

Extracción de Manganeso (II) de Muestras Acuósas Empleando una Resina Quelante Impregnada con Rojo de Alizarina S [◇]

Tanese Montesinos-Vázquez ^a, Gabriela Alejandra Vázquez-Rodríguez ^a, Irma Pérez-Silva ^a y María Elena Pérez-Hernández ^{a*}

^a Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química, Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Colonia Carboneras, 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

Resumen

El manganeso es un micronutriente esencial cuyo exceso o deficiencia en el organismo provocan serios problemas de salud. La determinación de manganeso a nivel traza en muestras ambientales y alimentos es difícil debido a varios factores, principalmente la concentración y la complejidad de la matriz, por lo que se necesitan técnicas muy sensibles para la determinación de cantidades traza. Algunas de estas técnicas necesitan tiempos prolongados para realizar el análisis, con excepción de la absorción atómica en flama, la cual presenta ventajas como bajo costo, facilidad de operación y buena selectividad. Sin embargo, la determinación de bajas concentraciones es difícil, por lo que es necesario realizar una preconcentración previa. El propósito de este trabajo es incorporar un agente quelante (rojo de alizarina S) a una resina aniónica para favorecer el proceso de extracción de manganeso (II) y facilitar su cuantificación mediante absorción atómica en flama. La extracción de Mn(II) se hizo primeramente empleando disoluciones acuósas sintéticas, y finalmente se probó su utilidad en muestras reales (agua de escorrentía urbana y papilla para bebé).

Palabras Clave: Manganeso, rojo de alizarina S, resinas quelantes, extracción

1. Introducción

Metales pesados como Cr, Cu, Pb, Mn, Hg y Cd son contaminantes comunes en el suelo y en el agua (Ciopec et al., 2012). Específicamente, la sobreexposición al manganeso puede ser tóxica a muchos órganos y sistemas biológicos a través de diferentes etapas de la vida, aunque se trata de un elemento esencial para humanos y otras especies del reino animal. La principal ruta de absorción de manganeso es a través del tracto gastrointestinal, pero la absorción también se da en los pulmones después de la inhalación. Después de ser inhalado, el manganeso pasa del hígado al torrente sanguíneo y finalmente entra al cerebro. El principal daño se observa en el sistema nervioso; los síntomas comunes de intoxicación incluyen ataxia, demencia, ansiedad y manganismo, un síndrome similar a la enfermedad de Parkinson. Estos efectos generalmente son el resultado de la exposición a altas concentraciones a través de inhalación, como puede ocurrir en instalaciones industriales (O'Neal y Zheng, 2015).

Además de los efectos tóxicos que se producen en humanos por altas concentraciones de manganeso, la presencia y acumulación de este metal en el medio acuático afecta a los organismos ahí presentes. Debido a la presencia natural de manganeso en el ambiente, proveniente de minerales y sedimentos ricos en este metal, se pueden encontrar concentraciones bajas en suelo, agua y aire. Adicionalmente, muchos países han aprobado el uso de aditivos que contienen manganeso, en combustibles como el MMT (metilciclopentadieniltricarbonil manganeso). La combustión de gasolina que contiene MMT libera fosfatos, sulfatos y

óxidos de manganeso al ambiente. El manganeso de estas fuentes termina en suministros subterráneos de agua, dado que el manganeso se filtra a través del suelo. En este tipo de reservorios se reduce a su forma más soluble, manganeso en estado de oxidación +2 (Mn(II)), el cual puede acumularse o transportarse con facilidad al suelo y aguas superficiales.

Los procesos de urbanización pueden aumentar estos problemas, ya que se modifican las áreas que permean las aguas pluviales hacia el subsuelo. Los problemas más usuales son el aumento del volumen del agua de escorrentía y el lavado de residuos y contaminantes superficiales hacia los cuerpos de agua. Así, el agua de escorrentía urbana es el exceso de agua que corre por las superficies edificadas, tales como calles, banquetas o azoteas. Los contaminantes presentes en las aguas de escorrentía urbana pueden encontrarse asociados a partículas suspendidas, en forma de coloide o en fracciones disueltas, y pueden causar efectos agudos o crónicos. La presencia de sólidos suspendidos está relacionada con efectos agudos, mientras que la presencia de metales y micronutrientes puede ocasionar efectos crónicos por acumulación a concentraciones bajas, y efectos letales a concentraciones altas (O'Neal y Zheng, 2015; Barbosa et al., 2012).

Algunas técnicas desarrolladas para la remoción de iones metálicos incluyen procesos de precipitación, extracción por solventes, recuperación electroquímica, separación por membranas e intercambio iónico (Ciopec et al., 2012). Las resinas comunes de intercambio iónico tienen un grado de selectividad pequeño entre cationes mono y divalentes; por esta razón desde hace algunas décadas se han incorporado quelantes a estas resinas, los cuales aumentan su selectividad. La

[◇] Trabajo presentado como tesis de licenciatura

* Autor en correspondencia.

Correo electrónico: paezh@uaeh.edu.mx

extracción de iones metálicos empleando resinas quelantes tiene varias ventajas sobre los métodos convencionales, como: a) la determinación selectiva es posible, ya que se emplea un ligante con alta selectividad por un metal en particular; b) la separación de fases es sencilla, en contraste con técnicas donde se emplean solventes; c) es un método económico, ya que se emplea una cantidad pequeña de ligante; d) se pueden extraer iones metálicos presentes en bajas concentraciones; y finalmente e) no se emplean solventes orgánicos, por lo que la técnica es amigable con el ambiente (Eldridge, 2000; Korn et al., 2004).

En el caso del rojo de alizarina S (ARS) (1,2-dihidroxi-9,10-antraquinona-3-sulfonato de sodio), el agente complejante empleado en este trabajo, éste puede retenerse en una resina aniónica mediante la interacción electrostática de la amina terciaria en la resina y los oxígenos desprotonados del grupo sulfito y fenol. Así, el complejante queda disponible para interaccionar con algún ion metálico de interés (Figura 1) (Fain et al., 2004a; Fain et al., 2004b). Por esta razón y debido a la facilidad de transferencia de carga de la molécula, se ha empleado en determinaciones espectrofotométricas y en la extracción de varios metales de transición, como Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , de diferentes matrices (Korn et al., 2004; Nejati-Yazdinejad, 2006; Hosseini-Bandegharai et al., 2013; Naushad et al., 2016; Ghosh et al., 2016; Tavallali et al., 2017).

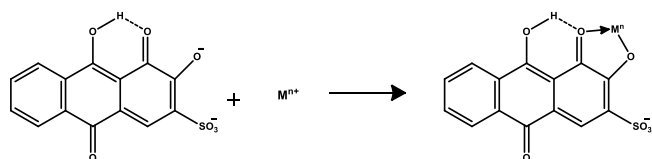


Figura 1: Estructura del complejo rojo de alizarina S con iones metálicos

El propósito de este trabajo es emplear una resina quelante impregnada con rojo de alizarina S, para la extracción de manganeso (II) de muestras acuosas sintéticas y reales; además, aprovechar las ventajas de esta resina para realizar pruebas preliminares de preconcentración de manganeso (II) y facilitar su cuantificación mediante absorción atómica.

2. Metodología

2.1. Reactivos e instrumentos

La solución de manganeso (II), empleada en el proceso de extracción, se preparó a partir de la sal tetrahidratada de nitrato de manganeso (II) ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 97%, Aldrich).

Las disoluciones para realizar la curva de calibración se prepararon por dilución del estándar comercial para absorción atómica de manganeso (II) (1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), en matriz nítrica (3%).

Los experimentos se realizaron empleando una resina aniónica DOWEX 1x8 (Aldrich) con un tamaño de partícula de 100 a 200 mallas (0.149-0.074 mm). El agente complejante empleado fue el rojo de alizarina S (Aldrich).

El ácido nítrico (HNO_3 , 70%) y el ácido clorhídrico (HCl, 37%) fueron adquiridos de Aldrich. Se empleó etanol absoluto obtenido de J.T Baker. La disolución amortiguadora se realizó empleando NH_4OH (28%, J.T. Baker) y NH_4NO_3 (99%). Las disoluciones se prepararon usando agua desionizada, con resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (Milli-Q Academic, Millipore).

La concentración de manganeso en las disoluciones acuosas antes y después de la extracción y re-extracción se determinó empleando un espectrómetro de absorción atómica en flama Varian SpectrAA880 y espectrómetro de absorción atómica con atomización por horno de grafito Agilent GTA 120.

2.2. Preparación de la resina

Previo al proceso de impregnación, la resina aniónica DOWEX 1x8 se lavó con una disolución de etanol-agua-HCl, con una proporción en volumen 2:1:1, empleando 5 mL de fase líquida por gramo de resina, que se agitó durante 90 minutos. Este proceso de lavado se llevó a cabo con el propósito de remover material residual de monómeros que pueden interferir en el análisis. Después de decantar y para eliminar el ácido, la resina se enjuagó con agua desionizada hasta alcanzar un valor de pH de 5, y finalmente se secó durante 15 horas a 60°C .

2.3. Incorporación de ARS a la resina

La resina DOWEX 1x8 se puso en contacto con una disolución de rojo de alizarina S (25 mL de disolución por cada gramo de resina). Se evaluaron diferentes concentraciones de ARS: 0.10, 0.24, 0.31 y 0.40 % (p/v), todas preparadas en agua desionizada. La mezcla resina-disolución de ARS se agitó durante 3 horas, después de lo cual se separaron las fases y la resina se enjuagó con agua desionizada para remover el exceso de ARS. Por último, se secó a 60°C durante 15 horas.

2.4. Procedimiento de extracción

Se preparó una disolución de manganeso (II) de $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ($1.82 \times 10^{-5} \text{ mol}_{\text{Mn}} \cdot \text{L}^{-1}$) disolviendo la cantidad correspondiente de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada. La resina DOWEX-ARS obtenida se puso en contacto con 20 mL de la disolución anterior de manganeso (II) en agitación mecánica a temperatura ambiente durante 90 minutos. Las muestras se centrifugaron para facilitar la separación de la disolución acuosa y la resina y, finalmente, la concentración de manganeso en la disolución final se determinó con un espectrómetro de absorción atómica.

El pH de los experimentos de extracción (excepto en los estudios relacionados con la evaluación de pH) fue de 8.1, impuesto con una disolución amortiguadora de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Se modificaron diferentes parámetros durante el proceso, como el porcentaje de ARS empleado en la impregnación, cantidad de resina DOWEX-ARS (0.15, 0.30, 0.60, 0.75 y 1.0 gramos), pH (5.1, 6.1, 7.3, 8.1 y 9.4) y tiempo de agitación (15, 30, 60, 90, 120, 180, 240 y 300 minutos).

2.5. Procedimiento de re-extracción

Antes de emplear la resina impregnada en la extracción de Mn de muestras reales, es necesario estudiar su comportamiento en muestras sintéticas, de tal forma que puedan encontrarse las mejores condiciones de impregnación y de extracción. Por ello, después del proceso de extracción, la resina se enjuagó con agua desionizada. Posteriormente la resina DOWEX-ARS-Mn(II) se colocó en agitación con 20 mL de HNO_3 ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) durante 90 minutos a temperatura ambiente. Al finalizar, las muestras se centrifugaron para facilitar la separación de la disolución y la resina. El manganeso recuperado (re-extraído) se cuantificó con un espectrómetro de absorción atómica.

2.6. Extracción y preconcentración de manganeso (II) de muestras reales

Para evaluar la utilidad de este método en el análisis de muestras reales, se determinó manganeso (II) en agua de escorrentía urbana y en papilla para bebé. De acuerdo a lo reportado en la literatura, la cantidad de manganeso en estas muestras es del orden de $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Viñas et al., 2000; da Silva et al., 2013), por lo que es necesario realizar un proceso de preconcentración para facilitar la determinación por medio de absorción atómica en flama. Así, será posible evaluar la potencialidad de la resina en la extracción de manganeso en muestras reales.

2.6.1. Extracción y preconcentración de manganeso (II) de papilla para bebé

La papilla requirió un pretratamiento, que consistió en una digestión asistida por horno de microondas empleando 1 gramo de papilla para bebé (vegetales mixtos) con 19 mL de H_2O , 3 mL de HNO_3 concentrado y 1 mL H_2O_2 al 30%. El procedimiento para la digestión de la muestra en el horno de microondas consistió en: 1) rampa de temperatura hasta 190 °C, 190 psi durante 10 minutos; 2) mantenimiento del calentamiento durante 5 minutos a 190 °C, y 3) enfriamiento durante 5 minutos.

Las muestras digeridas se ajustaron a un pH de 8.1 empleando NaOH y una disolución amortiguadora de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, y posteriormente se aforaron a 50 mL. El proceso de extracción del manganeso presente en la muestra se realizó bajo las condiciones encontradas en los experimentos anteriormente descritos. La disolución obtenida de la digestión de la papilla y la disolución obtenida al finalizar la extracción se analizaron mediante absorción atómica con horno de grafito, debido a que el contenido de Mn(II) estaba por debajo del límite de cuantificación de la curva de calibración por atomización en flama.

Para la preconcentración de esta muestra se emplearon 5 mL de una disolución de HNO_3 ($2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), en agitación por 90 minutos, y finalmente se determinó la concentración de manganeso (II) en la disolución mediante absorción atómica.

2.6.2. Extracción y preconcentración de manganeso (II) de agua de escorrentía urbana

El agua de escorrentía urbana también requirió un proceso de pretratamiento para eliminar la mayor cantidad de interferentes en el análisis. Para la digestión asistida por microondas, la muestra se mezcló con 3 mL de HNO_3 concentrado y 1 mL de H_2O_2 al 30%. El programa de digestión por microondas fue el mismo que se empleó para la digestión de la papilla para bebé. Las muestras digeridas se ajustaron a un pH de 8.1 empleando NaOH y una disolución amortiguadora de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, y posteriormente se aforaron a 50 mL. El proceso de extracción de manganeso (II) en el agua de escorrentía se realizó con las condiciones encontradas en los experimentos anteriormente descritos. Las disoluciones resultantes después del proceso de digestión del agua de escorrentía y al finalizar la extracción también se analizaron mediante un espectrofotómetro de absorción atómica con horno de grafito, debido a que el contenido de Mn(II) estaba por debajo del límite de cuantificación de la curva de calibración por atomización en flama.

La preconcentración se realizó empleando 5 mL de una disolución de HNO_3 ($2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), en agitación por 90 minutos. Después de decantar, se determinó la concentración de manganeso (II) en la disolución mediante absorción atómica.

3. Resultados

3.1. Efecto del porcentaje de ARS

Al modificar el porcentaje de rojo de alizarina empleado para impregnar la resina DOWEX 1x8, se encontró que el máximo porcentaje de extracción de manganeso (II) obtenido fue del $97.58\pm 1.00\%$ con una resina preparada con una disolución al 0.24% (p/v) de ARS. Es importante hacer notar que la extracción de manganeso depende de la presencia de alizarina en la resina, dado que sólo se extrae un 8% del analito con la resina sin impregnar (Tabla 1). Para los experimentos posteriores se empleó una resina preparada con la disolución al 0.24% (p/v) de ARS, ya que, además de tener el porcentaje de extracción más alto, a partir de este porcentaje no hay una variación significativa de la extracción.

Tabla 1: Porcentaje de extracción de Mn(II) empleando diferentes porcentajes de rojo de alizarina S

Concentración de ARS en la disolución de impregnación (% p/v)	Porcentaje de manganeso (II) extraído (%)*
0	8.05 (9.45)
0.10	85.30 (3.01)
0.24	97.58 (1.02)
0.31	96.57 (0.95)
0.40	96.97 (2.22)

*Porcentaje de desviación estándar relativa entre paréntesis, n=3
Condiciones experimentales: 0.6 gramos de resina impregnada, 20 mL disolución de $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mn(II), 90 minutos de agitación, pH=8.1.

3.2. Efecto de la cantidad de resina DOWEX-ARS empleada

Los resultados de los experimentos para valorar el efecto de la cantidad de resina DOWEX-ARS empleada en la extracción se muestran en la Tabla 2. Aunque a partir de 0.75 gramos se recupera más del 99% de manganeso (II), se eligió una cantidad de 0.6 gramos de DOWEX-ARS en los subsecuentes experimentos. Esto permitió observar el efecto de otras variables en la extracción, dado que se obtiene un porcentaje aceptable de extracción (97.58%).

Tabla 2: Efecto de la masa de resina DOWEX-ARS empleada en la extracción de Mn(II)

Masa de resina DOWEX-ARS (gramos)	Porcentaje de manganeso (II) extraído (%)*
0.15	73.83 (1.28)
0.30	93.72 (0.76)
0.60	97.58 (1.02)
0.75	99.29 (3.91)
1.00	99.74 (0.84)

*Porcentaje de desviación estándar relativa entre paréntesis, n=3
Condiciones experimentales: 20 mL disolución de $1\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mn(II), 90 minutos de agitación, pH=8.1.

3.3. Efecto del pH en la disolución de extracción

El intervalo de pH evaluado se estableció con base en el conocimiento de las propiedades ácido-base de la ARS y del Mn. De esta forma no se estudiaron valores de pH menores a 5 debido a que los oxígenos de la ARS estarían protonados, impidiendo la extracción de Mn. Por el contrario, y para evitar la formación de hidroxocomplejos de manganeso que pudieran afectar su complejación con la ARS, sólo se evaluó la extracción hasta valores de pH de 9.5.

Como puede observarse en la Figura 2, a partir de un valor de pH de 8.1 se obtienen porcentajes de extracción mayores al 95%. Esto se explica debido a que la desprotonación de los grupos -OH en la alizarina en disoluciones básicas facilita la complejación del manganeso. Por el contrario, y corroborando lo expuesto anteriormente, en disoluciones ácidas los oxígenos se encuentran protonados, lo que impide la coordinación con el manganeso.

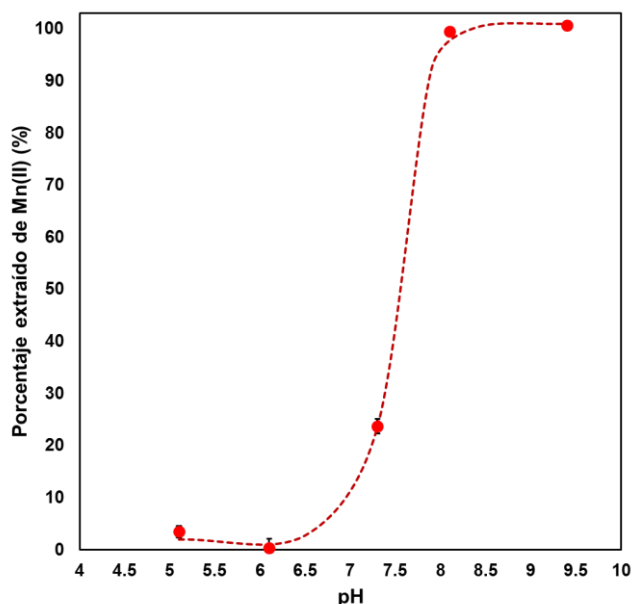


Figura 2: Porcentaje de extracción de Mn(II) a diferentes valores de pH. Condiciones: 20 mL de disolución acuosa $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mn(II), masa de resina: 0.6 gramos. Tiempo de contacto: 1.5 horas.

3.4. Efecto del tiempo de contacto entre la resina DOWEX-ARS y la disolución de manganeso (II)

Al variar el tiempo de contacto entre la resina DOWEX-ARS y la solución de manganeso, se observó un porcentaje de extracción constante después de 60 minutos de agitación (Tabla 3). Se consideraron 90 minutos como el tiempo necesario para los experimentos de extracción y así asegurar que el sistema se encuentre en equilibrio.

3.5. Selectividad de la resina quelante a manganeso (II)

Se evaluó la extracción de manganeso (II) empleando las mejores condiciones encontradas anteriormente (20 mL disolución de Mn(II), pH=8.1 y 0.6 g de resina DOWEX-ARS). Para ello se prepararon mezclas binarias con una relación molar Mn(II):metal 1 a 1. Como se puede observar en la Figura 3, el proceso no es selectivo entre metales de transición, dado que la

resina quelante extrae también hierro (II), níquel (II), cobre (II) y zinc (II), mientras que no hay una extracción apreciable de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Sin embargo, es importante hacer notar que la extracción de los metales evaluados no afectó de forma significativa la extracción de manganeso (II), incluso cuando se mezclaron todos los metales en disolución.

Tabla 3: Efecto del tiempo en la extracción de Mn(II)

Tiempo (minutos)	Porcentaje de extracción de Mn(II) (%)
15	93.14 (0.22)
30	97.68 (0.39)
60	99.77 (0.17)
90	99.71 (0.27)
120	99.62 (0.07)
180	99.54 (0.31)
240	99.36 (0.34)
300	99.00 (0.16)

*Porcentaje de desviación estándar relativa entre paréntesis, $n=2$

Condiciones experimentales: 0.6 gramos de resina impregnada, 20 mL disolución de $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Mn(II), pH=8.1.

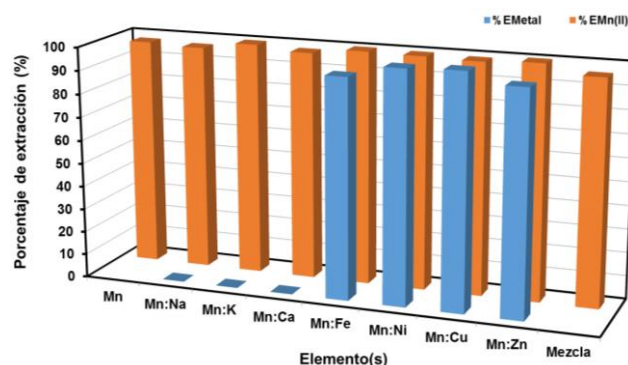


Figura 3: Porcentaje de extracción de (■) metales y (■) manganeso (II) cuando se partió de mezclas binarias equimolares.

Condiciones experimentales: 0.6 gramos de resina impregnada, 20 mL disoluciones binarias, relación molar metal-manganeso 1:1 ($1.82 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 90 minutos de agitación, pH= 8.1.

3.6. Re-extracción de manganeso (II)

Para recuperar el manganeso presente en la resina DOWEX-ARS se utilizó una disolución de HNO_3 ($2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), y se logró recuperar el $96.89 \pm 0.62\%$. Este resultado permite el uso de la resina para preconcentrar manganeso y facilitar su cuantificación por medio de absorción atómica en flama.

3.7. Extracción y preconcentración de manganeso (II) de muestras reales

3.7.1. Extracción de manganeso (II) de papillas para bebé

La concentración de Mn(II) en la disolución inicial (obtenida de la digestión), determinada por horno de grafito, fue de $21.77 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, mientras que en la disolución final (después de la extracción) se encontraron $7.35 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Por lo tanto, el porcentaje de extracción de manganeso (II) en la

papilla de vegetales mixtos fue del 66.22 ± 6.37 . Posteriormente, y siguiendo la metodología antes descrita, se logró preconcentrar hasta 5 veces al manganeso retenido en la resina, lo cual permitió realizar la cuantificación de la disolución por medio de absorción atómica en flama. La concentración de manganeso (II) encontrada, con horno de grafito, fue de $1.30 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ y la encontrada con absorción atómica en flama fue de $1.74 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (deducida a partir de los resultados de preconcentración). Esta concentración se encuentra dentro del rango reportado en la literatura (Viñas et al., 2000; da Silva et al., 2013). Sin embargo, considerando que un frasco de papilla para bebé contiene 113 gramos de producto, el contenido de manganeso es de 0.18 gramos, el consumo diario de esta cantidad está muy por encima del valor recomendado para bebés (0 a 6 meses de edad) por el Instituto de Medicina de Estados Unidos ($3 \mu\text{g}$ de manganeso por día) (O'Neal y Zheng, 2015).

3.7.2. Extracción de manganeso (II) de agua de escorrentía urbana

La concentración inicial encontrada fue de $85.69 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, y en la disolución final la concentración de manganeso encontrada fue de $23.69 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Por consiguiente, se logró extraer el $74.76 \pm 0.81\%$ del manganeso presente en la solución obtenida luego de digestar el agua de escorrentía. Se logró preconcentrar más de 5 veces al manganeso de la muestra original, lo que hizo posible la cuantificación de la disolución por medio de absorción atómica en flama. La concentración de manganeso encontrada con horno de grafito en el agua de escorrentía fue de $0.21 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, y la concentración determinada con absorción atómica en flama fue de $0.32 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (deducida a partir de los resultados de preconcentración). Esta concentración es típica del agua de escorrentía urbana (Ortiz-Hernández et al., 2016).

4. Conclusiones

En este trabajo se llevaron a cabo experimentos para la extracción de Mn(II) de soluciones acuosas y se evaluó su utilidad en muestras reales (agua de escorrentía y papilla para bebé). Esto, considerando dos muestras de diferente complejidad pero de naturaleza real.

El mejor porcentaje de extracción (97.58%) se obtuvo empleando 0.6 gramos de la resina DOWEX-ARS con un porcentaje de ARS de 0.24% (p/v), a pH de 8.1 con un tiempo de agitación de 90 minutos. El manganeso retenido en la resina se logró eluir con HNO_3 ($2 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) y se pudo preconcentrar hasta 5 veces, facilitando la determinación del metal mediante absorción atómica en flama.

Además de realizar estudios adicionales para mejorar el proceso de extracción y preconcentración de manganeso, así como estudiar la posibilidad de regenerar y reusar la resina, también el método puede ser validado a fin de que pueda ser usado en la preconcentración de manganeso.

English Summary

Manganese (II) Extraction from Aqueous Solutions Using a Chelating Resin Loaded with Alizarin Red S

Abstract

Manganese is an essential micronutrient whose both excess and deficiency cause serious health problems. Determination of trace concentrations of manganese in environmental and food samples is difficult due to different factors, mainly to the low metal contents and to the complexity of the matrices. Therefore, sensitive techniques are necessary for determination of manganese. Some common techniques are time-consuming and expensive, but flame atomic absorption spectroscopy presents advantages such as low cost, operational facilities and good selectivity. However, a preconcentration step is required. The aim of this work was to incorporate a chelating agent (alizarin red S) on an anionic exchanger to improve the extraction of manganese (II) and its quantification by flame atomic absorption spectroscopy. The method was applied to the determination of manganese in synthetic solutions and in real samples (urban runoff and baby food).

Keywords

Manganese, alizarin red S, chelating resins, extraction

Referencias

- Barbosa, A.E., Fernandes, J.N., David, L.M. 2012. Key issues for sustainable urban stormwater management. *Water research*. 46(20), 6787-6798
- Ciopec, M., Davidescu, C.M., Negrea, A., Grozav, I., Lupa, L., Negrea, P., Popa, A. 2012. Adsorption studies of Cr(III) ions from aqueous solutions by DEHPA impregnated onto Amberlite XAD7—Factorial design analysis. *Chemical engineering research and design*. 90(10), 1660-1670
- da Silva, E.D.N., Leme, A.B.P., Cidade, M., Cadore, S. 2013. Evaluation of the bioaccessible fractions of Fe, Zn, Cu and Mn in baby foods. *Talanta*. 117, 184-188
- Eldridge, R.J. 2000. Chelating ion exchange resins. *Encyclopedia of separation science*. 2271-2279
- Fain, V.Y., Zaitsev, B.E., Ryabov, M.A. 2004a. Metal complexes with alizarin and alizarin red S: Electronic absorption spectra and structure of ligands. *Russian journal of coordination chemistry*. 30(5), 365-370
- Fain, V.Y., Zaitsev, B.E., Ryabov, M.A. 2004b. Quantum-chemical and correlation study of ionization of alizarin. *Russian journal of general chemistry*. 74(10), 1558-1563
- Ghosh, A., Jose, D.A., Kaushik, R. 2016. Anthraquinones as versatile colorimetric reagent for anions. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 229, 545-560
- Hosseini-Bandegharai, A., Hosseini, M.S., Jalalabadi, Y., Nedaie, M., Sarwghadi, M., Taherian, A., Hosseini, E. 2013. A novel extractant-impregnated resin containing carminic acid for selective separation and pre-concentration of uranium (VI) and thorium (IV). *International journal of environmental analytical chemistry*. 93(1), 108-124
- Korn, M.D.G.A., Santos Jr, A.D.F., Jaeger, H.V., Silva, N.M.S., Costa, A.C.S. 2004. Copper, zinc and manganese determination in saline samples employing FAAS after separation and preconcentration on amberlite XAD-7 and Dowex IX-8 loaded with alizarin red S. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. 15(2), 212-218
- Naushad, M., Vasudevan, S., Sharma, G., Kumar, A., ALOthman, Z.A. 2016. Adsorption kinetics, isotherms, and thermodynamic studies for Hg^{2+} adsorption from aqueous medium using alizarin red-S-loaded amberlite IRA-400 resin. *Desalination and water treatment*. 57(39), 18551-18559

- Nejati-Yazdinejad, M. 2006. Spectrophotometric determination of trace amount of copper (II) ion based on complexation with an anthraquinone derivative. *Analytical sciences*. 22(4), 617-619
- O'Neal, S.L., Zheng, W. 2015. Manganese toxicity upon overexposure: a decade in review. *Current environmental health reports*. 2(3), 315-328
- Ortiz-Hernández, J., Lucho-Constantino, C., Lizárraga-Mendiola, L., Beltrán-Hernández, R.I., Coronel-Olivares, C., Vázquez-Rodríguez, G. 2016. Quality of urban runoff in wet and dry seasons: a case study in a semi-arid zone. *Environmental science and pollution research*. 23(24), 25156-25168
- Tavallali, H., Malekzadeh, H., Dadvar, F., Tabandeh, M., Haghshenas, M. 2017. Chemically functionalized γ -alumina with alizarin red S for separation and determination of trace amounts of Pb(II) and Ag(I) ions by solid phase extraction-flame atomic absorption spectrometry in environmental and biological samples. *Arabian journal of chemistry*. 10, S2090-S2097
- Viñas, P., Pardo-Martínez, M., Hernández-Córdoba, M. 2000. Determination of copper, cobalt, nickel, and manganese in baby food slurries using electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of agricultural and food chemistry*. 48(12), 5789-5794
- Yadav, L., Sanjay, S.S., Ankit, P., Chattopadhyaya, M.C. 2010. Simultaneous determination of stability constant and molar absorptivity coefficient of the charge-transfer complexes of metal-alizarin red S. *Der pharma chemica*. 2, 114-121