

Remoción de Mn(II) utilizando quitosano entrecruzado

Judith Cardoso Martínez*, Ricardo Moreno Rojo, Alejandro González Mejía, Antonio Matamoros

Universidad Autónoma Metropolitana- Unidad Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco No. 186. Col. Vicentina, Alcaldía Iztapalapa C.P. 09340, Ciudad de México. Correo electrónico: jcam@xanum.uam.mx.

Resumen: En la Alcaldía de Iztapalapa de la Ciudad de México, la mala calidad del agua potable se debe a múltiples factores que afectan el mal aspecto del agua, como son: la geología de la zona de extracción de los pozos, la contaminación del acuífero por efectos antropogénicos, la mala gestión del agua, la corrosión y daño en las tuberías producto de la oxidación de los metales al contacto con el oxígeno y la adición de productos de oxidación. La extracción excesiva del recurso ha requerido excavar a profundidades mayores a 2000 m y, en consecuencia, la mayor contaminación de metales como hierro y manganeso disueltos en el agua. Estos metales oxidados originan problemas no solo estéticos, como: color, mal olor, sabores desagradables, sino también problemas a la salud de la población, así como la reducción en la presión del flujo en los conductos del agua potable. El uso de quitosano adsorbente ha sido ampliamente utilizado. En este trabajo presentamos los resultados del uso de un quitosano entrecruzado (QE) para la remoción de Mn(II). La propuesta es utilizar un filtro con QE que remueva el Mn(II) antes de oxidarse y así evitar muchos de los problemas señalados. De una solución de 100 mg/l se removió el 92% de Mn(II). Se realizaron las isotermas ajustándose los datos experimentales a un modelo de Freudlinch y a una cinética de pseudo segundo orden. El mecanismo de adsorción es de tipo químico debido a la interacción del Mn(II) y el par electrónico de la amina presente en el quitosano.

Introducción.

Durante los últimos años se han documentado ampliamente los riesgos derivados por el consumo de agua potable en la Ciudad de México y su zona conurbada. Incluso se han hecho estudios de toxicidad en diferentes organismos que han demostrado la peligrosidad de utilizar el agua que envía el Sistema de Aguas Nacionales para el consumo humano. Estudios de este tipo se han sectorizado de tal manera que se pueda determinar la variabilidad de la calidad del agua potable por alcaldías.

La Alcaldía de Iztapalapa es la demarcación más poblada de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México (ZMCM), y para cubrir sus

requerimientos hídricos también recurre a varias fuentes de abastecimiento externas debido a que las fuentes internas han disminuido dramáticamente. La Alcaldía de Iztapalapa tiene un suministro de agua subterránea proveniente de 78 pozos que aportan 1.3 m³/s, más tres tanques de abastecimiento: Tanque la Caldera con un caudal que proviene del Sistema Cutzamala (0.7 m³/s), Tanque Xaltepec (0.6 m³ /s) y Tanque Cerro de la Estrella (1.8 m³ /s) además del acueducto Santa Catarina (0.7 m³ /s). La mala calidad del agua potable se debe a múltiples factores que afectan el mal aspecto del agua, como son: la geología de la zona de extracción de los pozos, la contaminación del acuífero por efectos antropogénicos, la mala gestión del agua, la

corrosión y daño en las tuberías producto de la oxidación de los metales al contacto con el

oxígeno y la adición de productos de oxidación. La extracción excesiva del recurso ha requerido excavar a profundidades mayores a 2000 m y, en consecuencia, la mayor contaminación de metales, principalmente de hierro y manganeso disueltos en el agua (Figura 1). Estos metales oxidados originan problemas no solo estéticos, como: color, mal olor, sabores desagradables, sino también problemas a la salud en la población, además de la reducción en la presión de flujo en los conductos del agua potable.

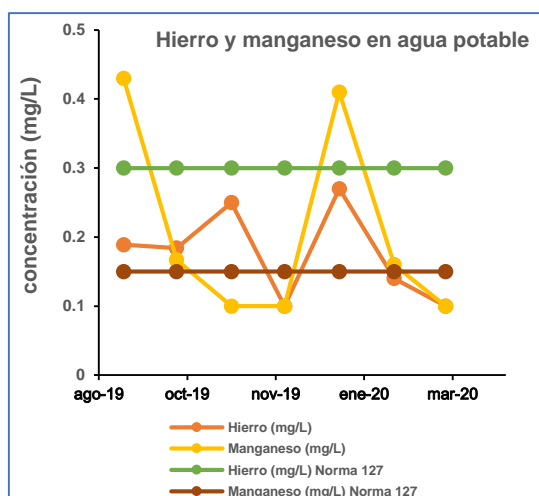


Figura 1. Variación de los iones hierro y manganeso en agua potable obtenido de los datos reportados por SACMEX de septiembre 2019 a marzo 2020

El uso de quitosano (Q) ha sido ampliamente utilizado en la remoción de metales pesados.[1]. El entrecruzamiento del quitosano con diferentes reactivos como es el caso del ácido cítrico, ácido acrílico o etilendimetacrilato permite utilizarlo como material adsorbente. Así que el objetivo de este trabajo es utilizar una matriz adsorbente biodegradable con base de quitosano comercial entrecruzado (QE) mediante las técnicas de FTIR, análisis térmico, las isothermas y cinéticas de adsorción para lograr

la remoción de Mn (II) en agua potable y reducir los problemas de oxidación de Mn (II) a Mn (III) o (IV) y sus problemas de corrosión.

Parte experimental.

Materiales y Métodos. QE comercial, $MnCl_2$, agua desionizada, matraces volumétricos y pipetas mecánicas de volumen variable.

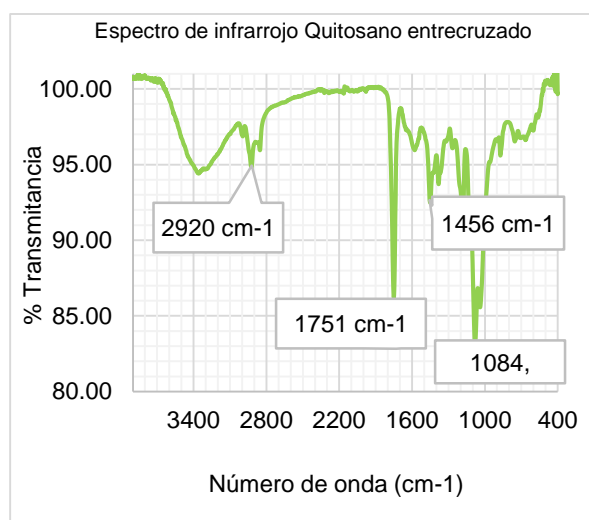
Para el ensayo de espectroscopia de infrarrojo fue necesario tener el quitosano entrecruzado en polvo, se tomó aproximadamente 5 g de QE, y se trituro en un mortero de porcelana, hasta lograr un tamaño de partícula menor a 1 mm. Se pesaron alrededor de 10mg del polvo de QE para la prueba de termogravimetría, con una rampa de calentamiento de temperatura ambiente (25 °C) hasta 500 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, Para la realización de las isothermas y cinética de adsorción se preparó una disolución de 500 mg/L; para la isoterma de adsorción se tomaron alícuotas de 100 hasta 5 mg/L de Mn(II) colocando un volumen de 20 mL de cada una de las concentraciones en contacto con 5 g de QE en constante agitación por 72 h. Mientras que para la cinética de adsorción se utilizó una concentración de 50 mg/L de Mn^{2+} siguiendo la relación de 20 mL de esta en 5 g de QE con agitación constante, tomando muestras en intervalo de 5 a 120 min.

Instrumentación. Para caracterizar al QE se utilizó un Espectrofotómetro Infrarrojo (FTIR) Perkin Elmer Spectrum GX con accesorio de ATR, un Espectrofotómetro Ultravioleta Visible Cary 8454 (UV-Vis) Agilent y un Analizador Termogravimétrico (TGA) Perkin Elmer Pyris 1. La concentración de manganeso se determinó con ayuda de un fotómetro HANNA HI83399 para Mn alto intervalo de acuerdo con la Adaptación método de Peryodato [2]

Resultados y discusión.

Caracterización del QE.

Debido a que el QE se obtuvo de forma comercial era importante conocer los grupos funcionales presentes. Dentro de los ensayos para la caracterización del QE, se realizó FTIR (Figura 2), en el espectro se observa a 1751 cm^{-1} una señal de carbonilo de éster y a 1084 cm^{-1} la vibración del C-O debido al entrecruzamiento con ácido cítrico, entrecruzante que es más utilizados con Q. En la Figura 3. se muestran los termogramas del quitosano puro Q (línea azul) y del QE (línea verde) que el QE es menos higroscópico que



el Q, debido a su entrecruzamiento.
Figura 2. Espectro de FT-IR para el QE

En la figura 3 se muestra el termograma de descomposición del Q y QE. El QE muestra una rápida descomposición que inicia en 220 $^{\circ}\text{C}$ y termina en 270 $^{\circ}\text{C}$. Se aprecia una descomposición del entrecruzante, aproximadamente de un 25 % en peso. respecto al quitosano (Q) sin entrecruzar. Así que se concluye que este peso corresponde al peso del entrecruzante.

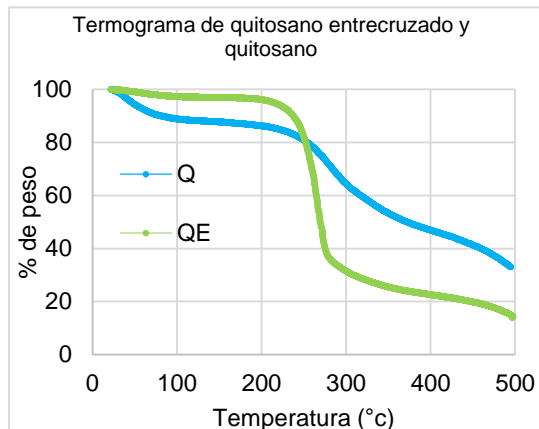


Figura 3. Termograma de a) Quitosano puro (línea en azul) b) QE (línea verde).

Determinación de la capacidad de adsorción del Mn(II).

Utilizando el fotómetro de Hanna para la determinación de Mn (II) de alto rango, se obtuvieron los datos que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Porcentaje de remoción de Mn (II)

Ci (mg/L)	Cf (mg/L)	% Remoción
5	0.5	90
10	0.4r	96
20	0.6	97
25	0.4	98
50	0.8	98
75	1.8	98
100	2.3	98

Ci corresponde a la concentración inicial y Cf final en la solución

Los datos de la Tabla 1 se ajustaron al modelo de Freundlich (Figura 4), el cual propone en un sistema de adsorción en multicapa y una distribución de centros activos característicos de una superficie heterogénea de acuerdo con la ecuación (1):

$$Q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Donde:

Q_e = cantidad adsorbida por peso unitario de adsorbente (mg/g)

K_F = constante de la capacidad de adsorción
 n = constante de la intensidad de adsorción (mg/L)
 C_e = concentración de equilibrio de adsorbato en solución después de la adsorción (mg/g)

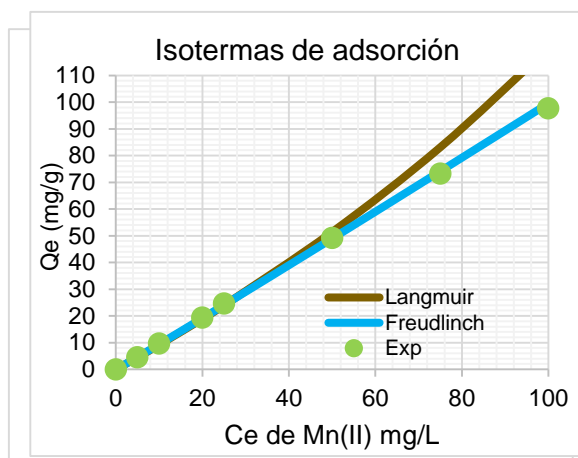


Figura 4. Isotermas de adsorción de acuerdo con el modelo de Langmuir (línea café) y de Freudlinch (línea azul).

Se puede apreciar en la Figura 4 de la isoterma de adsorción que los datos experimentales se ajustan al modelo de Freundlich, lo cual indica una adsorción multicapa, con sitios heterogéneos e interacciones químicas entre el nitrógeno del Q y el Mn (II).

En la Tabla 2 se muestran los parámetros obtenidos de los modelos de Langmuir y Freundlich.

Tabla 2. Propiedades del Quitosano entrecruzado de las Isotermas de adsorción

	Langmuir		Freudlinch	
QE(g)	Q max (mg/g)	K_L (mg/L)	K_F (mg/L)	1/n
0.77	357.14	397.429	0.895	0.9

De acuerdo con estos datos podemos indicar el tipo de mecanismo de adsorción: cuando $C_e^{\frac{1}{n}}$

=1, la K_F alcanza el valor de Q_e , siendo así considerada la K_F como un indicador del número de moléculas adsorbidas por el adsorbente. El parámetro $1/n$: si el valor de $\frac{1}{n} = 1$ la adsorción es lineal, cuando $\frac{1}{n} < 1$ la adsorción es un proceso químico y cuando $\frac{1}{n} > 1$ es un proceso físico; cuanto más heterogénea sea la superficie, más cercano será el valor de $\frac{1}{n}$ a 0. [4-7]. Por lo tanto, el mecanismo es a través de un proceso químico, donde la interacción es entre el par electrónico del nitrógeno del quitosano y del metal.

La Figura 5 indica un ajuste con un modelo cinético de adsorción de pseudo-segundo orden que comprueba la propuesta de una quimisorción. Los valores de Q_{eq} obtenidos en la cinética de pseudo-segundo orden fue de 0.0084 mg/g y k_2 de 67.6 g/mg min

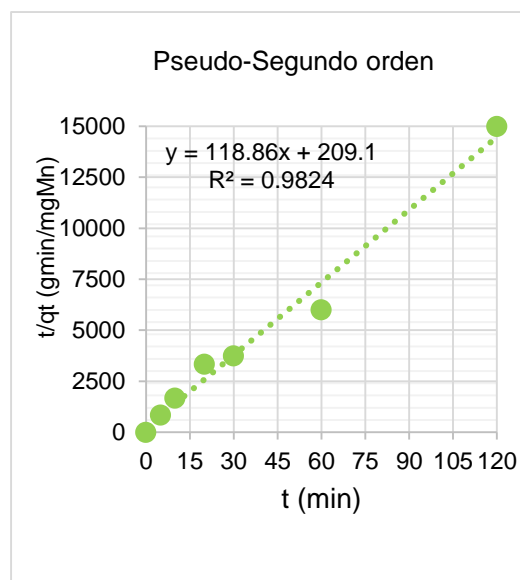


Figura 5. Cinética de Adsorción del Mn(II) en QE.

Conclusiones.

El quitosano entrecruzado (QE) comercial permite remover el Mn (II) de aguas residuales antes que se oxide a Mn(III) y Mn (IV) lo que permite su uso como matriz biodegradable. El QE permite eliminar hasta 357 mg/g a que el

Mecanismo es de interacción química de acuerdo con el modelo de Freundlich y una cinética de pseudo-segundo orden característico de un mecanismo de quimisorción

Agradecimientos.

Los autores agradecen el apoyo económico de la DCBI, UAMI, a través del proyecto PEAPDI 2024.

Referencias.

- [1] Romero–Serrano, A., Pereira, J. *Review: Chitosan, a versatile biomaterial. State of the art from its obtaining to its multiple applications.* Revista Ingenieria UC, Vol. 27, No 2, Agosto, 2020 118 – 135.
- [2] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 18th edition,
- [3] NOM-127-SSA1-1994, Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que se debe someterse el agua para su potabilización, Secretaria de Salud, México, 2000.
- [4] Viades, J., (2013), Fenómenos de superficie. Adsorción., Fisicoquímica de Alimentos, Volumen 514, 1-17
- [5] Pérez, H., (2000), Adsorción e intercambio iónico, Operaciones unitarias, Volumen 1, 1-11
- [6] Foo, K.Y., Hamed, B.H., (2010), Insights into the modeling of Adsorption isotherm systems, Elsevier, Volumen (156), 2-10 p.p.
- [7] Sun-Kou, M., Obregón, D., (2014), Adsorción de metales pesados empleando carbones activados preparados a partir de semillas de aguaje, Editorial: Rev. Soc. Quim- Perú, Vol.80 (Número 4), p.p. 225-236.