTA, PDTA, DTPA, EGTA, DCTA, etc. Los cuales son ampliamente utilizados como agentes quelantes, ya que por su estructura pueden formar complejos de coordinación con metales más estables que los formados por otros ligantes, ya que este grupo de compuestos puede unir al metal hasta por 6 puntos a la vez.

Una de las principales aplicaciones de estos compuestos son las valoraciones complejométricas, para determinar la cantidad de cierto metal en una muestra como por ejemplo en la determinación de la dureza del agua.

El EDTA también es utilizado como agente anticoagulante en los tubos de muestra sanguínea, ya que atrapa los iones calcio presentes en la sangre, con lo que inhibe el proceso de coagulación. El DTPA es utilizado como medicamento en casos de envenenamiento por plutonio, americio y curio radiactivo; otra aplicación es en la medición de la tasa de filtración

glomerular utilizando el DTPA marcado con Tc99m (CDC, 2014; Noguera y Jaime, 2000). En la figura 5 se presentan las estructuras de EDTA y DTPA.

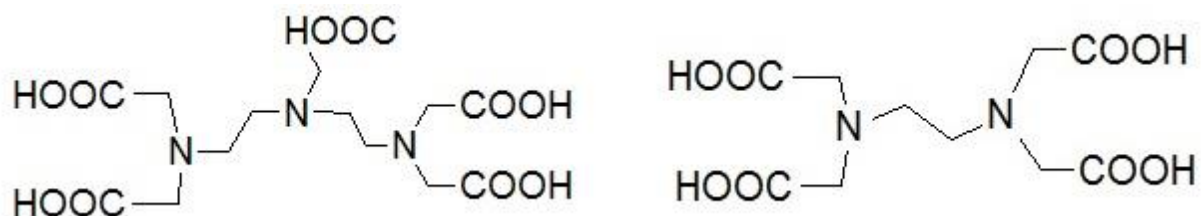


Figura 5. Estructuras de los ligantes aminocarboxílicos EDTA (derecha) y DTPA (izquierda).

Síntesis Orgánica Asistida por Microondas

En los últimos años, el calentamiento de las reacciones químicas por la energía de microondas ha sido un tema cada vez más popular en la comunidad científica. La síntesis por microondas representa un gran avance en la metodología de la química sintética, desde el año 2000 esta metodología de síntesis se aplica en la industria farmacéutica. La síntesis por microondas desde entonces ha demostrado ser una herramienta invaluable para las aplicaciones de la química médica y el descubrimiento de fármacos ya que a menudo reduce considerablemente los tiempos de reacción, típicamente de días o de horas a minutos o incluso segundos.⁴ En conjunto con las condiciones libres de solvente, los métodos de microondas resultan en una tecnología eficiente y segura, apoyando a la química verde (Hayes, 2002).

La activación por microondas ha sido utilizada con gran éxito en varios casos de síntesis de amidas por irradiación directa de la mezcla de aminas y ácidos carboxílicos. La síntesis de amidas asistida por microondas es eficiente y selectiva para la acilación de las aminas (Perreux y col., 2002; Petricci y col., 2004; Valeur y Bradley, 2009).

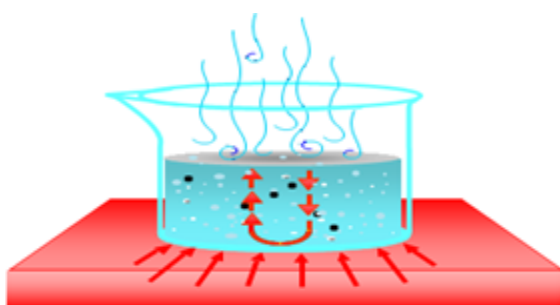
El calentamiento convencional, se conoce desde hace tiempo que es ineficiente y consume mucho tiempo, lo que lo hace limitando. La síntesis por microondas puede ser aplicada para algunas reacciones, creando reacciones más rápidas, mejorando los rendimientos y produciendo reacciones más limpias, mediante la reducción de reacciones secundarias no deseadas. Debido a que las microondas pueden transferir energía directamente a las especies reactivas, se denomina calentamiento molecular, que pueden promover las transformaciones que actualmente no son posibles con los métodos de calentamiento convencional, como

resultado los reactores de microondas se han convertido en una poderosa herramienta de síntesis.

Calentamiento Térmico Convencional vs calentamiento por Microondas

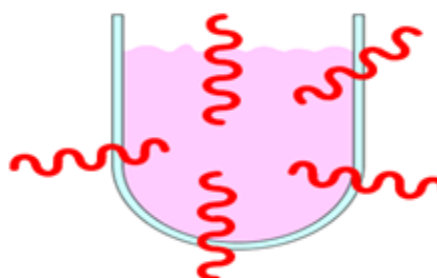
Tradicionalmente, la síntesis orgánica es llevada a cabo por calentamiento conductivo con una fuente de calor externa (por ejemplo, baño de aceite). Este es un método relativamente lento e ineficiente para la transferencia de energía en el sistema ya que depende de las corrientes de convección y de la conductividad térmica de los diversos materiales que deben ser penetrados, y generalmente resultando una mayor temperatura en el recipiente de reacción que en la mezcla de reacción.

En contraste, la irradiación de microondas produce un calentamiento eficiente interno por acoplamiento directo de la energía de las microondas con las moléculas (solventes, reactivos, catalizadores) que están presentes en la mezcla de reacción. Debido a que el proceso no depende de la conductividad térmica de los materiales del reactor, el resultado es un supercalentamiento localizado instantáneo de cualquier cosa que va a reaccionar ya sea por rotación dipolar o conducción iónica, los dos mecanismos fundamentales para la transferencia de energía de microondas a la sustancia que se calienta. La irradiación de microondas, por lo tanto, aumenta la temperatura del volumen total simultáneamente (mayor calentamiento) mientras que en el recipiente de calentamiento convencional, la mezcla de reacción en contacto con la pared del recipiente se calienta primero (Figura 6). (Hayes, 2002).



Calentamiento por conducción:

La energía se transfiere a través de las paredes del vaso y posteriormente la energía es transferida al solvente y a las moléculas a reaccionar.



Calentamiento por microondas:

La pared del tubo de reacción es transparente a la energía.

La energía pasa directamente a las moléculas que se encuentran en la solución.

Figura 6. Comparación del calentamiento convencional y el calentamiento por microondas (Hayes, 2002).

Técnicas de Caracterización de Materiales

Existen diversas técnicas instrumentales que permiten la caracterización de los productos de una reacción. Estas técnicas se fundamentan en la interacción de la luz con las moléculas de la muestra a analizar. En este trabajo se utilizaron las técnicas de infrarrojo y fluorescencia para la caracterización de los materiales obtenidos.

Espectroscopía de Infrarrojo

La espectroscopia infrarroja es una herramienta poderosa para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos puros porque, a excepción de las moléculas homonucleares como O_2 , N_2 y Cl_2 todas las especies químicas moleculares absorben radiación infrarroja. Además cada compuesto molecular tiene un espectro de absorción infrarroja único, por lo que esta técnica es muy útil para la identificación estructural de compuestos moleculares (Skoog, 2015).

La energía de radiación infrarroja al incidir sobre las moléculas genera que los enlaces presenten diferentes movimientos como: vibraciones y rotaciones. Dentro de las vibraciones se encuentran las vibraciones de estiramiento y las de rotación. La cantidad de radiación que absorbe la molécula dependerá del tipo y número de enlaces que presente, lo que permite determinar grupos funcionales presentes en el analito. En la Figura 7 se muestra las regiones de frecuencias de vibración característica de cada grupo funcional.

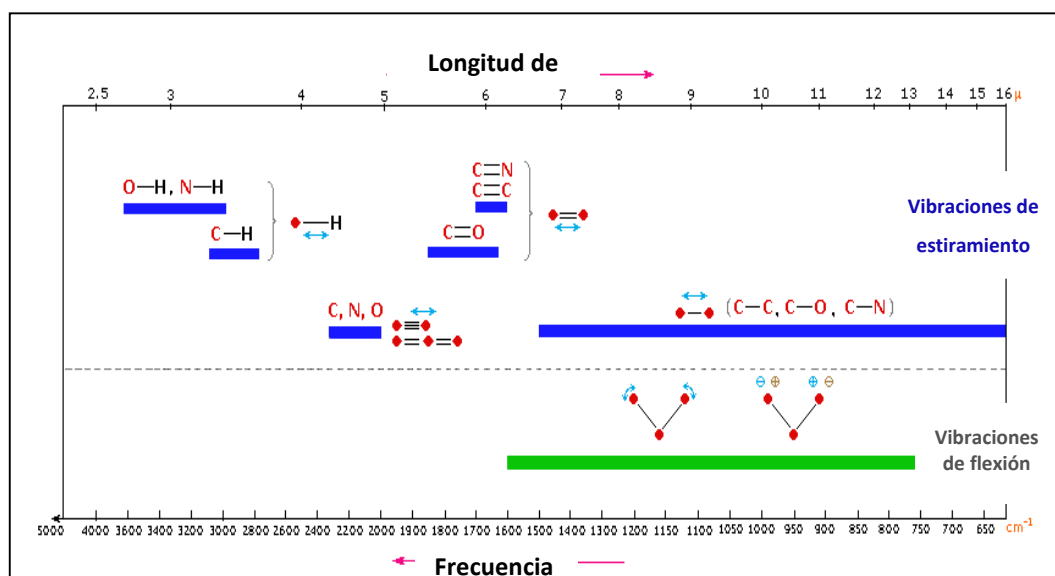


Figura 7. Frecuencias de vibración para los diferentes grupos funcionales.

Espectroscopía de Fluorescencia

La fluorescencia es un proceso de fotoluminiscencia en el cual los átomos o las moléculas son excitados mediante la absorción de radiación electromagnética, posteriormente las especies excitadas se relajan y regresan a su estado basal, liberando su exceso de energía en forma de fotones.

Existen diferentes mecanismos por los cuales un átomo o molécula excitada regresa a su estado basal, estos mecanismos pueden clasificarse como relajación no radiativa y emisión de fluorescencia. Ambos mecanismos compiten entre sí, y generalmente la relajación no radiativa se presenta con mayor velocidad, por lo que la energía liberada en forma de luz es menor a la que se absorbió inicialmente, una de las características es que la longitud de onda luz emitida sea de mayor longitud de onda que la absorbida. Esto es debido a que la liberación de energía es a partir del orbital de menor energía del estado excitado. En la Figura 8 se presenta los espectros de absorción y emisión de la fluoresceína.

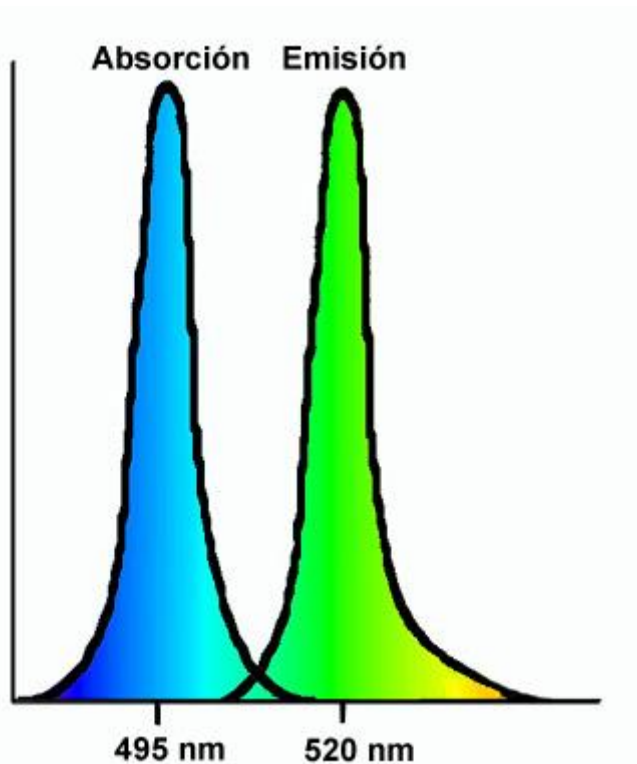


Figura 8. Espectro de absorción y emisión de la fluoresceína (CNB, 2000).

La fluorescencia molecular se mide excitando una muestra a una longitud de onda de absorción, también llamada longitud de onda de excitación, y midiendo la emisión a una longitud de onda mayor llamada longitud de onda de emisión o de fluorescencia. Esta técnica es mucho más sensible que la espectroscopia de UV-Vis, sin embargo, la emisión de fluorescencia de un compuesto puede variar dependiendo del entorno químico así como por la estructura de la molécula. La fluorescencia de un compuesto se puede modificar al variar el entorno químico como es el cambio de solvente, modificaciones en el pH del medio, el cambio de temperatura así como la presencia de oxígeno en medio. La intensidad de fluorescencia de un compuesto depende también del rendimiento cuántico de dicha molécula así como de la estructura de la misma. (Skoog, 2015).

En esto último, se basa la SOFS para la caracterización de los materiales. Las resinas derivadas de poliestireno presentan como cromóforos a las unidades aromáticas, presentando una intensidad y posición de sus bandas características. Cuando se llevan a cabo reacciones en dichos materiales, se realizan modificaciones en la estructura y por consiguiente la intensidad de fluorescencia y la posición del máximo de emisión varían. Permitiendo caracterizar a dichos materiales.

Técnicas de Cuantificación de Manganeso

Existen diversos métodos para la cuantificación de manganeso dependiendo de la muestra que se deseé analizar. En el caso del agua potable existen los métodos colorimétricos, los cuales se fundamentan en la formación de un compuesto colorido derivado del manganeso como es el caso del método del peryodato; y los métodos de formación de complejos como el de formaldoxima. En ambos casos la cuantificación se realiza midiendo la absorbancia del analito formado con un espectrofotómetro de UV-Vis.

Anteriormente los métodos colorimétricos eran los principales para la cuantificación de metales, sin embargo en la actualidad existe la espectroscopía de absorción atómica, la cual se ha convertido en el estándar de oro para la cuantificación de metales no solo en agua, sino en una gran diversidad de muestras, presentando mayor especificada que los métodos colorimétricos.

Espectroscopía de Ultravioleta Visible

La espectroscopía de ultravioleta visible, es el más antiguo de los métodos espectrométricos y a menudo es llamada espectroscopía de absorción electrónica; ya que mide las transiciones

electrónicas dentro de la molécula. Lo anterior se logra midiendo una fracción de luz de una longitud de onda que atraviesa la muestra. Usualmente la luz utilizada se encuentra en los intervalos de 200 a 360 nm (ultravioleta cercano) y 360 a 800 nm (visible).

La absorción de energía en forma de luz solo se da cuando la energía corresponde a la de una posible transición electrónica en la molécula estudiada. A la absorción de energía se le denomina excitación electrónica, y se asocia con el movimiento de un electrón desde un orbital molecular ocupado a uno desocupado (Skoog y col., 2015).

La espectroscopía de UV-Vis se utiliza comúnmente para determinación de estructuras orgánicas que presenten dobles enlaces conjugados (cromóforos), como compuestos aromáticos, dienos y polienos. Por otra parte la medición de la absorción de radiación ultravioleta y visible es una prueba útil y sensible para la cuantificación de sustancias tanto orgánicas como inorgánicas (Skoog y col., 2015).

La absorbancia de una muestra es proporcional a la concentración de la sustancia que absorbe la radiación ultravioleta y/o visible. Esta cantidad de luz absorbida por una solución en particular está determinada cuantitativamente por la ley de Lambert- Beer.

$$A = -\log T = \epsilon bc$$

Donde: A: Absorbancia, T: Transmitancia, ϵ : Coeficiente de extinción molar, b: longitud de la celda en cm, c: concentración de la muestra en moles/ litros (Skoog y col., 2015).

Método de Formaldoxima.

El método de formaldoxima es un método espectrofotométrico para la cuantificación de manganeso, el cual se fundamenta en la adición de una solución de formaldoxima a una porción de ensayo y la medición de la absorbancia del complejo de color naranja-rojo, formado por el reactivo y el manganeso presente en la muestra, a una longitud de onda de aproximadamente de 450 nm (ISO 6333:1986, 2015).

Cuando el manganeso presente en la muestra de agua potable se encuentra suspendido o vinculado orgánicamente, se requiere un tratamiento previo con un agente oxidante como peroxodisulfato de potasio ($K_2S_2O_8$) o una mezcla de ácidos para convertir el manganeso a una forma soluble capaz de reaccionar con formaldoxima (ISO 6333:1986, 2015).

El complejo de formaldoxima manganeso es estable entre valores de pH de 9.5 y 10.5, para lo cual se utiliza una solución de hidróxido de amonio al 20% para mantener el pH óptimo. La intensidad del color producido es proporcional a la cantidad presente de manganeso lo que permite determinar su concentración mediante la medición de la absorbancia a 450 nm.

Área de Estudio

De acuerdo a lo ya reportado por la bibliografía se tomaron dos áreas de estudio dentro del estado. En primer lugar el área de la ciudad de Navojoa y en segundo el área de la ciudad de Empalme, ya que ambos sitios presentan serios problemas en la calidad del agua potable debido a la alta concentración de manganeso.

Localización

El municipio de Navojoa se encuentra en la llanura costera del pacífico al oeste de la sierra madre occidental al sur del estado. Colinda al norte con los municipios de Rosario y Quiriego, al este con Álamos, al oeste con Cajeme y al sur con el municipio de Etchojoa. La ciudad de Navojoa es la cabecera municipal y la principal ciudad del municipio homónimo se localiza en las coordenadas 27°50' latitud norte y 109°27' longitud oeste, a 38 m s.n.m. (metros sobre el nivel del mar) y a 47 km del litoral (Figura 9).

El municipio de Empalme se localiza en la parte sureste del estado en la costa del mar de cortés. Se encuentra rodeado en su totalidad por el municipio de Guaymas, con el que comparte algunos servicios como es el caso del abastecimiento de agua potable debido a la cercanía entre sus cabeceras municipales. La ciudad de Empalme es la cabecera municipal, se localiza en las coordenadas 27°57' latitud norte y 110°48' longitud oeste, se ubica a tan solo 3 m s.n.m. con algunas colonias en la costa de la bahía de Guaymas-Empalme (Figura 9).



Figura 9. Localización de las áreas de muestreo.

Captación de Agua Potable

En la ciudad de Navojoa, Sonora el sistema de captación de agua potable es principalmente a través de pozos localizados en el municipio en el delta del río Mayo. Inicialmente se abastecía la ciudad directamente del río Mayo, sin embargo, debido a la alta concentración de manganeso se pasó al abastecimiento a través de pozos.

La región de Guaymas-Empalme es abastecida de agua potable por dos fuentes principales. En primer lugar existen una serie de pozos en la región, los cuales abastecen parcialmente a ambas ciudades, sin embargo, actualmente se está presentando el problema de sobreexplotación de los pozos y la consecuente entrada de agua salada al pozo. La segunda fuente de abastecimiento son una serie de pozos localizados en el valle del río Yaqui a 130 km de la ciudad de Guaymas, cuya agua es transportada hasta Guaymas a través de un acueducto subterráneo; se ha reportado que en estos pozos se presentan elevadas concentraciones de manganeso, del cual una fracción precipita al ser transportado por el acueducto reduciendo el lumen del mismo, siendo necesarios interrupciones en el abastecimiento de agua potable para dar mantenimiento al acueducto (Ramírez y col., 2005).

MATERIALES Y MÉTODOS

Materiales y Reactivos

- Resina Merrifield de 1.2 mmol/g, marca Aldrich modificada con las diaminas etilendiamina, hexilendiamina y octilendiamina.
- Resina Argopore de 1.2 mmol/g, marca Argonauts modificada con las diaminas etilendiamina, hexilendiamina y octilendiamina.
- N,N-Dimetilformamida (DMF), marca Fisher Scientific
- N,N'-diisopropilcarbodiimida (DIC), marca Aldrich
- 1-Hidroxibenzotriazol hidrato (HOBt), marca Aldrich
- Ácido etilendiaminotetraacético sal disódica (EDTANa₂), marca Aldrich
- Ácido dietilentriaminopentaacético dianhídrido (DTPA), marca Aldrich
- Hidróxido de amonio, marca Fermont
- Hidrocloruro de hidroxilamina, marca Aldrich
- Paraformaldehído, marca Aldrich
- Ácido nítrico (HNO₃) marca Faga Lab
- Acetona, marca Faga Lab
- Etanol, marca J.T. Baker
- Agua deionizada Nanopure Diamond
- Cloruro de manganeso marca Merck
- Ácido clorhídrico (HCl) marca Faga Lab

Procedimiento Experimental

Síntesis de los Materiales

La síntesis de los materiales se realizó siguiendo la metodología propuesta por Santacruz y colaboradores, con la variación de que se partió de las resinas Argopore (A) y Merrifield (M) ya modificadas con las diaminas etilendiamina (2), hexilendiamina (6) y octilendiamina (8). Las resinas modificadas se hicieron reaccionar con los agentes quelantes ácido etilendiaminotetraacético (E) y dietilentriaminopentaacético (D) utilizando calentamiento por microondas para obtener una biblioteca de 12 resinas quelantes a evaluar. (Santacruz y col., 2009)

Inmovilización de EDTA y DTPA. En esta etapa se adicionaron las unidades quelantes ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA) y etilendiaminotetraacético (EDTA) a las resinas modificadas. Se colocaron 0.1g de cada resina con diferente espaciador en un reactor de 10 mL para microondas, se adicionaron aproximadamente 5 mL de DMF y posteriormente se agregaron 0.36 mmol de EDTA y 0.36 mmol de DTPA respectivamente, 0.36 mmol de N,N'-diisopropilcarbodiimida (DIC) y de 1-Hidroxibenzotriazol (HOBt). Se taparon los tubos y colocaron en un equipo de microondas marca CEM, modelo Discover durante 1 hora a una temperatura de 30°C. Para la purificación se llevó a cabo filtración al vacío, y lavados con agua, etanol y acetona para eliminar los residuos de la reacción y únicamente obtener el agente quelante soportado en la resina modificada. Cada material obtenido se dejó secar los materiales obtenidos en una estufa de vacío durante 6 horas para ser caracterizados posteriormente. En la figura 10 se muestra el esquema de reacción.

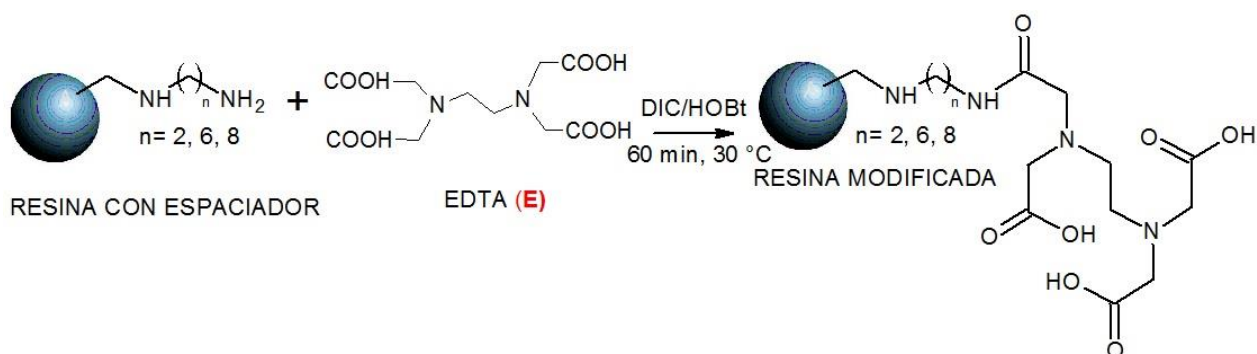


Figura 10. Síntesis de resinas modificadas con EDTA

Caracterización de los Materiales

La caracterización de los materiales se llevó a cabo mediante la técnica de infrarrojo y la de fluorescencia, con la finalidad de verificar la presencia de los grupos funcionales esperados, así como analizar los cambios en los máximos de absorción y emisión de fluorescencia de las resinas funcionalizadas, en comparación con las resinas sin funcionalizar.

Los espectros de infrarrojo de las resinas modificadas y de las resinas funcionalizadas se obtuvieron en pastillas de KBr utilizando un espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer Modelo Frontier. Mientras que los espectros de fluorescencia se obtuvieron en un espectrofotómetro de luminiscencia marca Perkin-Elmer, modelo LS50.

Método de Formaldoxima para Cuantificación de Manganeso

Para determinar la concentración de manganeso en el agua antes y después de tratarse con las resinas sintetizadas se utilizó primeramente el método espectrofotométrico de formaldoxima, para esto se siguió la metodología reportada por Armstrong y colaboradores (Armstrong y col., 1979).

Se preparó el reactivo de formaldoxima el mismo día de uso, para ello se colocaron 0.4g de hidrocloreto de hidroxilamina ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) en una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) al 40% y se agregaron 0.5 mL de paraformaldehído al 37%, se agitó y se dejó reposar alrededor de 20 minutos para que se llevara a cabo la reacción como se muestra en la figura 11.

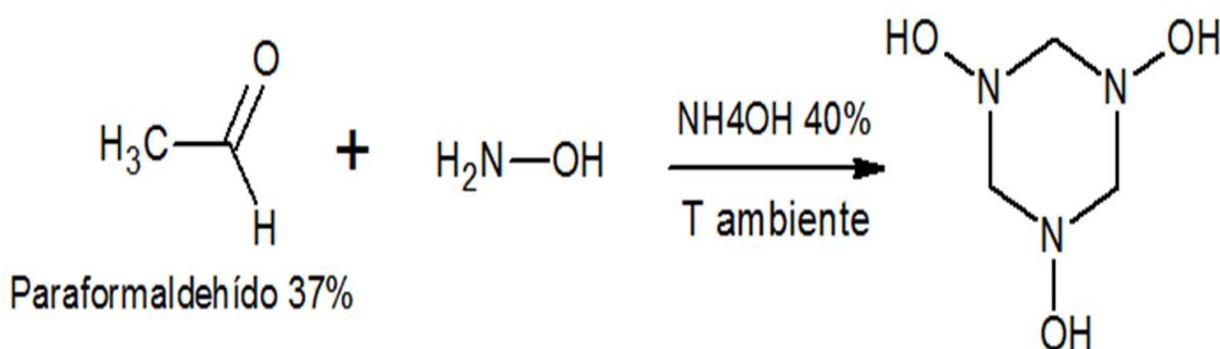


Figura 11. Reacción de formación de formaldoxima

Se preparó una curva de calibración con diferentes concentraciones de manganeso entre 0 y 12 ppm, también se prepararon las muestras tomando 3 mL de cada una y agregando 3 mL de agua deionizada; posteriormente se agregaron 0.5 mL del reactivo de formaldoxima y se dejaron reposar 2 minutos, se agregaron 0.1 mL de una solución 0.1 M de EDTA y 0.2 mL de solución de hidroxilamina al 10% para eliminar la interferencia por hierro, se dejó desarrollar un color rojo-anaranjado por 10 minutos y se midió la absorbancia a 450 nm en un espectrofotómetro de arreglo de diodos marca Agilent modelo 8453 (figura 12).

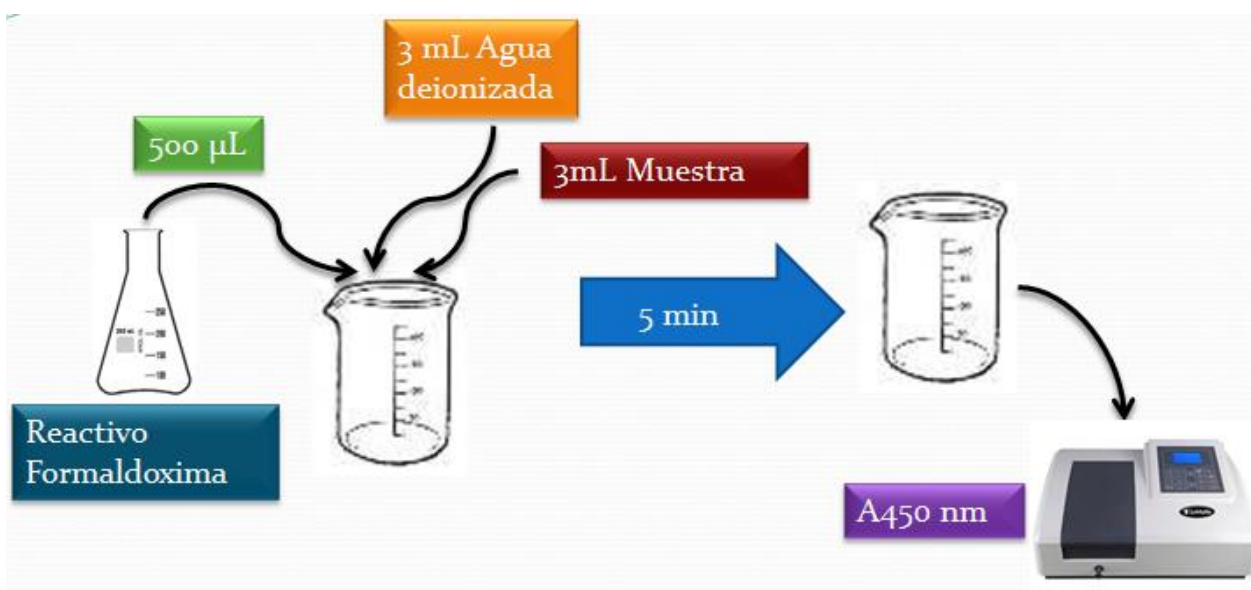


Figura 12. Procedimiento método formaldoxima

Pruebas de Recuperación de Manganeso en Forma Ideal

Para las pruebas de capacidad de recuperación en forma ideal se utilizó una solución de MnCl_2 preparada con una concentración aproximada de 10 ppm de manganeso y se hizo pasar por columnas con la resina a evaluar. Se determinó la concentración de manganeso del agua antes y después de hacerse pasar por la columna correspondiente a cada una de las resinas utilizando el método espectrofotométrico de formaldoxima y se comparó con la concentración inicial de manganeso en la solución.

Pruebas de Columna

Se empacaron pequeñas columnas de vidrio de aproximadamente 6 cm de longitud, con un lecho de cada una de las resinas de aproximadamente 2 cm de longitud y un peso aproximado de 0.1 g, colocando en cada extremo de la columna algodón para mantener el lecho de la resina en la columna. Mediante una bomba peristáltica se hizo pasar un volumen de 20 mL de la muestra de agua a cada columna a un flujo constante de 10 ml/min. La solución después de pasar a través de la columna se recuperó y analizó mediante espectroscopía de ultravioleta-visible (UV-Vis) y el material que presentó mejor resultado se seleccionó para tratar muestras de agua potable contaminada (Figura 13).

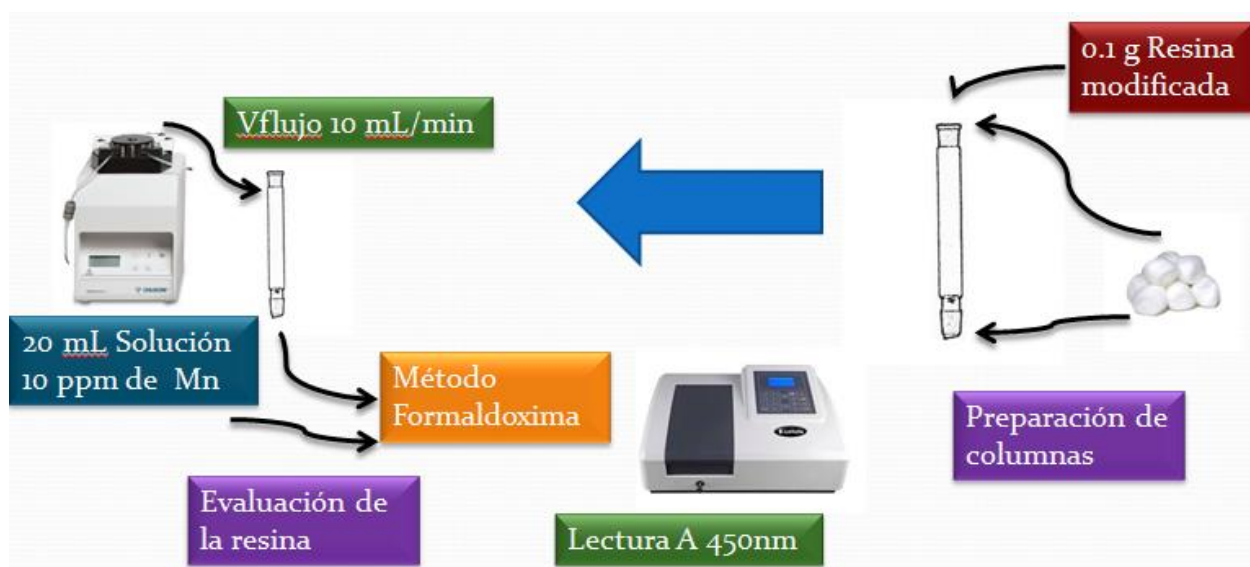


Figura 13. Metodología de evaluación por columna

Pruebas de Reusabilidad

Las pruebas de reusabilidad se realizaron siguiendo el mismo sistema que las pruebas de columna. El experimento se repitió 10 veces a las mismas condiciones entre corrida y corrida utilizando para las pruebas la resina que presentó mejores resultados en la evaluación ideal. Este experimento se realizó con el objetivo de determinar cuántas veces se puede volver a utilizar la resina y que cantidad de manganeso es capaz de atrapar.

Para estas pruebas se utilizaron 20 mL de una solución de 10 ppm de Mn, la cual se hizo pasar por las columnas que contenían el material, posteriormente se realizaron lavados

con 5 mL de HNO_3 al 5% y 20 mL de agua deionizada. Después de los lavados se repitió el procedimiento hasta obtener el número de veces que es posible reutilizar el material.

Muestreo de Agua Potable Contaminada

El muestreo de agua potable contaminada se realizó en la ciudad de Navojoa y en la región Guaymas-Empalme atendiendo a lo reportado en la literatura por Piña y Ramirez. Se recolectaron un total de siete muestras siguiendo la metodología indicada por la norma NMX-AA-051-SCFI-2001 para la determinación de metales por absorción atómica en diferentes muestras de agua (NMX-AA-051-SCFI-2001; Piña y Ramirez, 2001).

Preparación de Material para Muestreo

Se utilizaron recipientes de polietileno de un litro de capacidad para el muestreo, los cuales se lavaron con agua y detergente no iónico libre de amoníaco, y después se enjuagaron de dos a tres veces con agua deionizada para posteriormente dejarse remojando 24 horas en ácido clorhídrico 1:3. Una vez transcurridas las 24 horas se tomaron los recipientes rotándolos lentamente cuidando que el ácido remojara todo el interior de los recipientes y se dejaron reposar nuevamente otras 24 horas. Al día siguiente se tomaron los recipientes y se enjuagaron de tres a cinco veces con agua deionizada, se dejaron secar y se guardaron en una bolsa de plástico para el muestreo. En la figura 14 se muestra el diagrama de flujo utilizado para la preparación del material para el muestreo.

Procedimiento de Muestreo

Al llegar al sitio del muestreo se abrió la toma de agua y se dejó correr alrededor de 2 minutos y posteriormente se procedió a llenar el recipiente de muestreo hasta el 90% de su capacidad midiendo la temperatura y el pH de la muestra en el sitio. Posteriormente, se guardó la muestra en hielo para su transporte al laboratorio.

Una vez en el laboratorio, se tomó una alícuota de alrededor de 20 mL de cada muestra, a la cual se le añadieron de dos a tres gotas de ácido nítrico concentrado y se verificó que el pH estuviera alrededor de dos; una vez verificado se guardó la alícuota para su análisis por absorción atómica. En la Figura 15 se muestra el diagrama utilizado para el muestreo.

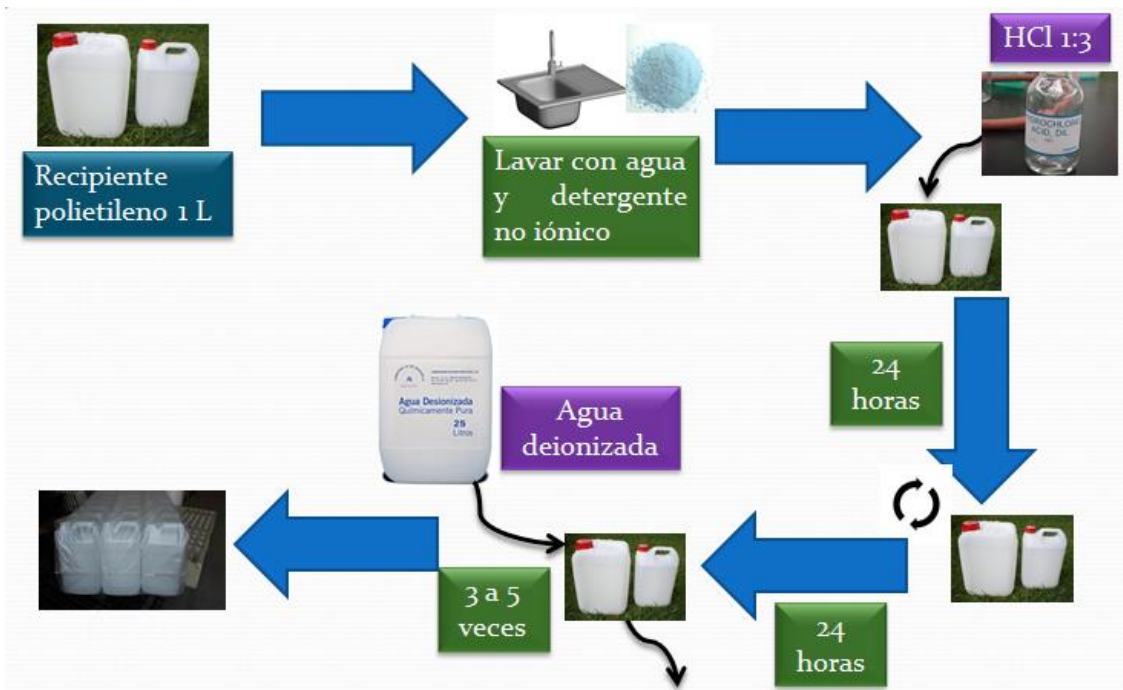


Figura 14. Preparación de material para muestreo

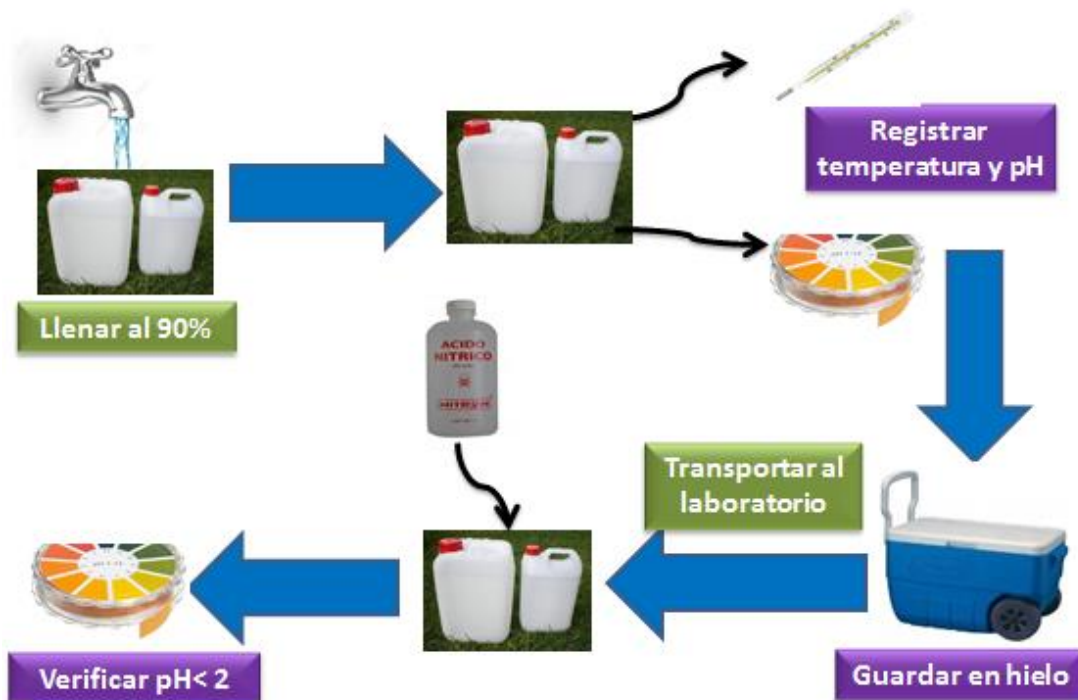


Figura 15. Procedimiento de muestreo

Pruebas de Recuperación de Manganeso en Agua Potable Contaminada

De los 12 materiales sintetizados se seleccionó el que presentó mayor recuperación de manganeso en las pruebas ideales y se empaquetaron columnas con este material para la evaluación de muestras de agua potable contaminada.

Una vez que se analizaron las muestras de agua potable se seleccionaron aquellas que presentaron una concentración de manganeso mayor a 0.15 ppm que establece la norma NOM-127-SSA1-1994 y una alícuota de 20 mL de éstas se hicieron pasar por las columnas del material seleccionado manteniendo la velocidad de flujo en 10 mL/min.

A cada muestra de agua tratada se le añadieron aproximadamente tres gotas de ácido nítrico concentrado para mantener un pH aproximado de dos y posteriormente ser analizadas por absorción atómica.

Análisis Cuantitativo de Manganeso por Absorción Atómica

El análisis cuantitativo de manganeso en las muestras de agua potable contaminada se realizó mediante un espectrómetro de AAS Perkin Elmer AANALIST Modelo 400, ubicado en el departamento de Ingeniería Química y Metalurgia de la Universidad de Sonora. Se preparó una curva de calibración a partir de una solución estándar de Manganeso y una vez corridos los estándares se corrieron las muestras de agua potable.

Se cuantificó el manganeso en cada muestra de agua potable para verificar que presentaran una concentración superior a 0.15 ppm. Las muestras que presentaron una concentración mayor se cuantificaron nuevamente después de ser tratadas por el material seleccionado y se analizaron los resultados obtenidos.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Síntesis de los Materiales

En la Figura 16 se presenta la biblioteca obtenida en este trabajo. Se trabajó con dos tipos de Resinas, Argopore (A) y Merrifield (M). Estas resinas ya estaban modificadas en el espaciador, con etilendiamina (2), hexilendiamina (6) y octilendiamina (8). De estas resinas modificadas se partió para obtener la biblioteca, estas se hizo reaccionar con EDTA (E) y DTPA (D), para obtener 12 materiales. Cada uno de los productos se caracterizó por IR y fluorescencia para comprobar que se obtuvo el producto esperado. Una de las características de la SOFS es la de utilizar un exceso de los reactivos a soportar en las resinas, con la finalidad de que todos los sitios reaccionen.

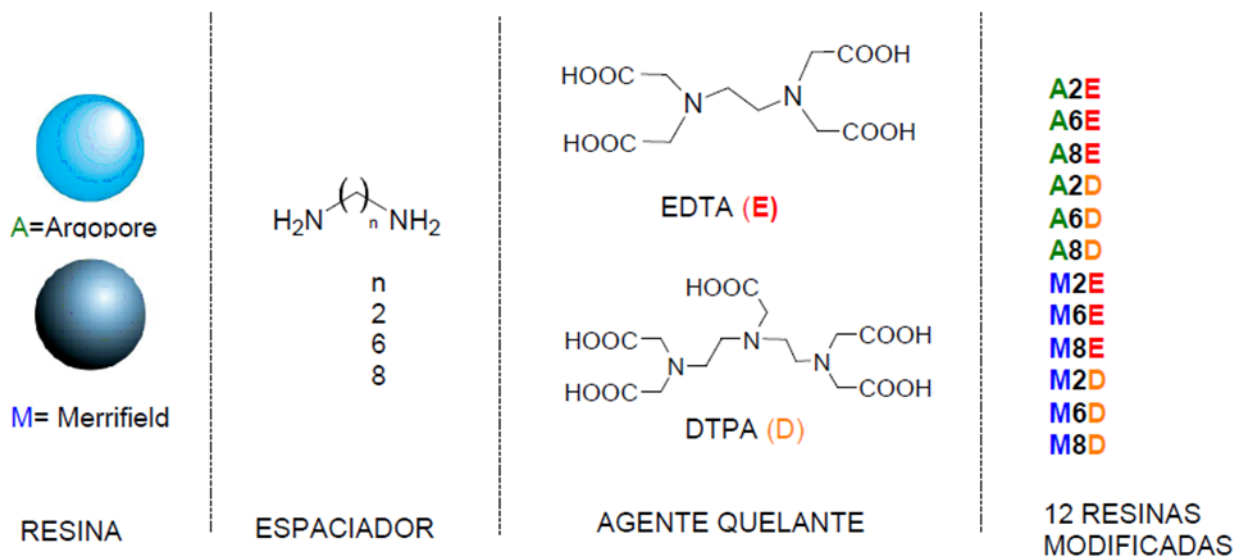


Figura 16. Biblioteca de compuestos sintetizados

Caracterización de los Materiales

Caracterización por Infrarrojo

Para confirmar la obtención de los materiales sintetizados se tomaron los espectros de infrarrojo de las resinas modificadas con los diferentes espaciadores y de estas funcionalizadas con EDTA y DTPA. En esta sección se presentarán como ejemplo los espectros del producto de partida A6 y los productos finales A6E y A6D y en la sección de anexos se presentan los

espectros obtenidos del resto de materiales. En la figura 17 se presenta el espectro obtenido para la resina de la resina A6. En el espectro se presentan las bandas características de vibración del poliestireno, donde se presentan las bandas de vibración de grupos aromáticos en las regiones de 3100-3000 cm^{-1} correspondientes a estiramiento C-H de tipo sp^2 , en el rango de 2000-1600 cm^{-1} aparecen los sobretonos de grupos aromáticos y en la región de 1600 cm^{-1} al estiramiento C=C. Además en las regiones de 2900-2800 cm^{-1} , 1000 a 400 cm^{-1} se presentan las bandas de estiramiento y flexión de los enlaces de tipo C-H del tipo sp^3 . Estas bandas se presentan en los seis materiales de partida (A2, A6, A8, M2, M6 y M8). Las dos resinas utilizadas son de poliestireno y tienen de entrecruzante al divinilbenceno. Además se presentan las bandas de vibración de la presencia de grupos amino que los seis materiales presentan bandas de vibración de estiramiento N-H en la región de 3300-3500 cm^{-1} .

Las Figura 18 y 19 se muestran los espectros de IR de los productos A6D y A6E, en los cuales además de las bandas de vibración del poliestireno se observan nuevas bandas. Se observa la aparición de un pico alrededor de 1650 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo de la amida formada y alrededor de 1720 cm^{-1} correspondiente al carbonilo del ácido. También se observa en forma muy intensa una banda al inicio del espectro, correspondiente a la banda de estiramiento de O-H del grupo ácido. Esta banda es más intensa en el producto A6D, y esto puede atribuirse a que la molécula DTPA tiene un grupo más de ácido carboxílico. Estas bandas de vibración se observaron en los otros productos obtenidos. Lo que indica que las resinas fueron modificadas.

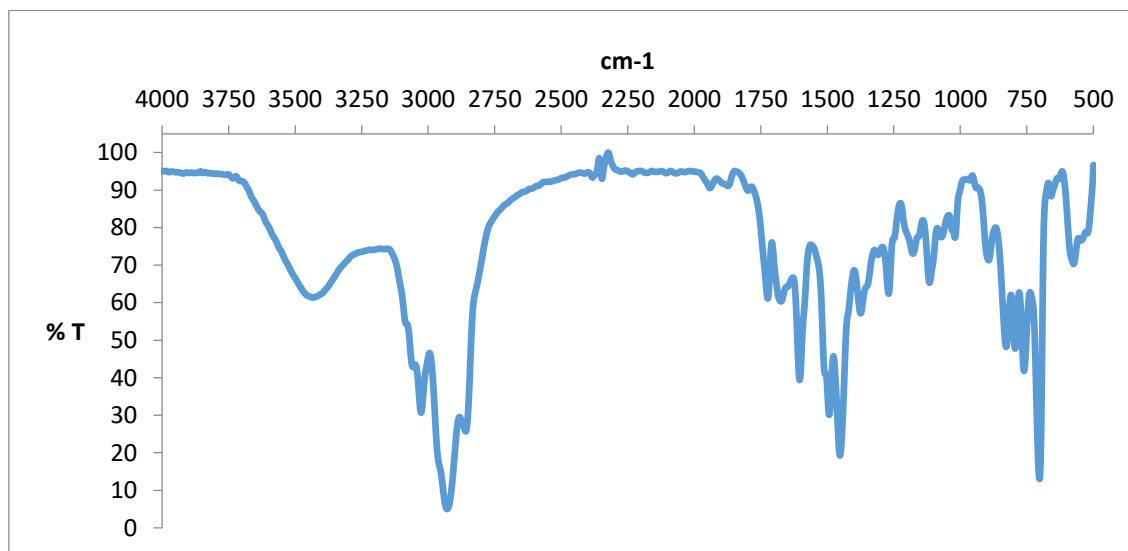


Figura 17. Espectro de IR de resina de partida A6.

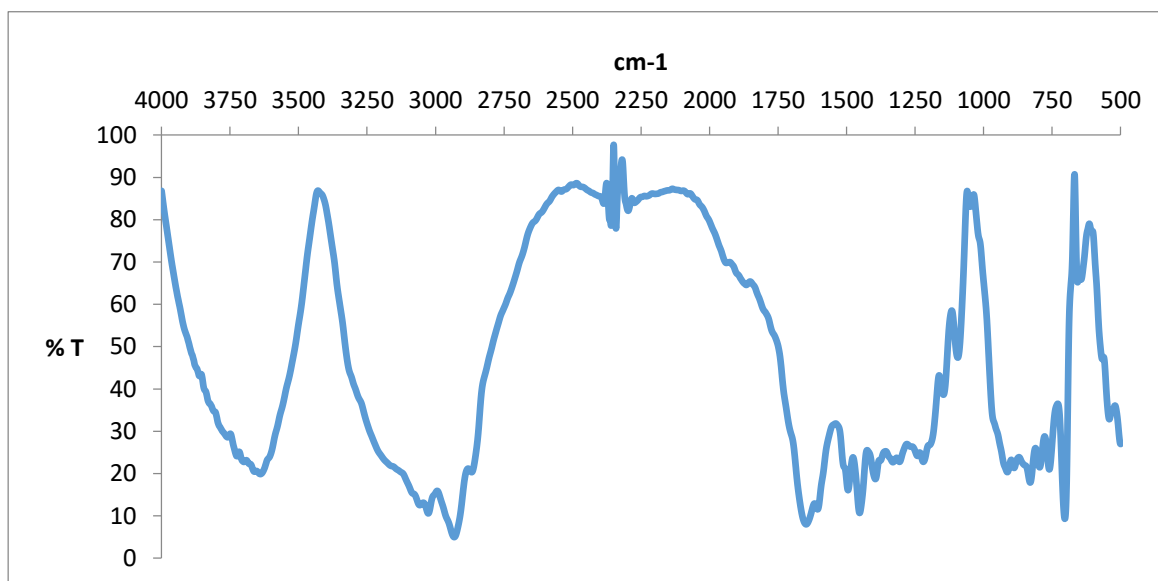


Figura 18. Espectro de IR de resina A6D

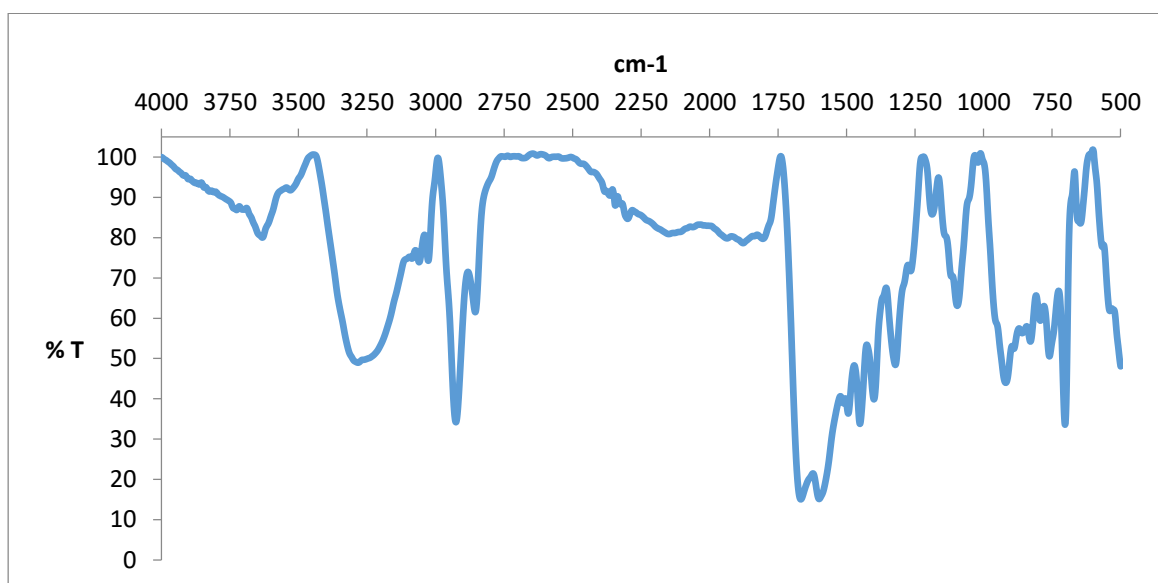


Figura 19. Espectro de IR de resina A6E.

Caracterización por Fluorescencia

Otra técnica utilizada para caracterizar los productos obtenidos por SOFS es la técnica de fluorescencia. Se adquirieron los espectros de excitación y emisión de fluorescencia de todos los productos. En la Figura 20 se muestran los espectros de excitación y emisión de la resinas

A8, los espectros presentan un máximo de excitación alrededor de 395 nm y un máximo de emisión alrededor de 455 nm, y una intensidad relativa de 837 u.a.

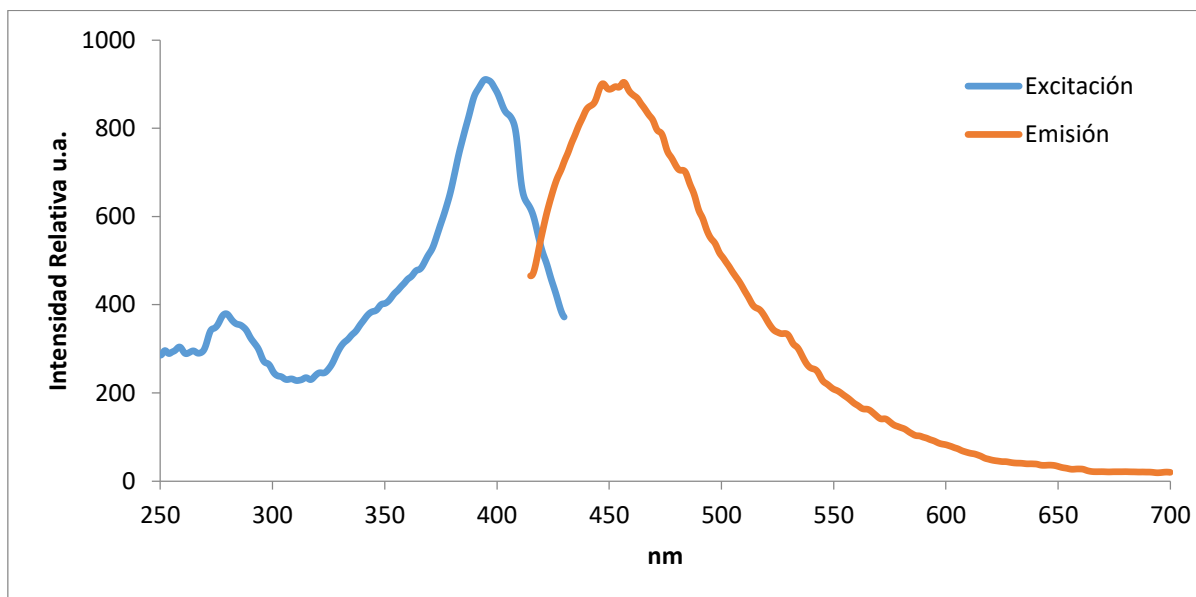


Figura 20. Espectros de excitación y emisión de fluorescencia de resina A8.

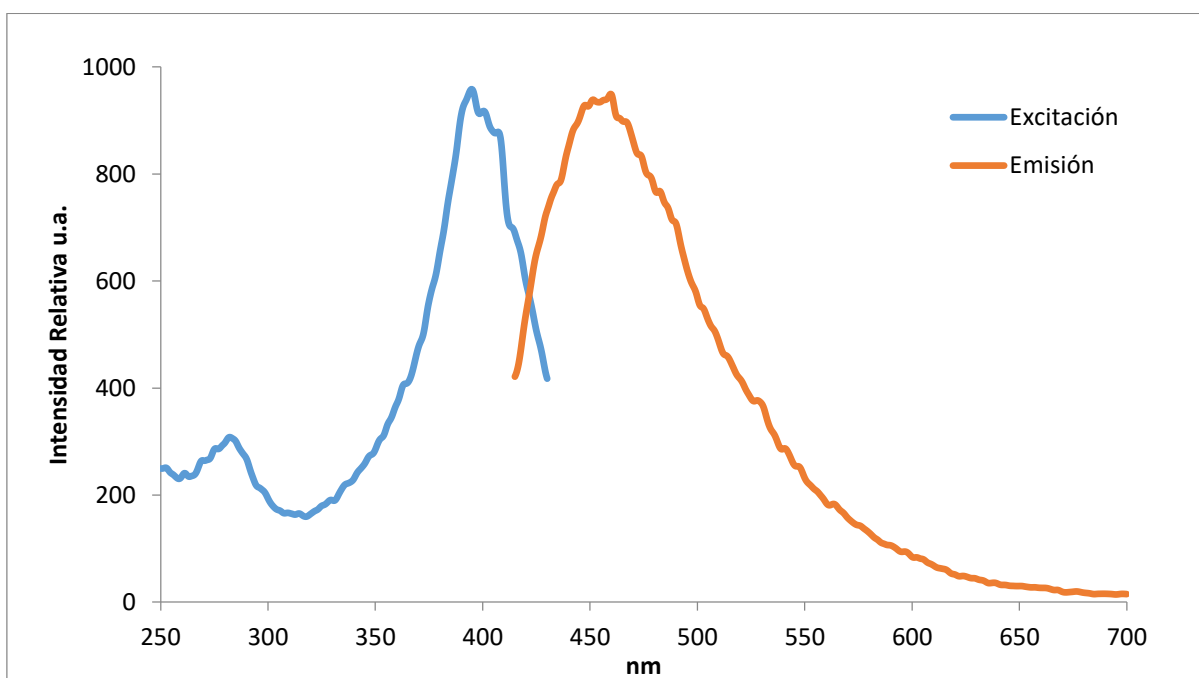


Figura 21. Espectros de fluorescencia de resina A8D.

En la figura 21 y 22 se observan los espectros de excitación y emisión de los productos A8D y A8E respectivamente. La modificación con los ligantes provocó cambios en la intensidad de fluorescencia. Al funcionalizar con DTPA se observó un aumento en la intensidad de 100 u.a. mientras que al funcionalizarse con EDTA se observa una considerable disminución en la intensidad, este mismo comportamiento se observó en los materiales donde la resina de partida fue la Argopore (A).

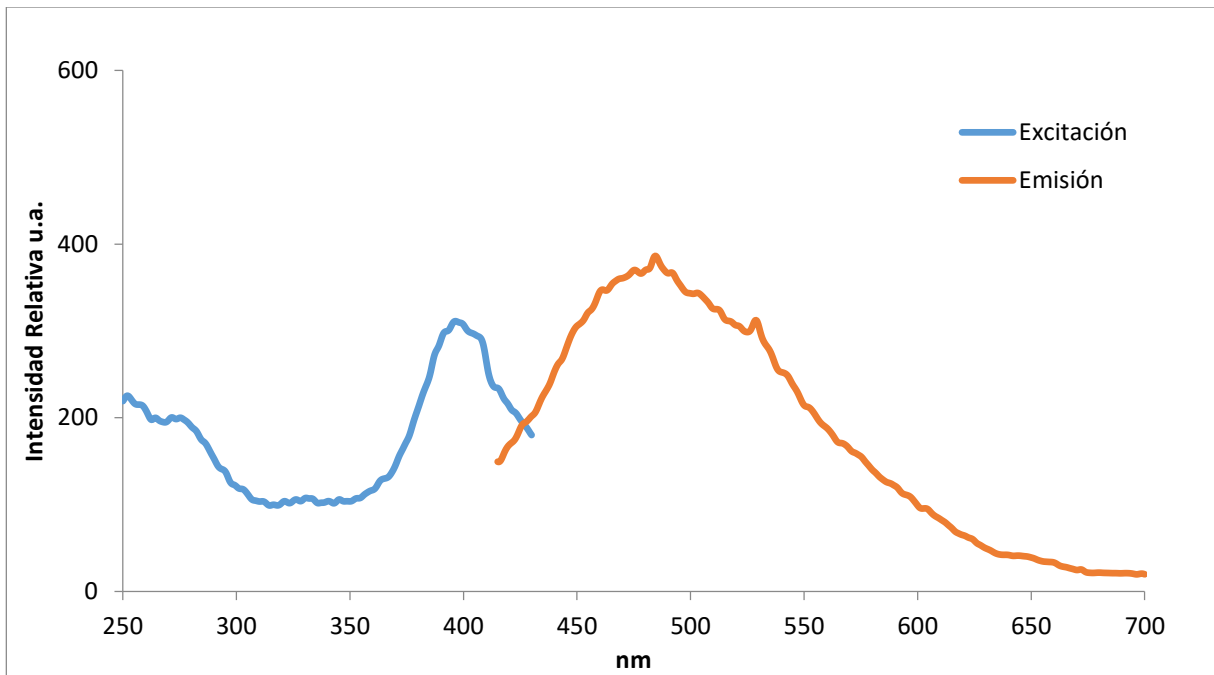


Figura 22. Espectros de fluorescencia de resina A8E.

En la Figura 23 se muestra los espectros de excitación y emisión de la resina M6, donde se observa en el espectro de excitación dos máximos a 355 y 390 nm y un máximo de emisión a 475 nm. En los espectros de las resinas funcionalizadas con los quelantes DTPA (M6D) y EDTA (M6E) se observó que desaparece el pico de excitación en 355 nm y solo se observa un pico de excitación a los 390 nm (figuras 24 y 25). También se encontró que en el caso de las resinas funcionalizadas con EDTA se presenta un desplazamiento del máximo de emisión desde 460 nm hacia 480 nm aproximadamente, así como una considerable disminución en la intensidad de fluorescencia. En las resinas con DTPA no se presenta desplazamiento pero si se observa una disminución en la intensidad.

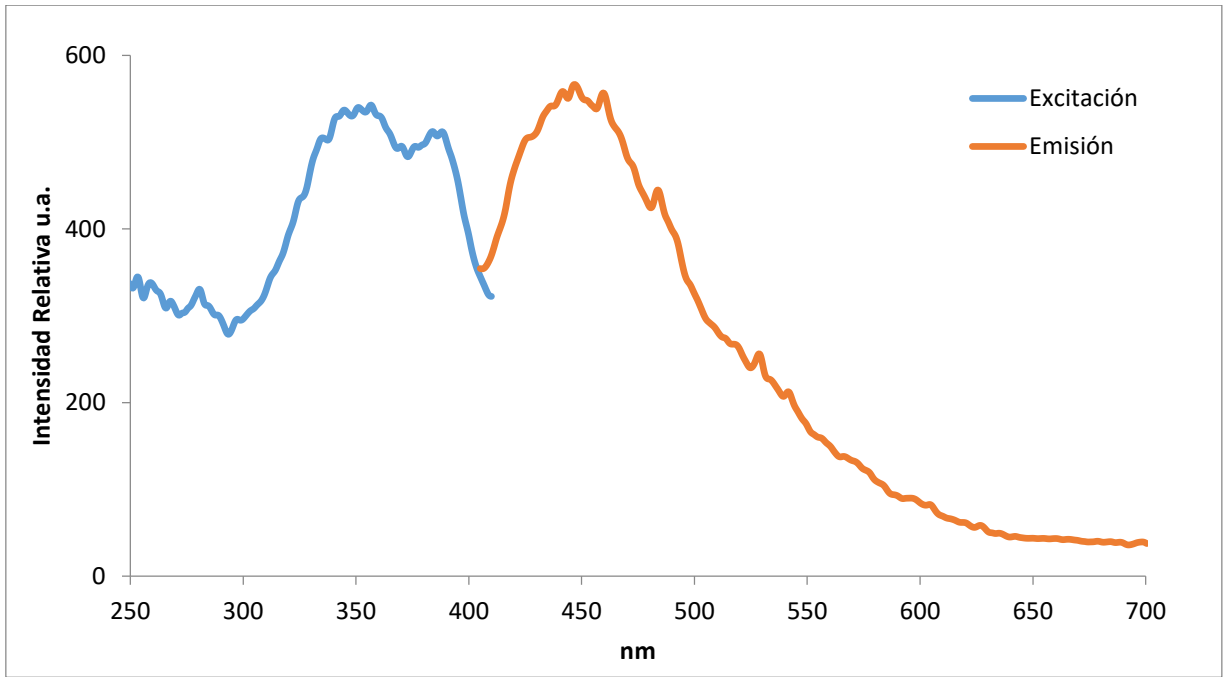


Figura 23. Espectros de excitación y emisión de fluorescencia de resina M6

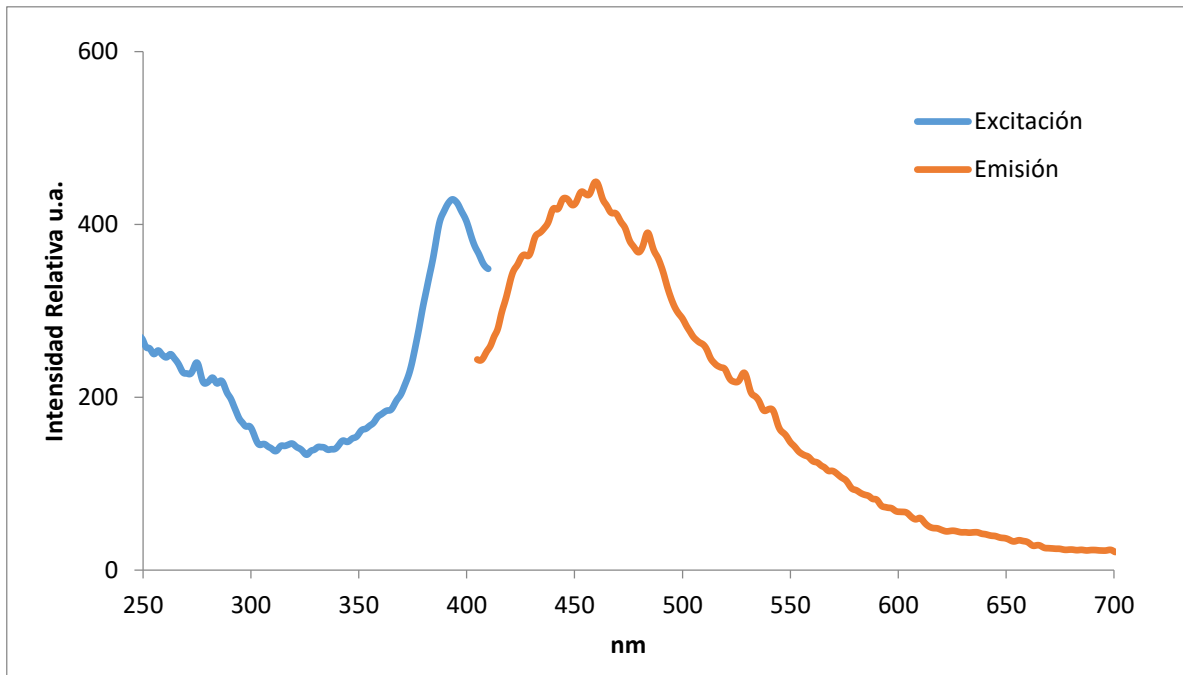


Figura 24. Espectros de fluorescencia de resina M6D

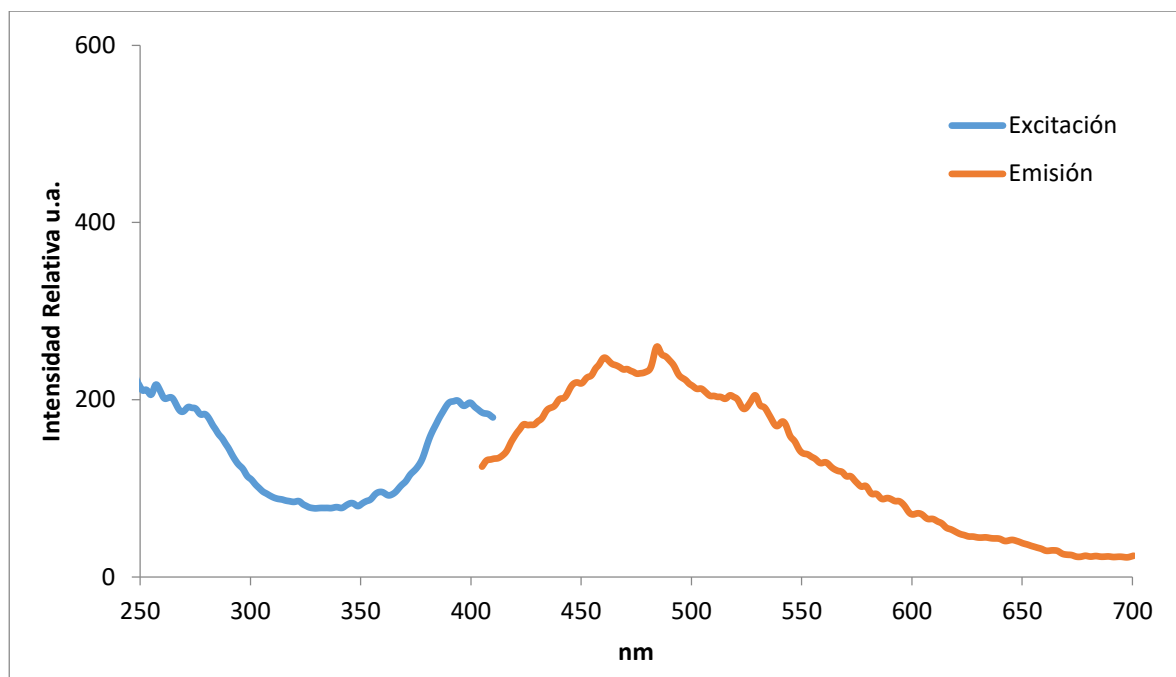


Figura 25. Espectros de fluorescencia de resina M6E.

Los cambios observados en los espectros de fluorescencia como en los de infrarrojo, indican que las resinas fueron modificadas y se obtuvieron los productos esperados.

Método de Formaldoxima para Cuantificación de Manganeso

Para realizar la evaluación de los materiales obtenidos como agentes de remoción de manganeso en forma ideal se implementó el método espectrofotométrico de formaldoxima-Mn. El cual tiene como fundamento la formación de un complejo colorido en pH básico entre el quelante formaldoxima y manganeso, siendo monitoreada la absorbancia del complejo a 450 nm y esta es proporcional a la concentración de manganeso presente en la muestra. Una parte importante de este trabajo fue la de implementar la técnica a las condiciones del laboratorio.

Antes de procesar las muestras se prepararon estándares con diferentes concentraciones de manganeso desde 0 hasta 12 ppm a partir de una solución de partida estandarizada de 500 ppm, proporcionada por la Q.B.C. Edith Plascencia. Se procedió a preparar la curva de calibración, utilizando la metodología descrita en la sección de metodología. En la Figura 26 se presentan la curva de calibración y el ajuste de los datos por regresión lineal por el método de mínimos cuadrados. Se obtuvo la ecuación de la recta y el coeficiente de regresión de 0.9988 como se observa en la figura 26.

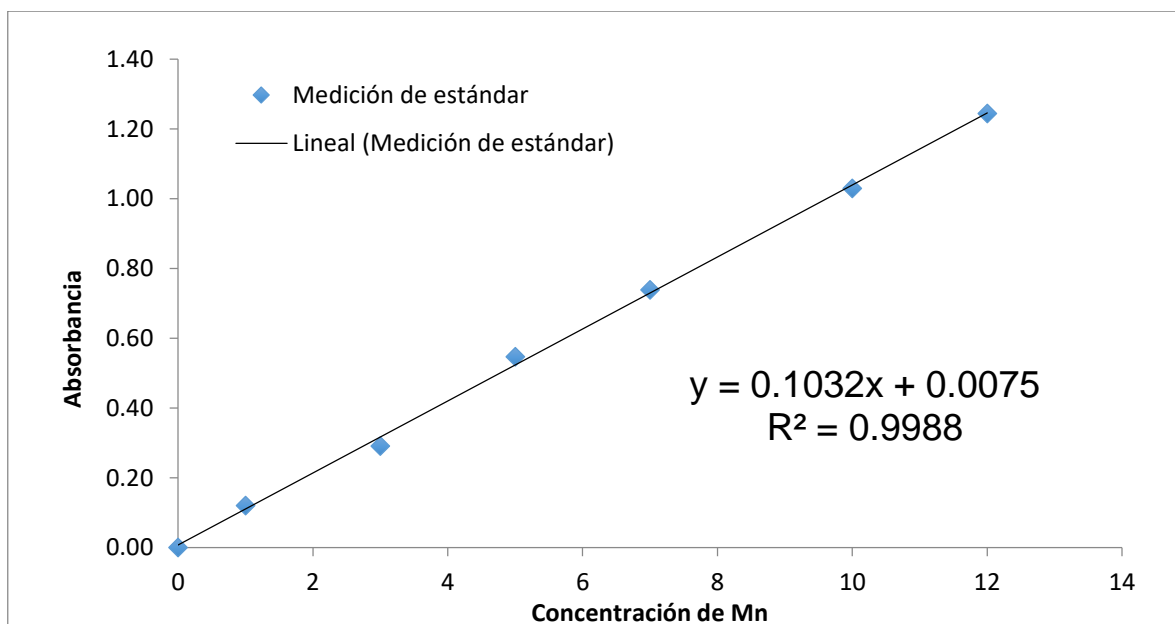


Figura 26. Curva de calibración método formaldoxima-Mn

Pruebas de recuperación de Manganeso en Forma Ideal

Dentro de las pruebas de recuperación de manganeso en forma ideal se realizaron las pruebas por el método de columna para cada uno de los materiales sintetizados y posteriormente las pruebas de reusabilidad con las resinas que presentaron mejores resultados para al final obtener el material que presentó la mejor recuperación de manganeso como se muestra a continuación:

Pruebas de Columna

Se pasaron 20 mL de una solución de 10 ppm de cloruro de manganeso por cada una de las columnas, empacadas como se indica en la parte experimental. Para obtener el porcentaje de remoción de manganeso se utilizó la siguiente ecuación:

$$\% \text{ remoción} = \frac{C_i - C_e}{C_i} (100)$$

Donde C_i es la concentración inicial y C_e es la concentración encontrada después de salir de la columna. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 27.

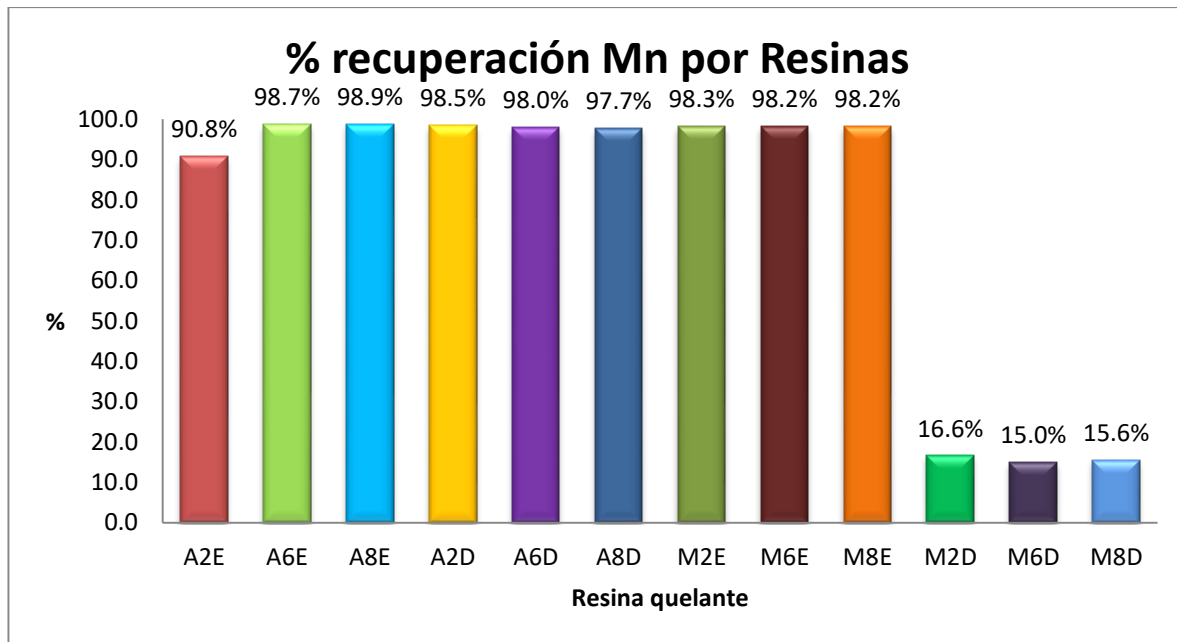


Figura 27. Porcentaje de recuperación de Mn por cada material evaluado a partir de una solución de 10 ppm.

Todas las resinas retuvieron manganeso, sin embargo, las resinas Merrifield con DTPA presentaron un porcentaje de recuperación de solo un 15% aproximadamente mientras que las que fueron funcionalizadas con EDTA presentaron una recuperación alrededor del 98%, pudiendo observarse una diferencia en los materiales debido al quelante utilizado.

Las resinas Argopore presentaron niveles de recuperación alrededor de 98% sin importar si fueron funcionalizadas con DTPA o EDTA, siendo la excepción la resina con el agente enlazante etilendiamina y el quelante EDTA, la cual presentó una recuperación del 90.8%.

Estos resultados pueden atribuirse a dos factores principalmente. Una de las características de las resinas poliméricas es que el 95% de los sitios activos se encuentran dentro de las esferas de poliestireno, por lo que las reacciones dependerán de la difusión de los materiales al interior de las esferas de las resinas. La resina de Argopore se caracteriza que tiene tamaños de poro más grandes debido a como se sintetizan estos materiales, con respecto a la forma como se obtiene la resina de Merrifield (Albericio y Kates, 2000).

El DTPA es de mayor tamaño que el EDTA y probablemente debido a que las resinas Merrifield presentan un tamaño de poro menor, la difusión en el interior de las resinas de Merrifield no fue muy efectivo y podría no tener el espacio suficiente para adquirir la conformación espacial necesaria para atrapar al manganeso eficientemente. En el caso de la

resina A2E una posible explicación para la ligera variación en la recuperación de Mn respecto a las resinas similares es que esta resina presenta el agente enlazante más corto de todos por lo que podría dificultar que el EDTA adquiera su conformación estructural para formar el complejo con manganeso. Se encontró que nueve de los 12 materiales presentan muy buena respuesta para remover manganeso.

Prueba de Reusabilidad

Se seleccionaron las 8 resinas que presentaron mejor retención de manganeso en las pruebas de columna para realizar las pruebas de reusabilidad. En estas pruebas primeramente se determinó la máxima capacidad de Mn por gramo de resina que retienen los materiales, obteniéndose resultados entre 2.99 y 6.46 mg Mn/g resina (figura 28) utilizando la siguiente ecuación.

$$C = \frac{0.6 - [0.02 * (C1 + C2 + C3)]}{g}$$

Donde C es la capacidad máxima de retención, C1, C2 y C3 son las concentraciones de manganeso en las muestras de 20 mL de agua pasadas por la columna, y g son los gramos de resina colocados en cada columna.

Los resultados muestran que las resinas Argopore retienen una mayor cantidad de manganeso en comparación con las resinas modificadas en Merrifield; pudiendo atribuirse lo anterior al hecho de que la resina Argopore tiene un mayor tamaño de poro, lo que permite que un mayor flujo de agua hacia el interior de la resina, así como mayor espacio que el agente quelante adquiera su conformación espacial necesaria para atrapar el manganeso.

Al comparar los materiales de EDTA con los de DTPA, se observa que los últimos presentaron mayor retención, lo cual sugiere que el DTPA presenta mayor afinidad al manganeso que el EDTA, siendo el material A6D el que atrapa la mayor cantidad de manganeso con 6.46 mg Mn/g resina.

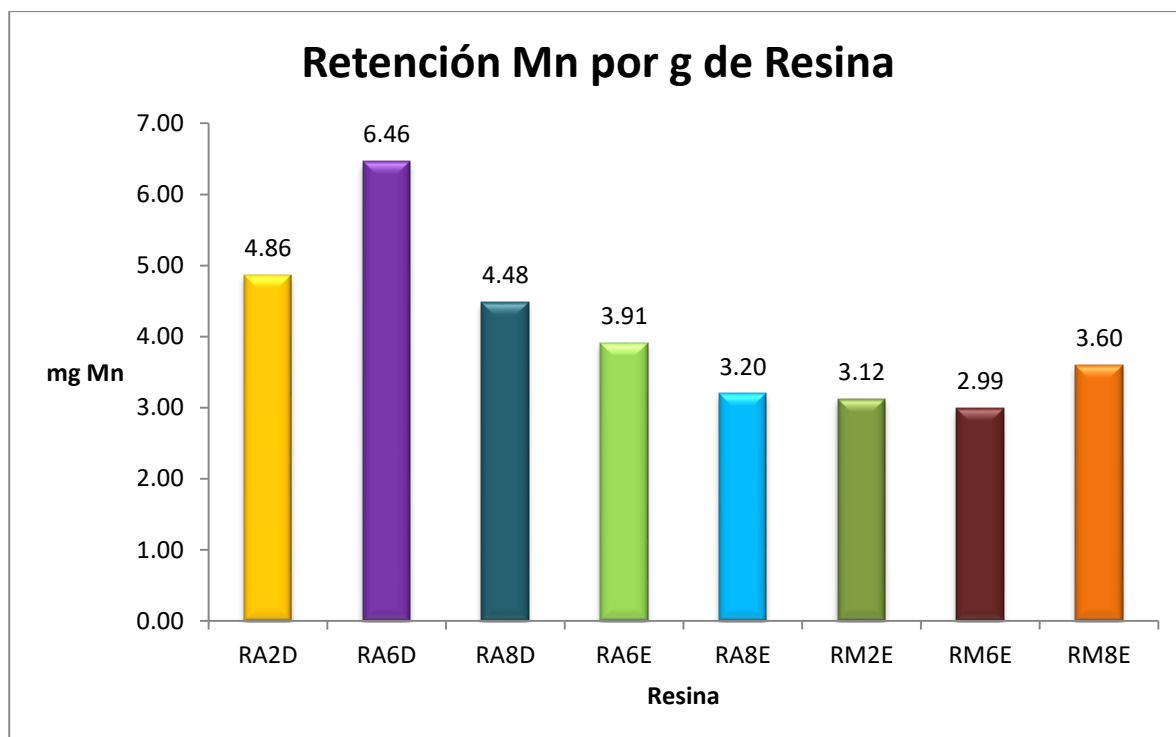


Figura 28. Manganeso recuperado por cada gramo de resina evaluada.

Con base en los resultados anteriores se utilizó el material A6D para obtener cuantas veces es posible utilizar la resina; Se pasaron volúmenes de 20 mL de una solución de Mn de 10 ppm por la columna que contenía a la resina A6D, posteriormente a la columna se le hizo pasar 10 mL de una solución de HNO₃ al 1% y posteriormente se hizo pasar agua. Y se repitió el proceso 10 veces. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 29.

Los resultados muestran que la resina atrapa prácticamente todo el manganeso en los primeros 20 mL, sin embargo, al pasar los siguientes 20 mL la capacidad de la resina por atrapar el manganeso disminuyó aproximadamente un 70% y en la tercera repetición ya no recuperó el metal.

Como resultado de reusabilidad se obtuvo que la resina solo puede reutilizarse dos veces, ya que a la tercera vez se obtuvo una remoción de solo 1.5 %. Una de las posibles causas de este resultado es que el complejo del manganeso con la resina sea muy estable, de tal forma que al aplicar los lavados de ácido nítrico el metal continúe unido a la resina ocupando el sitio y por ende disminuyendo la capacidad de remoción de la misma.

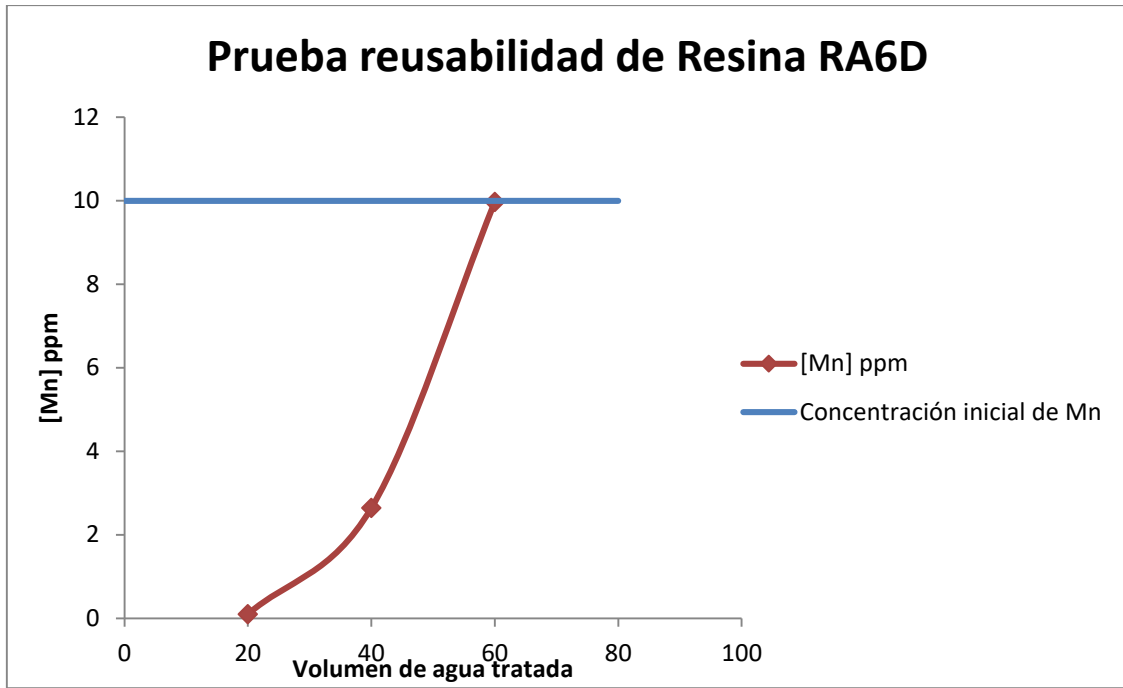


Figura 29. Curva de reusabilidad de la resina A6D

Muestreo de Agua Potable Contaminada

Se recolectaron un total de siete muestras en las dos áreas de estudio, tres correspondientes a Navojoa y cuatro correspondientes a Empalme en diferentes puntos en ambas ciudades (figuras 30 y 31),



Figura 30. Lugares muestreados en la ciudad de Navojoa, Sonora.



Figura 31. Lugares muestreados en la ciudad de Empalme, Sonora

Las muestras correspondientes del #1 al #6 fueron recolectadas de diferentes tomas de agua en lugares públicos y en tomas domiciliarias. La muestra #7 se tomó de un filtro comercial instalado en una toma domiciliaria; dicho filtro contenía el acumulado del flujo de agua potable de una semana aproximadamente. La temperatura y pH de las muestras recolectadas se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Temperatura y pH de las muestras de agua potable

# de muestra	Localización	Temperatura	pH
1	Navojoa, Sonora	23°C	7
2	Navojoa, Sonora	25°C	7
3	Navojoa, Sonora	24°C	7
4	Empalme, Sonora	26°C	7
5	Empalme, Sonora	37°C	6
6	Empalme, Sonora	36°C	6
7	Empalme, Sonora	30°C	6

Pruebas de Recuperación de Manganeso en Muestras de Agua Potable Contaminada

Del total de siete muestras recolectadas solo tres presentaron una concentración superior a los 0.15 mg/L de manganeso permitidos por la NOM-127-SSA1-1994, por lo que las muestras que no infringieron la norma se descartaron y se trabajó con las tres muestras que infringieron la norma. En la figura 32 se muestran las concentraciones de manganeso de las muestras recolectadas. Y la línea roja indica el valor máximo permitido de Mn en la norma.

Para tratar las muestras de agua potable contaminada se utilizó la resina A6D, ya que fue el material que presentó mejores resultados en toda la evaluación realizada. Se empaquetaron nuevas columnas de este material y se hicieron pasar 20 mL de cada muestra contaminada.

Una vez que las muestras de agua fueron pasadas a través de las columnas se les añadió ácido nítrico concentrado para obtener un pH menor a dos y ser analizadas por absorción atómica.

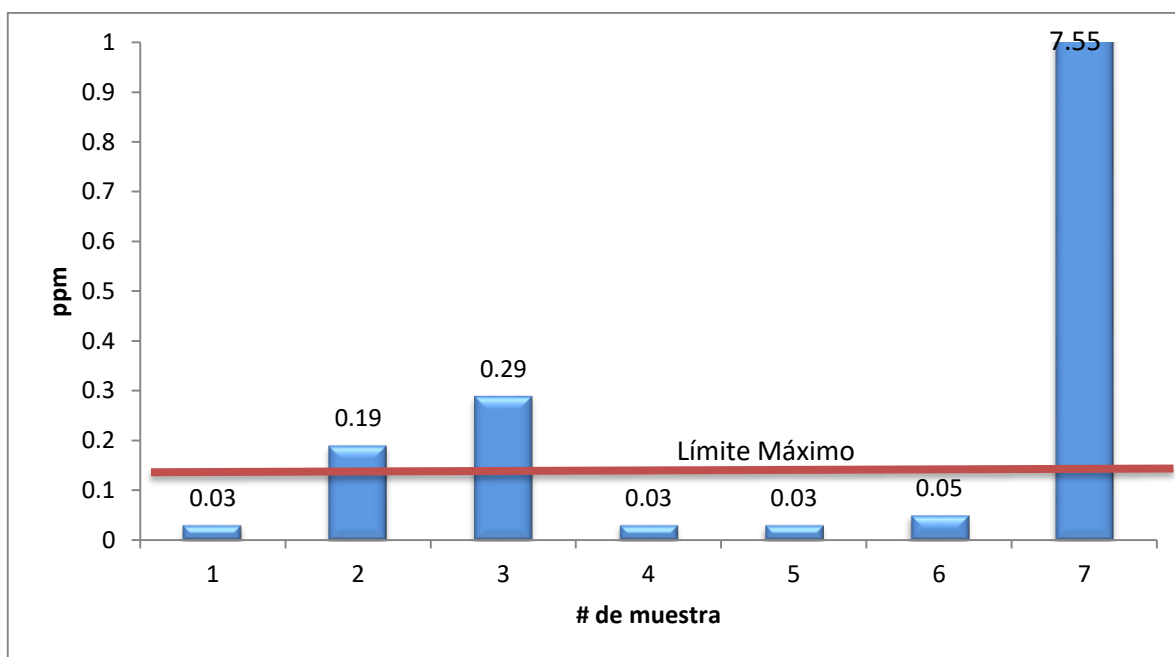


Figura 32. Concentración de Mn de las muestras de agua potable recolectadas

Análisis Cuantitativo de Manganeso por Absorción Atómica

Las muestras de agua potable tratadas con el material A6D fueron analizadas por absorción atómica obteniéndose una reducción considerable de la concentración de manganeso en todos los casos. En el caso de las muestras #2 y #3 el tratamiento dio como resultado una concentración inferior a lo permitido por la norma, con un porcentaje de remoción entre 50 y 60%.

En el caso de la muestra #7 se presentó una remoción de manganeso del 98% aproximadamente, pasando de 7.55 ppm a solo 0.17 ppm. Si bien este valor aún es superior a lo permitido por la norma, la concentración de manganeso a la que se expuso era bastante considerable, por lo que se obtuvo una excelente remoción del metal.

Como se puede observar cuando se expuso la resina a una concentración elevada de manganeso, esta respondió de forma similar a lo que sucedió cuando se evaluó con muestras de agua ideal. Cuando se trató agua con concentraciones apenas superiores a lo permitido por la norma, la resina removió el manganeso suficiente para cumplir con la norma, sin embargo, los porcentajes de remoción obtenidos se encuentran muy por debajo de lo obtenido en la evaluación ideal. En la Figura 33 se muestra un gráfico donde se comparan los valores de manganeso obtenidos antes y después de pasar la muestra por una columna con la resina A6D. La línea roja indica el valor máximo permitido por la norma NOM-127-SSA1-1994.

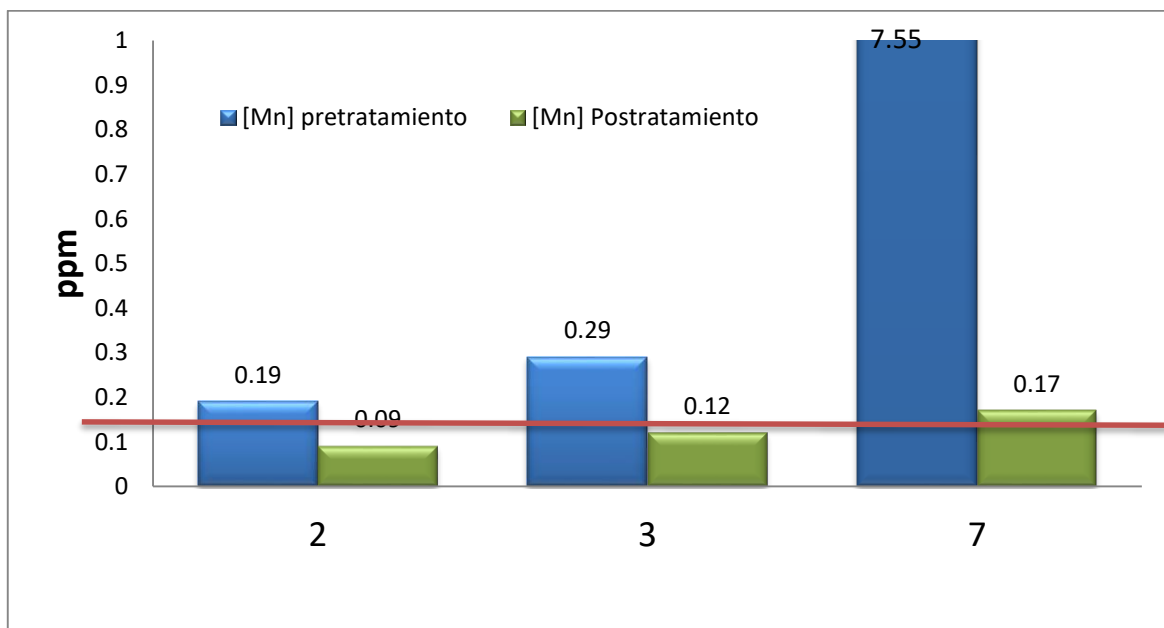


Figura 33. Concentración de Mn en las muestras de agua potable 2, 3 y 7 antes y después de tratarse con la resina A6D.

Los resultados obtenidos sugieren que la resina puede remover manganeso del agua potable hasta lograr niveles inferiores a lo establecido en la NOM-127-SSA1-1994 cuando la concentración inicial no sea tan elevada. También se encontró que la resina tiene mejor eficiencia de remoción cuando se trabajan concentraciones más elevadas de manganeso; esto puede atribuirse a que al haber mayor concentración de manganeso se incrementa la probabilidad de que este entre en contacto con el agente quelante inmovilizado, y sea atrapado por él.

CONCLUSIONES

- Se sintetizó una biblioteca de 12 resinas, donde se varió el material de soporte, la unidad espaciadora y la unidad quelante.
- Los materiales sintetizados remueven eficientemente el manganeso en muestras de agua ideal, sobre todo los que presentan DTPA como agente quelante.
- Los materiales evaluados presentan baja reusabilidad, sin embargo pueden remover cantidades considerables de manganeso del agua.
- El material A6D presenta la mejor remoción de todos los materiales utilizados, y es capaz de remover manganeso del agua potable hasta niveles inferiores a los establecidos por la NOM-127-SSA1-1994.
- La remoción de manganeso en agua potable es más eficiente cuando este se encuentra en concentraciones muy superiores a lo máximo permitido.

RECOMENDACIONES

- ❖ Realizar estudios adicionales utilizando resinas y ligantes similares a los evaluados.
- ❖ Variar diferentes parámetros como pH, temperatura, velocidad de flujo, concentración inicial; y determinar su efecto en la remoción de manganeso.
- ❖ Investigar el efecto de competencia por otros iones presentes en el agua.
- ❖ Realizar estudios de remoción de otros iones utilizando las mismas resinas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Albericio F, Kates SA. 2000. Solid phase sintesis: practical guide. Ed. Marcel Dekker Inc. New York. 848 p.
- Armstrong PB, Berry WL, Gaudette HE. 1979. Application of formaldoxime colorimetric method for the determination of manganese in the pore water of anoxic estuarine sediments 2:198–201.
- Atkins P, Overton T, Rourke J, Weller M, Armstrong F. 2008. Química inorgánica. 4ta ed. Mc Graw Hill. 319 p.
- ATSDR, Agencia para Sustancias Tóxicas y el Registro de Enfermedades. (2016). Manganese. Disponible en http://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts151.html (Fecha de acceso: 8 de junio de 2016).
- Baird C. 2001. Química ambiental. México, D.F.: REVERTÉ. 648 p.
- CDC, Centro para el Control y la Prevención de Enfermedades. (2014). DTPA (pentaacetato de dietilentriamina). Disponible en <https://emergency.cdc.gov/es/radiation/dtpa.asp> (Fecha de acceso: 6 de agosto de 2016).
- CICAD, Concise International Chemical Assessment Document (2004). Manganese and its compounds: Environmental aspects 2005. Disponible en http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/cicad63_rev_1.pdf (Fecha de acceso: 7 de junio de 2016).
- CNB, Centro Nacional de Biotecnología, Universidad de Madrid. (2000). Fluorescencia. Disponible en http://wwwuser.cnb.csic.es/~fotonica/Photonic_en/Review/fluores.htm (Fecha de acceso: 14 de agosto de 2016).
- CONAGUA, Comisión Nacional del Agua (2012). Agua en el mundo. Disponible en <http://www.cna.gob.mx/Contenido.aspx?n1=3&n2=60&n3=87&n4=37>. (Fecha de acceso: 7 de junio de 2016).
- CONAGUA, Comisión Nacional del Agua (2014). Agua subterránea. Disponible en <http://www.conagua.gob.mx/Contenido.aspx?n1=3&n2=62&n3=62>. (Fecha de acceso: 8 de junio de 2016).
- DSS, Diseño y Soluciones Sostenibles. (2012). Ósmosis inversa (RO). Disponible en http://dss.com.ec/wp-content/uploads/2012/07/osmosis_inversa_ro.pdf (Fecha de acceso: 27 de junio de 2016).
- Eilbeck WJ, Mattock G. 1987. Chemical processes in waste water treatment. Chichester, Sussex: Ellis Horwood Ltd.

- EPA, United States Environmental Protection Agency. (1995). Manganese; CASRN 7439-96-5. Disponible en https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/subst/0373_summary.pdf (Fecha de acceso: 8 de junio de 2016).
- EPA, United States Environmental Protection Agency. (2004). Drinking water health advisory for manganese. Disponible en https://www.epa.gov/sites/production/files/2014-09/documents/support_cc1_magnese_dwreport_0.pdf (Fecha de acceso: 8 de junio de 2016).
- Finley, JW. 1999. Manganese absorption and retention by young women is associated with serum ferritin concentration. *Amer. J. Clin. Nutr.* 70:37-43.
- Forstner U, Wittmann GTW. 1983. Metal pollution in the aquatic environment. 30-61.
- Fritz J, Baller MK, Lang HP, Rothuizen H, Vettiger P, Meyer E, Guntherodt HJ, Gerber C, Gimzewski JK. 2000. Translating biomolecular recognition into nanomechanics. *Science.* 288(5464):316-318.
- Gomez-Alvarez A, Meza-Figueroa D, Villalba-Atondo AI, Leobardo Valenzuela-Garcia J, Ramirez-Hernandez J, Almendariz-Tapia J. 2009. Estimation of potential pollution from mine tailings in the san pedro river (1993-2005), mexico-us border. *Environmental Geology.* 57(7):1469-1479.
- Gomez-Alvarez A, Valenzuela-Garcia JL, Aguayo-Salinas S, Meza-Figueroa D, Ramirez-Hernandez J, Ochoa-Ortega G. 2007. Chemical partitioning of sediment contamination by heavy metals in the san pedro river, sonora, mexico. *Chemical Speciation and Bioavailability.* 19(1):25-35.
- Gomez-Alvarez A, Valenzuela-Garcia JL, Villalba-Atondo AI, Meza-Figueroa D, Almendariz-Tapia FJ, Whitaker-Bojorquez TO, Martinez-Morales F, Valenzuela-Corral M, Ochoa-Valenzuela LE. 2011. Distribution of heavy metals and their chemical speciation in sediments from the Abelardo I. Rodriguez dam, sonora, mexico. *Chemical Speciation and Bioavailability.* 23(4):201-212.
- Guillier F, Orain D, Bradley M. 2000. Linkers and cleavage strategies in solid-phase organic synthesis and combinatorial chemistry. *Chem Rev.* 100(6):2091-158.
- Harris CD. 2006. *Análisis químico cuantitativo.* Reverte.
- Harte JC, Schneider R, Shirley C. 1995. *Guía de las sustancias contaminantes.* México, D.F.: Grijalvo.
- Hayes, BL. 2002. *Microwave Synthesis chemistry at the speed of light;* Editorial, CEM Publishing.

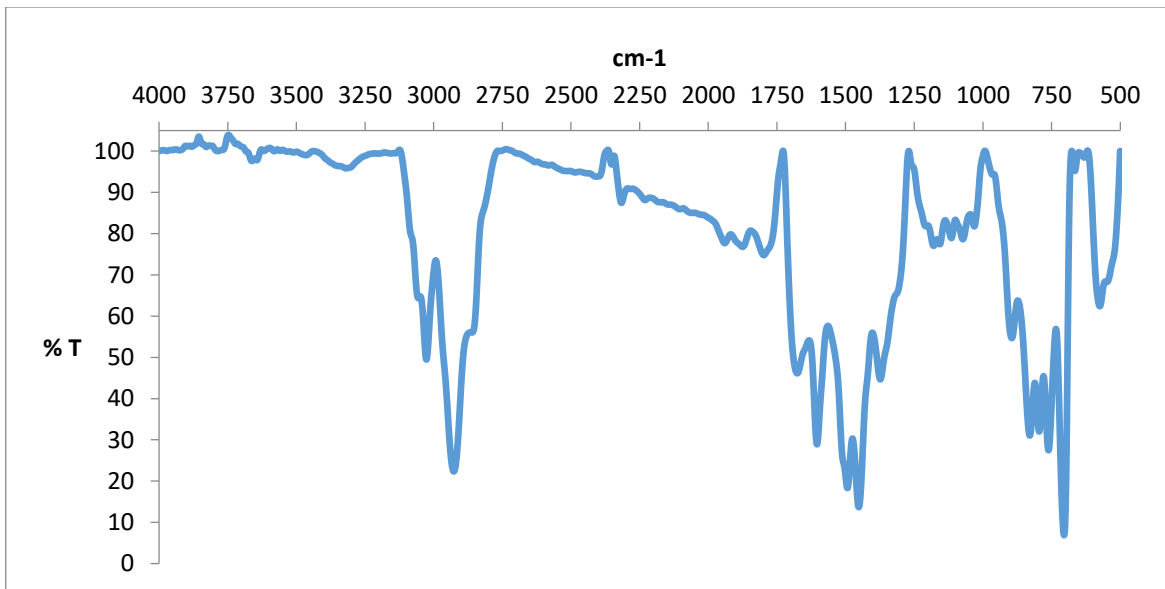
- Higueras P, Oyarzun R. (2006). Restauración y remediación II: Aguas. UCLM. Disponible en <http://www.uclm.es/users/higueras/MAM/MAM9.htm> (Fecha de acceso: 27 de junio de 2016).
- INEGI, Instituto Nacional de Estadística y Geografía (2013). Volumen de agua extraída de mantos superficiales y del subsuelo, por entidad federativa, 2013. Disponible en <http://www3.inegi.org.mx/sistemas/sisept/default.aspx?t=mamb302&s=est&c=33059>. (Fecha de acceso: 6 de abril de 2016).
- IPCS, Internacional Programme on Chemical Safety (1981). Environmental health criteria 17. Manganese. Disponible en <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc017.htm> (Fecha de acceso: 7 de junio de 2016).
- ISO 6333:1986. Water quality — Determination of manganese — Formaldoxime spectrometric method.
- Izquierdo M. 2010. Eliminación de metales pesados en aguas mediante bioadsorción. Evaluación de materiales y modelación del proceso. [Valencia, España]: Universidad de Valencia.
- JUMAPAM, Junta Municipal de Agua Potable y Alcantarillado de Mazatlán (2016). Agua dulce y salada. Disponible en <http://jumapam.gob.mx/cultura-del-agua/distribucion-de-agua-en-el-planeta/> (Fecha de acceso: 8 de junio de 2016).
- Kappe CO. 2004. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angewandte Chemie-International Edition*. 43(46):6250-6284.
- Kiely G. 1999. Ingeniería ambiental, fundamentos, entornos, tecnologías y sistemas de gestión. España.: McGraw-Hill.
- Kurniawan TA, Chan GYS, Lo WH, Babel S. 2006. Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*. 118(1-2):83-98.
- Li WB, Yan B. 1998. Effects of polymer supports on the kinetics of solid-phase organic reactions: A comparison of polystyrene- and tetragel-based resins. *Journal of Organic Chemistry*. 63(12):4092-4097.
- Merrifield B. 1997. Concept and early development of solid-phase peptide synthesis. *Solid-Phase Peptide Synthesis*. 289:3-13.
- Meza-Figueroa D, Maier RM, de la O-Villanueva M, Gomez-Alvarez A, Moreno-Zazueta A, Rivera J, Campillo A, Grandlic CJ, Anaya R, Palafox-Reyes J. 2009. The impact of unconfined mine tailings in residential areas from a mining town in a semi-arid environment: Nacozari, sonora, mexico. *Chemosphere*. 77(1):140-147.
- NMX-AA-051-SCFI-2001. Análisis de agua – Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas – Método de prueba.

- NOM-127-SSA1-1994. Salud ambiental, agua para uso y consumo humano-límites permisibles de calidad y tratamiento a que debe someterse el agua para su potabilización.
- Noguera ECA, Jaime A. 2000. Medición del filtrado glomerular con Tc99m DTPA comparación de métodos. *MEDICINA (Buenos Aires)* 60:211-216.
- Perreux L, Loupy A, Volatron F. 2002. Solvent-free preparation of amides from acids and primary amines under microwave irradiation; *Tetrahedron* 58 2155-2162.
- Petricci E, Mugnaini C, Radi M, Corelli F, Botta M. 2004. Microwave-Assisted Acylation of Amines, Alcohols, and Phenols by the Use of Solid-Supported Reagents (SSRs); *J. Org. Chem.* 69, 7880-7887.
- Pina-Luis G, Badia R, Diaz-Garcia ME, Rivero IA. 2004. Fluorometric monitoring of organic reactions on solid phase. *Journal of Combinatorial Chemistry.* 6(3):391-397.
- Piña S, Ramirez G. 2001. Remoción de hierro y manganeso en fuentes de agua subterránea para abastecimiento público. In: D. DC, editor. *Agua potable para comunidades rurales, reuso y tratamientos avanzados de aguas residuales domésticas.* 2003.
- Price M. 2003. *Agua subterránea.* México, DF: Editorial LIMUSA.
- Ramirez A, Santacruz C, Garrido S, Fuentes M, Calderón C, Montellano M. (2005). Problemática social y ambiental de las fuentes de agua potable para guaymas y empalme, son., y costos de tratamiento. Disponible en http://web.uaemex.mx/Red_Ambientales/docs/memorias/Extenso/TA/EO/TAO-49.pdf (Fecha de acceso: 8 de agosto de 2016).
- Ribeiro M, Paim T, Rocha S. 2008. Utilización de hidróxido de magnesio en la precipitación de metales pesados. *Revista de la facultad de ingenierías. Universidad de Atacama. Chile.*
- Rodgers GE. 1995. *Química inorgánica introducción a la química de coordinación, del estado sólido y descriptiva.* 1ra ed. Mc Graw Hill. 663 p.
- Rodriguez-Agudelo Y, Riojas-Rodriguez H, Rios C, Rosas I, Pedraza ES, Miranda J, Siebe C, Texcalac JL, Santos-Burgoa C. 2006. Motor alterations associated with exposure to manganese in the environment in Mexico. *Science of the Total Environment.* 368(2-3):542-556.
- Santacruz Ortega H, Pina-Luis G, Karime Lopez S, Rivero IA. 2009. Preparation of a library of edta amide x-aminonaphthalene-y-sulfonic acid derivatives on solid phase and their fluorescence behavior toward transition metals. *Journal of Combinatorial Chemistry.* 11(6):1030-1037.
- Skoog DA, West DM, Holl FJ, Crouc SR. 2015. *Fundamentos de química analítica.* Cengage Learning. 9na edición. 1090 p.

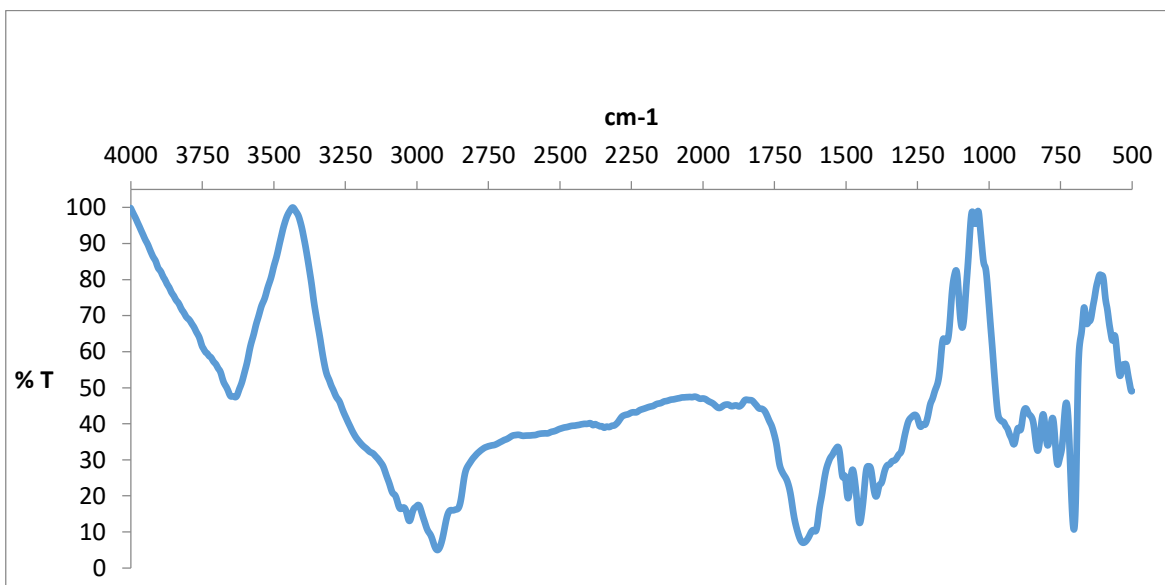
- Sommerrfeld, EO. 1999. Iron and Manganese Removal Handbook. American Water Works Association.
- Tchobanoglous G, Franklin LB, Stensel HD. 2003. Wastewater engineering: Treatment and reuse. New York: Metcalf & Eddy, Inc.
- UNAM, Universidad Nacional Autónoma de México. (2012). Unidad 3. Fenómenos de superficie. Adsorción Disponible en http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/Unidad3Adsorcion_19664.pdf (Fecha de acceso: 5 de julio de 2016).
- USGS, U.S. Geological Survey (2015). Flujo de agua subterránea. Disponible en <http://water.usgs.gov/gotita/earthgwdecline.html> (Fecha de acceso: 8 de junio de 2016).
- Valeur E, Bradley M. 2009. Amide bond formation: beyond the myth of coupling reagents; Chem. Soc. Rev. 38, 606-631.
- Yeomans, JH. 1995. Evaluación de la selectividad del adsorbente Cellufine Chelate Matrex bajo condiciones de reuso. Tesis de Maestría. Editorial Universidad de Sonora. Hermosillo, Sonora.

ANEXOS

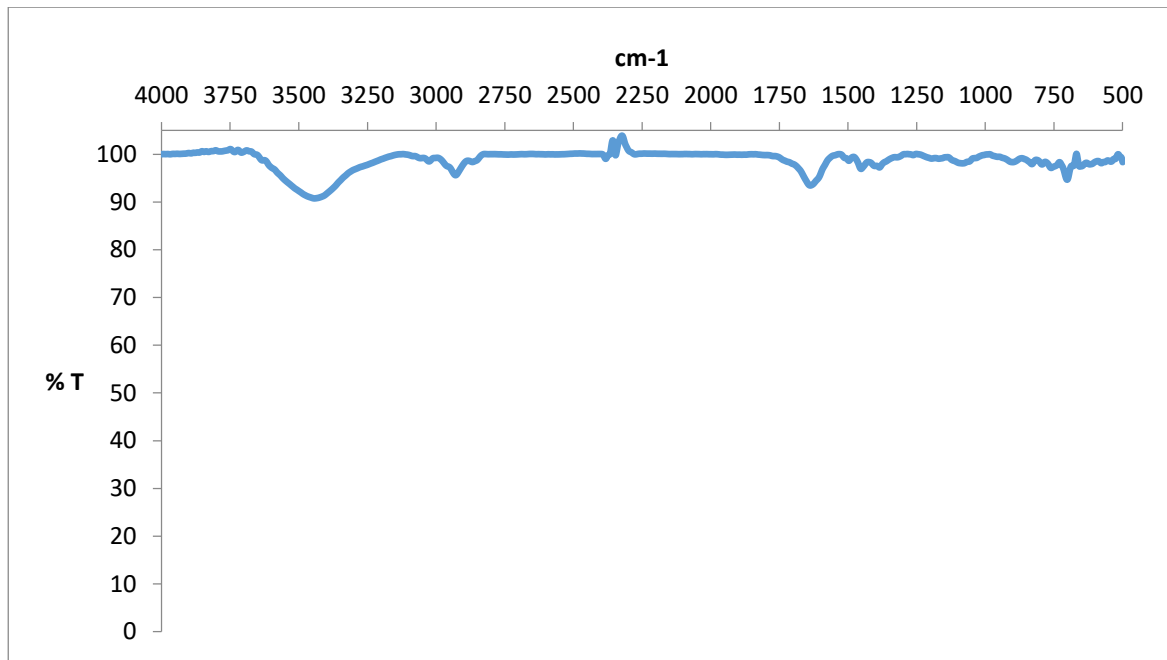
Espectros de Infrarrojo de las Resinas Argopore



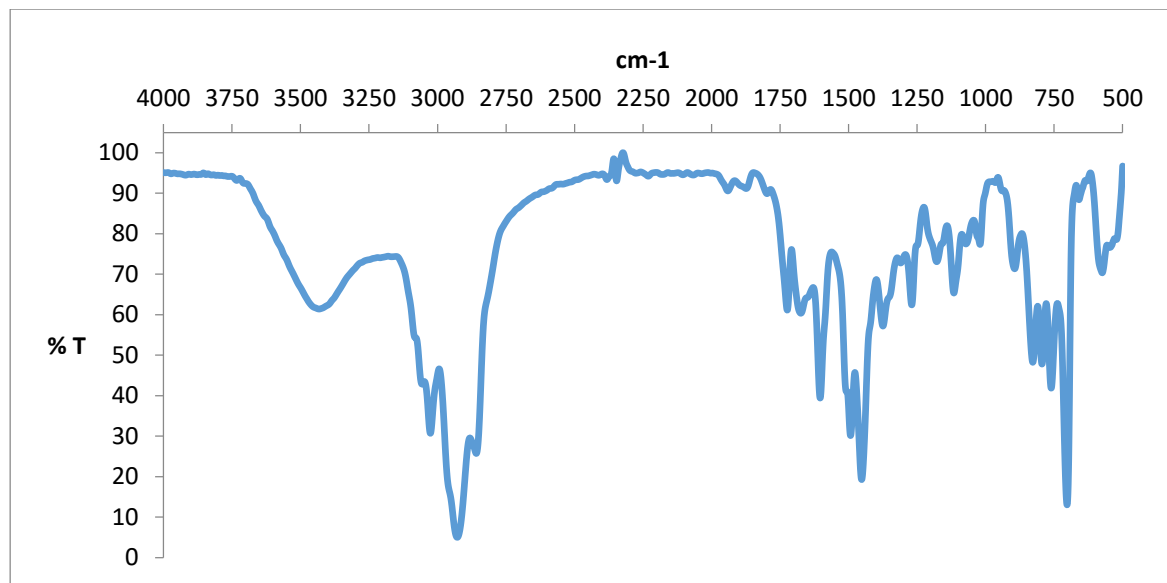
A1. Espectro de infrarrojo de la resina A2



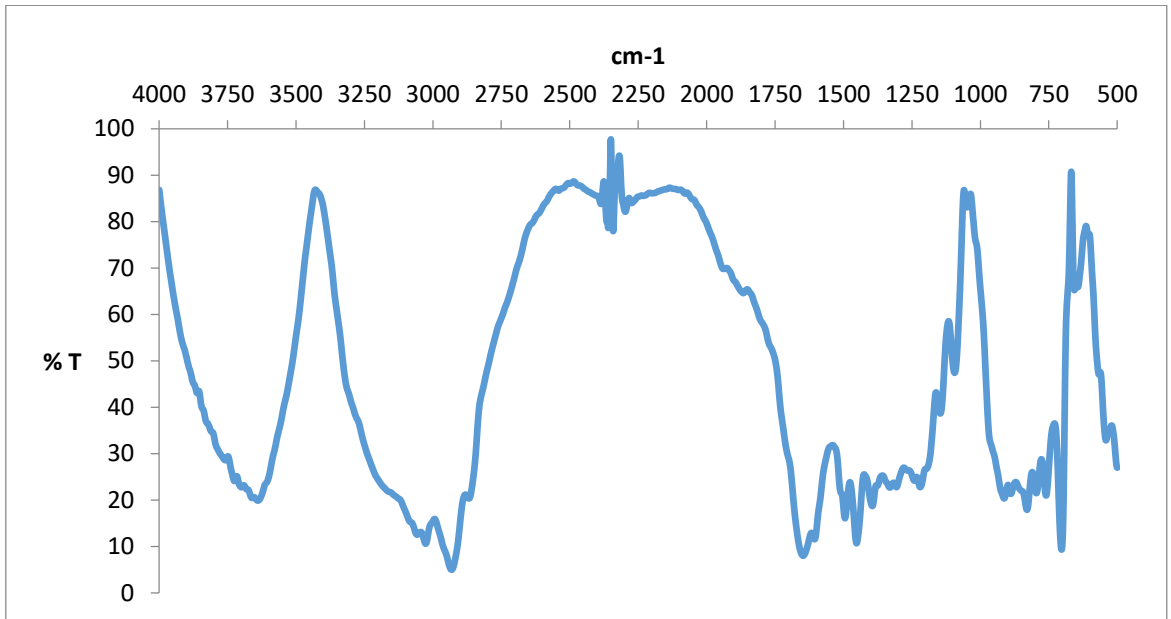
A2. Espectro de infrarrojo de la resina A2D



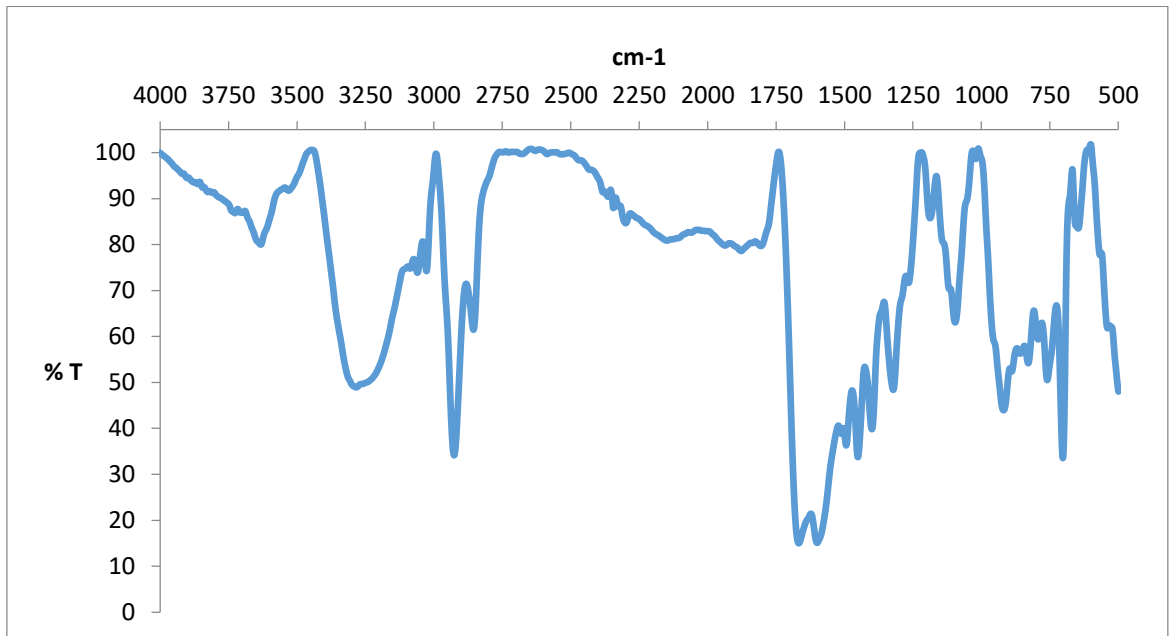
A3. Espectro de infrarrojo de la resina A2E



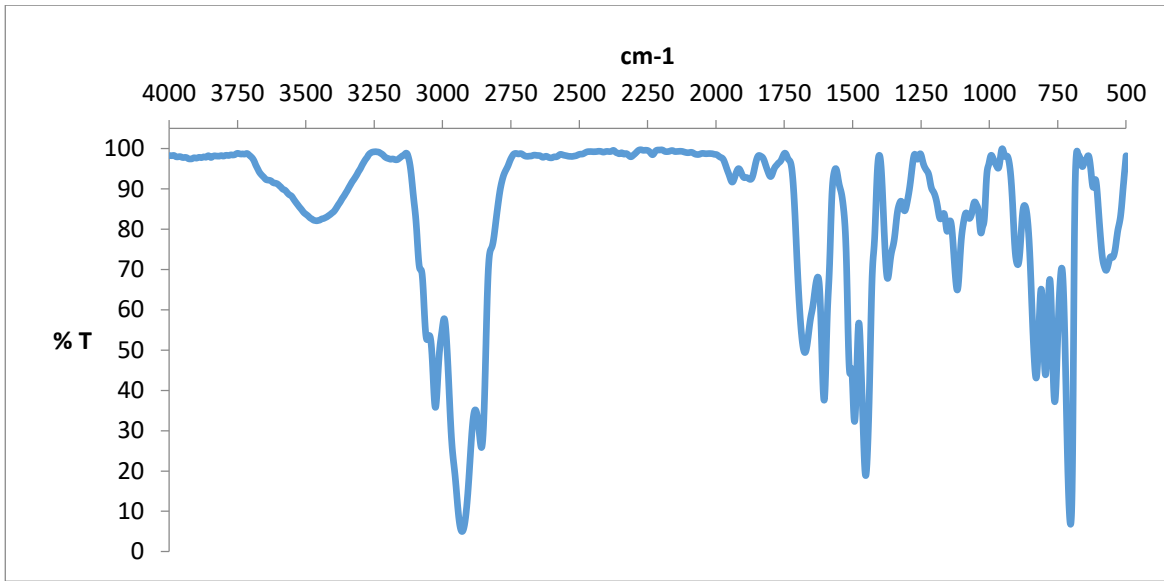
A4. Espectro de infrarrojo de la resina A6



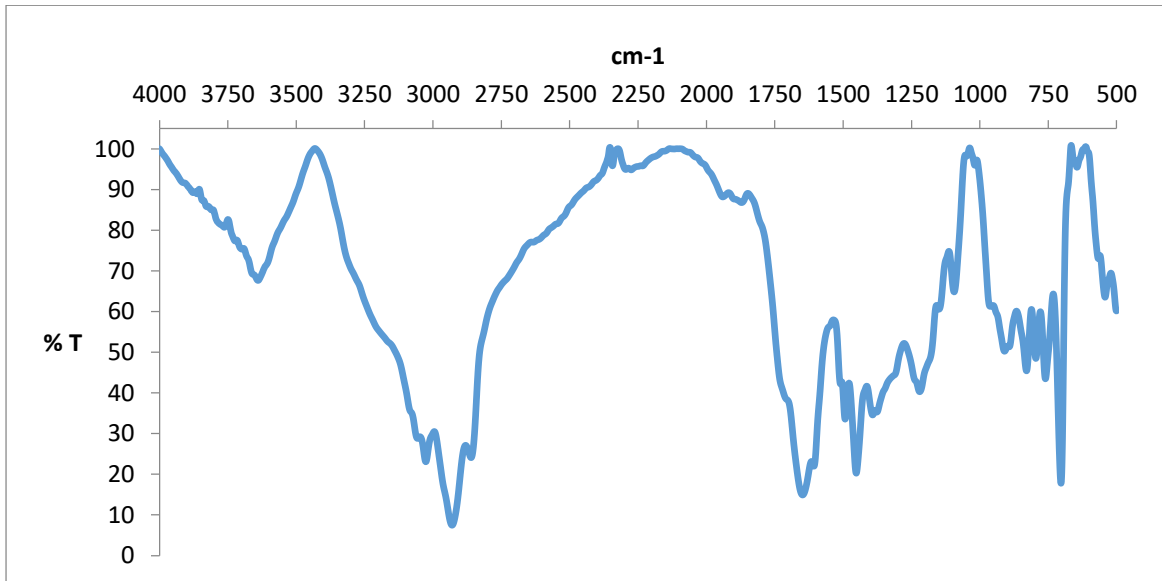
A5. Espectro de infrarrojo de la resina A6D



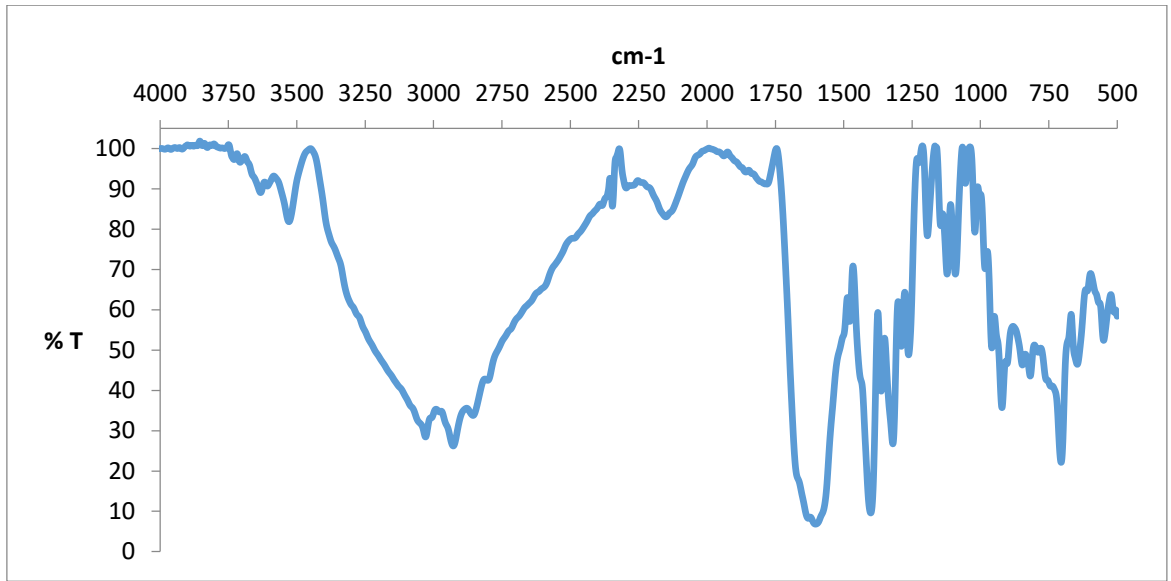
A6. Espectro de infrarrojo de la resina A6E



A7. Espectro de infrarrojo de la resina A8

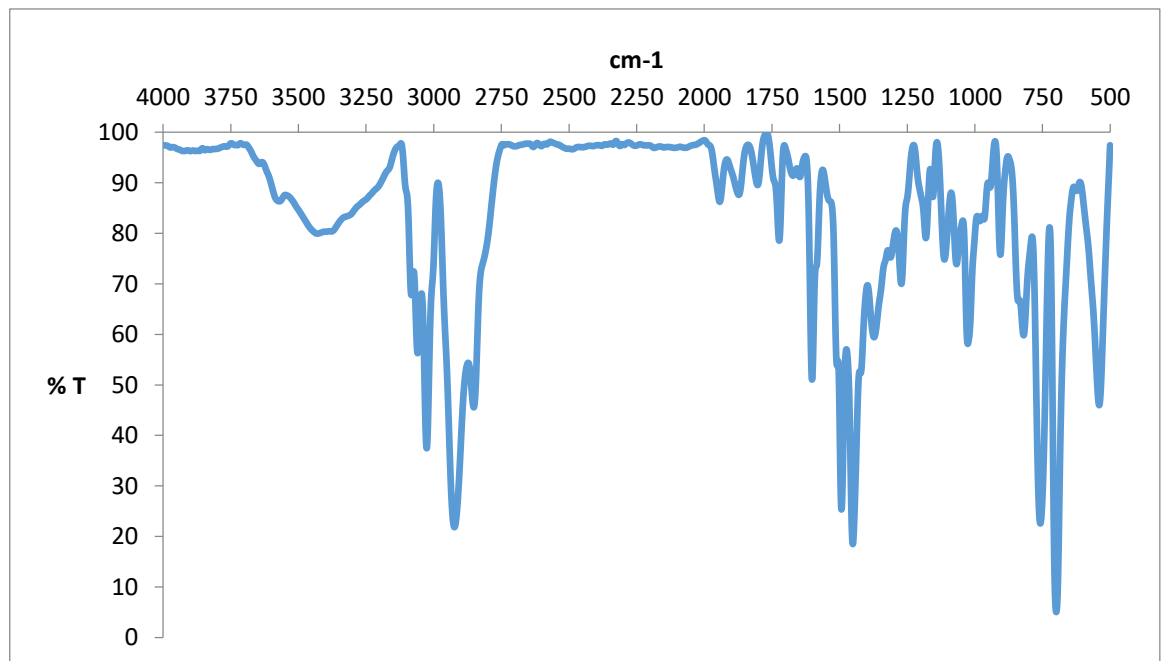


A8. Espectro de infrarrojo de la resina A8D

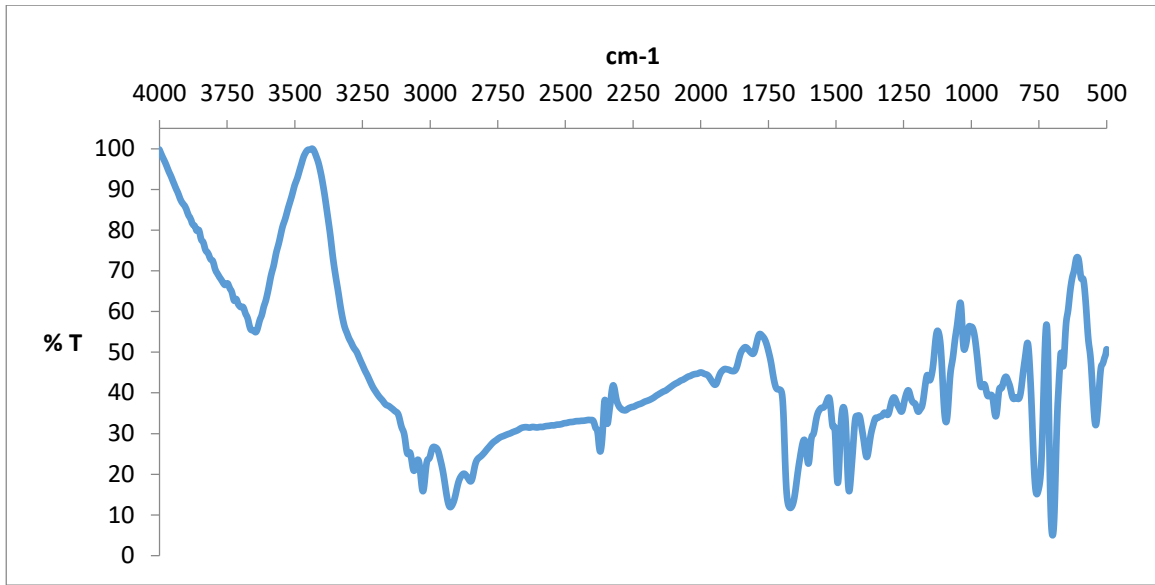


A9. Espectro de infrarrojo de la resina A8E

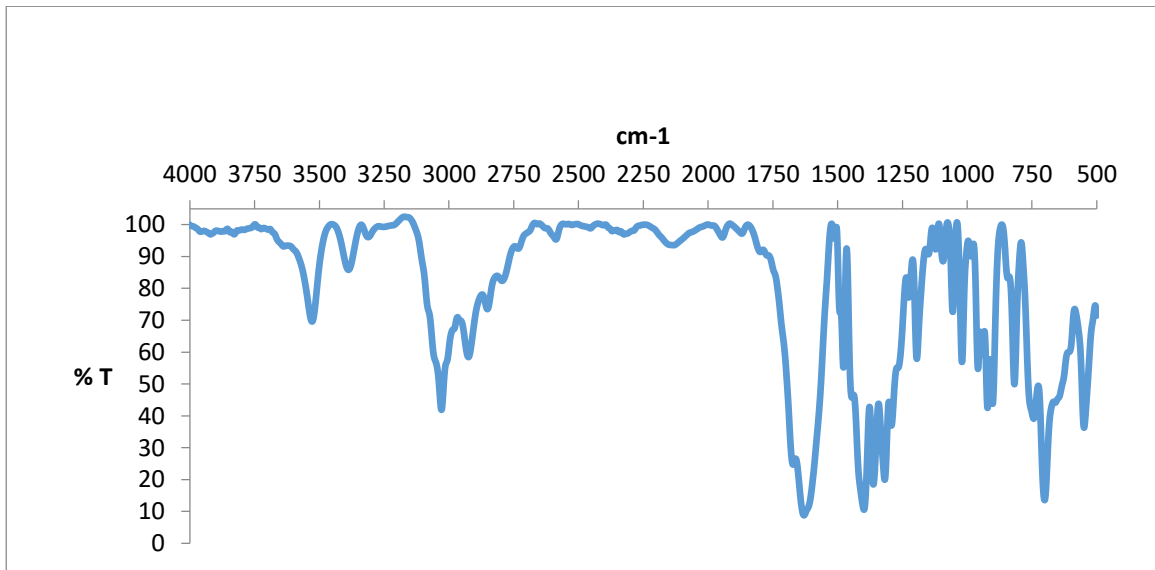
Espectros de Infrarrojo de las Resinas Merrifield



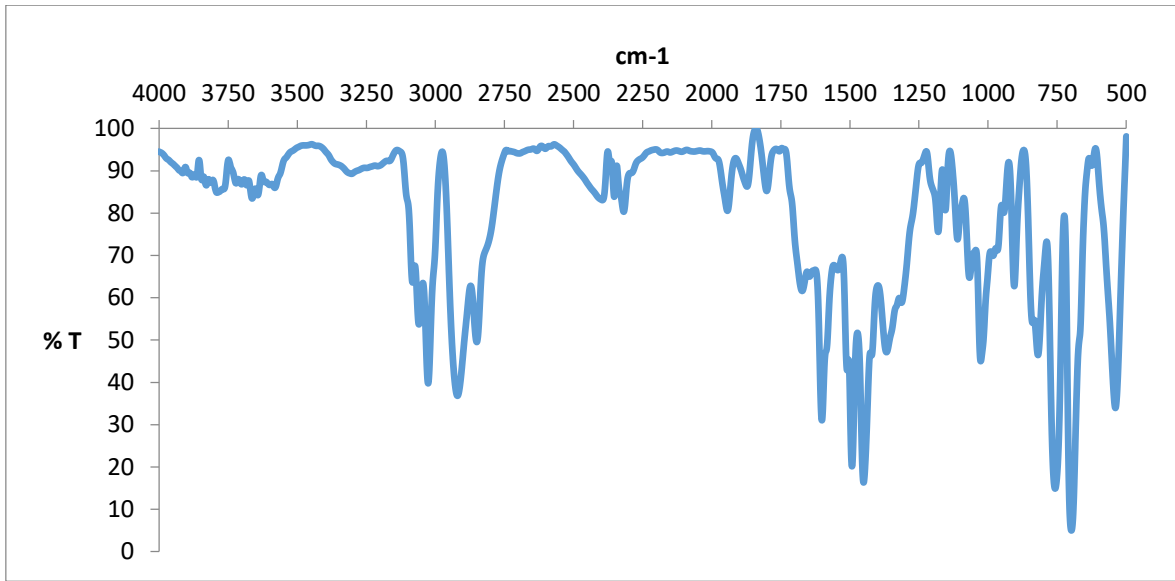
A10. Espectro de infrarrojo de la resina M2



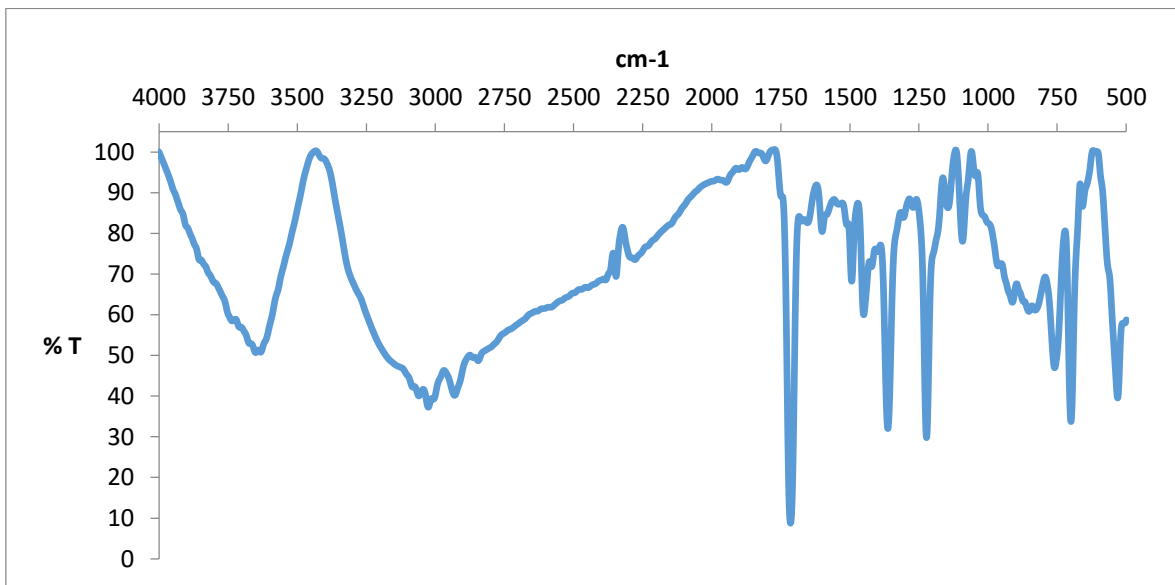
A11. Espectro de infrarrojo de la resina M2D



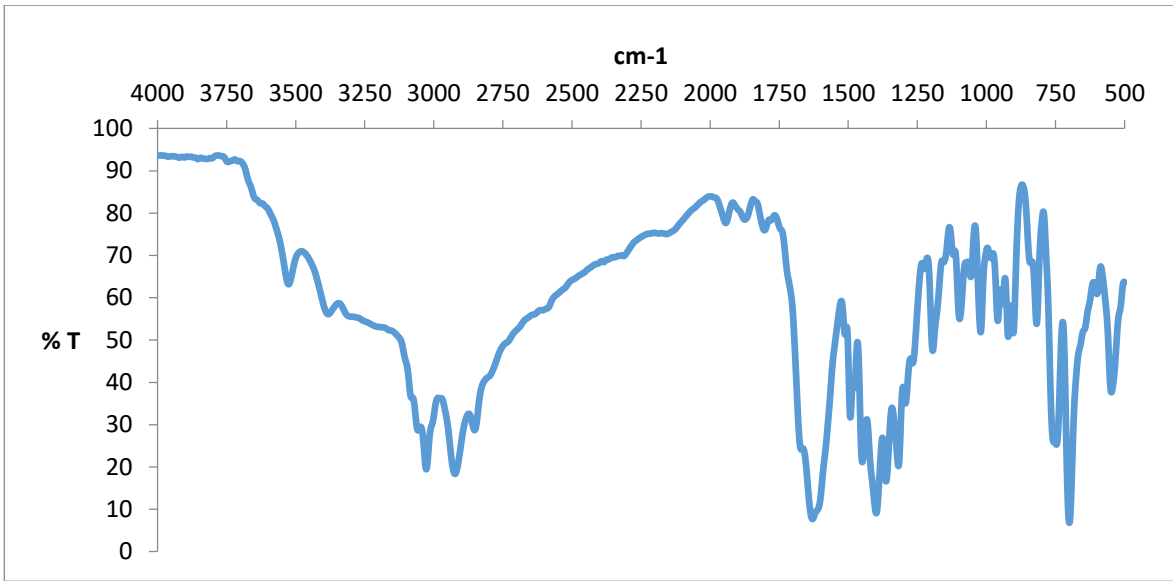
A12. Espectro de infrarrojo de la resina M2E



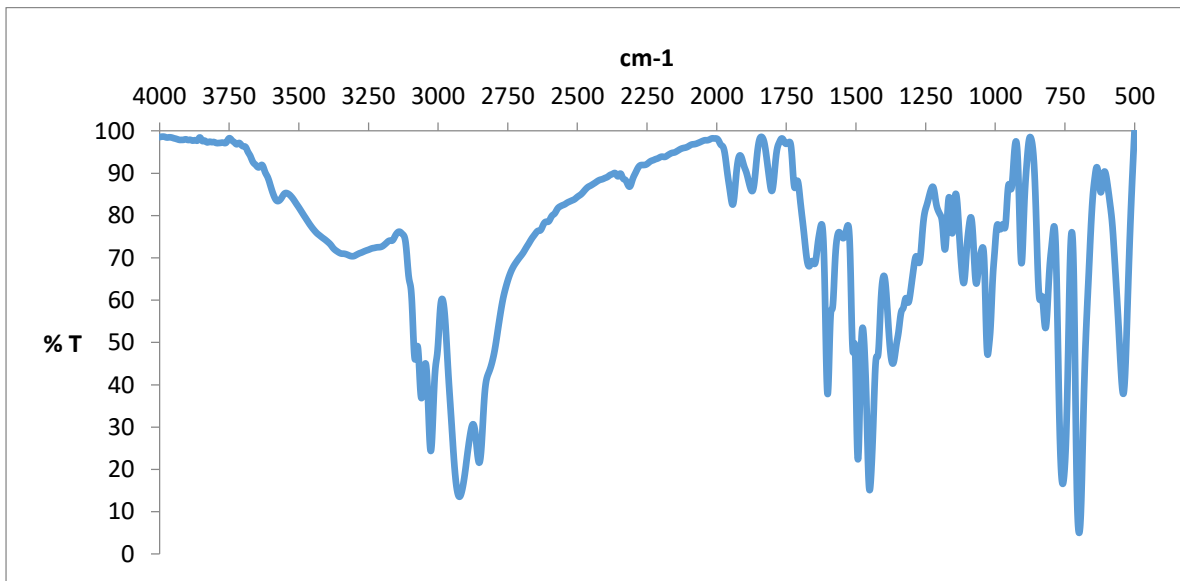
A13. Espectro de infrarrojo de la resina M6



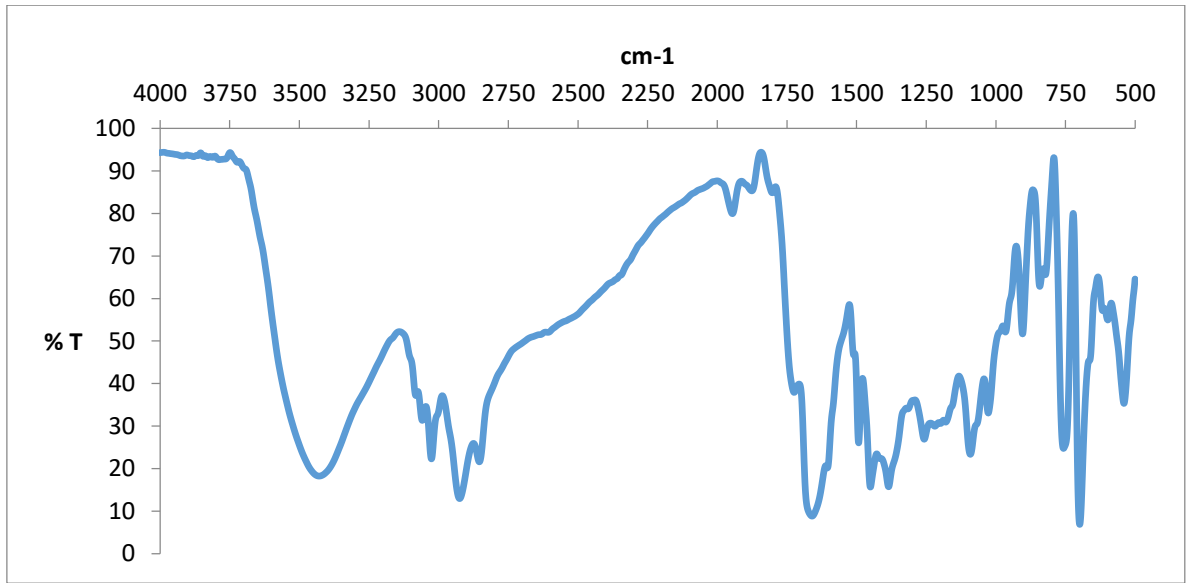
A14. Espectro de infrarrojo de la resina M6D



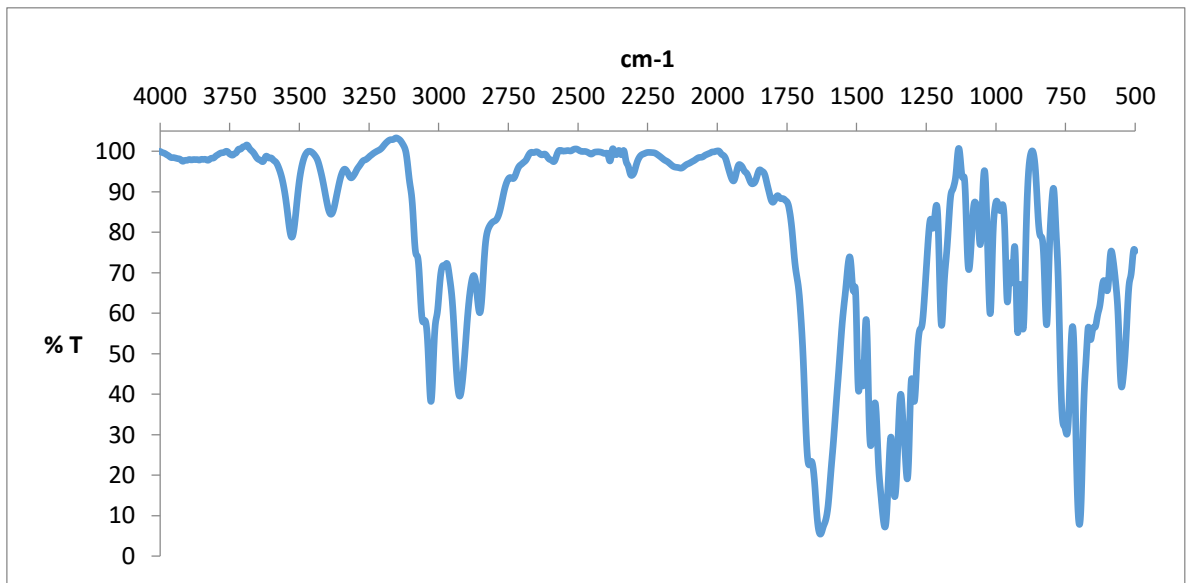
A15. Espectro de infrarrojo de la resina M6E



A16. Espectro de infrarrojo de la resina M8

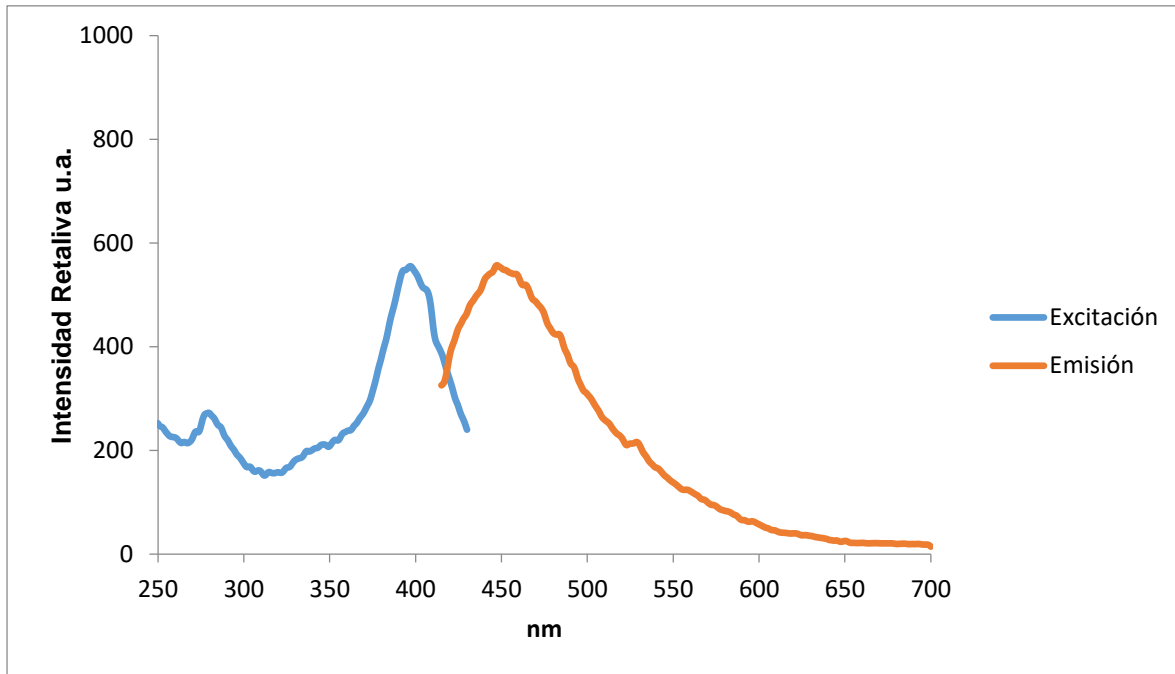


A17. Espectro de infrarrojo de la resina M8D

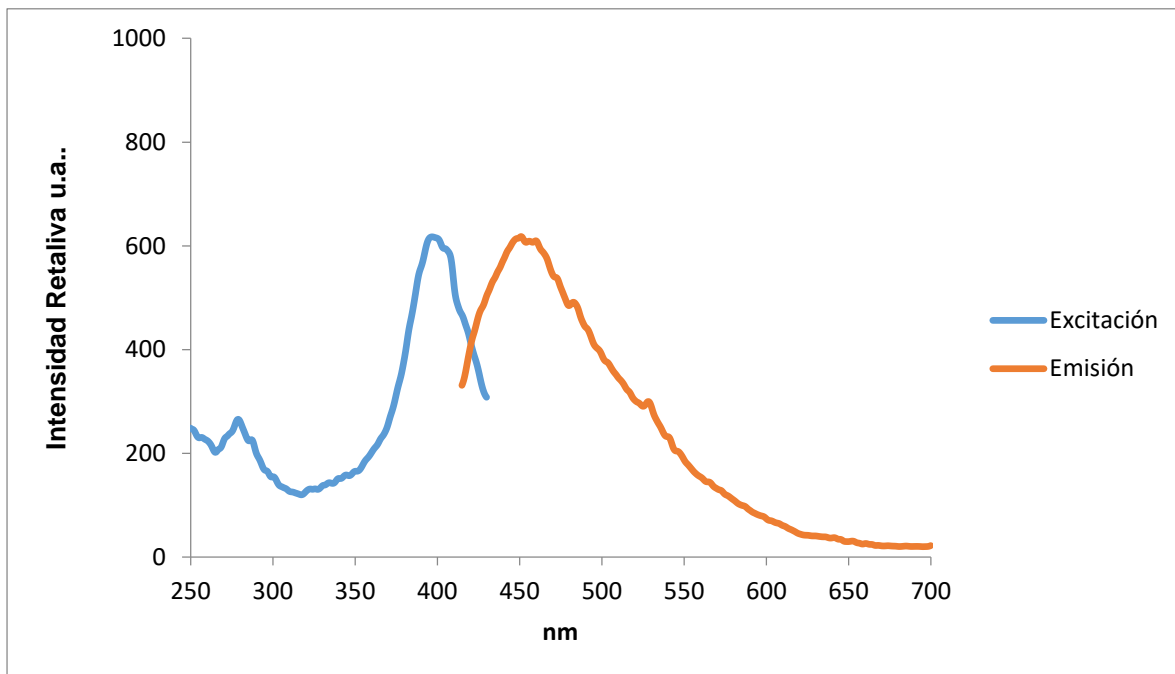


A18. Espectro de infrarrojo de la resina M8E

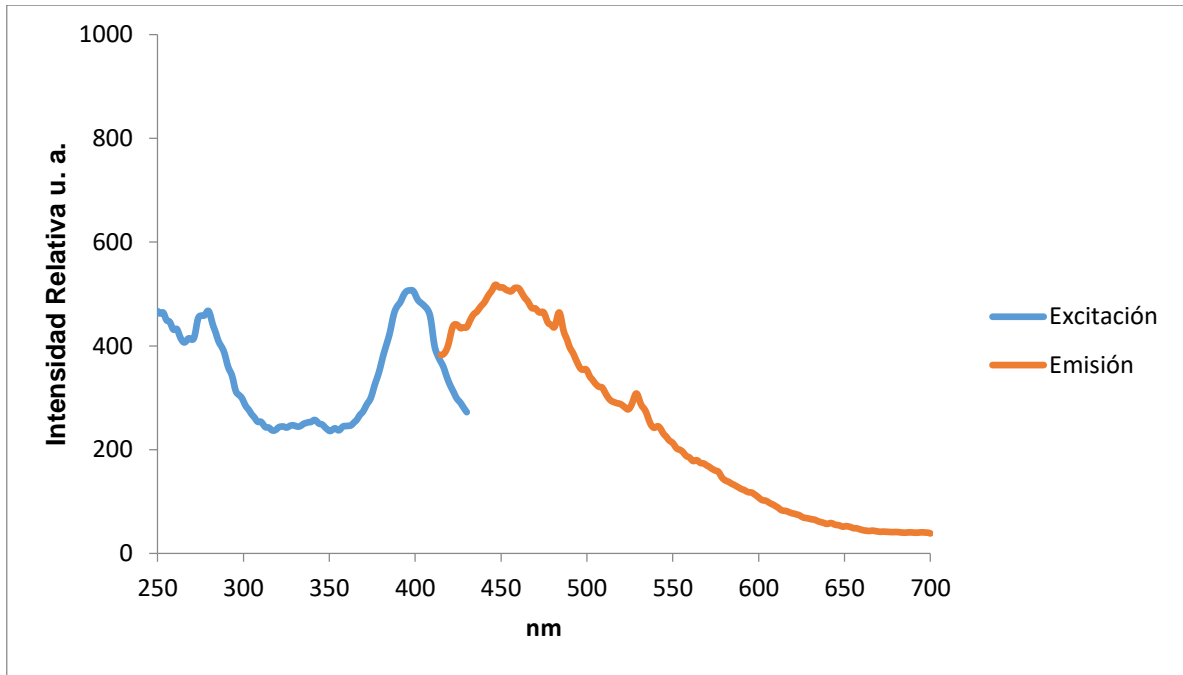
Espectros de Fluorescencia de las Resinas Argopore



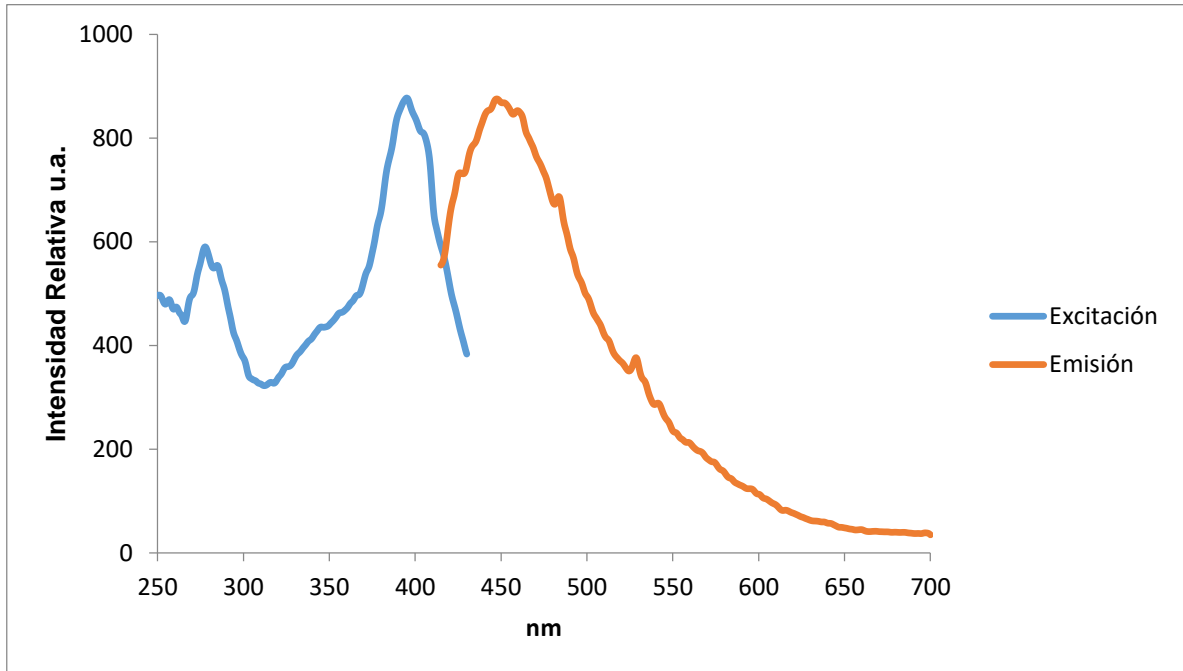
A19. Espectros de fluorescencia de la resina A2



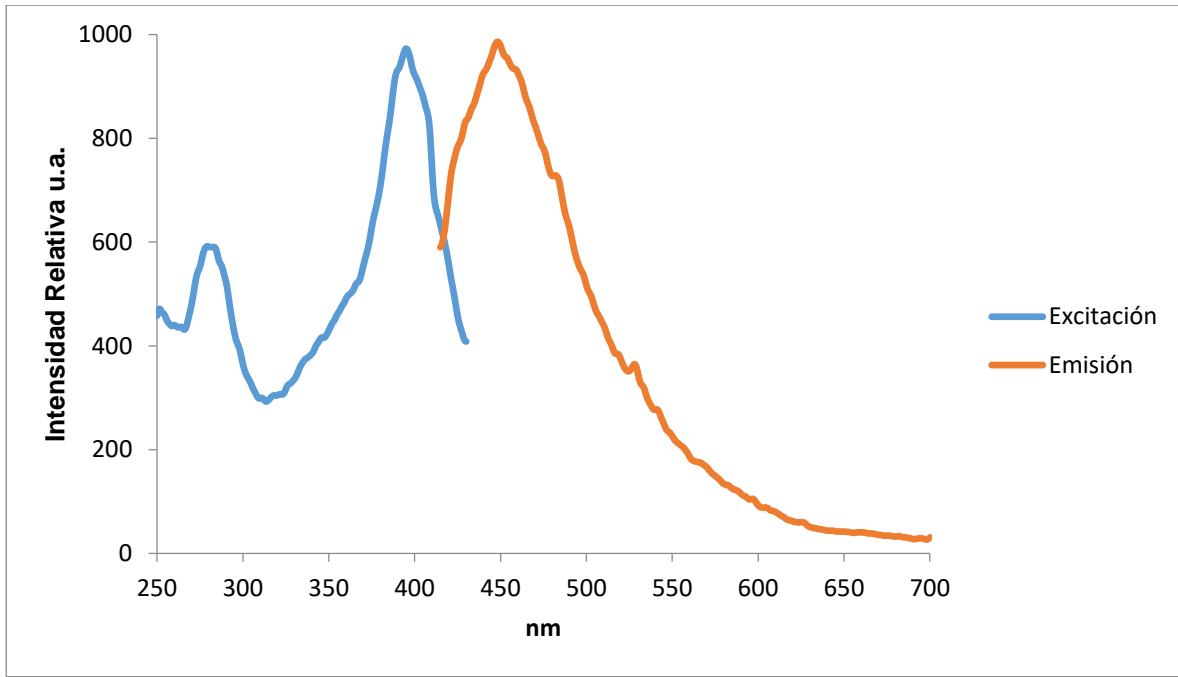
A20. Espectros de fluorescencia de la resina A2D



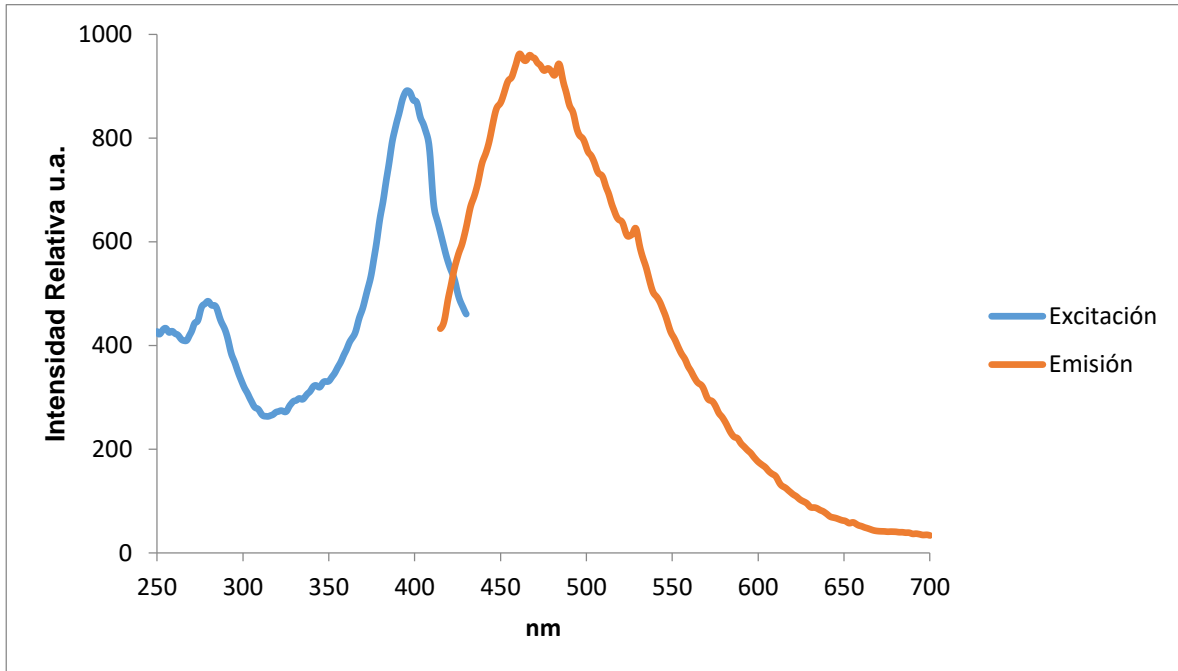
A21. Espectros de fluorescencia de la resina A2E



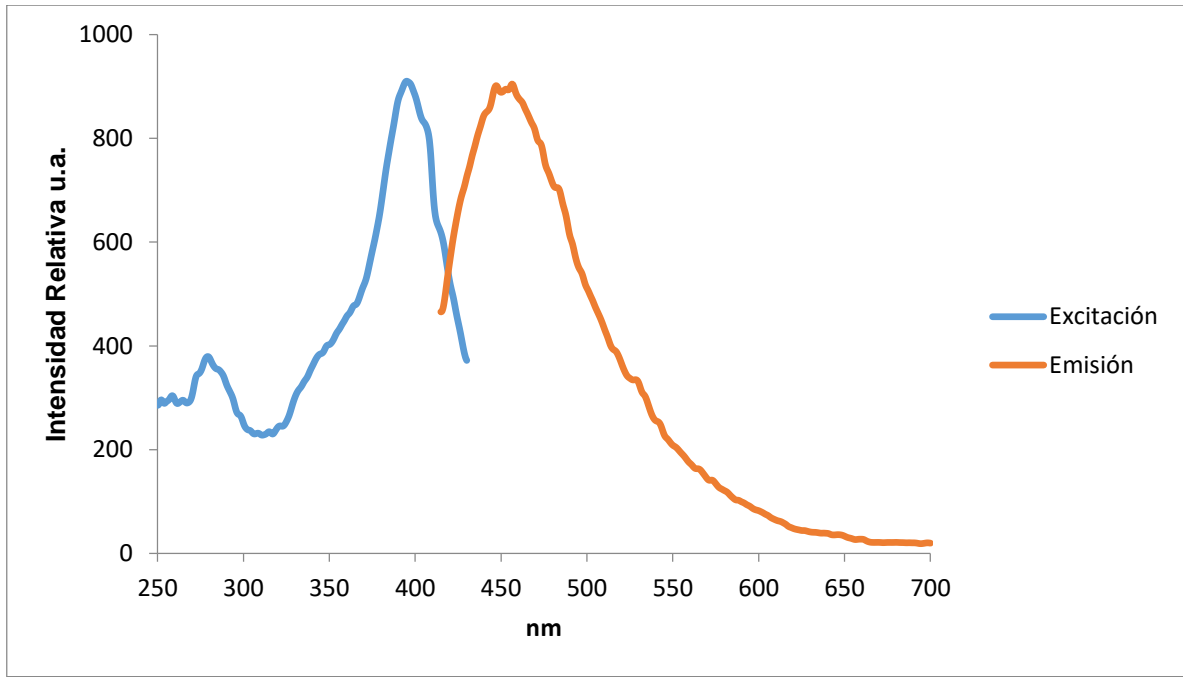
A22. Espectros de fluorescencia de la resina A6



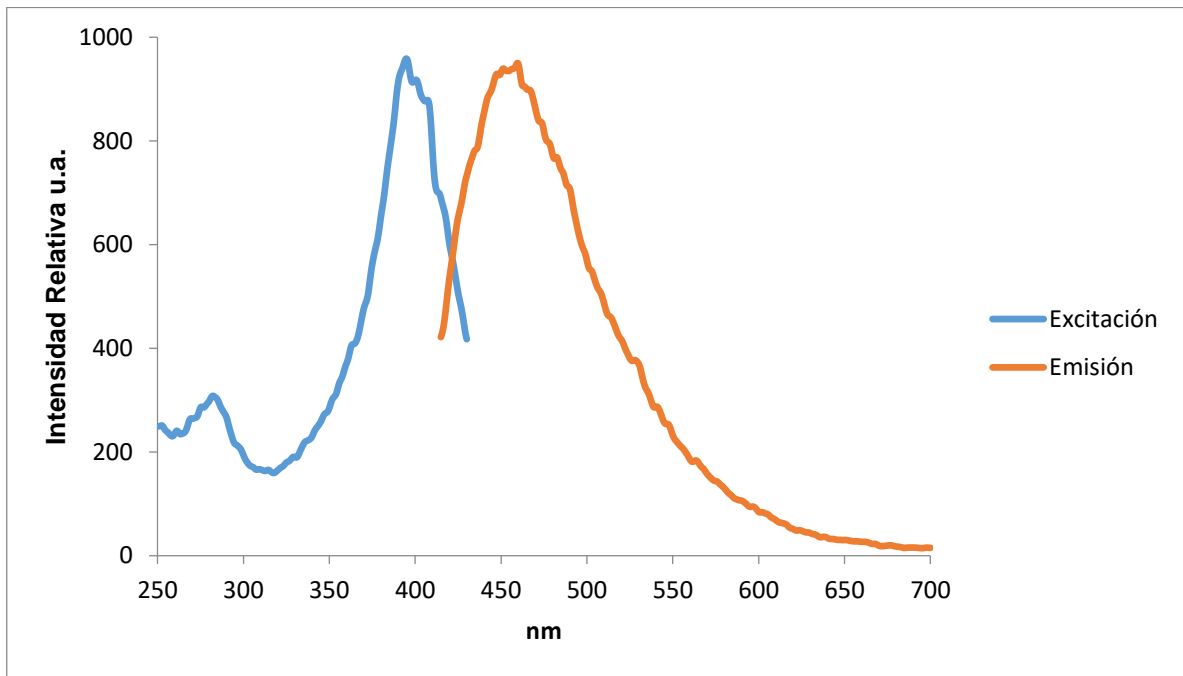
A23. Espectros de fluorescencia de la resina A6D



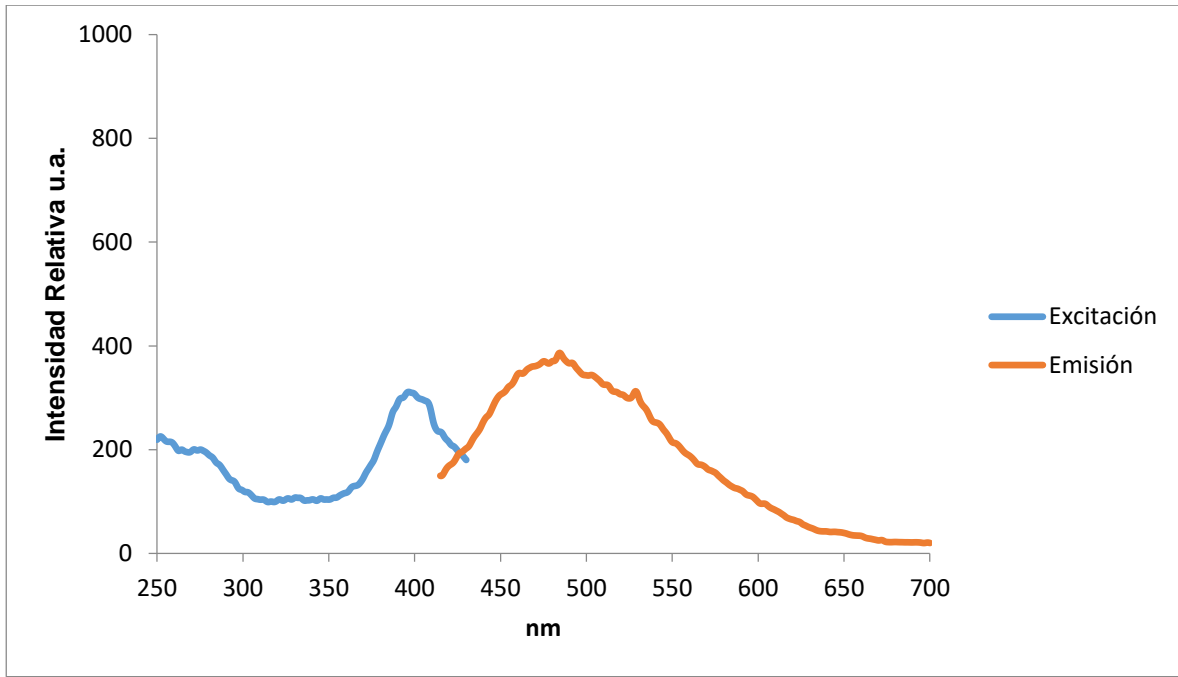
A24. Espectros de fluorescencia de la resina A6E



A25. Espectros de fluorescencia de la resina A8

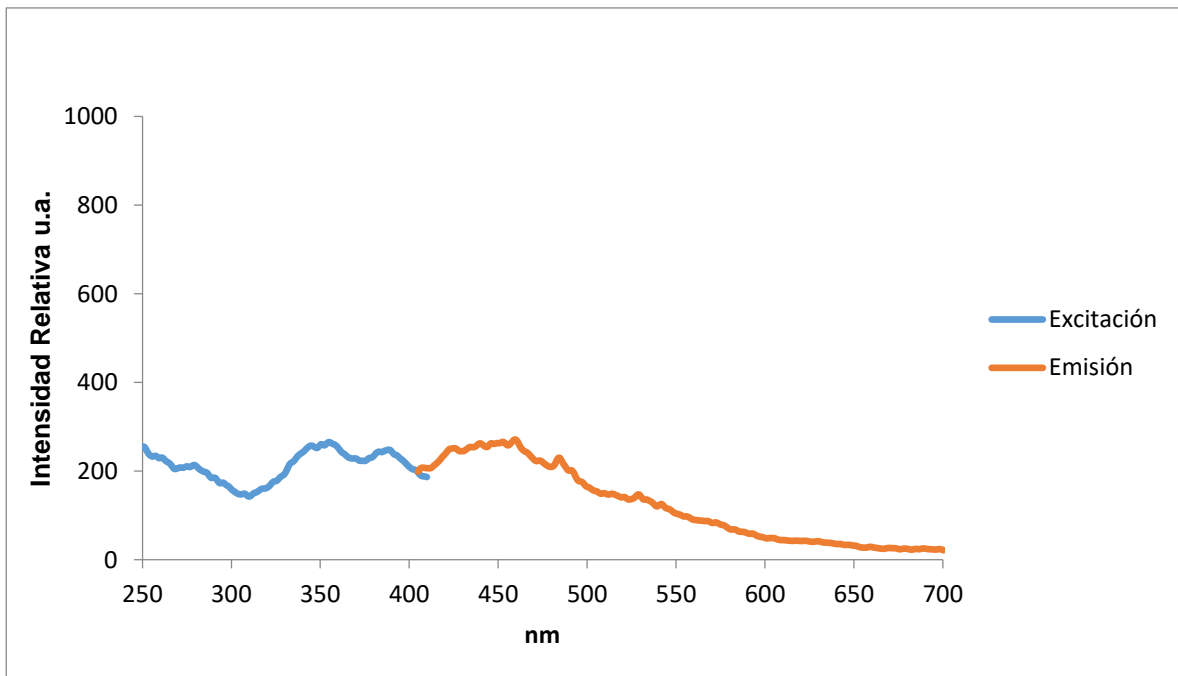


A26. Espectros de fluorescencia de la resina A8D

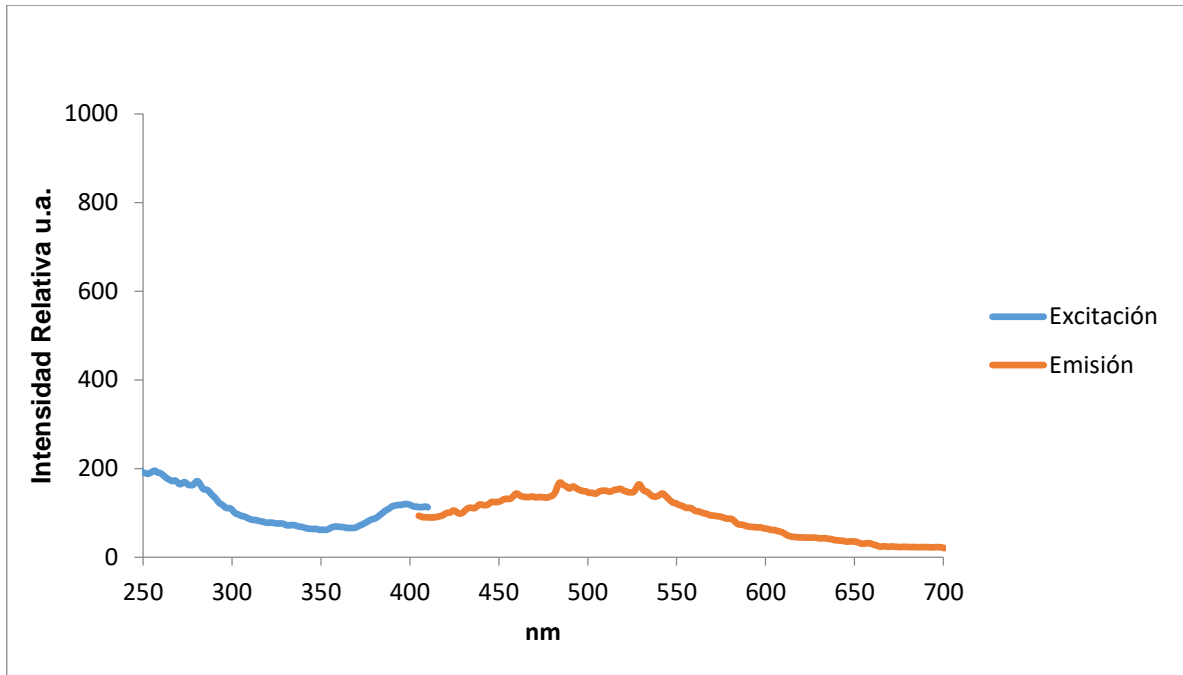


A27. Espectros de fluorescencia de la resina A8E

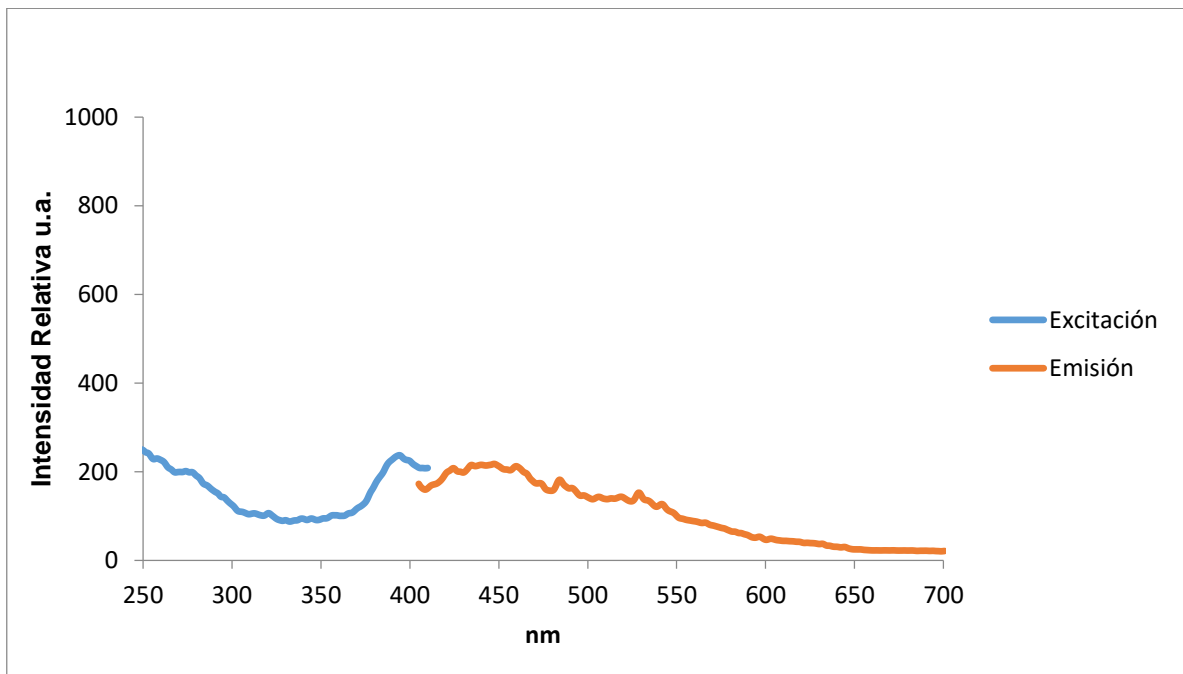
Espectros de Fluorescencia de las Resinas Merrifield



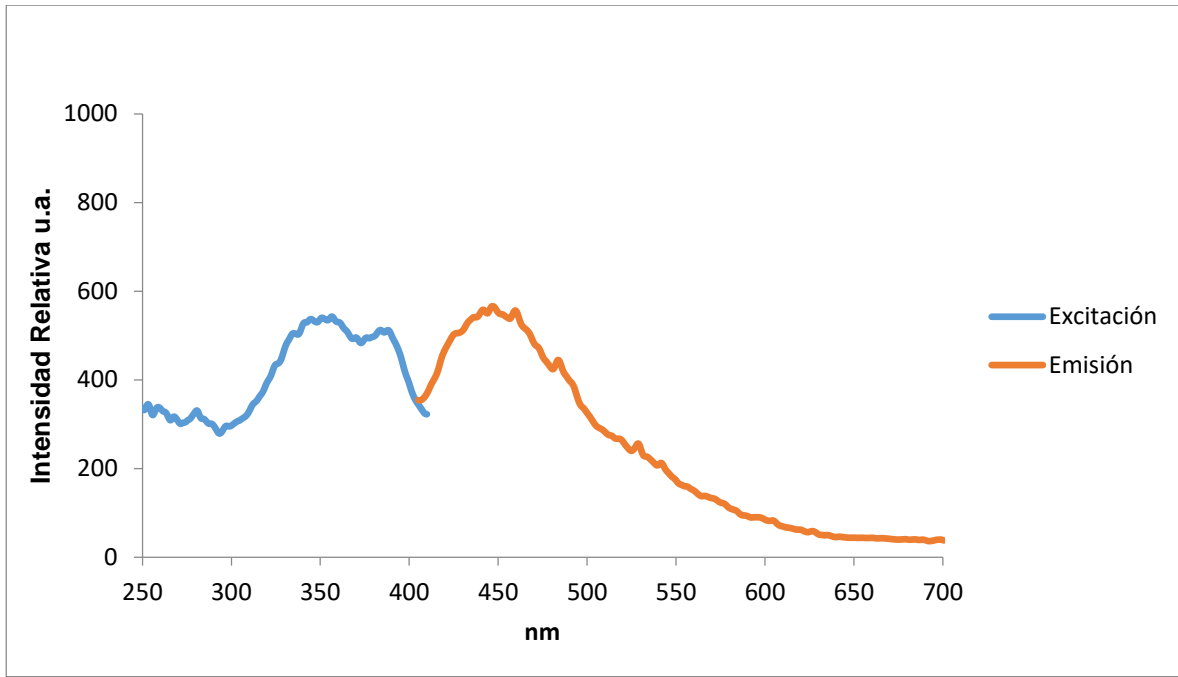
A28. Espectros de fluorescencia de la resina M2



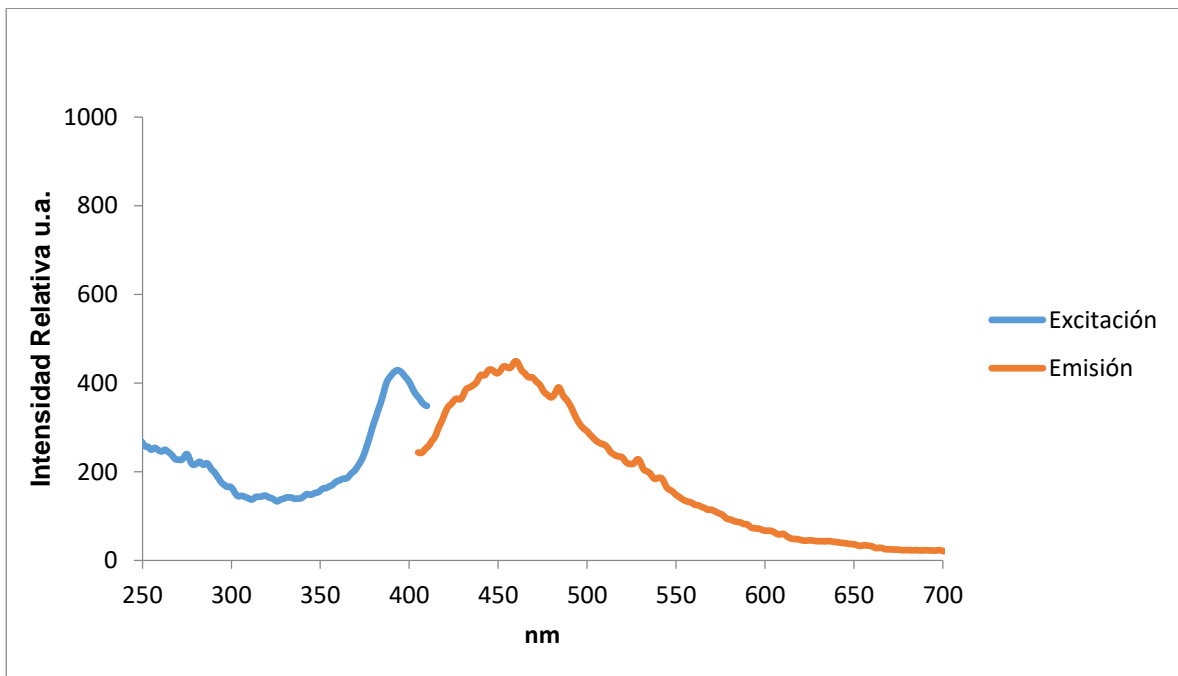
A29. Espectros de fluorescencia de la resina M2D



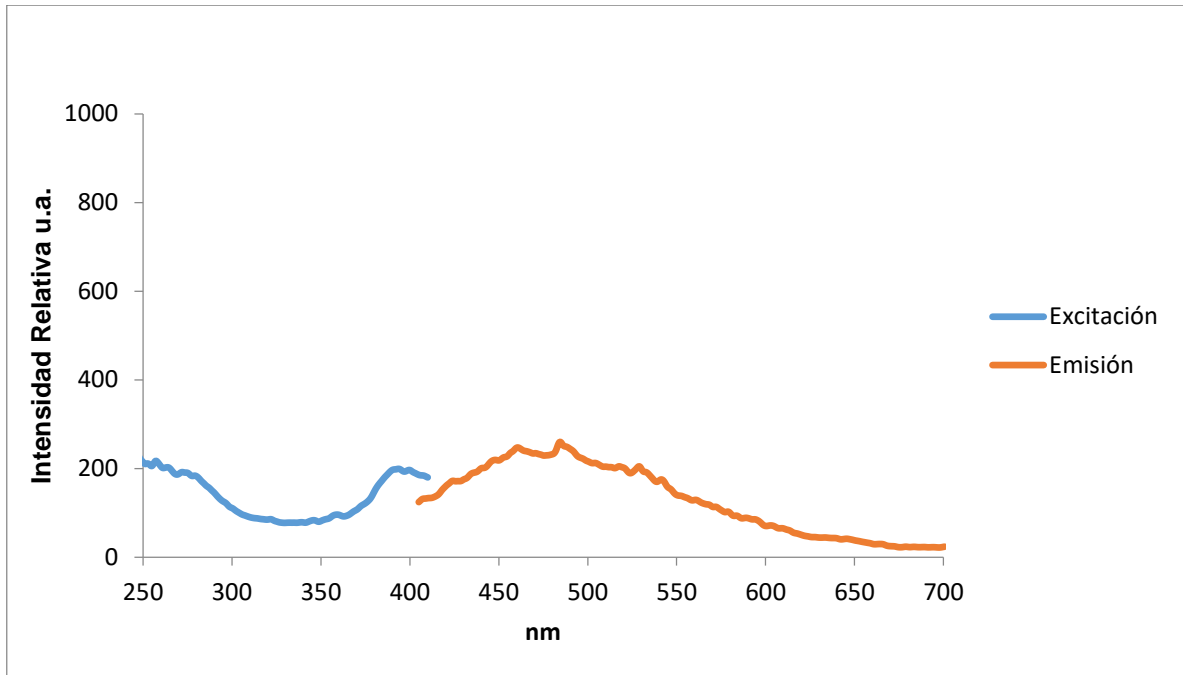
A30. Espectros de fluorescencia de la resina M2E



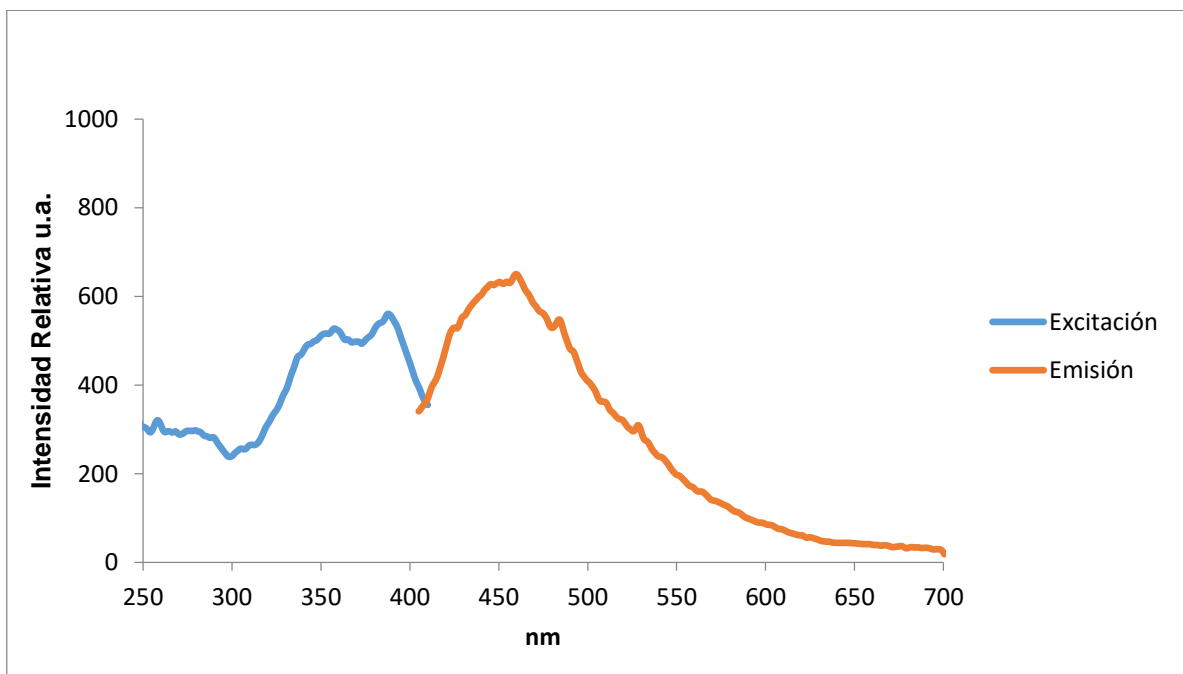
A31. Espectros de fluorescencia de la resina M6



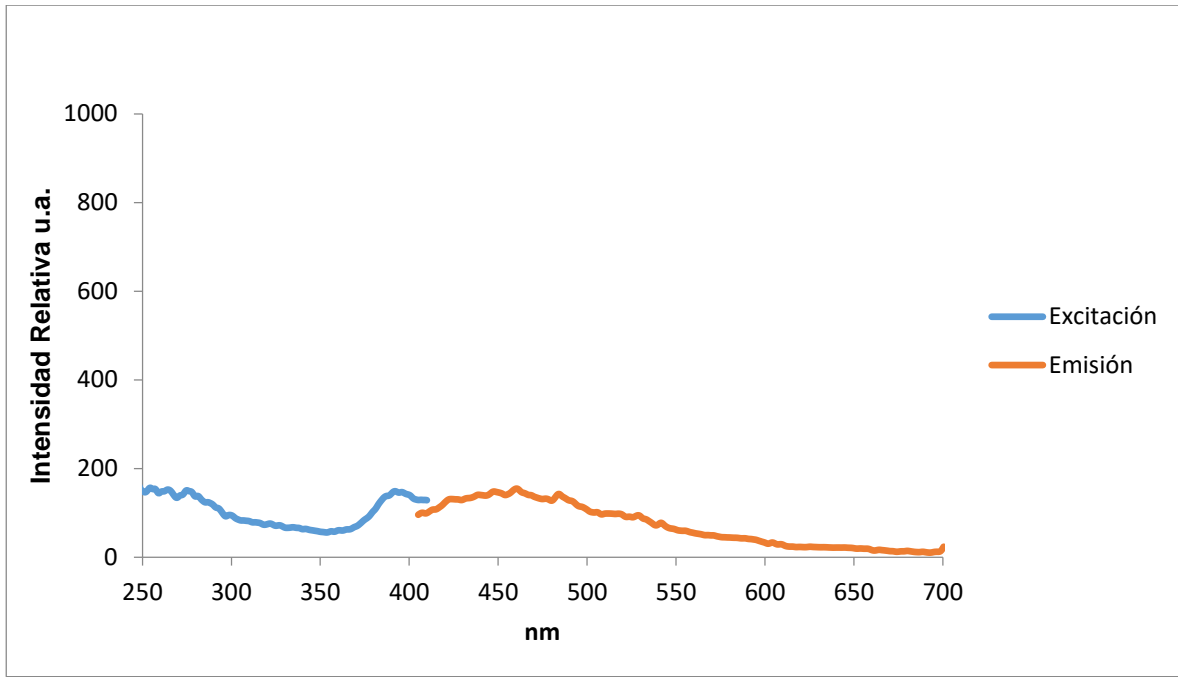
A32. Espectros de fluorescencia de la resina M6D



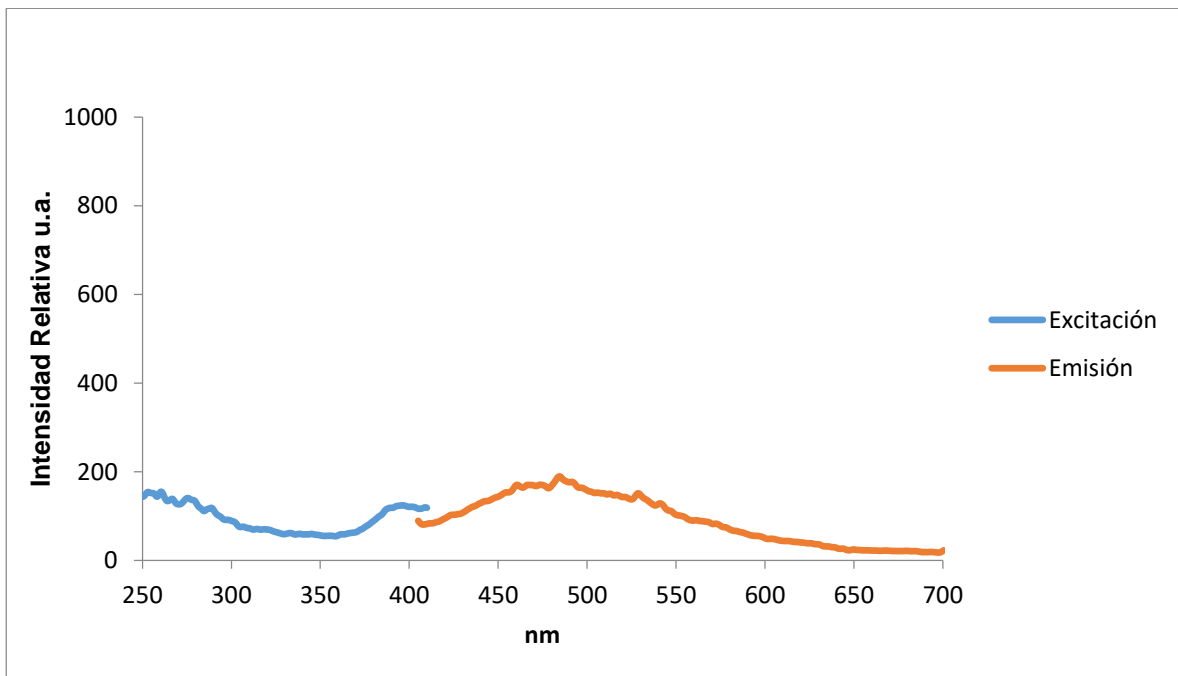
A33. Espectros de fluorescencia de la resina M6E



A34. Espectros de fluorescencia de la resina M8



A35. Espectros de fluorescencia de la resina M8D



A36. Espectros de fluorescencia de la resina M8E