

Capítulo 4 Andanzas de un elemento mágico: el ciclo biogeoquímico del manganeso

Chapter 4 Wanderings of a magic element: the biogeochemical cycle of manganese

DAMIÁN-SALINAS, Daniela†, RIVERA-RODRÍGUEZ, Dulce Arely, LIZÁRRAGA-MENDIOLA, Liliana and VÁZQUEZ-RODRÍGUEZ, Gabriela A.*

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química, México.

Universidad para el Bienestar Benito Juárez García, Área de Conocimiento de Procesos Agroalimentarios, México.

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ingeniería y Arquitectura, México.

ID 1st Author: Daniela, Damián-Salinas / **ORC ID:** 0000-0002-2955-2752

ID 1st Co-author: Dulce Arely, Rivera-Rodríguez, **ORC ID:** 0000-0001-7428-3291, **CVU CONACYT:** 708668

ID 2nd Co-author: Liliana, Lizárraga-Mendiola, **ORC ID:** 0000-0001-6320-8923, **CVU CONACYT:** 99262

ID 3rd Co-author: Gabriela A., Vázquez-Rodríguez / **ORC ID:** 0000-0001-8351-8451, **CVU CONACYT:** 25767

DOI: 10.35429/H.2021.14.39.58

D. Damián, D. Rivera, L. Lizárraga and G. Vázquez

* gvazquez@uaeh.edu.mx

A. Marroquín, J. Olivares, A. Dector L. Cruz. (Coord.) CIERMMI Women in Science TXIV Biology, Chemistry and Life Sciences. Handbooks-©ECORFAN-México, Querétaro, 2021.

Resumen

Esta revisión se refiere al ciclo biogeoquímico del manganeso y a las características químicas de este elemento que hacen posible tal ciclo, en particular sus transformaciones redox. A través de un recorrido por las cinco esferas ambientales, a saber, la corteza terrestre (y específicamente el suelo), las distintas partes de la hidrosfera, la biosfera, la antroposfera y la atmósfera, se analizan las principales formas que adquiere este elemento en cada uno de estos compartimientos, entre las que destacan los óxidos de manganeso (MnOx). Se presenta también la formación de depósitos submarinos de MnOx en la interfase corteza/hidrosfera, puesto que representan el mayor reservorio de este elemento en la corteza terrestre. Al revisar las particularidades de las reacciones redox del manganeso en la hidrosfera se discute su especiación en los distintos tipos de agua naturales y en qué circunstancias su presencia se vuelve objeto de preocupación. En el apartado dedicado a la biosfera se revisa cómo la historia terrestre del manganeso está íntimamente entrelazada con la aparición de la fotosíntesis y por consiguiente con la oxigenación de la atmósfera. Asimismo, se examina cómo la química del manganeso fue crucial en proveer de manera fortuita una defensa contra los radicales libres que han acompañado, desde su aparición, al oxígeno molecular y al metabolismo aerobio. Se examinan también algunas transformaciones redox microbianas, el papel del manganeso como nutriente y aspectos relevantes de su toxicología. En las secciones correspondientes a la antroposfera y a la atmósfera se recapitulan algunos usos socioindustriales del manganeso, que se extienden varias decenas de miles de años, y a qué se debe que se encuentre este metal en la atmósfera. La revisión concluye con un repaso de los mecanismos no redox que movilizan este elemento entre el suelo y el agua.

Biogeoquímica, Química ambiental, Biosfera, Oxígeno, Reacciones redox

Abstract

This review is devoted to the biogeochemical cycle of manganese and the chemical characteristics of this element that make such a cycle possible, particularly its redox transformations. Through a journey of the five environmental spheres, namely the Earth's crust (and specifically the soil), the different parts of the hydrosphere, the biosphere, the anthroposphere, and the atmosphere, the main manganese species in each of these compartments are analyzed, among which manganese oxides (MnOx) stand out. The formation of submarine deposits of MnOx at the crust/hydrosphere interface is also presented since they represent the largest reservoir of this element in the Earth's crust. In reviewing the manganese redox reactions in the hydrosphere, its speciation in different types of natural water is presented, as well as the circumstances that turn this element into a matter of concern. The section dedicated to the biosphere shows how the terrestrial history of manganese is intimately intertwined with the emergence of photosynthesis and the oxygenation of the atmosphere. It also examines how manganese chemistry was crucial in fortuitously providing a defense against the free radicals that have, since its emergence, accompanied molecular oxygen and aerobic metabolism. Besides, some microbial redox transformations, the role of manganese as a nutrient, and relevant aspects of its toxicology are examined. Socio-industrial uses of manganese, which span several thousands of years, are summarized in the anthroposphere section. The article concludes with an overview of the non-redox mechanisms that mobilize this "magic" element between soil and water.

Biogeochemistry, Environmental chemistry, Biosphere, Oxygen, Redox reactions

4.1 Introducción

El manganeso (Mn), con número atómico 25 y peso atómico de 54.94, es un elemento que, al igual que el magnesio (Mg), podría deber su nombre a la región griega de Magnesia (Μαγνησία), donde eran abundantes los minerales de ambos elementos (Emsley, 2011). Otra etimología probable es que provenga del griego mangania (μαγγανεία), que significa magia (Lingappa et al., 2019). Es un metal de tono grisáceo con una estructura cúbica sólida (Figura 4.1), que naturalmente se encuentra combinado con otros compuestos como el oxígeno, el azufre o el cloro (Gómez-Miguel y Sotés, 2014). Solo se le encuentra en estado puro en meteoritos (Lugo-López, 2017).

Figura 4.1 Manganeso puro. Imagen con licencia CC-BY-SA-3.0

Fuente: <http://bumialamindo.blogspot.com/2014/11/manganese.html>

El Mn representa el 0.1% de la corteza terrestre, por lo que es el duodécimo elemento más abundante en ella y el segundo metal de transición más común en el planeta después del Fe (Rudnick y Gao, 2003; (Das et al., 2011). Se encuentra en el grupo VII B, período 4, de la tabla periódica y presenta una configuración electrónica $3d^5 4s^2$ en su capa externa. Gracias a esta configuración electrónica es posible encontrarlo en once estados de oxidación, que van desde -3 a +7. Esta versatilidad redox es la marca característica del ciclo biogeoquímico del manganeso. Sin embargo, sus formas más comunes en el ambiente son Mn(II), Mn(IV) y Mn(VII), ya sea en minerales, materia orgánica e incluso como micronutriente de todos los seres vivos (Mazuelos-Vela, 1959; Tabla 4.1).

Tabla 4.1 Principales especies de manganeso encontradas en el medio ambiente.

| | Mn (II) | Mn (III) | Mn (IV) |
|-------------------------------------|---|--|--|
| Especies acuáticas | $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ | Mn (III)-L ^a | Nanopartículas de óxidos de Mn (IV) |
| | $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{OH})]^{+}$ | Nanopartículas de óxidos de Mn (III) | |
| | Mn (II)-L ^a | | |
| Especies minerales | Mn ²⁺ como constituyente traza en minerales ígneos | Bixbita ($\text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{O}^{2-})_3$ | Óxidos de Mn (IV) |
| | Kutnohorita/calcita manganona | Braunita | $\text{Mn}^{4+}(\text{O}^{2-})_2$ |
| | $(\text{Mn}^{2+}, \text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-})$ | $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6^{3+}(\text{SiO}_4^{4-})(\text{O}^{2-})_4$ | Los poliformos comunes incluyen pirolusita, todorokita, hollandita, criptomelano y birnesita |
| | Rodocrosita | | |
| | $\text{Mn}^{2+}(\text{CO}_3^{2-})$ | | |
| | Rodonita | | |
| $\text{Mn}^{2+}(\text{SiO}_3^{2-})$ | | | |

^a Ligandos conocidos que forman complejos acuáticos del manganeso y que incluyen pirofosfato, bicarbonato, citrato, tartrato y ácidos húmicos.

^b Puede incluir algo de Mn (III).

Fuente: Lingappa et al. (2019)

Transitoriamente pueden existir otros estados de oxidación del Mn, que como intermediarios reactivos no se acumulan en los sistemas naturales. Es el caso de la forma Mn(V), que surge justo antes de la formación del enlace O-O tras la ruptura del agua de la fotosíntesis (Lingappa et al., 2019). De tal suerte que el comportamiento químico de este elemento se ha resumido como dominado por “...las transiciones redox entre la forma reducida de Mn, relativamente soluble y la forma oxidada altamente insoluble...” (Laxen et al., 1984).

De manera menos simplista, varias de las transformaciones redox del Mn pueden implicar cambios de fase tales como precipitación y disolución, así como la adsorción o desorción de partículas o superficies. Al especiarse de modo tan diverso, puede ser difícil seguir su rastro a nivel global y hacer un recuento pormenorizado de los papeles que desempeña en cada uno de los procesos en los que participa.

Sin embargo, algunos investigadores han logrado descifrar algunos de los procesos de los que es partícipe este elemento fundamental, gracias a que comparte características similares con metales como el hierro, entre las que destaca su sensibilidad redox. Al ser ambos metales tan parecidos, con frecuencia se les encuentra incluso en los mismos lugares, como en aguas subterráneas (Homoncik et al., 2010).

Actualmente es un hecho que el Mn es un metal que forma parte de numerosos procesos, tanto bióticos como abióticos, en ambientes tanto acuáticos como terrestres e incluso en el aire. Además, es un elemento fundamental de los seres vivos al fungir como un micronutriente esencial para plantas, microorganismos y animales (Gómez-Miguel y Sotés, 2014). De hecho, en la clasificación geoquímica original de Goldschmidt se le considera un elemento biófilo, puesto que se encuentra concentrado en y por seres vivos (Hollabaugh, 2007). Como tiene distintas aplicaciones industriales, su movilización debido a actividades antropogénicas también es relevante.

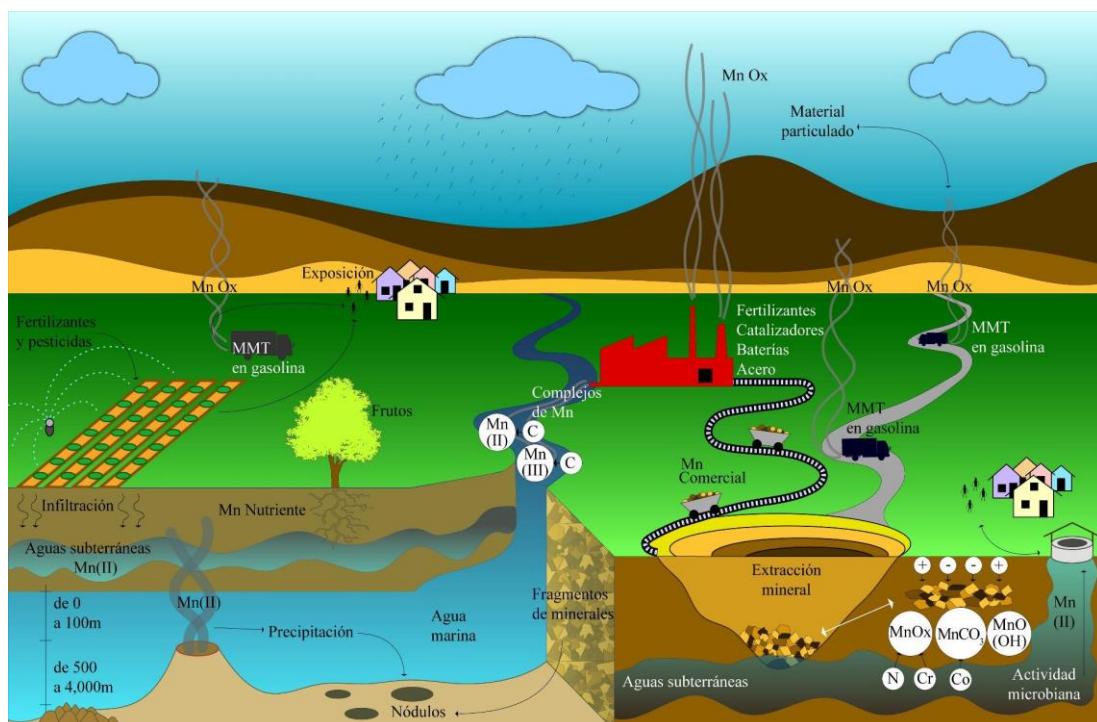
El objetivo de este capítulo es mostrar una perspectiva general del ciclo biogeoquímico del manganeso. Se presentan sus principales reservorios en las distintas esferas ambientales, a saber, la corteza terrestre y los suelos, la hidrosfera, la biosfera, la antroposfera y la atmósfera. Se discute la especiación química del elemento en cada uno de estos reservorios, así como los mecanismos que lo dirigieron hacia ellos, con énfasis en los procesos redox. También se le presta singular atención a la formación de depósitos de manganeso en la interfase corteza/océanos, a su papel en la reacción más importante que ocurre sobre la Tierra, i.e. la fotosíntesis, y a las numerosas aplicaciones que tiene este elemento en las actividades humanas actuales. Por último, se presentan algunos principios básicos que gobiernan su transporte entre los suelos y la fase acuosa, y se aportan conclusiones y perspectivas.

4.2 Reservorios ambientales de manganeso

Tradicionalmente se ha considerado que las principales fuentes de Mn son los minerales de la corteza continental. Se trata de un elemento litófilo que se encuentra en la fase silicatada de los meteoritos, mientras que en la litosfera superior es oxífilo y, como se señaló arriba, biófilo (Mazuelos-Vela, 1959). Sin embargo, desde tiempos recientes se resalta su abundancia en la corteza oceánica, que se estima 16 veces superior a la de la corteza continental (Glasby, 2006).

A continuación, se describirán algunas de las formas más comunes de este elemento en las distintas esferas ambientales, que se resumen en la Figura 4.2, al igual que los diversos mecanismos fisicoquímicos, biológicos y antropogénicos que dan cuenta del movimiento del Mn de una esfera a otra.

Figura 4.2 Principales mecanismos implicados en el ciclo biogeoquímico del manganeso y presentados en esta revisión



Fuente: Imagen de elaboración propia

4.2.1 Corteza terrestre y suelos

En la corteza terrestre se puede encontrar al manganeso en rocas máficas y ultramáficas, así como en minerales detríticos tales como silicatos máficos, magnetita, ilmenita y en su mayoría en los óxidos secundarios formados por concreciones o recubrimientos superficiales de los minerales primarios (Gómez-Miguel y Sotés, 2014). También se le puede encontrar como constituyente minoritario de minerales ígneos en sustitución del Fe(II) (Lingappa et al., 2019). Los minerales más relevantes son los óxidos (MnOx, tales como la pirolusita, MnO₂), los carbonatos (como la rodocrosita, MnCO₃) y los oxohidróxidos de manganeso (como la manganita, MnO(OH), Tabla 4.2). Estos se clasifican según su grado en altos (más del 44-48%), medios (35-44%) y bajos (25-35%) (Das et al., 2011). Las reservas mundiales de estos minerales se han estimado superiores a 3·10⁹ toneladas (Emsley, 2011), aunque el Servicio Geológico de los Estados Unidos (USGS por sus siglas en inglés) proporciona una estimación mucho menor (1.3·10⁶; USGS, 2021). Alrededor del 80% de las reservas mundiales se concentran en Sudáfrica (40%), Brasil (20%) y Australia (17.7%) (USGS, 2021). No obstante, en los últimos años se ha llegado a la conclusión que la mayor cantidad de Mn está en la corteza oceánica en forma de nódulos polimetálicos (Figura 4.3), en donde podrían existir alrededor de 1·10¹¹ toneladas de MnOx, específicamente al noreste del Océano Pacífico (Glasby, 2006). En la sección 4.1.1 se presentan algunos aspectos básicos de la formación de estos nódulos.

Tabla 4.2 Minerales de manganeso más comunes

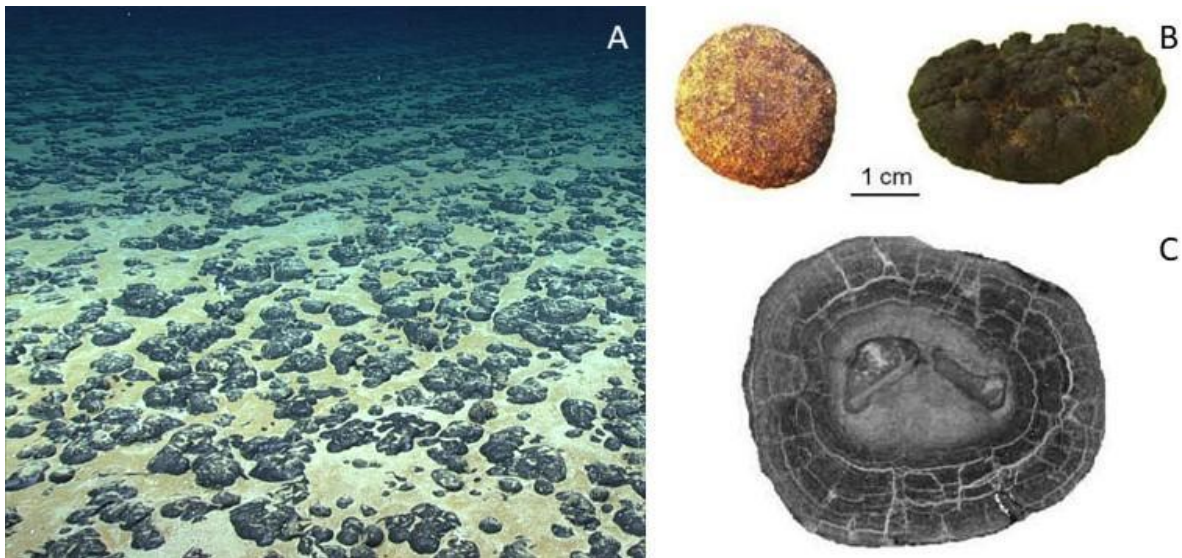
| Dominantes en rocas | | Neoformados en suelos y Mn accesorio | | |
|---------------------|---|--------------------------------------|---|---|
| Mineral | Fórmula | Estructura | Mineral | Fórmula |
| Bixbita | Mn ₂ O ₃ | Capas y pseudocapas | Birnesita | (Na, Ca) Mn ₇ O ₁₄ ·2.8H ₂ O |
| Blenda de Mn | MnS | | Vernadita | δMnO ₂ ·nH ₂ O |
| Braunita | 3Mn ₂ O ₃ ·MnSiO ₃ | Híbridos | Litioforita | LiAl ₂ (Mn ⁴⁺ Mn ³⁺)O ₆ (OH) ₆ |
| Hauerita | MnS ₂ | En túnel | Criptomelano | K(Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₈ (O·OH) ₁₆ |
| Hausmanita | Mn ₃ O ₄ | | Hollandita | Ba(Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₈ O ₁₆ |
| Knebelita | (MnFe) ₂ SiO ₄ | | Todorokita | (Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₆ O ₁₂ ·3H ₂ O (a ₀ =9.75Å) (Mn ⁴⁺ Mn ³⁺) ₁₄ O ₂₈ ·9H ₂ O (a ₀ =24.4Å) |
| Manganita | Mn ₂ O ₂ ·H ₂ O | | Mn accesorio en: <i>granates, olivinos, piroxenos, anfíboles, calcita</i> | |
| Pirolusita | MnO ₂ | | | |
| Rhodamita | ~MnSiO ₃ | | | |
| Rodocrosita | MnCO ₃ | | | |
| Tefroita | ~MnSiO ₃ | | | |

Fuente: Gómez-Miguel y Sotés (2014)

Además de existir en diferentes estados de oxidación, los minerales de Mn poseen diferentes estados cristalinos o pseudocristalinos, e incluso algunos de sus óxidos suelen coprecipitar con óxidos de hierro. Dicha interacción entre compuestos permite que se desarrollen propiedades importantes tales como su comportamiento anfótero, lo que da paso a su interacción tanto con aniones como con cationes (Bradl, 2004). En el suelo el manganeso se encuentra principalmente en rocas ígneas y metamórficas, ya que al estar expuesto a la superficie tiende a oxidarse y a formar diferentes especies minerales (Post, 1999).

Las concentraciones totales de Mn en suelos se han estimado entre 40-900 mg de Mn/kg (Pinsino et al., 2012). Esto es importante, ya que la composición del suelo influye en procesos tan cruciales como la nutrición de las plantas y la movilidad de nutrientes clave como los fosfatos, entre otros. A su vez, la composición edáfica modifica la especiación y la movilidad del Mn, que puede encontrarse como manganeso mineral, como complejo orgánico, manganeso intercambiable o disuelto. Estas formas del manganeso edáfico se explicarán a continuación (Gómez-Miguel y Sotés, 2014).

Figura 4.3 A) Lecho submarino de nódulos polimetálicos; B) Acercamiento a nódulos; C) Corte transversal de un nódulo



Fuente: A) Imagen de la NOAA Office of Ocean Exploration and Research, tomada en 2019 por la Southeastern U.S. Deep-sea Exploration, <https://oceanexplorer.noaa.gov/oceanos/explorations/ex1907/logs/nov7/nov7.html>; B) y C) Olivares-Cruz et al. (2014)

- **Manganeso mineral.** El Mn es un metal que tiene afinidad por los minerales primarios, arcillas, óxidos e hidróxidos; sin embargo, se le suele encontrar asociado a otros metales, como es el caso de las concreciones de ferromanganeso (ver sección 2.1.1), de donde se libera por alteración, lo que produce minerales secundarios.
- **Manganeso complejo orgánicamente.** Es preciso mencionar que los metales divalentes como el manganeso tienen la capacidad de formar complejos debido a que en el suelo se encuentran sustancias orgánicas cargadas negativamente (que pueden ser naturales como los ácidos húmicos o antropogénicas como el EDTA), tanto solubles como insolubles. Estas especies pueden modificar la estabilidad, su actividad catalítica, su toxicidad y su movilidad en su trayecto por el medio ambiente (Bradl, 2004).
- **Manganeso intercambiable.** Esta forma del manganeso permanece en el complejo de intercambio del suelo (específicamente en las arcillas) como Mn^{2+} , ya que es la forma que comúnmente adquiere en la disolución del suelo. Se trata de una forma de manganeso que no se modifica de modo apreciable solo con añadir más metal, debido a que se oxida fácilmente a Mn(IV) y su concentración en el suelo disminuye en cuanto el valor de pH aumenta.
- **Manganeso en solución.** En el suelo, el ion Mn^{2+} y los MnOx se encuentran en equilibrio, el cual dependerá del estado de oxidación del suelo, el pH y la adsorción en áreas orgánicas. Esta forma del manganeso aumenta en cuanto se presenta acidez y condiciones anaerobias, ya que, en caso contrario, la alcalinidad y la presencia de O_2 favorecerá la conversión a formas menos solubles como Mn(IV).

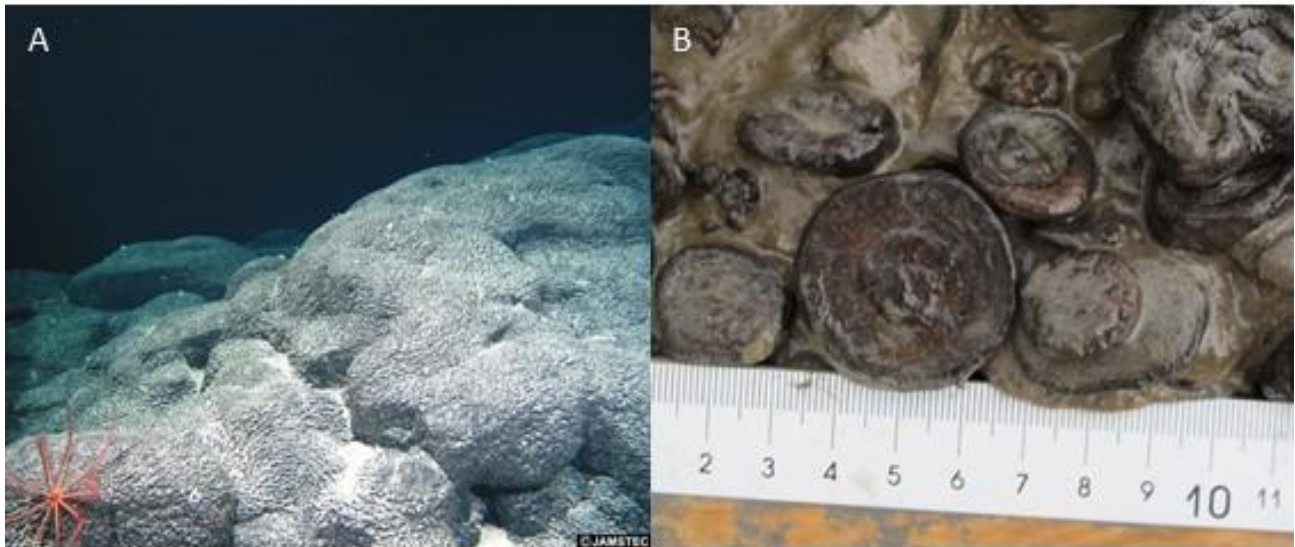
Estas especies tienen distinta movilidad, y a través de su capacidad de adsorción y captación tanto de oligoelementos como de metales tóxicos, participan en la nutrición vegetal e incluso en la composición del agua subterránea (Post, 1999). En la mayoría de los suelos, alcalinos o ácidos, la especie predominante en solución es el ion Mn^{2+} (Bradl, 2004). Asimismo, es sabido que el manganeso es capaz de movilizarse mayormente en suelos ácidos y ricos en materia orgánica, y en zonas templadas y subárticas (Post, 1999).

4.2.1.1 Interfase corteza/océanos: formación de depósitos submarinos de manganeso

En los océanos existen tres tipos principales de depósitos de manganeso, que se describirán a continuación:

- **Nódulos polimetálicos:** Antes se les conocía como nódulos de manganeso por la abundancia relativa de este elemento en su composición (Olivares-Cruz et al., 2014). Se trata de concreciones rocosas que se forman a profundidades de más de 4,000 m, generalmente en cuencas oceánicas profundas y alejadas de los continentes en donde prevalezcan bajas velocidades de sedimentación. Los nódulos normalmente crecen a partir de un núcleo, tal como un fragmento de roca volcánica, un diente de tiburón o incluso un nódulo preexistente, alrededor del cual se acumulan capas concéntricas de óxidos de hierro y manganeso (Figura 4.3). Se ha estimado que crecen a razón de 0.8 mm cada millón de años (Glasby, 2006).
- **Costras de manganeso:** Se acumulan en los montes submarinos y mesetas ubicados a profundidades mayores a 1,000 m, donde las corrientes evitan la acumulación de sedimentos (Glasby, 2006) (Figura 4.4A).
- **Concreciones de ferromanganeso:** Estos depósitos se forman en ambientes oceánicos de poca profundidad (como los mares Báltico y Negro), en lagos de zonas templadas, en ríos y en suelos (Gasparatos, 2012). Crecen mucho más rápido que los nódulos polimetálicos, de los que se distinguen en forma, mineralogía y composición (Glasby, 2006) (Figura 1.4B).

Figura 4.4 A) Costras de manganeso en el Monte Takuyo Daigo, en el Océano Pacífico;
B) Concreciones de ferromanganeso tomadas del Mar Báltico



Fuente: A) Imagen de la Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology, tomada en 2009, <http://www.jamstec.go.jp/gallery/e/geology/resource/004.html>;
B) Imagen de Joonas Virtasalo, proyecto Fermaid, https://twitter.com/jouko_nieminen/status/1275330366715375616.

Según el modo de formación, los depósitos de manganeso también pueden clasificarse como sigue (Glasby, 2006):

- **Depósitos hidrogénicos.** Esta vía ocurre de modo muy lento (alrededor de 2 mm cada millón de años) en ambientes oxidantes. Si se trata de nódulos de manganeso, estos se forman en arcillas rojas, mientras que las costras se depositan sobre sustratos rocosos. Estos depósitos tienen una composición Mn/Fe cercana a 1 debido a que el agua de las profundidades oceánicas tiene una relación alta entre la composición Mn/Fe.
- **Depósitos diagenéticos.** Este tipo de depósitos se forman por procesos diagenéticos producidos por la circulación de fluidos, algunos procesos físico químicos, o fuentes de energía requeridas que ocurren dentro de los sedimentos subyacentes, los cuales provocan el suministro ascendente de elementos a lo largo de la estructura de tales sedimentos. Crecen a velocidad alta (entre 10-100 mm cada millón de años).
- **Depósitos hidrotermales.** Estos precipitan directamente desde las fuentes hidrotermales, donde prevalecen altas temperaturas debido a un alto flujo de calor; lo anterior es característico de volcanes submarinos o dorsales oceánicas. Por esta vía hay una formación a alta velocidad (superior a los 1,000 mm cada millón de años) de depósitos con un bajo contenido de oligoelementos.

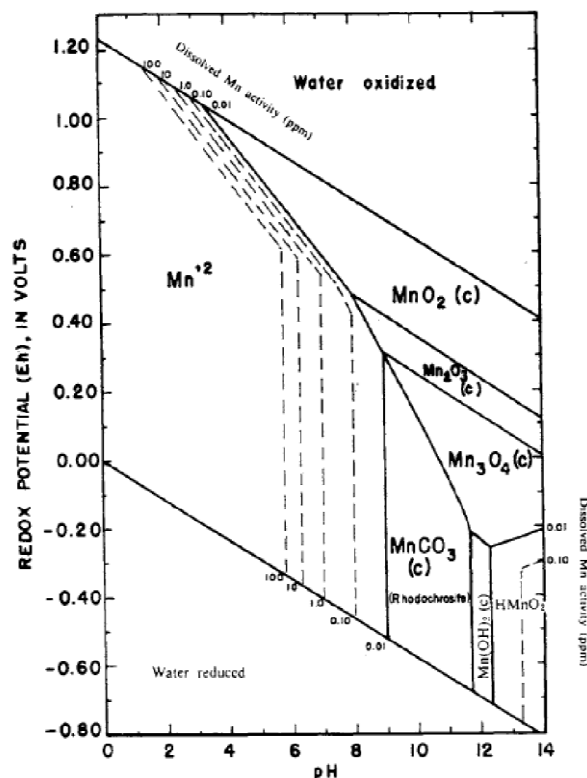
4.2.2 Hidrosfera

Se ha reportado una concentración promedio en agua dulce de $8 \mu\text{g Mn/kg}$, mientras que en zonas anóxicas de lagos (i.e., el hipolimnion de lagos estratificados) pueden encontrarse concentraciones superiores a 1 mg/kg . En agua de mar, la concentración promedio que se ha reportado es de $0.2 \mu\text{g/kg}$ (Bowen, 1979).

Las principales fuentes naturales de Mn a la hidrosfera son geogénicas, i.e. la disolución de minerales ricos en este metal, como los citados en el apartado anterior, bajo el efecto de concentraciones adecuadas de CO_2 y de gradientes redox (Rodríguez-Díaz et al., 2005). Más específicamente, la migración del manganeso desde la corteza terrestre hasta sistemas acuáticos depende de factores como el pH y el oxígeno disuelto, que en ciertos niveles (i.e., $4.7\text{-}5.5$ y 0 mg/L , respectivamente) facilitan la liberación de Mn^{2+} (Brezonik, 2003). En el medio marino, los iones Mn^{2+} liberados por la disolución de minerales se añaden a los aportados por los sistemas acuosos hidrotermales; de hecho, cerca del 90% del Mn que ingresa a los océanos tiene un origen hidrotermal (Glasby, 2006). El Mn^{2+} es la especie disuelta más común en sistemas acuáticos (en agua marina también es relevante la especie MnCl^+), y que permite su migración desde ambientes menos a más oxidantes. De hecho, solo el Mn^{2+} puede estar como ion libre en solución acuosa. En este estado de oxidación también puede estar soluble como complejo orgánico o inorgánico (Glasby, 2006).

La Figura 4.5 presenta un diagrama de Pourbaix para un sistema con características semejantes a las de numerosos tipos de aguas naturales, puesto que considera 100 mg/L de alcalinidad, que para un rango de pH de $6.4 - 10.3$ se encuentra principalmente en forma de HCO_3^- (Hem, 1963). Las fronteras representadas en esta figura representan que la baja solubilidad del MnCO_3 condiciona la movilidad del manganeso en agua natural y a pH usuales en ésta ($6 - 9$). La Figura 1.5 también indica que el manganeso debe existir predominantemente como Mn^{2+} a un pH de 5.5 y como Mn(IV) a pH superiores a 6 , si el potencial de óxido reducción (Eh) es de 0.80 V y con cualquier actividad comprendida entre 0.1 y 100 ppm de Mn. A un Eh inferior a 0.50 V y una actividad de 10 mg Mn/L , el Mn(IV) puede predominar a valores de pH superiores a 8 (Hem, 1963). La especie que predomina en el intervalo de pH de 0 hasta 8 , a condición de contar con valores de Eh reducidos, es el Mn^{2+} como ion libre en el agua. Esto se cumple en aguas subterráneas o en las profundidades marinas, donde el potencial redox es bajo debido a la escasa concentración de O_2 disuelto.

Figura 4.5 Diagrama de Pourbaix para el Mn en solución. La actividad del Mn disuelto total varía entre 0.01 y 100 ppm , y la del ion HCO_3^- es 100 ppm . El ion SO_4^{2-} está ausente



Fuente: Hem (1963)

Una explicación para esta resistencia de los iones de Mn^{2+} a la oxidación es la alta energía de activación requerida para la reacción. Otra explicación es que es el Mn^{2+} puede estar extensivamente complejoado y de este modo estabilizado por iones inorgánicos como Cl^- , SO_4^{2-} y HCO_3^- (Hem, 1963) o por compuestos orgánicos tales como aminoácidos, ácidos húmicos y otros (Graham, 1959). En cuanto a los óxidos de Mn (IV), estos son insolubles en agua. Tienen propiedades anfotéricas que afectan su afinidad por varios cationes, especialmente por metales pesados como Co^{+2} , Ni^{+2} y Cu^{+2} . Asimismo, son conocidos como secuestrantes de cationes metálicos. Por ejemplo, la vernadita (δMnO_2) tiene un área superficial de alrededor $260 m^2 \cdot g^{-1}$, que le confiere una elevada capacidad para adsorber Ni^{2+} , Cu^{2+} y Zn^{2+} de aguas naturales (Glasby, 2006).

En general, se asume que el Mn (III) puede estar en solución acuosa solo si está complejoado, puesto que el ion libre Mn^{3+} tiende a dismutar entre los estados de oxidación +2 y +4 (Ecuación 1; Ehrlich, 2001).

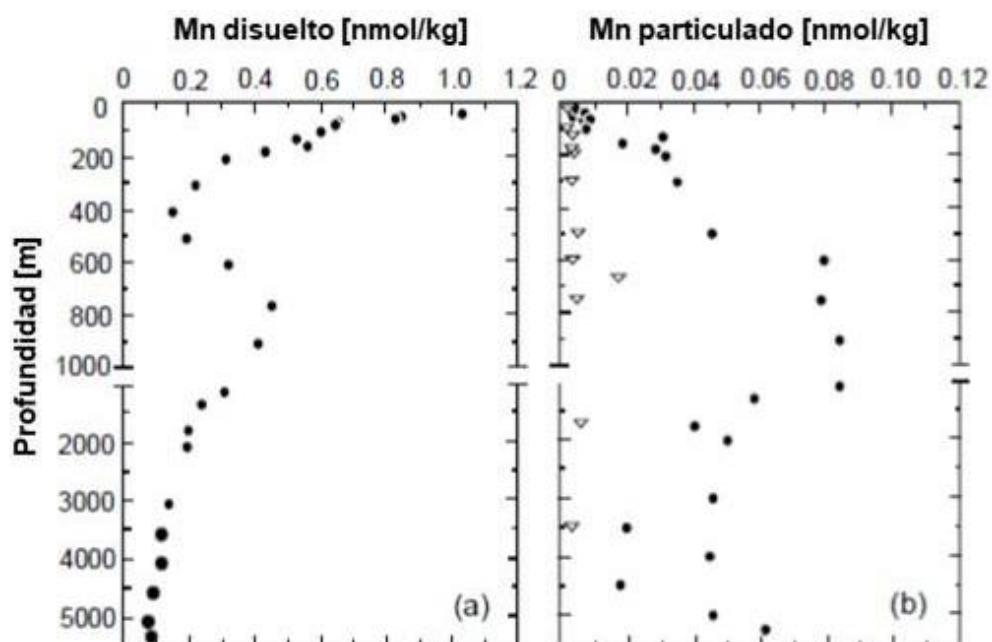


Algunas posibles fuentes de Mn(III) son: la descomposición del fitoplancton que, como se explicará en el apartado 2.3.1, contiene este metal en el centro generador de oxígeno; su formación como intermediario en la oxidación $Mn(II) \rightarrow Mn(IV)$ y, finalmente, la reducción de $MnOx$ con iones S^{2-} (Trouwborst et al., 2006). Una vez formado, el Mn(III) suele estabilizarse por complejación con ligandos aniónicos, en particular con átomos donadores de oxígeno como los pirofosfatos (provenientes de la descomposición de biomoléculas energéticas tales como el ATP o el ADP). El Mn(III) estabilizado puede actuar como oxidante y como reductor, y se le ha encontrado abundantemente en medios subóxicos. Por ejemplo, en el Mar Negro, se encontró que la totalidad del Mn presente (5 mM) estaba como Mn(III) soluble, y que este se formaba principalmente en dos alturas de la zona subóxica por sendos mecanismos distintos: en la parte superior por oxidación de Mn(II), y en la parte inferior por reducción de $Mn^{IV}O_2$ y subsecuente estabilización por ligandos naturales (Trouwborst et al., 2006).

4.2.2.1 El manganeso en agua marina

La concentración de manganeso en el mar abierto se encuentra en un rango que va desde $0.1 \mu g/L$ en los niveles superiores hasta $0.02 \mu g/L$ en aguas profundas, lo que se ha atribuido a aportes de este metal en forma de polvo desde la atmósfera (Schlesinger y Bernhardt, 2020). Su reparto entre especies disueltas y particuladas también depende de la profundidad de la columna de agua (Figura 1.6). De este modo, mientras aproximadamente el 99% del manganeso presente en capas oceánicas superficiales se encuentra disuelto, en aguas profundas esta proporción disminuye a 80% (Glasby, 2006). El resto del manganeso presente en mares se encuentra en su forma precipitada en los fondos marinos.

Figura 4.6 Distribución vertical de a) Mn disuelto y b) Mn particulado en agua marina



Fuente: Glasby (2006)

4.2.2.2 El manganeso en aguas subterráneas

La presencia de Mn en las aguas subterráneas está controlada por factores tales como la geoquímica de las rocas, la composición del agua y la actividad microbiana. La meteorización de las rocas portadoras de Mn puede dar como resultado concentraciones elevadas de este metal en suelos y sedimentos. En el acuífero, el agua subterránea disuelve estos materiales, que liberan Mn al agua. Las características del agua subterránea, como el pH, el potencial redox, el oxígeno disuelto y la materia orgánica, controlan la concentración y la especiación de Mn. La especie más probable es Mn^{2+} a pH inferior a 7 y con un potencial redox de hasta 800 mV (Homoncik et al., 2010). Finalmente, la actividad microbiana tiene un papel importante, ya que intensifica la oxidación o la reducción de Mn. Como todos los mecanismos antes mencionados actúan de manera similar en Mn y Fe, estos metales suelen encontrarse simultáneamente en aguas subterráneas, y con frecuencia el Fe en niveles más altos que el Mn (Homoncik et al., 2010). Las altas concentraciones de estos metales afectan los posibles usos del agua subterránea, ya que en contacto con la atmósfera se oxida y ocasiona cambios organolépticos (color, sabor y olor); además, en el agua de uso municipal tiñe prendas de vestir y causa incrustaciones en tuberías (WHO, 2011).

En un estudio acerca de la presencia de Fe, Mn y otros metales traza en agua subterránea del sistema de acuíferos del norte de los E.U.A., el Mn fue el cuarto elemento más frecuente, detrás del Ba, Sr y Li, en un total de 1590 muestras. En ellas se encontró un rango de concentraciones de Mn que iban de menos de 0.001 a 28 mg/L (Tobiason, 2016). Para las aguas subterráneas de la cuenca de México, las concentraciones de Mn variaron entre 0.0003 y 0.960 mg/L (Domínguez-Mariani et al., 2015), lo que indica que el límite para agua potable establecido por la normatividad mexicana (0.15 mg/L) se supera con frecuencia. Igual sucede en otros acuíferos mexicanos: en los pozos individuales del sitio Peñón-Textcoco se midió una concentración máxima de 4.61 mg/L, aunque la mezcla total del agua de 15 pozos arrojó una concentración media de 1.52 mg/L (Piña-Soberanis et al., 2003), mientras que en el sitio de Santa Cruz, Hgo., se determinaron concentraciones comprendidas entre 3.72 y 5.76 mg/L (Rivera-Rodríguez et al., 2019). También se supera la normatividad para agua potable en los pozos que abastecen a las ciudades de Guaymas (0.1 – 1.50 mg/L) y Navojoa (1.30 mg/L), ambas en Sonora, y a Veracruz, Ver. (0.39 – 0.54 mg/L; Piña-Soberanis et al., 2003).

4.2.2.3 El Mn en aguas superficiales

Como se expuso antes, las aguas subterráneas pueden presentar altas concentraciones de Mn (II); en cambio, en aguas superficiales esto no es común (de Joode et al., 2016). Puede, no obstante, ser abundante en el hipolimnion de lagos estratificados¹ (Granger et al., 2014). Durante la estratificación, se generan diferencias en la concentración de Mn(II) entre el epilimnion y el hipolimnion: en el primer estrato, con mayor temperatura y un pH más alcalino por el crecimiento de algas, se favorece la oxidación bacteriana del Mn(II) a Mn(IV) (ver sección 2.3.2), que precipita luego en el hipolimnion; en éste, por el contrario, prevalecen temperaturas más frías y pH ácidos con bajo potencial redox que conducen a la presencia de Mn(II) (Bertone et al., 2016). De ahí que Balistrieri et al. (1992) hayan encontrado concentraciones de Mn disuelto hasta de 2.6 mg/L a más de 25 m de profundidad del Lago Sammamish, en Washington, al inicio de la temporada otoñal. Igualmente, durante el verano, en el Lago Bennery (Canadá) la estratificación termal conduce a la formación de Mn(II) disuelto en concentraciones superiores a 1 mg/L, de tal suerte que una planta potabilizadora que recibe el agua desde una tubería localizada en el fondo del lago debe implementar procesos de oxidación adicionales para remover el metal (Granger et al., 2014).

¹ La estratificación termal es un fenómeno estacional o permanente por el cual los embalses acuáticos se separan en tres capas distintas y estables frente a la mezcla vertical del agua. El fenómeno se desencadena por la luz solar que recibe la superficie del embalse, y que causa variaciones en la densidad del agua. Esto forma una capa de agua cálida en la superficie, llamada epilimnion, mientras que se forma una capa de agua más densa y fría en el fondo del embalse, conocida como hipolimnion. Entre las dos se sitúa una interfase denominada termoclina. En un lago estratificado, además, se presentan gradientes en la concentración de oxígeno disuelto debidos, por una parte, a que en el epilimnion existe una mayor difusión de aire atmosférico, y, por la otra, a que en este estrato ocurre un mayor crecimiento de algas oxigénicas. Así, el hipolimnion se caracteriza por menores concentraciones de oxígeno disuelto.

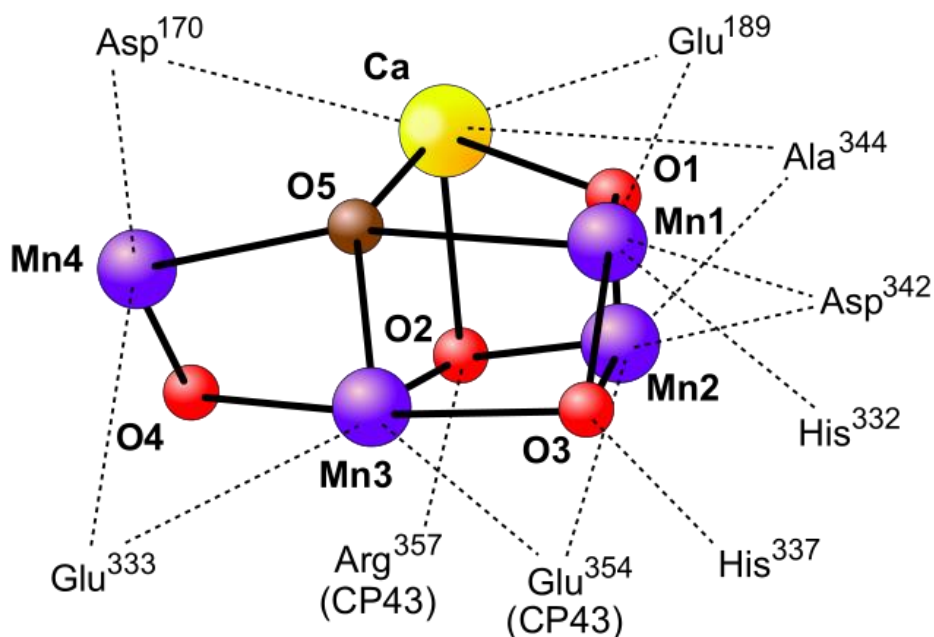
4.2.3 Biosfera

4.2.3.1 El manganeso, la fotosíntesis y el oxígeno

El mayor efecto que el conjunto de los seres vivos, *i.e.* la biosfera, ha tenido en el planeta es la aparición y posterior acumulación de O₂ en la atmósfera, evento conocido como la Gran Oxigenación y que inició hace alrededor de 2.35 millones de años (Knoll, 2003). Los ancestros de las cianobacterias modernas adquirieron la capacidad de retirar electrones del agua, que fue luego transferida por endosimbiosis a algas y plantas. Gracias a esta nueva capacidad biológica, que produce O₂ como residuo, la atmósfera se fue enriqueciendo en este elemento, lo que a su vez permitió la aparición del metabolismo que más genera energía, es decir, el aerobio. En esta cadena de acontecimientos, quizás los más significativos de la historia de nuestro planeta solo después de la aparición de la vida en sí, el Mn tuvo y sigue teniendo un rol central (Lingappa et al., 2019).

La fotosíntesis oxigénica moderna se basa en el complejo generador de oxígeno, que es el sitio activo del fotosistema II y está constituido por un clúster de Mn₄CaO₅ (Figura 4.7). Este complejo, cuya estructura fue apenas dilucidada con precisión por Umena et al. en 2011, hace posible que los cuatro electrones que se extraen de una molécula de agua y producen O₂ sean aceptados por los átomos de Mn, que cambian cíclicamente de estado de oxidación.

Figura 4.7. Modelo del clúster de Mn en el complejo generador de oxígeno.
Imagen con licencia Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0



Fuente de consulta: <https://steemit.com/science/@ritch/artificial-photosynthesis-part-1-understanding-the-structure-of-the-oxygen-evolving-complex>

Según evidencia cada vez mayor, el manganeso fue crucial en el surgimiento de una versión primitiva del fotosistema II, que no utilizaba agua como donador de electrones sino Mn²⁺ y tampoco producía O₂. Este innovador sistema, semejante a la fotosíntesis anoxigénica que existe aún hoy, habría podido surgir gracias a las grandes cantidades de Mn²⁺ que, previamente a la Gran Oxigenación, se encontraban disueltas en los océanos (estimadas en 120 μM), y luego habría evolucionado hacia el complejo generador de oxígeno actual (Lingappa et al., 2019).

La oxigenación de la Tierra trajo consigo los devastadores efectos del oxígeno y de sus especies reactivas (*i.e.*, O₂^{•-}, H₂O₂, OH[•], ¹O₂) en los seres vivos, conocidos como estrés oxidativo. Los organismos que primero debieron lidiar con este problema aprovecharon las propiedades antioxidantes de moléculas intracelulares con las que ya contaban, lo que también involucra al manganeso. Numerosos complejos orgánicos e inorgánicos de Mn²⁺ reaccionan con especies reactivas del oxígeno, inactivándolas; por ejemplo, los complejos formados intracelularmente a partir de ligandos tales como los iones lactato o fosfato eliminan especies reactivas del oxígeno en *Lactobacillus plantarum*; esta bacteria anaerobia facultativa llega a acumular concentraciones de Mn(II) de 30-35 mM (Horsburgh et al., 2002).

Sin embargo, los organismos aerobios y las plantas basan su defensa contra las especies reactivas del oxígeno en metaloenzimas como las catalasas, peroxidasas y superóxido dismutasas. Una enzima de este último grupo, la manganeso superóxido dismutasa, está presente en las mitocondrias de todos los organismos aerobios, desde las bacterias hasta los humanos. Esta enzima intercepta el anión superóxido (i.e., $O_2^{\cdot-}$), y gracias a la capacidad redox del cofactor Mn^{3+} , lo dismuta en su sitio activo por el mecanismo representado en las Ecuaciones 2-3 (Serrato-Ruge, 2013):



Así, el manganeso sería también un actor central en el desarrollo de estrategias contra el estrés oxidativo. Por ejemplo, *Deinococcus radiodurans* es una bacteria extremadamente resistente a la radiación ionizante, la cual daña biomoléculas y produce una gran cantidad de especies reactivas del oxígeno que intensifican este daño. *D. radiodurans* puede recuperarse de dosis de radiación gamma que son letales para la mayoría de los seres vivos, y lo hace mediante la acumulación intracelular de iones de manganeso en detrimento de la concentración de iones de hierro. De manera opuesta, los microorganismos más sensibles a la radiactividad tienen mayores concentraciones de hierro que de manganeso (Sun et al., 2010).

Otro ejemplo sorprendente del papel del manganeso en la fisiología bacteriana lo ofrece *Borrelia burgdorferi*, que causa la enfermedad de Lyme. El sistema inmune humano combate la infección restringiendo el hierro que esta bacteria necesita para fabricar sus propias metaloenzimas; sin embargo, se ha descubierto que parte de la infecciosidad de *D. burgdorferi* se debe a que no requiere hierro y usa manganeso en su lugar (Emsley, 2011). Otros agentes patógenos tales como *Treponema pallidum*, que causa la sífilis, podrían haber adoptado estrategias similares para contrarrestar la restricción de hierro (Horsburgh et al., 2002).

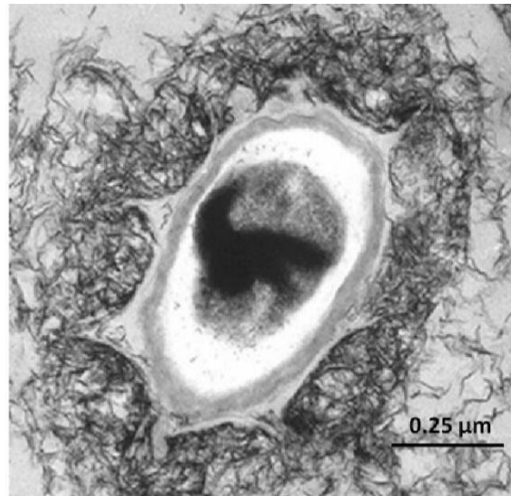
Por último, otra metaloenzima de origen fúngico, la manganeso peroxidasa, es responsable de oxidar el Mn(II) proveniente de la descomposición de la materia vegetal a Mn(III). Luego de ser estabilizado por ligandos orgánicos (i.e., iones oxalato), el Mn(III) se convierte en un oxidante que puede transformar a la lignina en compuestos aromáticos de bajo peso molecular (Lingappa et al., 2019). Dado que se ha encontrado una fuerte correlación entre el contenido de Mn y la descomposición de detritus vegetales en ecosistemas forestales boreales, templados y semiáridos, las metaloenzimas de manganeso tendrían también un papel importante en el balance terrestre del carbono (Keiluweit et al., 2015).

4.2.3.2 Transformaciones redox microbianas

Como se indicó en el apartado 4.2.2, la oxidación abiótica del Mn(II) a Mn(IV) por parte del O_2 está limitada por una alta energía de activación, por lo que, a pH 8 y 25°C, esta oxidación en un medio homogéneo es 10 millones de veces más lenta que la del Fe(II) (Morgan, 2000). De lo anterior se deduce que, aunque aún está por dilucidarse el papel catalítico de las nanopartículas de MnOx (Lingappa et al., 2019), esta reacción ocurre principalmente por vía microbiana. Así, la mayoría de los MnOx de origen natural serían resultado de la oxidación biológica de Mn(II) o de su alteración subsecuente (Tebo et al., 2007). De hecho, se ha mostrado que las tasas de oxidación de Mn(II) se incrementan de 3 a 5 órdenes de magnitud en presencia de bacterias u hongos oxidantes de Mn(II) (Soldatova et al., 2012).

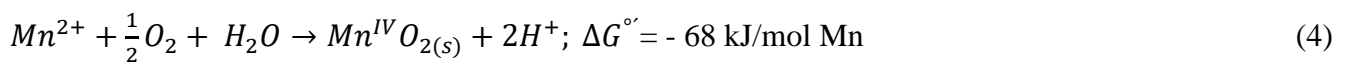
Existen numerosos géneros bacterianos y fúngicos que oxidan Mn(II), aunque no se ha identificado a ningún miembro del linaje *Archaea* que tenga esta capacidad. Las bacterias que oxidan al manganeso son ubicuas en el ambiente y pertenecen a *phyla* variados: Firmicutes, Actinobacteria, Bacteroidetes y Proteobacteria (Piazza et al., 2019). En las bacterias se han identificado dos familias de enzimas, ambas exocelulares, implicadas: las oxidasas multicobre y las peroxidasa ciclooxigenasas. Como se muestra en la Figura 1.8, esto conlleva una acumulación del MnOx en el exterior de las células. En la oxidación directa del Mn(II) catalizada por estos microorganismos no hay conservación de energía. Dado que la formación de MnOx no está asociada al crecimiento, su papel fisiológico queda aún por establecer, aunque se ha supuesto que aporta protección a las bacterias contra metales tóxicos, radiación UV, virus o depredación (Soldatova et al., 2012).

Figura 4.8. Fotografía obtenida por TEM de esporas de *Bacillus* sp. SG-1 cubiertas por MnO₂



Fuente: Soldatova et al. (2012)

Desde el punto de vista termodinámico, se había establecido la posibilidad de que existiera un metabolismo quimiolitotrófico basado únicamente en la oxidación del manganeso (Ecuación 4), lo cual no había sido demostrado.



Recientemente, se encontró un consorcio microbiano autótrofo y aerobio que acopla la oxidación exocelular de Mn(II) a su crecimiento, tras lo cual produce un MnOx cercano a la birnesita (Yu y Leadbetter, 2020). Los autores del estudio asignaron el nombre de ‘Candidatus Manganitrophus noduliformans’ a la especie mayoritaria del consorcio, y designaron a la especie minoritaria como *Ramlibacter lithotrophicus*. La primera especie está afiliada al *phylum* Nitrospirae, cuyos miembros son capaces de aprovechar exiguas diferencias de potenciales redox entre donadores y aceptores de electrones inorgánicos; en cuanto a la segunda, es una betaproteobacteria que por sí sola no oxida al Mn(II).

Por otra parte, la reducción del manganeso es un metabolismo bien conocido que conserva energía; se trata de una forma de respiración anóxica en la que el Mn(IV) funge como aceptor externo de electrones, que por lo general ocurre en ambientes con abundantes Mn^{IV}Ox. Esta forma de respiración, acoplada a la oxidación de materia orgánica, es llevada a cabo por microorganismos que no la realizan de modo exclusivo, es decir, que pueden emplear otros aceptores de electrones, como el oxígeno molecular, los iones nitrato o compuestos azufrados. Entre los microorganismos más estudiados que respiran Mn^{IV}Ox se encuentran *Shewanella oneidensis* y *Geobacter sulfatorreducens* (Lingappa et al., 2019).

4.2.3.3 Importancia del manganeso como micronutriente

El Mn es un elemento esencial: las células de todos los seres vivos lo contienen en pequeñas cantidades (del orden de los μg/g; Emsley, 2011), razón por la cual se le considera un micronutriente. Sin embargo, una deficiencia en este metal, en organismos que van desde bacterias hasta plantas y animales, inhibe el crecimiento y disminuye la expectativa de vida (Kemmitt, 1975). Las concentraciones intracelulares de Mn típicamente son del orden de 10⁻⁷M, aunque pueden alcanzar 10⁻³M (como en el ejemplo de *L. plantarum* citado arriba). El manganeso intracelular puede encontrarse unido, por una parte, a moléculas orgánicas pequeñas, polifosfatos o carbonatos o, por otra parte, a proteínas tales como las metaloenzimas ya mencionadas. En total se han identificado 125 manganoenzimas; algunas de ellas requieren absolutamente el Mn, mientras que otras permiten su sustitución por otros iones divalentes (Lingappa et al., 2019).

4.2.3.4 Toxicología del manganeso

En adultos, el manganeso se considera no tóxico excepto hacia el cerebro, donde se concentra fácilmente, especialmente en los ganglios basales, y causa síntomas parecidos a los de la enfermedad de Parkinson cuando se le inhala durante períodos prolongados e incluso en cantidades moderadas (Nádaská et al., 2010). Esto puede ocurrir sobre todo a través de la exposición ocupacional, en trabajadores de la minería y de la industria del acero, y en agricultores (ver sección 2.4). Las dosis relativamente altas de manganeso afectan la replicación del ADN y causan mutaciones en células microbianas y de mamíferos; en estos, las cantidades excesivas de manganeso afectan la fertilidad y son tóxicos tanto para embriones como para fetos (Gerber et al., 2002). En niños, la acumulación de manganeso en cabello y sangre se ha asociado con déficits cognitivos y de comportamiento, inteligencia verbal disminuida, comportamiento hiperactivo y dificultades de aprendizaje (de Joode et al., 2016; Gunier et al., 2014).

4.2.4 Antroposfera

Los MnOx se han usado desde tiempos prehistóricos, y una de sus más antiguas aplicaciones podría ser la intensificación de la combustión. Los gases derivados de la pirólisis de la madera pueden ser oxidados por el MnO₂, que al reducirse libera O₂ y disminuye la temperatura de ignición. Las evidencias arqueológicas de la presencia de MnO₂ en hogueras de asentamientos neandertales sugiere que estos homínidos lo usaron para facilitar la combustión, lo cual seguramente fue de vital importancia dadas las bajas temperaturas que imperaban durante la última glaciación (Heyes et al., 2016). Asimismo, los creadores del arte paleolítico, como el que se encuentra en las cuevas de Lascaux (Francia) o Ekain (España), emplearon los MnOx como pigmentos hace alrededor de 30,000 años (Chalmin et al., 2006).

Mediante la adición de pirolusita (MnO₂), los egipcios y romanos removían del vidrio el tono verde causado por el Fe²⁺ aportado por la arena de origen (Post, 1999). Durante la Edad media europea, varios MnOx se comercializaban como el “jabón de los vidrieros”, en particular entre los fabricantes de Venecia. Fue a partir de la pirolusita que Johan Gottlieb Hahn aisló por primera vez al metal puro en 1774 (Emsley, 2011; McCray, 1998).

A mediados del siglo XIX, el Mn ya se usaba como endurecedor en la fabricación del acero y de otras aleaciones (Post, 1999). En promedio, el acero contiene 0.6% en peso de Mn, aunque en el acero de alta dureza, como el que se emplea en vías férreas, cajas fuertes o las rejas de prisiones, puede representar hasta 13% (Emsley, 2011). A la fabricación de acero, para la cual el Mn no tiene sustituto, se destina más del 80% de la extracción mundial de los minerales de este elemento, que en 2020 alcanzó 18,500 toneladas y se localizó principalmente en Sudáfrica, Australia y Gabón (USGS, 2021). También se añade 1.5% de Mn al aluminio con el que se fabrican latas de bebidas para prevenir su corrosión (Emsley, 2011).

Varios MnOx naturales y sintéticos tienen aplicaciones en la fabricación de baterías. La nsutita es un óxido natural que se usa en las pilas secas de zinc carbono, mientras que para la fabricación de pilas alcalinas se usa un MnOx sintético (Post, 1999). Otra aplicación industrial del Mn es como catalizador, y es un fertilizante común, sobre todo en forma de MnSO₄, para paliar las deficiencias de Mn en algunos suelos que luego afectan a los animales que pastan en ellos (Emsley, 2011). Asimismo, un compuesto orgánico de este elemento, el MMT (por las siglas en inglés de metilciclopentadienil tricarbonil de manganeso) se añade como antidetonante de gasolina en algunos países, aunque su uso es controversial y está en descenso (Hoekman y Leland, 2018; OMS, 2011).

Los fungicidas Maneb y Mancozeb son fungicidas conocidos como etilenbisditiocarbamatos que contienen hasta 21% de Mn y que son muy usados en viñedos, silvicultura, huertos y cultivos variados, así como en el tratamiento de semillas. Se aplican en grandes cantidades a ciertos cultivos: por ejemplo, en Salinas Valley, California, se aplican 150,000 kg anuales de estos fungicidas, en su mayoría a cultivos de lechugas (Gunier et al., 2014), mientras que solo en 10,500 has productoras de plátano de la sierra de Tabasco, México, se rocían más de 1,000 toneladas de mancozeb al año (Domínguez-Rodríguez et al., 2015). Por lo tanto, se considera a estos pesticidas como fuentes importantes de este metal en el medio agrícola (de Joode et al., 2016).

Un área que reviste gran interés en la investigación actual se enfoca en el desarrollo de la fotosíntesis artificial, en el que es crucial contar con un catalizador eficiente que oxide el agua y produzca H_2 como fuente de energía limpia. El clúster de Mn en el complejo generador de oxígeno (Figura 1.7) ha servido como modelo para estos nuevos catalizadores, muchos de los cuales son nanodepósitos de MnOx. Entre estos se encuentran MnOx coloidales, clústeres de MnOx nanoestructurados soportados en sílice mesoporosa y láminas de óxidos de calcio y manganeso nanoestructuradas (Najafpour et al., 2012).

Otras novedosas aplicaciones de este metal se relacionan con el campo médico. El mangafodipir (dipiridoxildifosfato de manganeso) se ha propuesto como un agente de contraste en resonancia magnética nuclear que podría sustituir a los complejos de gadolinio en la visualización de ciertos tejidos. Para este compuesto y un análogo cálcico, el calmangafodipir, también se han encontrado resultados prometedores en el tratamiento del cáncer (Karlsson et al., 2015). Por último, recientemente se encontró que un nanodepósito de Mn capaz de proveer de manera regulada iones Mn^{2+} aumenta la respuesta de interferón de tipo I en el tratamiento del SARS-CoV-2. Al aumentar la inmunidad antiviral y disminuir el daño celular producido por el coronavirus, este nanodepósito podría constituir un coadyuvante de la vacunación (Sun et al., 2021).

4.2.5 Atmósfera

El Mn puede encontrarse en la atmósfera proveniente de fuentes naturales, tales como el intemperismo de las rocas de la corteza terrestre, los aerosoles marinos, los incendios forestales y la actividad volcánica (Howe et al., 2004). Entre las fuentes antropogénicas destacan las emisiones de la industria siderúrgica, que como se señaló arriba es la principal consumidora de Mn. Las emisiones de esta industria son la principal fuente de Mn en material particulado urbano. Otras fuentes antropogénicas importantes son las plantas generadoras de energía a base de carbón y la quema de combustibles fósiles, en particular donde se haya adicionado MMT a la gasolina. En el medio rural, la aplicación de los fungicidas maneb o mancozeb puede originar la acumulación de Mn en el polvo que se encuentra dentro de los hogares cercanos a los campos de cultivo (Gunier et al., 2014).

Las fuentes ya mencionadas, así como el procesamiento de los minerales de Mn, liberan este metal a la atmósfera en forma de partículas, cuyo alcance depende tanto de su tamaño como de la velocidad y la dirección del viento. Las concentraciones de Mn en el aire de regiones rurales (en promedio, 40 ng/m^3) son inferiores a las urbanas ($65 - 166 \text{ ng/m}^3$), que a su vez son inferiores a las concentraciones en áreas con una fuerte influencia de una fuente específica (tal como una fundición), las cuales pueden alcanzar los 8000 ng/m^3 (Howe et al., 2004).

4.3 Movilidad del manganeso en el ambiente

Como se indicó en la sección anterior, el mecanismo principal por el cual el manganeso se mueve de un reservorio ambiental a otro es mediante cambios en su estado de oxidación (en particular +2 y +4), que para este elemento implican también cambios de fase. En esta sección se abordará otra vía de movilidad destacada, la sorción, que ocurre de modo importante en suelos, aunque cabe señalar que puede ocurrir en otros medios, como en los sedimentos y en columnas acuosas.

De modo general, se denomina sorción al paso de metales como el manganeso de una solución acuosa a una fase sólida contigua. Este término agrupa tres procesos distintos, que se detallarán a continuación (Bradl, 2004).

1. **Adsorción.** Se refiere a la acumulación bidimensional del metal en la interfaz sólido-agua; este mecanismo implica diferentes interacciones:
 - Reacciones de complejación superficial. Estas reacciones conducen a la complejación del metal en su esfera interna de coordinación con los grupos funcionales de la superficie de adsorción a modo de ligandos.
 - Interacciones electrostáticas. El metal se compleja en su esfera externa de coordinación con grupos funcionales de la superficie de adsorción.

- Expulsión hidrófoba de complejos metálicos que contengan grupos funcionales orgánicos altamente no polares.
- Adsorción de metales complejados con un polielectrolito a un tensioactivo.

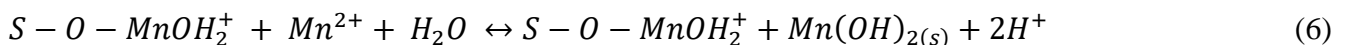
Es posible también describir este proceso de acumulación de manganeso a los suelos desde una fase acuosa por medio de dos mecanismos básicos (Bradl, 2004):

- **Adsorción específica.** Se refiere al mecanismo mediante el cual ocurren reacciones selectivas y poco reversibles, que involucran la quimisorción de complejos en la esfera interna de coordinación. Esta interacción permite una unión fuerte e irreversible entre iones de metales pesados y materia orgánica e incluso minerales de carga variable. Es posible describir este fenómeno como una reacción entre los grupos funcionales de la superficie (i.e., silanol, hidroxilo u otros grupos orgánicos) y un ion en solución, que forma una unidad estable. Este tipo de adsorción suele basarse en reacciones entre el metal y los grupos –OH presentes en las superficies edáficas (S), las cuales están cargadas negativamente a pH elevado. La Ecuación 5 representa lo anterior para el caso del manganeso:



- **Adsorción no específica.** Se trata de un fenómeno electrostático por el cual se intercambia el metal presente en el agua edáfica por cationes cercanos a la superficie de adsorción. Esta interacción es reversible porque se basa en el establecimiento de enlaces covalentes débiles entre el metal y las superficies del suelo cargadas.

2. **Precipitación superficial.** Se caracteriza por el crecimiento de una nueva fase sólida, la cual se repite en tres dimensiones y forma una red. En esta fase el metal se adsorbe inicialmente sobre la superficie del suelo y precipita sobre ella en forma de óxidos, carbonatos, hidróxidos, sulfuros o fosfatos. Este proceso se ha descrito mediante un modelo en dos fases: la primera se refiere a la formación de un complejo superficial entre el metal y la superficie (S) (Ecuación 5) y, la segunda, a la precipitación del metal sobre la superficie. Esta segunda fase se representa en la Ecuación 6 específicamente para el manganeso:



3. **Fijación.** Este tipo de adsorción implica la difusión de un metal desde la fase acuosa a la fase sólida. Al igual que la precipitación superficial, este mecanismo tiene una naturaleza tridimensional. Los metales pesados que se adsorben específicamente en minerales arcillosos y óxidos metálicos pueden difundirse en las estructuras reticulares de esos mismos minerales. Los metales quedan entonces fijados dentro de los poros de la estructura mineral, por lo que puede asimilarse al proceso denominado *absorción*.

De modo general, los mecanismos que incrementan la sorción del manganeso al suelo son (Bradl, 2004):

- La oxidación de Mn(II) a MnOx o la precipitación de compuestos insolubles en suelos sometidos a humedad y secado;
- La fijación (absorción) del manganeso en la red cristalina de minerales arcillosos, así como la adsorción en sitios de intercambio.

La adsorción de manganeso es consistente con los modelos de Langmuir y de Freundlich, y es favorecida a valores altos de pH; esto se explica por una mayor hidrólisis del Mn(II) que aumenta tanto la precipitación de este elemento como la carga negativa en el complejo de intercambio. Los minerales arcillosos adsorben fuertemente al manganeso, lo que también se incrementa a pH altos. De igual forma, la adsorción se facilita en medios edáficos con alta capacidad de intercambio catiónico, mayor contenido de materia orgánica y mayor presencia de óxidos de hierro amorfos; estas condiciones suelen reunirse en los horizontes superficiales del suelo (Bradl, 2004).

En suelos calcáreos, la quimisorción del manganeso sobre el CaCO_3 puede ser significativa; en este tipo de suelos, especialmente en aquellos con pobre conductividad hidráulica y abundante materia orgánica, las plantas pueden padecer insuficiencia de manganeso (Howe et al., 2004).

4.4 Conclusiones

En este trabajo se revisaron los mecanismos que movilizan al manganeso en el medio ambiente y lo localizan en ciertos reservorios, como los depósitos de manganeso submarinos. Se enfatizó la importancia de la química redox de este elemento, que hizo posible la fotosíntesis, la oxigenación de la atmósfera terrestre y la aparición del metabolismo aerobio. Aunque el manganeso tiene efectos nocivos en las personas sobreexpuestas, sobre todo a raíz de su presencia en pesticidas y en el MMT (aditivo de gasolina), se resaltó el enorme potencial de los compuestos basados en este elemento en aplicaciones que van desde la fotosíntesis artificial hasta el combate contra el SARS-CoV-2.

4.5 Agradecimientos

Al Dr. Carlos Alfredo Bigurra Alzati, profesor investigador del Área Académica de Ingeniería Civil y Arquitectura (UAEH), por la elaboración de la imagen con el resumen de los mecanismos biogeoquímicos explicados en el texto. A Alfredo Gracia Zaragoza y Juan Ramírez Godínez, ilustres extesistas del Área Académica de Química (UAEH), quienes en algún momento se vieron frente al manganeso.

4.6 Referencias

- Balistrieri, L. S., Murray, J. W., Paul, B. (1992) The cycling of iron and manganese in the water column of Lake Sammamish, Washington. *Limnology and Oceanography*, 37(3), 510-528.
- Bertone, E., Stewart, R. A., Zhang, H., O'Halloran, K. (2016) Statistical analysis and modelling of the manganese cycle in the subtropical Advancetown Lake, Australia. *Journal of Hydrology: Regional Studies*, 8, 69-81.
- Bowen, H. J. M. (1979) *Environmental Chemistry of the Elements*. Londres: Academic Press.
- Bradl, H. B. (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277(1), 1-18.
- Brezonik, P. L., Mach, C. E., Sampson, C. J. (2003) Geochemical controls for Al, Fe, Mn, Cd, Cu, Pb, and Zn during experimental acidification and recovery of Little Rock Lake, WI, USA. *Biogeochemistry*, 62(2), 119-143.
- Chalmin, E., Vignaud, C., Salomon, H., Farges F., Susini, J., Menu, M. (2006) Minerals discovered in paleolithic black pigments by transmission electron microscopy and micro-X-ray absorption near-edge structure. *Applied Physics A -Materials Science & Processing*, 83, 213-218.
- Das, A. P., Sukla, L. B., Pradhan, N., Nayak, S. (2011) Manganese biomining: a review. *Bioresource Technology*, 102(16), 7381-7387.
- de Joode, B. V. W., Barbeau, B., Bouchard, M. F., Mora, A. M., Skytt, Å., Córdoba, L., Quesada, R., Lundh, T., Lindh, C. H., Mergler, D. (2016) Manganese concentrations in drinking water from villages near banana plantations with aerial mancozeb spraying in Costa Rica: Results from the Infants' Environmental Health Study (ISA). *Environmental Pollution*, 215, 247-257.
- Domínguez-Mariani, E., Vargas Cabrera, C., Martínez Mijangos, F., Gómez Reyes, E., Monroy Hermosillo, O. (2015) Determination of hydrogeochemical processes associated with the composition of water from supply wells for the inhabitants of the Iztapalapa District, DF, Mexico. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 67(2), 299-313.

- Domínguez-Rodríguez, V., Obrador-Olán, J. J., Adams, R. H., Zavala-Cruz, J., Vaquera-Huerta, H., Guerrero-Peña, A., Miranda-Cruz, E. (2015) Occupational and environmental risks from mancozeb in aviation facilities in the banana producing area of Teapa, Tabasco, Mexico. *Tropical Journal of Pharmaceutical Research*, 14(9), 1703-1712.
- Ehrlich, L. H. (2001) *Geomicrobiology*. Nueva York: Marcel Dekker.
- Emsley, J. (2011) *Nature's building blocks: an AZ guide to the elements*. Nueva York: Oxford University Press, pp. 310-315.
- Gasparatos, D. (2012) Fe–Mn concretions and nodules to sequester heavy metals in soils. En: Lichtfouse, E., Schwarzbauer, J., Robert, D. (Eds.), *Environmental Chemistry for a Sustainable World*. Dordrecht: Springer, pp. 443-474.
- Gerber, G. B., Leonard, A., Hantson, P. H. (2002) Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42(1), 25-34.
- Glasby, G. P. (2006) Manganese: Predominant Role of Nodules and Crusts. En: Schulz, H., Zabel, M. (Eds.), *Marine Geochemistry*, vol. 2. Berlín: Springer, pp. 371-427).
- Gómez-Miguel, V. D., Sotés, V. (2014) *El manganeso y la viticultura: una revisión*. Madrid: Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente, Centro de Publicaciones.
- Graham, J. W. (1959) Metabolically induced precipitation of trace elements from sea water. *Science*, 129, 1428–1429.
- Granger, H. C., Stoddart, A. K., Gagnon, G. A. (2014) Direct biofiltration for manganese removal from surface water. *Journal of Environmental Engineering*, 140(4), 04014006.
- Gunier, R. B., Jerrett, M., Smith, D. R., Jursa, T., Yousefi, P., Camacho, J., Hubbard, A., Eskenazi, B., Bradman, A. (2014) Determinants of manganese levels in house dust samples from the CHAMACOS cohort. *Science of the Total Environment*, 497, 360-368.
- Hem, J. D. (1963) Chemical equilibria affecting the behavior of manganese in natural water. *Bulletin of the International Association of Scientific Hydrology*, 8(3), 30-37.
- Heyes, P. J., Anastasakis, K., De Jong, W., Van Hoesel, A., Roebroeks, W., Soressi, M. (2016) Selection and use of manganese dioxide by Neanderthals. *Scientific Reports*, 6(1), 1-9.
- Hoekman, S. K., Leland, A. (2018) Literature review on the effects of organometallic fuel additives in gasoline and diesel fuels. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants*, 11(1), 105-124.
- Hollabaugh, C. L. (2007) Modification of Goldschmidt's geochemical classification of the elements to include arsenic, mercury, and lead as biophile elements. *Developments in Environmental Science*, 5, 9-31.
- Homoncik, S. C., MacDonald, A. M., Heal, K. V., Dochartaigh, B. É. Ó., Ngwenya, B. T. (2010) Manganese concentrations in Scottish groundwater. *Science of the Total Environment*, 408(12), 2467-2473.
- Horsburgh, M. J., Wharton, S. J., Karavolos, M., Foster, S. J. (2002) Manganese: elemental defence for a life with oxygen. *Trends in Microbiology*, 10(11), 496-501.
- Howe, P., Malcolm, H., Dobson, S. (2004) *Manganese and its compounds: environmental aspects*. Concise International Chemical Assessment Document 63. Génova: World Health Organization, pp. 4-13.

- Karlsson, J. O. G., Ignarro, L. J., Lundström, I., Jynge, P., Almén, T. (2015) Calmangafodipir [$\text{Ca}_4\text{Mn}(\text{DPDP})_5$], mangafodipir (MnDPDP) and MnPLED with special reference to their SOD mimetic and therapeutic properties. *Drug Discovery Today*, 20(4), 411-421.
- Keiluweit, M., Nico, P., Harmon, M. E., Mao, J., Pett-Ridge, J., Kleber, M. (2015) Long-term litter decomposition controlled by manganese redox cycling. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 112(38), E5253-E5260.
- Kemmitt, R. D. W., Peacock, R. D. (1975) *The Chemistry of Manganese, Technetium and Rhenium*. Pergamon Texts in Inorganic Chemistry. Oxford: Elsevier, p. 772.
- Knoll, A. H. (2003) The geological consequences of evolution. *Geobiology*, 1(1), 3-14.
- Laxen, D. P., Davison, W., Woof, C. (1984) Manganese chemistry in rivers and streams. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48(10), 2107-2111.
- Lingappa, U. F., Monteverde, D. R., Magyar, J. S., Valentine, J. S., Fischer, W. W. (2019) How manganese empowered life with dioxygen (and vice versa). *Free Radical Biology and Medicine*, 140, 113-125.
- Lugo-López H. U. (2017) *Lixiviación ácida de pirolusita (MnO_2) usando ácido nítrico (HNO_3) como agente oxidante*. Tesis de licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, México.
- Mazuelos-Vela, C. (1959) Contribución al conocimiento de la geoquímica, formas y ciclo del manganeso en suelos calizos. Tesis doctoral, Universidad de Sevilla.
- McCray, W. P. (1998) Glassmaking in renaissance Italy: The innovation of venetian cristallo. *JOM (Journal of the Minerals, Metals and Materials Society)*, 50(5), 14-19.
- Morgan, J. J. (2000) Manganese in natural waters and earth's crust: Its availability to organisms. *Metal Ions in Biological Systems*, 37, 1-34.
- Nádaská, G., Lesny, J., Michalík, I. (2010) Environmental aspect of manganese chemistry. *Hungarian Journal of Sciences*, ENV-100702-A, 1-16.
- Najafpour, M. M., Rahimi, F., Aro, E. M., Lee, C. H., Allakhverdiev, S. I. (2012) Nano-sized manganese oxides as biomimetic catalysts for water oxidation in artificial photosynthesis: a review. *Journal of the Royal Society Interface*, 9(75), 2383-2395.
- Olivares-Cruz, M., Carranza-Edwards, A., Rosales-Hoz, L. (2014) Nódulos polimetálicos. En: *La frontera final: el océano profundo*. Ciudad de México: Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático, pp. 31-46.
- Piazza, A., Ciancio Casalini, L., Pacini, V. A., Sanguinetti, G., Ottado, J., Gottig, N. (2019) Environmental bacteria involved in manganese (II) oxidation and removal from groundwater. *Frontiers in Microbiology*, 10, 119.
- Pinsino, A., Matranga, V., Roccheri, M. C. (2012) Manganese: A new emerging contaminant in the environment. En: Srivastava, J. K. (Ed.), *Environmental Contamination*. Rijeka, Croacia: InTech Open, pp. 17-36.
- Piña-Soberanis, M., Rivera-Huerta, M. L., Ramírez-González, A. (2003) Remoción de hierro y manganeso en fuentes de agua subterráneas para abastecimiento público. En: *Agua potable para comunidades rurales, reuso y tratamientos avanzados de aguas residuales domésticas*. Red Iberoamericana de Potabilización y Depuración del agua, RIPDA-CYTED.
- Post, J. E. (1999) Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96, 3447-3454.

- Rivera-Rodríguez, D. A., Beltrán-Hernández, R. I., Lucho-Constantino, C. A., Coronel-Olivares, C., Hernández-González, S., Villanueva-Ibáñez, M., Nolasco-Arizmendi, V., Vázquez-Rodríguez, G. A. (2019) Water quality indices for groundwater impacted by geogenic background and anthropogenic pollution: case study in Hidalgo, Mexico. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(5), 2201-2214.
- Rodríguez-Díaz, A. A., Villaseñor-Cabral, M. G., Canet, C., Prol-Ledesma, R. M., Camprubí, A. (2005) Clasificación de los yacimientos de manganeso y ejemplos de depósitos mexicanos e internacionales. *Boletín de Mineralogía*, 16(1), 33-43.
- Rudnick, R., Gao, S. (2003) Composition of the continental crust. En: Rudnick, R. L. (Ed.), *The Crust*. En: Holland, H. D., Turekian, K. K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*, vol. 3. Oxford: Elsevier-Pergamon, pp. 1-64.
- Schlesinger, W. H., Bernhardt, E. S. (2020) *Biogeochemistry - An analysis of global change*, 4th edition. Londres: Elsevier, p. 426.
- Serrato-Ruge, K. (2013) *Estudio preliminar de biomiméticos potenciales de la manganeso superóxido dismutasa*. Tesis de Maestría en Química, Universidad de los Andes, Colombia.
- Soldatova, A. V., Butterfield, C., Oyerinde, O. F., Tebo, B. M., Spiro, T. G. (2012) Multicopper oxidase involvement in both Mn(II) and Mn(III) oxidation during bacterial formation of MnO₂. *Journal of Biological Inorganic Chemistry*, 17(8), 1151-1158.
- Sun, Y., Yin, Y., Gong, L., Liang, Z., Zhu, C., Ren, C., Zheng, N., Zhang, Q., Liu, H., Liu, W., You, F., Lu, D., Lin, Z. (2021) Manganese nanodepot augments host immune response against coronavirus. *Nano Research*, 14(5), 1260-1272.
- Sun, H., Xu, G., Zhan, H., Chen, H., Sun, Z., Tian, B., Hua, Y. (2010) Identification and evaluation of the role of the manganese efflux protein in *Deinococcus radiodurans*. *BMC Microbiology* 10(1): 1-8.
- Tebo, B. M., Clement, B. G., Dick, G. J. (2007) Biotransformations of manganese. En: *Manual of Environmental Microbiology*, Third Edition. American Society of Microbiology, pp. 1223-1238.
- Tobiason, J. E., Bazilio, A., Goodwill, J., Mai, X., Nguyen, C. (2016) Manganese removal from drinking water sources. *Current Pollution Reports*, 2(3), 168-177.
- Trouwborst, R. E., Clement, B. G., Tebo, B. M., Glazer, B. T., Luther, G. W. (2006) Soluble Mn (III) in suboxic zones. *Science*, 313(5795), 1955-1957.
- Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J. R., Kamiya, N. (2011) Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. *Nature*, 473(7345), 55-60.
- WHO (2011) *Guidelines for drinking-water quality*, 4th Edition. Geneva: World Health Organization.
- USGS (2021) *Mineral Commodity Summaries – Manganese*. United States Geological Service.
- Yu, H., Leadbetter, J. R. (2020) Bacterial chemolithoautotrophy via manganese oxidation. *Nature*, 583(7816), 453-458.