

**UNIVERSIDAD CATÓLICA DE SANTA MARÍA**  
**ESCUELA DE POSTGRADO**  
**MAESTRÍA EN QUÍMICA DEL MEDIO AMBIENTE**



**“DESARROLLO DE UN SISTEMA PORTÁTIL PARA LA  
DETERMINACIÓN DE  $Mn^{+2}$  EN MEDIO ACUOSO, USANDO  
NANOPARTÍCULAS DE PLATA FUNCIONALIZADAS CON  
TRIPOLIFOSFATO”**

**Tesis presentada por el bachiller:**

**Ramirez Choquehuanca Juan Kenedy**

**Para optar el grado académico de:**

**Maestro en Química del Medio Ambiente**

**Asesor:**

**Villanueva Salas José Antonio, PhD**

**AREQUIPA – PERÚ**

**2016**

## DEDICATORIA

Esta tesis está dedicada a mis padres (Angel y Marlene)  
y hermanos (Jackeline, Yomara y Gael)  
por su amor, apoyo y estímulo...



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, quien es mi fortaleza, guía y protector para mi desarrollo personal y profesional.

Estoy enormemente agradecido a las personas e instituciones que mediante su apoyo y colaboración se realizó el presente trabajo:

A la Universidad Católica de Santa María y los docentes del programa de maestría en Química del Medio Ambiente, por sus valiosos conocimientos compartidos.

Al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) que mediante resolución N° 207-2013-CONCYTEC-P, la UCSM resultó seleccionada para obtener la subvención del programa de maestría antes mencionada.

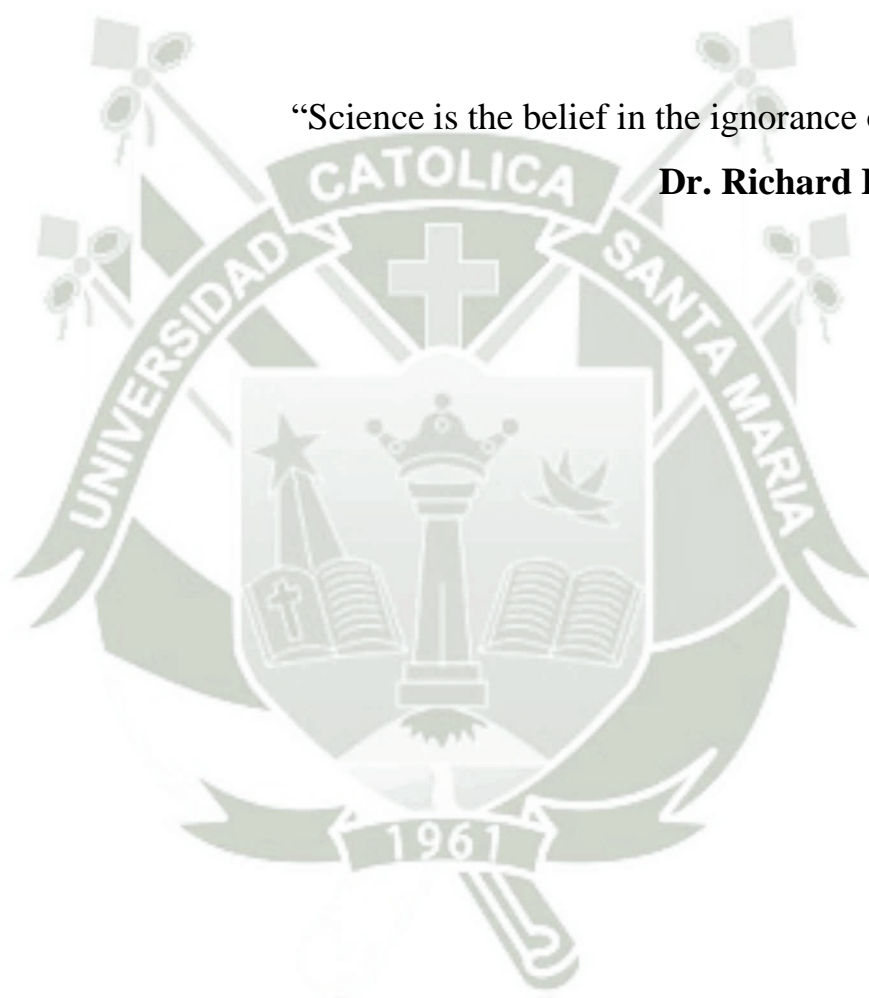
Al laboratorio del proyecto Mercurio – UCSM, lugar donde se realizó el presente trabajo.

Al laboratorio del proyecto “Diseño, caracterización y evaluación de sistemas liposomales a base de macamidas, vectorizados hacia el sistema nervioso central para el tratamiento de la epilepsia” - UCSM, por hacer posible el uso del Zetasizer Nano ZS90

Al laboratorio de Ensayo y Control de Calidad de la UCSM, por hacer posible el uso del ICP-OES.

“Science is the belief in the ignorance of experts.”<sup>1</sup>

**Dr. Richard P. Feynman**



---

<sup>1</sup> Richard P. Feynman. What Is Science. The Physics Teacher. 1969, 7, 313-320; DOI: 10.1119/1.2351388

## ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	I
ABSTRACT.....	III
INTRODUCCIÓN .....	V
HIPÓTESIS.....	VI
OBJETIVOS .....	VII

### CAPÍTULO I

I. MARCO CONCEPTUAL.....	1
1. Técnicas y métodos analíticos para la determinación de manganeso. ....	1
1.1. Espectrometría de absorción UV-Vis .....	1
2. Nanotecnología y nanomateriales .....	3
2.1. Nanopartículas metálicas .....	4
3. Manganeso .....	6
3.1. Manganeso en el medio ambiente.....	6
3.2. Manganeso en la industria .....	7
3.3. Manganeso en las plantas .....	8
3.4. Manganeso en el ser humano.....	8

### CAPÍTULO II

II. MATERIALES Y MÉTODOS .....	11
1. Reactivos y equipos.....	11
2. Metodología .....	11
2.1. Diseño y construcción del Sistema Portátil para la determinación de $Mn^{+2}$ en medio acuoso.....	11
2.2. Síntesis de las $P_3O_{10}$ -AgNPs.....	12
2.3. Caracterización de las $P_3O_{10}$ -AgNPs sintetizadas .....	12
2.4. Determinación de $Mn^{+2}$ utilizando $P_3O_{10}$ -AgNPs .....	13
2.5. Desarrollo del método de determinación de $Mn^{+2}$ .....	13
2.6. Determinación de $Mn^{+2}$ por Voltamperometría.....	16
2.7. Determinación de $Mn^{+2}$ en agua potable .....	16

### CAPÍTULO III

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	17
1. Diseño y construcción del Sistema Portátil para la determinación de $Mn^{+2}$ en medio acuoso .....	17
1.1. Fuente de Luz.....	17
1.2. Detector.....	21
1.3. Procesador de señal.....	21
1.4. Arreglo del sistema portátil desarrollado.....	23
2. Síntesis de $P_3O_{10}$ -AgNPs .....	23
3. Caracterización de las $P_3O_{10}$ -AgNPs sintetizadas.....	24
4. Determinación de $Mn^{+2}$ utilizando $P_3O_{10}$ -AgNPs.....	26
4.1. Optimización de las condiciones experimentales .....	26
4.2. Desarrollo del método.....	28
4.3. Validación del método .....	31
5. Determinación de $Mn^{+2}$ por Voltamperometría (VA).....	36
5.1. Linealidad .....	37
5.2. Precisión.....	37
5.3. Exactitud .....	38
5.4. LOD y LOQ .....	39
6. Determinación de $Mn^{+2}$ en agua potable.....	39
CONCLUSIONES .....	41
SUGERENCIAS .....	42
BIBLIOGRAFÍA .....	43
ANEXOS .....	51
Espectro de luz emitido por el sistema portátil .....	52

## RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló un sistema portátil para la determinación de  $Mn^{+2}$  en medio acuoso, utilizando nanopartículas de plata funcionalizadas con tripolifosfato ( $P_3O_{10}$ -AgNPs).

El sistema portátil corresponde a una técnica espectrofotométrica en la que la fuente de luz fue un diodo emisor de luz (LED) de 400nm de longitud de onda; el detector fue el dispositivo USB4000 de OceanOptic® que contiene un sensor de imagen denominado dispositivo de carga acoplada (CCD), modelo TCD1304AP con 3648pixeles, cada pixel responde a la longitud de onda de luz que incide sobre ella y transfiere el espectro completo al software SpectraSuite instalado en una laptop.

Por otro lado, el método de determinación de  $Mn^{+2}$  con  $P_3O_{10}$ -AgNPs (a un pH óptimo de 11 y tiempo de reacción de 45 minutos), utilizando el sistema portátil; mostró una respuesta proporcional a la concentración, con una linealidad aceptable ( $R^2 = 0.9959$ ) en el rango de  $0.050mg \cdot L^{-1}$  a  $1.000mg \cdot L^{-1}$ , adecuada precisión y exactitud, con un límite de detección (LOD) de  $0.042 mg \cdot L^{-1}$ , límite de cuantificación (LOQ) de  $0.072mg \cdot L^{-1}$  y selectivo para  $Mn^{+2}$  en presencia de  $20\mu M$  de  $K^{+1}$ ,  $Na^{+1}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$  y  $Cr^{+3}$ .

La determinación de  $Mn^{+2}$  en agua sin y con adición del metal, utilizando el sistema portátil y el espectrofotómetro UV-Vis, mostraron valores similares ( $p < 0.05$ ) para ambos instrumentos, por lo que se deduce que ambas respuestas son comparables y esto es respaldado por la similitud de los datos obtenidos en la validación del método (rango de linealidad, precisión, exactitud, LOD, LOQ y selectividad). Por lo tanto, el sistema portátil desarrollado en el presente trabajo es un instrumento que puede ser utilizado como una opción al espectrofotómetro UV-Vis, cuando la reacción requiera 400nm de longitud de onda para su lectura.



### ABSTRACT

In the present study a portable system for the determination of  $Mn^{+2}$  in aqueous solution, using silver nanoparticles functionalized with tripolyphosphate ( $P_3O_{10}$ -AgNPs) was developed.

The portable system is a spectrophotometric technique in which a light emitting diode (LED) 400nm wavelength was used. Detector was the OceanOptic® USB4000 device which contains an image sensor named Charge Coupled Device (CCD), TCD1304AP model, with 3648pixels, each pixel responds to the wavelength of light strikes it and the complete spectrum is brought to SpectraSuite software installed on a laptop.

On the other hand, the method of determination of  $Mn^{+2}$  with  $P_3O_{10}$ -AgNPs (optimum pH of 11 and reaction time of 45min), using the portable system; showed a proportional concentration response with acceptable linearity ( $R^2 = 0.9959$ ) in the range of  $0.050mg \cdot L^{-1}$  to  $1.000mg \cdot L^{-1}$ , adequate precision and accuracy, limit of detection (LOD) of  $0.042 mg \cdot L^{-1}$ , limit of quantitation (LOQ) of  $0.072mg \cdot L^{-1}$  and selective for  $Mn^{+2}$  in the presence of  $20\mu M$  of  $K^{+1}$ ,  $Na^{+1}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$  y  $Cr^{+3}$ .

The determination of  $Mn^{+2}$  in water with and without addition of the metal, using the portable system and the UV-Vis spectrophotometer, showed similar values ( $p < 0.05$ ) for both instruments; so it concludes that both responses are comparable and this is checked by the similarity of the data obtained in the validation of the method (range of linearity, accuracy, precision, LOD, LOQ and selectivity). Therefore, the portable system developed in this work is an instrument that could be used as an alternative to UV-Vis spectrophotometer, when the reaction requires 400nm wavelength for reading.



## INTRODUCCIÓN

El extenso uso de compuestos que contienen manganeso en la industria tales como: minería, metalurgia, soldadura, baterías, productos agroquímicos, aditivo de la gasolina, entre otros<sup>1-3</sup>, además de la presencia natural del metal (suelo, sedimentos, ocas y agua subterránea)<sup>4-9</sup>; son fuentes considerables que pueden contaminar el medio ambiente y estar sobre los niveles recomendados por los organismos internacionales. Una excesiva exposición al metal podría dar lugar a acumulaciones tóxicas en el cerebro<sup>10-12</sup> ocasionando un síndrome neurológico con implicancias cognoscitivas, psiquiátricas y movimientos anormales<sup>10,13-20</sup>.

Por otro lado, uno de los factores críticos para llevar a cabo la caracterización de la contaminación, la remoción del contaminante y otras acciones que puedan ser tomadas para remediar el problema; es la determinación del contaminante de forma rápida, confiable y en el momento oportuno. Por lo que actualmente es de gran interés el desarrollo de instrumentos analíticos de utilización en campo que, además, entre las ventajas que presentan están la de reducir complicaciones del transporte y almacenamiento de las muestras y permitir tomar decisiones rápidas en el lugar de muestreo.

El desarrollo de un sistema portátil para la determinación de  $Mn^{+2}$  en medio acuoso, permitirá disponer de un instrumento analítico de campo para la detección y monitoreo del metal y así contribuir en la solución de problemas medioambientales.

## HIPÓTESIS

Dada la extensa neurotoxicidad del manganeso, la búsqueda de técnicas rápidas para la determinación del metal y antecedentes investigativos que muestran la interacción de nanopartículas metálicas con diversos iones; es posible desarrollar un sistema portátil para la determinación de  $Mn^{+2}$  en medio acuoso utilizando nanopartículas de plata funcionalizadas con tripolifosfato.

## OBJETIVOS

- Diseñar y construir un sistema portátil para la determinación de  $Mn^{+2}$  en medio acuoso usando  $P_3O_{10}$ -AgNPs.
- Validar el método de determinación de  $Mn^{+2}$  con  $P_3O_{10}$ -AgNPs, utilizando el sistema portátil desarrollado.
- Comparar la respuesta del sistema portátil con la del espectrofotómetro UV-Vis.
- Determinar si dicha respuesta es analíticamente aceptable para la determinación de  $Mn^{+2}$  en medio acuoso.

## CAPÍTULO I

### I. MARCO CONCEPTUAL

#### 1. Técnicas y métodos analíticos para la determinación de manganeso.

Existen diversas técnicas analíticas que permiten la determinación de manganeso; entre los más utilizados y mencionados por estudios se tiene a la espectrometría de absorción UV-Vis<sup>60</sup>, espectrometría de absorción atómica (AAS)<sup>61</sup>, espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)<sup>62</sup>, espectroscopia de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)<sup>63</sup>, fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF)<sup>64</sup>, voltamperometría<sup>48,49</sup>, entre otros.

La técnica planteada en el presente trabajo pertenece a la espectrometría de absorción UV-Vis, por lo que a continuación se profundizará el tema en cuanto a la instrumentación de la técnica.

##### 1.1. Espectrometría de absorción UV-Vis

La espectrometría de absorción UV-Vis se refiere a la absorción de radiación luminosa entre el rango ultravioleta cercano e infrarrojo cercano (180-1100)nm<sup>65</sup>; desde las primeras aplicaciones de la técnica se utiliza en determinaciones colorimétricas<sup>66</sup>.

Esta técnica analítica presenta múltiples aplicaciones en la cuantificación de diversos compuestos utilizando la ley de Lambert-Beer (Ec. 1), que relaciona la concentración de analito con la absorción de la radiación.

$$A = a * b * c$$

*Ecuación (1)*

Donde “A” es la absorbancia, “a” es el coeficiente de absortividad molar ( $L * mol^{-1} * cm^{-1}$ ), “b” es el espesor (en cm) de la solución atravesada y “c” es la concentración molar del analito.

Además, la absorbancia se expresa de la siguiente forma:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

*Ecuación (2)*

Donde “ $I_0$ ” es la intensidad luminosa de la radiación incidente e “ $I$ ” es la intensidad de la radiación transmitida.

Un instrumento espectrométrico consta principalmente de una fuente de luz, monocromador y un detector<sup>67</sup>.

### **1.1.1. Fuentes de luz**

Con el objetivo de abarcar un mayor espectro de radiación, se suele utilizar la combinación de lámparas; por ejemplo, como fuente del rango visible (lámpara de tungsteno-halógeno), y como fuente del rango ultravioleta (lámpara hidrógeno o deuterio). El uso de lámpara de xenón es más frecuente, debido a que cubren un espectro de 200nm a 800nm<sup>67</sup>.

Por otro lado, diodos emisores de luz (LED), son fuentes de luz monocromática que emiten radiación de diferentes longitudes de onda (según su composición); Además, estos dispositivos presentan varias ventajas como: bajo costo, energía eficiente, larga vida, fácil control de emisión, entre otros; por lo que son potencialmente útiles como fuentes de luz instrumentos analíticos<sup>21-23</sup>.

### **1.1.2. Detectores de luz**

Los detectores de luz son detectores de radiación electromagnética entre el rango del espectro ultravioleta e infrarrojo<sup>68</sup> y se tienen diversos tipos que a continuación se mencionaran.

#### **1.1.2.1. Fotodiodos**

Son sensores semiconductores ópticos e involucran un proceso directo de conversión de energía óptica a señal eléctrica.

Este tipo de detectores es uno de los más utilizados, especialmente para la construcción de arreglos lineales

### 1.1.2.2. Fototransistor

El proceso que involucra es similar al anterior, con la adición de la naturaleza de un transistor (amplifica la corriente generada), por lo que estos dispositivos son más sensibles que el anterior.

### 1.1.2.3. Fotoresistor

Son dispositivos que cambian su resistencia en función de la luz incidente. Frecuentemente son sulfuro de cadmio (CdS) o selenuro de cadmio (CdSe).

A diferencia de los demás, éstos dispositivos requieren una fuente de poder y la señal a leer es la resistencia eléctrica.

### 1.1.2.4. Sensores de imagen

A este grupo de detectores pertenece los dispositivos de carga acoplada (CCD), que convierte la luz en carga eléctrica y posteriormente es convertido en voltaje.

El sensor CCD está compuesto por pixeles en línea y cada pixel puede detectar una determinada longitud de onda.

## 2. Nanotecnología y nanomateriales

La nanotecnología se refiere a la investigación y desarrollo de tecnología en la escala nanométrica. Las nanopartículas pueden ser de diferentes formas y composiciones químicas con una variación de tamaño hasta 100nm. El tamaño pequeño, la solubilidad mejorada y la multifuncionalidad de las nanopartículas son algunos de sus características<sup>69</sup>.

El tamaño de las nanopartículas presenta una ventaja en el ámbito de la medicina, son capaces de entrar a las células, transitar a través de vasos sanguíneos, atravesar la barrera hematoencefálica y llegar a sitios donde los compuestos convencionales no logran llegar<sup>69</sup>. Además la nanociencia ha estado creciendo en los últimos tiempos en el ámbito de la optoelectrónica, sensores y catálisis<sup>70-72</sup>.

## 2.1. Nanopartículas metálicas

Se denomina nanopartículas metálicas a la agregación de átomos metálicos en el orden de tamaño nanométrico (1-100) nm.

En los últimos años se está estudiando este tipo de nanopartículas con diversos fines tales como: monitoreo<sup>24-26,34,35,46,73-76</sup> y remediación medioambiental<sup>71,77,78</sup>, medicina<sup>69,79,80</sup>, entre otros.

### 2.1.1. Nanopartículas de plata

Las AgNPs se conocen como unos de los nanomateriales más importantes debido a sus propiedades químicas y físicas únicas<sup>81</sup>. Uno de los usos más extensamente estudiado es por su propiedad antibacteriano. El método usual de síntesis de nanopartículas de metales es la reducción<sup>35</sup>. En los últimos años se estudian alternativas de síntesis de nanopartículas utilizando sistemas biológicos tales como: hongos, levaduras, bacterias, extracto de plantas y frutas<sup>35,70,82</sup>.

#### 2.1.1.1. Síntesis de Nanopartículas de plata

Existen diversos métodos para sintetizar AgNPs, entre los más utilizados se encuentra la síntesis química, electroquímica y biosíntesis; además se tiene a la síntesis con radiación gamma, fotoquímica, ablación laser<sup>83</sup>, entre otros.

##### 2.1.1.1.1. Síntesis química

Es el método de obtención más empleado, en el que se utiliza reactivos como el borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ )<sup>24,25</sup>, citrato de sodio<sup>39,45</sup>, polivinilpirrolidona (PVP)<sup>30</sup> y otros.

##### 2.1.1.1.2. Síntesis electroquímica

En este método se emplea la corriente eléctrica para la síntesis de nanopartículas de plata a partir de placas o alambres de plata<sup>37,38,84,85</sup>.

### 2.1.1.1.3. Biosíntesis

La biosíntesis de AgNPs es referida al método de obtención de las nanopartículas en el que se aprovecha la composición de diversos sistemas biológicos como por ejemplo los compuestos fenólicos en el caso de materiales vegetales, es decir, no se utilizan reactivos químicos para el proceso de reducción.

Numerosos estudios mencionan que los compuestos tales como: carboxilos, aminas, aldehídos-cetonas, polifenoles, ácido ascórbico o polisacáridos son de alguna manera responsables de la formación y estabilización de las nanopartículas<sup>82</sup>. Las concentraciones de los agentes responsables de la formación de nanopartículas y el pH pueden influir en la velocidad de formación, forma y tamaño de las nanopartículas; además, la radiación ultravioleta y visible es un parámetro clave que influye en la velocidad de reacción<sup>86</sup>.

### 2.1.2. Caracterización de Nanopartículas metálicas

Existen diversas técnicas para caracterizar las nanopartículas metálicas, y todos dependen de lo que se desea determinar. Por ejemplo, el uso de difracción de rayos X (XRD), para la composición; espectroscopia IR, para detectar grupos funcionales o enlaces que se forman durante la síntesis; microscopía de transmisión electrónica (TEM) y microscopía electrónica de barrido (SEM), para observar el tamaño y la forma de las nanopartículas; micro-electroforesis por efecto doppler con láser, para medir el potencial zeta que indica la estabilidad de las nanopartículas; la espectrofotometría UV-Vis, para evaluar el comportamiento óptico, cabe mencionar que ésta técnica incluso podría utilizarse para predecir el tamaño y forma<sup>29,33</sup>. Además, la dispersión dinámica de luz (DLS) es utilizada para determinar el tamaño<sup>87</sup>.

### 3. Manganese

El Manganese (Mn) es un metal de transición con un número atómico 25, peso molecular de 54.94g/mol, punto de fusión de 1244°C, punto de ebullición de 1962°C, es miembro del grupo VII-B de la tabla periódica de los elementos. Puede asumir hasta 11 estados de oxidación (desde -3 hasta +7)<sup>2,3,11</sup>; siendo los principales : +2, +3, +4 y +7<sup>88</sup>; de los cuales, compuestos de manganese con +2 son más estables<sup>3</sup>.

#### 3.1. Manganese en el medio ambiente

El Mn es uno de los elementos más abundante<sup>89,90</sup> y constituye alrededor del 0.1% de la corteza terrestre<sup>1,52</sup>. Normalmente está presente en niveles bajos en suelo, aire, agua y los alimentos<sup>89</sup>.

Está presente en la naturaleza en formas orgánica e inorgánica<sup>59</sup> y se encuentra en más de 100 minerales<sup>52</sup>, entre los más comunes se tiene a: pirolusita [MnO<sub>2</sub>], pirocroita [Mn(OH)<sub>2</sub>], psilomelane [BaMnMn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>(OH)<sub>4</sub>], manganita [Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*H<sub>2</sub>O], rodocrosita [MnCO<sub>3</sub>], hausmanita [Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>], rodonita [MnSiO<sub>3</sub>] y braunita [3Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\*MnSiO<sub>3</sub>]<sup>1,2,91-94</sup>.

El Mn puede liberarse hacia el medio ambiente a través de la erosión del suelo, dando lugar a una concentración promedio de 0.02µg/m<sup>3</sup> de aire<sup>3</sup>; por otro lado, la Organización Mundial de la Salud (WHO) en su publicación “*Air Quality Guidelines for Europe*”, recomienda una concentración de 0.15µg/m<sup>3</sup> de Mn en aire<sup>95</sup>. Sin embargo, diversos estudios demuestran que la industria relacionada con este metal (principalmente minería<sup>18</sup> y combustión de gasolina<sup>96-98</sup>), provoca un incremento considerable en el aire<sup>18,97-99</sup>, en formas de óxidos<sup>96,97</sup>, fosfatos y sulfatos<sup>55,100</sup> que se encuentran en el material particulado con diámetro menor a 2.5µm (PM<sub>2.5</sub>)<sup>99-101</sup>.

En el recurso hídrico se encuentran cantidades muy variables de Mn y depende del tipo de agua<sup>102</sup>. La U.S. EPA establece 0.05mg/L de Mn como estándar de calidad de agua potable<sup>103</sup> y en el Perú el límite máximo permisible de calidad de agua para consumo humano es de 0.4mg/L<sup>104</sup>. Por otro lado, las principales formas de Mn en el ambiente acuático son Mn<sup>+2</sup> y Mn<sup>+4</sup> y la interconversión de estas dos formas se produce por un proceso de óxido-

reducción<sup>105-107</sup>. Las aguas subterráneas son los que normalmente tienen elevadas concentraciones de este metal<sup>4,5</sup> debido a que compuestos de manganeso (especialmente óxidos), son considerados como uno de los más importantes *scavengers* para metales traza en suelos, sedimentos y rocas<sup>7</sup> y que por un proceso de lixiviación podrían llegar a los acuíferos<sup>108,109</sup>. Adicionalmente, y un problema serio, es que estos óxidos de Mn pueden oxidar iones adsorbidos incrementando su toxicidad (ejemplo: Cr<sup>+3</sup> a Cr<sup>+6</sup>)<sup>110</sup>.

Actualmente el Mn, a pesar de ser un elemento esencial para todo ser vivo<sup>111-114</sup>, es un contaminante medioambiental de gran interés que requiere pronta solución, debido a la evidente toxicidad demostrada por estudios en seres humanos<sup>13,16,18,19,57,58,115,116</sup>, animales<sup>117-119</sup> y plantas<sup>120-122</sup>.

### 3.2. Manganeso en la industria

El Mn es el cuarto metal más utilizado seguido del hierro, aluminio y cobre<sup>2</sup>. Compuestos inorgánicos de Mn son ampliamente utilizados en las industrias del aluminio, seguido por el acero y las baterías<sup>94,123</sup>; también son empleados en varillas de soldadura, vidrio, cerámica, fuegos artificiales, entre otros<sup>1-3</sup>. Mientras que los compuestos orgánicos de Mn son utilizados como fungicida (etilen-bis-ditiocarbamato manganeso, Mn-EBDC), agente de contraste en tomografía de resonancia magnética (difosfato dipiridoxil manganeso, Mn-DPDP), aditivo de la gasolina (metil ciclopentadienil tricarbonilo manganeso, MMT), entre otros.<sup>1,54,124-126</sup>

En los sistemas de potabilización del agua, la presencia de Mn podría ser considerado como un problema de gran interés debido a las características desfavorables que provoca (coloración del agua, suciedad, manchas en los accesorios de tuberías y deposición de Mn en las superficies internas de las tuberías)<sup>109,127</sup>.

Por recomendación de la Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA), la concentración de Mn en un ambiente de trabajo no debe superar 5mg/m<sup>3</sup> en un promedio de 8 horas de trabajo<sup>128</sup>.

### 3.3. Manganeso en las plantas

Al igual que en otros seres vivos, el Mn es esencial para las plantas debido a que está involucrado en varias reacciones enzimáticas tales como: activación de enzimas involucradas en el metabolismo de ácidos orgánicos, fósforo y nitrógeno; activación de la reducción de nitrito por hidroxilamina a amonio<sup>1</sup>. Uno de los roles más importantes que tiene el Mn en las plantas, es que está involucrado en la fotosíntesis, específicamente en la fase lumínica, donde  $Mn_4CaO_5$  forma parte del fotosistema II<sup>1,3</sup> y responsable de la reacción fotolítica del agua.

Adriano D., 2001<sup>1</sup> muestra estudios relacionados con la deficiencia de Mn en plantas, siendo más común en granos de cereales, frijoles, maíz, soya y otros cultivos de hortalizas. Esta deficiencia se produce de forma característica para cada vegetal, es así que se tiene: el punto gris en la avena, enfermedad amarilla en espinacas, manchas amarillas en remolacha, etc. Las condiciones del suelo que favorecen esta afección son: suelos calcáreos, aluviales, derivados de pantanos, con alto contenido de material orgánico.

Por otro lado, la toxicidad del Mn en plantas también es reportado y se podría dar en suelos ácidos, y con un sistema de drenaje deficiente<sup>1</sup>. Uno de los efectos tóxicos por la acumulación excesiva de este metal en hojas es la reducción de la velocidad fotosintética<sup>122</sup>. Los síntomas comunes de la toxicidad por Mn son manchas marrones en hojas, peciolo y tallos<sup>120,121</sup>.

### 3.4. Manganeso en el ser humano

Es un elemento esencial para todo organismo vivo<sup>111-114</sup>, está involucrado en la formación de tejido y hueso<sup>59</sup>; en el metabolismo de proteínas, lípidos y carbohidratos<sup>11,16</sup> y constituye muchas enzimas tales como: piruvato carboxilasa, ciertas superóxido dismutasas, glutamina sintetasa, fosfatasa alcalina, arginasa, glicosiltransferasa, entre otras<sup>16,19,51-53</sup>.

La deficiencia de Mn en el ser humano son observadas en raras ocasiones<sup>19</sup>, se caracteriza por síntomas de pérdida de peso, alteraciones en el crecimiento, pobre formación de huesos y otros defectos esqueléticos, reduce

la fertilidad, se altera el metabolismo, problemas en la coagulación e incrementa la susceptibilidad a convulsiones epilépticas<sup>10,16,114</sup>.

Sin embargo, la mayoría de patologías asociadas con el Mn resultan de la excesiva exposición al mismo, causando daño neurológico debido a su acumulación en el sistema nervioso central<sup>10-12,15,16,19,20,51</sup>.

### 3.4.1. Toxicidad

La inhalación de los vapores de Mn, como los de otros metales, puede causar la denominada “fiebre de humos metálicos” en algunas personas, que se caracteriza por neumonitis aguda, traqueobronquitis y edema pulmonar<sup>111,129</sup>. Una intoxicación oral produce gastroenteritis aguda hemorrágica, edema de glotis, infección respiratoria aguda, pérdida de electrolitos y perforación de vísceras<sup>52</sup>.

La toxicidad crónica por Mn fueron reportados principalmente en trabajadores dedicados a los minerales de Mn y soldadura<sup>18,19,130</sup>; incluso se pueden observar efectos neurotóxicos del Mn a concentraciones bajas ( $12.9\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en aire<sup>19</sup>.

El inicio de los síntomas pueden tardar en aparecer de 1 a 2 años<sup>17</sup>; estos síntomas pueden dividirse en dos fases: La fase temprana, llamada también “locura mangánica”, caracterizada por un comportamiento violento y compulsivo, alucinaciones, trastornos de sueño y de alimentación; y la segunda, llamada “fase establecida”, caracterizada por síntomas motores, parecidos a los síntomas de la enfermedad de Parkinson (por lo que una intoxicación por manganeso se le denomina también parkinsonismo), tales como bradiquinesia, rigidez, inestabilidad postural, trastornos del habla, problemas de marcha que pueden ser seguidos por la distonía axial y de extremidades<sup>11,17-19</sup>.

Estudios señalan varios factores de riesgo para la neurotoxicidad del Mn que incluyen deficiencia de hierro y enfermedades hepáticas<sup>16</sup>.

Por otro lado, se reportan casos de sobreexposición al Mn por medio del agua potable y aire, en lo que se convierte en un problema serio de salud que afecta principalmente el desarrollo neuronal y cognitivo de

niños<sup>13,14,16,20,54,57</sup>; más aún si se estima que 600 millones de niños en el mundo son anémicos, de los cuales al menos el 50% es atribuido a la deficiencia de hierro<sup>131</sup>.

#### 3.4.1.1. Tratamiento

En un inicio y para contrarrestar los síntomas motores se utiliza L-dopa sin embargo, el resultado favorable es parcial<sup>15</sup>.

En el transcurso de los años desde que se dio a conocer la toxicidad por manganeso, diversos estudios en animales de experimentación la eficacia del tratamiento con agentes quelantes tales como: DTPA (ácido dietilentriamino pentacético), EDTA (ácido etilendiamino tetracético), NTA (ácido nitrilotriacético), CDTA (ácido ciclohexilendinitrilo tetracético), HEDTA (ácido N-hidroxi-etil-etilendiamino tetracético) y ácido ascórbico<sup>132,133</sup>. determinaron que los compuestos mencionados reducen los niveles de manganeso en tejidos y aumentan la excreción de dicho metal. Adicionalmente estudios mencionan el uso del PAS (ácido *p*-amino salicílico), como una opción para el tratamiento<sup>3,134</sup>.

Estudios clínicos también demuestran la efectividad del PAS para eliminar los síntomas de la intoxicación por manganeso, tal es el caso de Jiang Y. et al., 2006<sup>135</sup>; quienes trataron un caso de envenenamiento crónico severo por Mn y administraron PAS 6g/día, a través de una infusión intravenosa, por 4 días y 3 días de descanso, durante 15 semanas de tratamiento, obteniendo buenos resultados y sugieren que el PAS es un medicamento efectivo para el tratamiento de este tipo de casos.

## CAPÍTULO II

### II. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 1. Reactivos y equipos

Nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ), Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), soluciones patrón de manganeso y zinc de calidad ICP y ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) de la marca Merck®; borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ), tripolifosfato de sodio ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) y tetraborato de sodio ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) de la marca Sigma-Aldrich®; ácido clorhídrico de la marca J. T. Baker®; el agua a utilizar será grado ultrapura ( $18.2\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ ) obtenido con el sistema Simplicity®UV de Merck. Los equipos que se utilizarán en el presente proyecto son: pHmetro 827 pH lab de Metrohm®, agitador magnético Intelli-Stirrer MSH-300i de Biosan, balanza analítica CPA225D de Sartorius®, espectrofotómetro UV-Vis Cary 60 de Agilent Technologies, Zetasizer Nano ZS90 de Malvern Instruments, voltamperómetro 797-VA Computrace de Metrohm®, espectrómetro de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) Optima8000 de PerkinElmer.

#### 2. Metodología

##### 2.1. Diseño y construcción del Sistema Portátil para la determinación de $\text{Mn}^{+2}$ en medio acuoso

Considerando que, como resultado de la reacción entre las nanopartículas de plata revestidas con tripolifosfato y el manganeso, se produce un cambio de coloración; por lo tanto, el método analítico que se podría utilizar es el espectrofotométrico.

Por otro lado, si se desea desarrollar un sistema de determinación portátil para su utilización en campo, es evidente las desventajas de un espectrofotómetro UV-Vis convencional (precio, requiere una fuente de alimentación eléctrica estable, un espacio considerable, etc.), por lo que se requiere un equipo especial que cumpla las funciones de un espectrofotómetro.

Aprovechando que se dispone de un detector de luz de 340nm a 1040nm de longitud de onda (USB4000 de OceanOptic®), se realiza una aproximación al diseño de un espectrofotómetro portátil tal como se muestra en la Fig. 1; se observa una fuente de luz (A), dirigida hacia una celda (B) conteniendo el resultado de la reacción de  $Mn^{+2}$  con las nanopartículas de plata, la luz transmitida será recibida por el detector USB4000 (C) y los datos transferidos por medio de un cable USB (D) hacia una laptop (E).

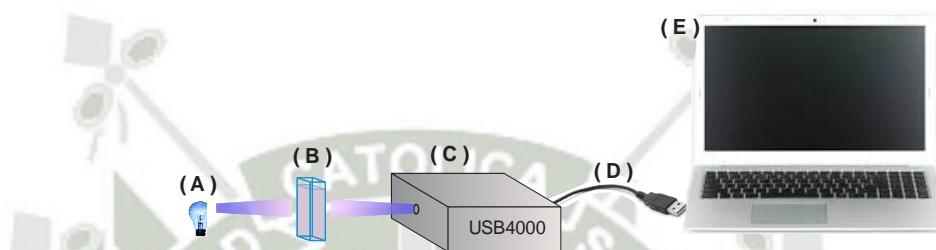


Fig. 1 Diseño del sistema portátil

## 2.2. Síntesis de las $P_3O_{10}$ -AgNPs

Las  $P_3O_{10}$ -AgNPs se sintetizará por reducción de  $Ag^{+1}$  ( $AgNO_3$ ) con  $NaBH_4$  en presencia de  $Na_5P_3O_{10}$ . De acuerdo al procedimiento reportado por Gao Y. Et al.<sup>24</sup> con ligeras modificaciones. En un balón de vidrio se agrega 100mL de  $Na_5P_3O_{10}$  4mM, luego se adiciona 1mL de  $AgNO_3$  20mM y con agitación constante y vigorosa, se añade gota a gota 1mL de  $NaBH_4$  0.1M (recién preparado). Mantener la reacción durante 30 minutos.

## 2.3. Caracterización de las $P_3O_{10}$ -AgNPs sintetizadas

Considerando las investigaciones relacionadas con la síntesis de nanopartículas metálicas, se medirá el espectro de absorción utilizando el espectrofotómetro UV-Vis Cary 60 de Agilent Technologies. El tamaño y el potencial Zeta de las nanopartículas se determinarán utilizando el Zetasizer Nano ZS90 de Malvern Instruments.

## 2.4. Determinación de $Mn^{+2}$ utilizando $P_3O_{10}$ -AgNPs

### 2.4.1. Optimización del método de determinación de $Mn^{+2}$ utilizando $P_3O_{10}$ -AgNPs

#### 2.4.1.1. Tiempo de reacción

Se evaluará la absorbancia  $P_3O_{10}$ -AgNPs en presencia de  $Mn^{+2}$  ( $0.75mg \cdot L^{-1}$ ) en un periodo de 90 minutos a 400nm de longitud de onda, utilizando el espectrofotómetro UV-Vis Cary60.

#### 2.4.1.2. Efecto del pH

En fiolas volumétricas se agregará 1mL de  $P_3O_{10}$ -AgNPs y diferentes cantidades de soluciones de HCl 0.1M (0.02mL y 0.04mL) y NaOH 0.1M (0.02mL – 0.2mL), luego se adicionará solución de  $Mn^{+2}$  y agua a volumen de fiola y se dejará reaccionar durante el tiempo óptimo de reacción. Finalmente se tomará lectura del pH y se hallará la absorbancia a 400nm utilizando el espectrofotómetro UV-Vis Cary60. Cada fiola presentará un blanco (reacción en ausencia de  $Mn^{+2}$ ) y todo el proceso se realizará por triplicado.

## 2.5. Desarrollo del método de determinación de $Mn^{+2}$ utilizando $P_3O_{10}$ -AgNPs

Una vez determinado las condiciones óptimas de reacción, se procederá a desarrollar el método de determinación de  $Mn^{+2}$ , utilizando diferentes concentraciones de este metal. Las lecturas de absorbancias se realizarán utilizando el espectrofotómetro UV-Vis Cary60; y además se utilizará el sistema portátil planteado en el presente trabajo.

### **2.5.1. Validación del método de determinación de $Mn^{+2}$ utilizando $P_3O_{10}$ -AgNPs**

La validación del procedimiento analítico planteado en el presente proyecto se realizará utilizando el espectrofotómetro y el sistema portátil a desarrollarse, y se considerará los siguientes parámetros evaluación extraídos de la USP37<sup>138</sup>.

#### **2.5.1.1. Linealidad y Rango**

La linealidad es la capacidad de obtener resultados proporcionales, ya sea directamente o por medio de una transformación matemática definida, a la concentración del analito en un intervalo dado. Este parámetro sirve para obtener un modelo que describa con precisión la relación concentración-respuesta.

El rango es el intervalo entre las concentraciones inferior y superior (incluyendo estos), en el que se puede determinar el analito con un nivel adecuado de precisión, exactitud y linealidad.

Para evaluar la linealidad y el rango de trabajo del método planteado en el presente proyecto se preparará de acuerdo a la reacción colorimétrica de  $Mn^{+2}$  con  $P_3O_{10}$ -AgNPs (visto en el punto 1.1.5.1.) conteniendo manganeso entre diferentes concentraciones de  $Mn^{+2}$ . Se construirá una curva concentración vs respuesta y se determinará el coeficiente de correlación ( $R^2$ ).

#### **2.5.1.2. Precisión**

La precisión es el grado de concordancia entre los resultados de las pruebas individuales cuando se realiza una serie de repeticiones en una muestra homogénea.

Este parámetro se medirá determinando la desviación estándar relativa o coeficiente de variación (C.V.) de tres repeticiones considerando:

- a) **Repetibilidad:** Se refiere a la utilización del método durante un periodo corto, por el mismo analista, con el mismo equipo.
- b) **Precisión intermedia:** Expresa la variación dentro de un laboratorio, tales como diferentes días, diferentes analistas o equipos distintos. En el presente proyecto se evaluará este parámetro considerando tres días de la semana.

### 2.5.1.3. Exactitud

Es la proximidad entre los resultados obtenidos utilizando el método y el valor verdadero.

Este parámetro se determinará comparando los resultados del método planteado con los resultados obtenidos utilizando el método voltamperométrico.

Se calculará como el porcentaje de recuperación de una cantidad valorada con respecto a una cantidad conocida de solución de  $Mn^{+2}$  añadida a una muestra de agua potable.

### 2.5.1.4. Límite de Detección (LOD) y Límite de Cuantificación (LOQ)

El LOD es la cantidad mínima de analito que puede detectarse en la muestra, aunque no necesariamente cumple con la precisión y exactitud. Mientras que el LOQ es la mínima cantidad de analito en una muestra que se puede determinar con adecuada precisión y exactitud.

Para determinar estos parámetros se utilizarán las ecuaciones 3 y 4. La pendiente (b) y el intercepto con el eje “y” ( $Y_{b1}$ ) son de la ecuación obtenida en la curva del parámetro de linealidad. El intercepto con el eje “y” ( $S_{b1}$ ) se halla a partir de una recta considerando la concentración de  $Mn^{+2}$  en el eje de las abscisas y las desviaciones estándar, de su respectiva respuesta, como eje de las

ordenadas. “n” corresponde al número de puntos considerados para construir las rectas mencionadas.

$$\text{LOD} = \frac{Y_{bl} + 3S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación (3)}$$

$$\text{LOQ} = \frac{Y_{bl} + 10S_{bl}}{b} \times \frac{1}{\sqrt{n}} \quad \text{Ecuación (4)}$$

#### 2.5.1.5. Selectividad

Es la capacidad del método para medir inequívocamente el analito en presencia de componentes que se pueden esperar estar presentes en la muestra.

Este parámetro se evaluará determinando la concentración de  $\text{Mn}^{+2}$  en presencia de diversos iones como:  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Ca}^{+2}$ ,  $\text{Mg}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Al}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cr}^{+6}$ ,  $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+1}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$  y  $\text{SO}_4^{-2}$ .

#### 2.6. Determinación de $\text{Mn}^{+2}$ por Voltamperometría

Con el propósito de comparar la determinación de  $\text{Mn}^{+2}$  en medio acuoso, utilizando el sistema portátil planteado en el presente trabajo, con un método estándar y de laboratorio; se desarrolló y validó un método voltamperométrico.

#### 2.7. Determinación de $\text{Mn}^{+2}$ en agua potable

Con el propósito de evaluar la aplicabilidad del sistema portátil a desarrollarse; para ello se determinará  $\text{Mn}^{+2}$  en agua potable utilizando el método de adición de estándar. Para verificar los resultados, la determinación se realizará empleando el sistema portátil, el espectrofotómetro UV-Vis, voltamperómetro e ICP-OES.

Además, se podrá comparar la respuesta brindada por el sistema portátil y el espectrofotómetro con el análisis estadístico que corresponda según los datos.

## CAPÍTULO III

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 1. Diseño y construcción del Sistema Portátil para la determinación de $Mn^{+2}$ en medio acuoso

El sistema portátil que se desarrolló utiliza un método espectrofotométrico y básicamente consta de una fuente de luz, detector y procesador de señal. Cabe señalar que en el presente trabajo se diseñó y construyó la fuente de luz y posteriormente se acopló al detector disponible en el laboratorio (USB4000) y el procesador de señal fue una computadora portátil utilizando el software SpectraSuite. La luz fue transmitida hacia la muestra y luego hacia el detector a través de un cable de fibra óptica.

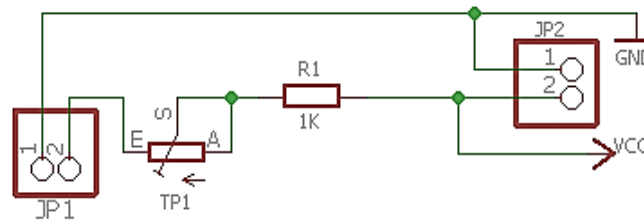
##### 1.1. Fuente de Luz

Existen dispositivos que, entre sus diversas ventajas, emiten luz monocromática; son los llamados diodos emisores de luz (LED) y dependiendo de su composición, emiten luz de diferentes longitudes de onda<sup>21-23</sup>. Debido a que la determinación de  $Mn^{+2}$  utilizando nanopartículas de plata requiere una luz con longitud de onda cercano a 400nm<sup>24-26</sup>, el sistema portátil desarrollado en el presente trabajo se construyó utilizando un LED que emite luz de esta longitud de onda; por lo que fue necesario diseñar y elaborar un circuito electrónico para su funcionamiento.

##### 1.1.1. Diseño del circuito electrónico

El circuito de la fuente de luz se diseñó utilizando el software EAGLE 7.5.0 Professional. Los componentes que conforman el circuito mostrado en **Fig. 2** son: dos terminales de conectores, pines, (JP1 y JP2), donde se conectaron los terminales del LED y la fuente de poder, respectivamente; un potenciómetro de ajuste, Trimpot, de 20K $\Omega$  (TP1) que sirve para regular la intensidad de corriente que va hacia los

terminales del LED; y una resistencia de 1 K $\Omega$  (R1) para evitar que la intensidad de corriente exceda la capacidad del LED.



**Fig. 2** *Diseño del circuito electrónico de la fuente de luz.*

### 1.1.2. Construcción del circuito electrónico

Para la elaboración de la placa de circuito impreso (PCB) primero se diseñó éste circuito, utilizando el mismo software mencionado en el punto anterior y se obtuvo el esquema que se muestra en la **Fig. 3**.

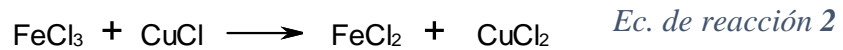
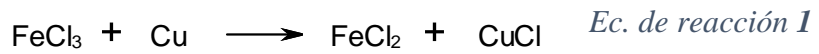


**Fig. 3** *Diseño del circuito impreso de la fuente de luz.*

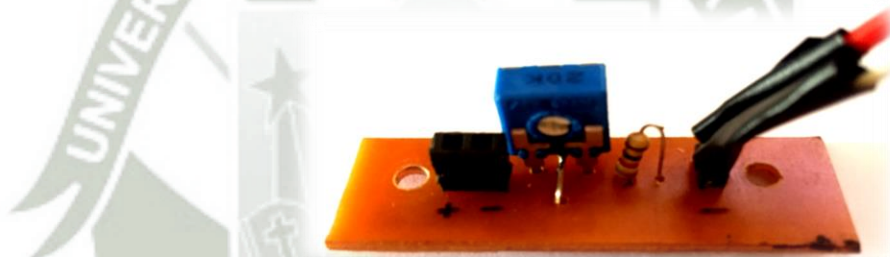
Posteriormente, y de acuerdo al procedimiento reportado por Branson J., et al.<sup>27</sup>, el circuito se imprimió utilizando una impresora láser, con una configuración de efecto “espejo” en un papel termotransferible o recubierto (papel cuché). Éste circuito impreso se coloca sobre una placa de cobre limpia (48mm x 15mm) y la imagen fue transferida por calor utilizando una plancha eléctrica común de uso doméstico.

Una vez obtenido la placa de cobre con la imagen del circuito impreso, ésta se colocó en un recipiente conteniendo una solución de cloruro férrico (FeCl<sub>3</sub>) 40% p/v, se mantuvo la reacción aproximadamente 10 minutos con leve agitación. Esta reacción que se produce en dos pasos, tal como se muestra en las ecuaciones de reacción 1 y 2; permite oxidar y disolver el cobre que no fue cubierto por la imagen

del circuito impreso; por otro lado, el cobre cubierto por esta imagen es protegido, de la reacción de oxidación, debido a la composición del tóner (óxidos de hierro y polímeros).



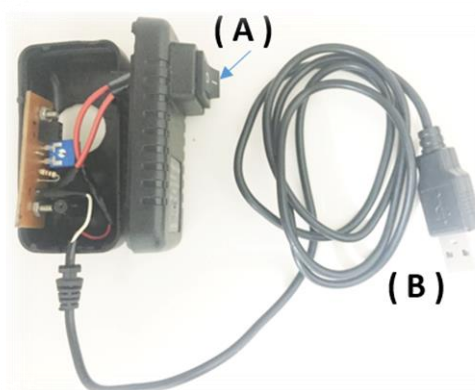
Al finalizar la reacción anterior, se quitó el tóner adherido en la placa de cobre utilizando acetona. Seguidamente se realizaron las perforaciones necesarias, de acuerdo al diseño del circuito y finalmente se soldaron los componentes respectivos quedando la placa electrónica tal como se muestra en la **Fig. 4**.



**Fig. 4** Placa electrónica con los componentes.

### 1.1.3. Ensamblaje de la placa electrónica

La placa electrónica construida en el punto anterior se ensambló, tal como se muestra en la **Fig. 5**, presenta un recubrimiento de plástico rígido previamente acondicionado, para brindarle seguridad y estética; adicionalmente, el sistema de fuente de luz presenta un interruptor de corriente (A) para el encendido/apagado del LED y se utilizó como fuente de alimentación la laptop que provee 5V transmitido a través de un cable USB (B), por lo que no es necesario ningún dispositivo adicional (baterías) para esta función.



**Fig. 5** Sistema de fuente de luz.

#### 1.1.4. Ensamblaje del sistema de fuente de luz

Como se observa en la Fig. 6, el LED se fijó dentro de una estructura de poliamida, previamente acondicionada y se recubrió con cinta aislante de color negro, para evitar el paso de la luz natural.



**Fig. 6** fijación del LED en poliamida.

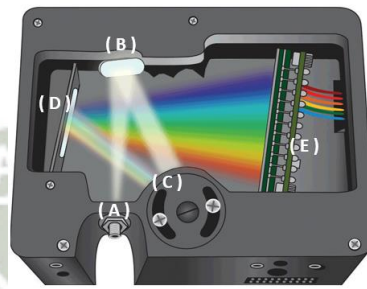
Posteriormente, como se observa en la Fig. 7, se acopló a la porta celda (lugar donde se coloca la celda conteniendo la reacción final de  $P_3O_{10}$ -AgNPs con  $Mn^{+2}$ )



**Fig. 7** Sistema de fuente de luz acoplado a la porta celda.

## 1.2. Detector

El dispositivo USB4000 de OceanOptic® que se observa en la **Fig. 8**; consta de un conector SMA 905 (A), donde se conecta la fibra óptica e ingresa la luz; estos rayos de luz se dirigen hacia un espejo colimador (B), de donde se reflejan con una trayectoria homogénea o paralela hacia una rejilla de difracción (C), de aquí la luz se dirige hacia un espejo de enfoque (D), que centra el espectro en el detector (E).



**Fig. 8** Esquema del dispositivo USB4000.

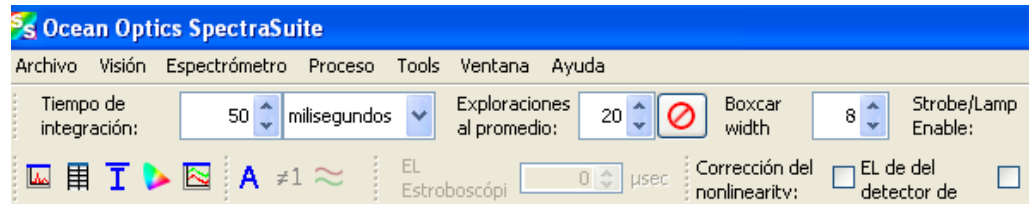
El detector es un sensor de imagen denominado dispositivo de carga acoplada (CCD), corresponde al modelo TCD1304AP con 3648 píxeles; cada píxel responde a la longitud de onda de luz que incide sobre ella y transfiere el espectro completo al software.

## 1.3. Procesador de señal

La interconexión del dispositivo portátil desarrollado con la laptop es a través de sus puertos USB. La señal recibida desde el detector fue procesada y mostrada, en representaciones gráficas y numéricas, mediante el software SpectraSuite; este programa requiere sistema operativo Windows 7 o inferiores.

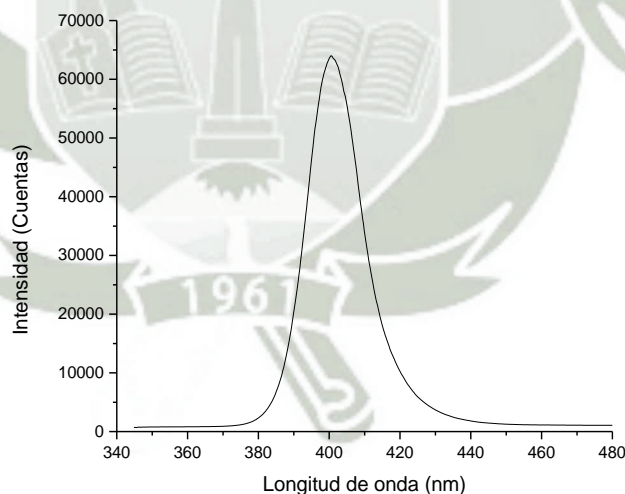
El programa presenta una barra de herramientas mostrada en la **Fig. 9**, en la que se puede observar herramientas de adquisición de datos tales como: Tiempo de integración (análogo a la velocidad del obturador de una cámara), Exploraciones para promediar (número de adquisiciones espectrales discretas que el dispositivo acumula antes de que se observe en el software) y Boxcar

width (promedio de valores de un grupo de elementos detectores adyacentes); estos dos últimos sirven para eliminar el ruido en la señal.



**Fig. 9** Barra de herramientas del software SpectraSuite.

Los parámetros que se utilizaron en el presente trabajo son: 50ms de tiempo de integración, 20 exploraciones para promediar y 8 de boxcar width; estos valores fueron establecidos considerando la intensidad de luz emitido por el LED y la señal observada en el espectro. Como se observa en el anexo 1, es pobre la resolución de la imagen capturada del espectro de luz emitido (longitud de onda vs. intensidad); por lo que en adelante, los espectros mostrados (referidos al sistema portátil), se construirán utilizando el software OriginPro 9.0 tal como se muestra en la **Fig. 10**.



**Fig. 10** Espectro de luz emitido por el LED.

Por otro lado, como se observa en la **Fig. 10**, la señal que muestra el software SpectraSuite se refiere a la intensidad de luz dado en cuentas, y adicionalmente este software puede brindar la integración del espectro. En el

presente trabajo se utilizó la integración de las señales en el rango de 370.17nm a 460.14nm, mediante el método del trapecio.

#### 1.4. Arreglo del sistema portátil desarrollado

La **Fig. 11** muestra el arreglo final del sistema portátil desarrollado en el que se observa la fuente de luz de 400nm (A), alimentado por medio de un cable USB (B), que incide en la celda conteniendo la reacción final de  $P_3O_{10}$ -AgNPs con  $Mn^{+2}$  (C); la luz que se transmite es llevada hacia el detector (E) a través de un cable de fibra óptica (D) y finalmente la señal que brinda el detector es conducido a la laptop (G) mediante un cable USB (F).



**Fig. 11** Arreglo del sistema portátil desarrollado.

## 2. Síntesis de $P_3O_{10}$ -AgNPs

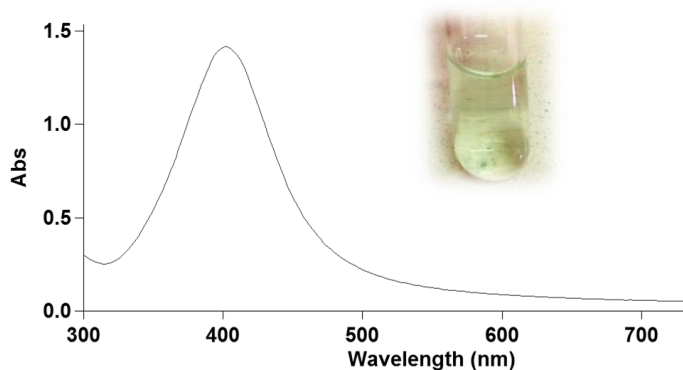
La síntesis de  $P_3O_{10}$ -AgNPs se realizó por el método de reducción química de  $Ag^{+1}$  ( $AgNO_3$ ) con ( $NaBH_4$  en presencia de  $Na_5P_3O_{10}$ , de acuerdo al procedimiento reportado por Gao Y. Et al.<sup>24</sup> con ligeras modificaciones. Como se observa en la **Fig. 12**; en un balón de vidrio se agregó 100mL de  $Na_5P_3O_{10}$  4mM, luego se adicionó 1mL de  $AgNO_3$  20mM, seguidamente, con agitación constante y vigorosa, se añadió gota a gota 1mL de  $NaBH_4$  0.1M (recién preparado), se mantuvo la reacción durante 30 minutos y posteriormente se almacenó la dispersión en un envase de color ámbar a temperatura ambiente.



**Fig. 12** Arreglo experimental para la síntesis de  $P_3O_{10}$ -AgNPs.

### 3. Caracterización de las $P_3O_{10}$ -AgNPs sintetizadas

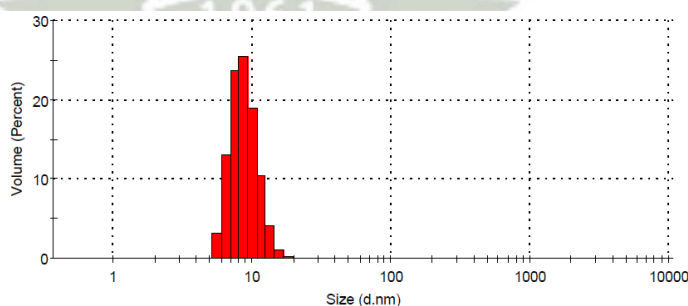
Muchos autores refieren que una de las principales características de las nanopartículas de plata, es su comportamiento óptico<sup>28</sup> y la espectrofotometría UV-Vis puede ser utilizado para caracterizarlas<sup>29</sup>. En el presente estudio, tal como se muestra en la **Fig. 13**, las  $P_3O_{10}$ -AgNPs sintetizadas en el laboratorio presentan una máxima absorbancia ( $\lambda_{m\acute{a}x}$ ) a una longitud de onda de 401.98nm; y comparando con investigaciones sobre la detección de  $Mn^{+2}$  utilizando AgNPs; por ejemplo, Chen L. *et al.*<sup>25</sup>, quienes revistieron las nanopartículas con pirofosfato ( $P_2O_7^{-4}$ ), señalan una  $\lambda_{m\acute{a}x}=403nm$  y Gao Y. *et al.*<sup>24</sup>, que sintetizaron  $P_3O_{10}$ -AgNPs, reportaron una  $\lambda_{m\acute{a}x}=390nm$ ; además, ambas investigaciones señalan que obtuvieron dispersiones de color amarillo, que también se evidenció, como se observa en la misma figura.



**Fig. 13** Espectro de absorción de  $P_3O_{10}$ -AgNPs.

Las propiedades de las nanopartículas metálicas son determinados, principalmente, por su forma, tamaño y composición<sup>30,31</sup>. Diversos estudios que utilizaron el mismo método de síntesis empleado en el presente trabajo, reportaron obtener AgNPs esféricas<sup>24,25,32</sup>; Por otro lado, investigaciones señalan que la máxima absorbancia depende del tamaño de las nanopartículas<sup>32</sup> que incluso, utilizando su espectro de absorción UV-Vis, se podría predecir el tamaño y forma<sup>29,33</sup> y, a mayor diámetro de las AgNPs, mayor es la longitud de onda de máxima absorbancia; por ejemplo, tamaños de hasta 20nm de diámetro presentan una  $\lambda_{\text{máx}}$  muy próximo a 400nm<sup>31,32</sup>, esto es respaldado por diversas investigaciones que reportan longitudes de onda y tamaños cercanos a estos<sup>24-26,34-39</sup>.

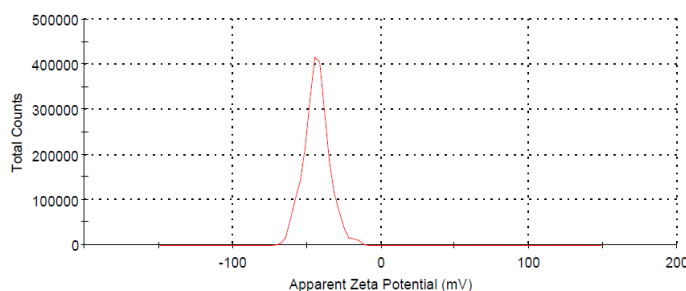
En el presente trabajo, el tamaño de las P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-AgNPs se determinó utilizando el método de dispersión dinámica de luz (DLS). La **Fig. 14** muestra la distribución del tamaño teniendo un diámetro de 8.86nm  $\pm$  2.4nm; éste resultado corresponde al promedio de la determinación por triplicado de tres procesos de síntesis, y debido a que las P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-AgNPs sintetizadas no son completamente mono-dispersas (más de una población de tamaño de nanopartículas), se promedió los tamaños que representaron más del 95% del volumen; además, observando todos los gráficos de distribución de tamaño, se deduce que la población de tamaño de las nanopartículas sintetizadas está en un rango de 5nm a 20nm. Además, este resultado es prácticamente similar a los 10nm de diámetro que determinaron Gao Y. *et al.*<sup>24</sup> (investigación tomada como referencia para la síntesis de P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-AgNPs), utilizando TEM.



**Fig. 14** Distribución del tamaño por volumen.

Por otro lado, la **Fig. 15** muestra la distribución del potencial zeta de las P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>-AgNPs, con un promedio de -41.8mV  $\pm$  2.51mV; valor que para muchos autores

significa buena estabilidad del sistema disperso<sup>35,40-44</sup>. Es decir, las fuerzas de repulsión que existe entre las nanopartículas sintetizadas es lo suficiente como para mantenerse en suspensión y evitar la agregación de las mismas.



**Fig. 15** Distribución del potencial zeta.

#### 4. Determinación de $Mn^{+2}$ utilizando $P_3O_{10}$ -AgNPs

##### 4.1. Optimización de las condiciones experimentales

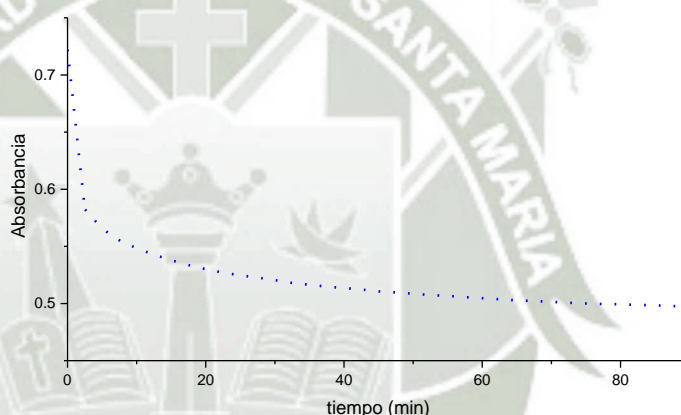
Para obtener un método adecuado de determinación de  $Mn^{+2}$ , se optimizó algunas condiciones experimentales tales como el tiempo de reacción y el pH en el que debe estar dicha reacción.

##### 4.1.1. Tiempo de reacción

Gao Y. *et al.*<sup>24</sup> utilizaron  $P_3O_{10}$ -AgNPs para detectar  $Mn^{+2}$  y señalan que el tiempo de incubación de la reacción son varios minutos; otros autores que utilizaron AgNPs para la detección de  $Mn^{+2}$  indican un tiempo de reacción de 20 a 40 minutos<sup>25,45</sup>; de forma similar estudios que, en general, utilizan nanopartículas metálicas para la detección de diversos iones metálicos, señalan un determinado tiempo óptimo de reacción<sup>35,46</sup>. La **Fig. 16** muestra el promedio de tres mediciones de absorbancia en un espacio de 90 minutos, el tiempo cero corresponde a la reacción en ausencia de  $Mn^{+2}$ , y el resto de tiempo, en presencia de  $0.75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  del metal. Como se observa, la absorbancia disminuye y tiende a un equilibrio conforme pasa el tiempo; por lo que, en la reacción del método planteado en el presente trabajo, es de suma importancia

determinar el tiempo o rango de tiempo de reposo antes de tomar la lectura de intensidad de luz o absorbancia.

Para determinar este tiempo, se realizó un análisis de varianza y un test de diferencia mínima significativa (LSD) con un nivel de confianza de 95% utilizando el software Statgraphics Centurion XVI.I y se evidenció la diferencia significativa de los primeros con los últimos tiempos; además, se pudo observar que las absorbancias de los tiempos comprendidos entre los minutos 45.0 y 90.0 son estadísticamente similares, lo mismo sucede con las absorbancias del rango de tiempo entre 37 y 75 minutos. Por lo que en el presente trabajo se eligió como tiempo óptimo de reacción, 45 minutos.



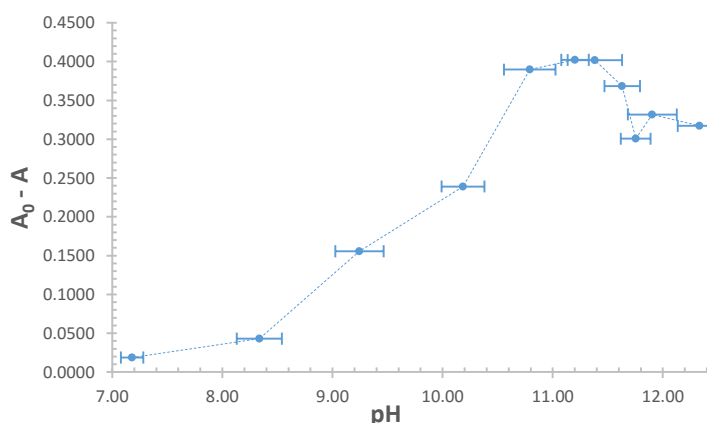
**Fig. 16** Absorbancia de la reacción de  $P_3O_{10}$ -AgNPs con  $Mn^{+2}$  ( $0.75mg \cdot L^{-1}$ ) durante 90 minutos.

#### 4.1.2. Efecto del pH

Se evaluó el efecto del pH en un rango de 7 a 12. La **Fig. 17** muestra el promedio de las absorbancias relativas ( $A_0-A$ ) en cada pH  $\pm$  SEM (error estándar del promedio).  $A_0$  y  $A$  son la absorbancia de la dispersión de  $P_3O_{10}$ -AgNPs a 400nm en ausencia (blanco) o presencia (muestra) de  $0.75mg \cdot L^{-1}$  de  $Mn^{+2}$ , respectivamente. Debido a que se utilizaron soluciones de NaOH o HCl para modificar el pH, éste valor (mostrado en la gráfica) corresponde al promedio de las tres repeticiones, tanto de blancos como de muestras. Se realizó un análisis de varianza y un test de

LSD, con un nivel de confianza del 95% y se encontró similitud entre el  $\text{pH}=11.63\pm 0.16$  y el  $\text{pH}=11.75\pm 0.13$ ; siendo todos los demás  $\text{pH}$ , diferentes.

Por otro lado, realizando el mismo análisis estadístico, con un nivel de confianza de 95%; se encontró que las absorbancias relativas para los  $\text{pH}$  correspondientes a  $10.79\pm 0.23$ ;  $11.20\pm 0.12$  y  $11.38\pm 0.25$  son estadísticamente similares. Además, Gao Y. *et al.*<sup>24</sup> realizaron sus experimentos a un  $\text{pH} = 10.8$ ; encontrándose este valor dentro del rango hallado en el presente estudio, y entonces se decidió utilizar 0.06mL ó 0.10mL de solución NaOH 0.1M cuando el volumen final de reacción es 2mL o 5mL, respectivamente; siendo estas cantidades de NaOH necesarias para obtener un  $\text{pH}$  aproximado a 11.

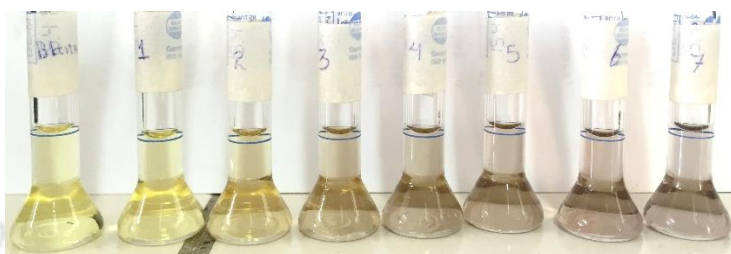


**Fig. 17** Absorbancias relativas de la reacción de  $\text{Mn}^{+2}$  con  $\text{P}_3\text{O}_{10}$ -AgNPs en diferentes  $\text{pH}$ .

#### 4.2. Desarrollo del método

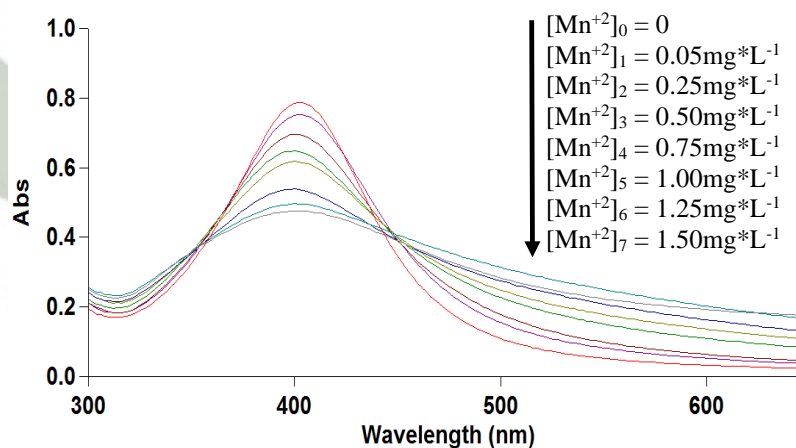
Bajo las condiciones experimentales óptimas antes mencionadas, se dejó reaccionar 1mL de  $\text{P}_3\text{O}_{10}$ -AgNPs, 0.05mL de NaOH 0.1M y diferentes concentraciones de  $\text{Mn}^{+2}$  (en el caso de muestra de agua potable, como se verá posteriormente, se utilizó 0.9mL de ésta), se completó con agua ultrapura a un volumen final de 2mL y finalmente se dejó reaccionar durante 45 minutos.

La **Fig. 18** muestra el cambio de color de la reacción de  $P_3O_{10}$ -AgNPs con  $Mn^{+2}$  ( $0.05 - 1.5$ )  $mg \cdot L^{-1}$ ; además, se observa que el mencionado cambio es evidente desde  $0.25 mg \cdot L^{-1}$  de  $Mn^{+2}$ .



**Fig. 18** Reacción colorimétrica de  $P_3O_{10}$ -AgNPs con diferentes concentraciones de  $Mn^{+2}$  (de izquierda a derecha:  $0 mg \cdot L^{-1}$  a  $1.50 mg \cdot L^{-1}$ ).

Posteriormente se determinó el espectro de absorción de la mencionada reacción y se observa en la **Fig. 19** que el incremento de la concentración del metal, disminuye la absorbancia a  $400 nm$ ; es decir, a esta longitud de onda la relación de la concentración de  $Mn^{+2}$  y la absorbancia, es inversa.

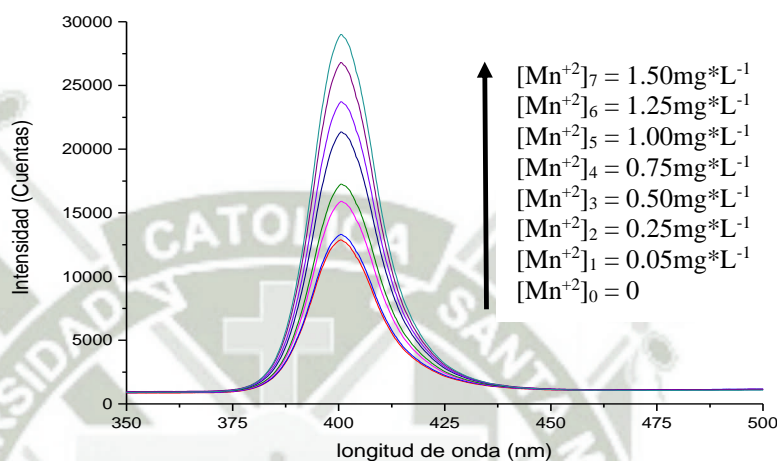


**Fig. 19** Espectro de absorción UV-Vis de  $P_3O_{10}$ -AgNPs conteniendo diferentes concentraciones de  $Mn^{+2}$  ( $0.05 - 1.5$ )  $mg \cdot L^{-1}$ .

Además, la **Fig. 20** muestra el espectro de luz de las  $P_3O_{10}$ -AgNPs en presencia de diferentes concentraciones de  $Mn^{+2}$  utilizando el sistema portátil desarrollado en el presente trabajo; y se observa que incrementando la concentración de  $Mn^{+2}$ , aumenta la señal (cuentas); observando las **Fig. 19** y **Fig. 20**, se evidencia la relación opuesta de ambos, esto se debe a que la señal

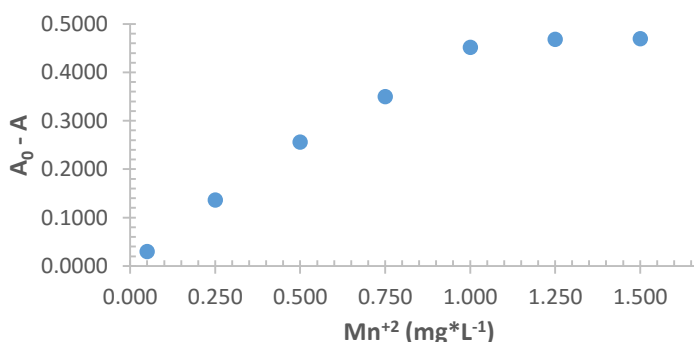
que brinda el sistema portátil corresponde a la intensidad de luz que llega al detector y ésta es inversa a la absorbancia que muestra el espectrofotómetro UV-Vis.

Debido a que el blanco ( $[Mn^{+2}]_0 = 0mg \cdot L^{-1}$ ), también presenta un pico de intensidad de luz, la señal para cada concentración de  $Mn^{+2}$  será la diferencia del área determinado y el área del blanco.



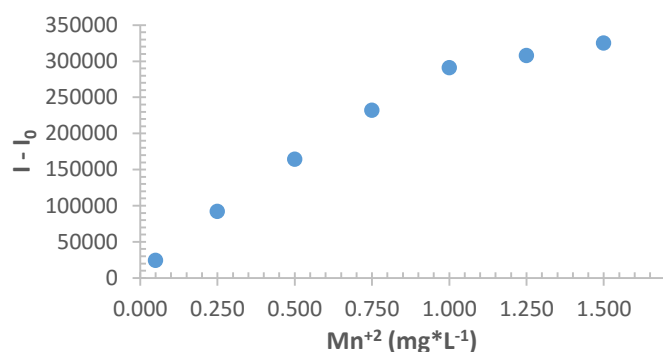
**Fig. 20** Espectro de luz de  $P_3O_{10}$ -AgNPs conteniendo diferentes concentraciones de  $Mn^{+2}$  ( $0.05 - 1.5$ )  $mg \cdot L^{-1}$ .

Por otro lado, la **Fig. 21** muestra el promedio de la absorbancia relativa de  $P_3O_{10}$ -AgNPs conteniendo diferentes concentraciones de  $Mn^{+2}$  ( $0.050 - 1.500$ )  $mg \cdot L^{-1}$  a  $400nm$  de longitud de onda, utilizando el espectrofotómetro UV-Vis; se observa que, concentraciones de  $Mn^{+2}$  mayores a  $1.0mg \cdot L^{-1}$  presentan absorbancias relativas cercanas entre sí, por lo que se deduce el límite de la reacción de  $Mn^{+2}$  y  $P_3O_{10}$ -AgNPs, en cuanto a la concentración del metal.



**Fig. 21** Absorbancia relativa de  $P_3O_{10}$ -AgNPs en presencia de  $Mn^{+2}$  ( $0.050 - 1.500$ )  $mg \cdot L^{-1}$  a  $400nm$ .

La **Fig. 22** muestra la diferencia de las áreas de los espectros de luz producidos por  $P_3O_{10}$ -AgNPs conteniendo diferentes concentraciones de  $Mn^{+2}$  ( $0.050 - 1.500$ ) $mg \cdot L^{-1}$ ; Donde “I” e “ $I_0$ ” son las áreas del espectro de luz en presencia y ausencia de  $Mn^{+2}$ , respectivamente. De modo similar que la figura anterior, muestra el mismo comportamiento de la reacción mencionada utilizando el sistema portátil desarrollado en el presente trabajo.



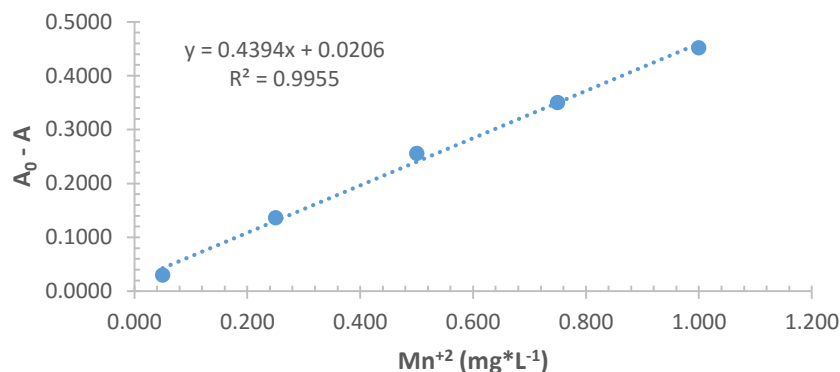
**Fig. 22** Diferencia de áreas de espectro de luz de  $P_3O_{10}$ -AgNPs en presencia de  $Mn^{+2}$  ( $0.050 - 1.500$ )  $mg \cdot L^{-1}$ .

#### 4.3. Validación del método

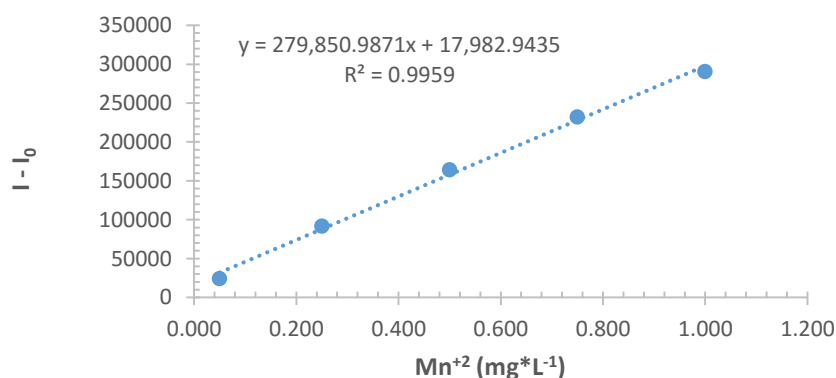
Se realizó la validación de la determinación de  $Mn^{+2}$  con  $P_3O_{10}$ -AgNPs, utilizando tanto el espectrofotómetro como el sistema portátil desarrollado en el presente trabajo. Se evaluó la linealidad, rango, precisión, exactitud, LOD, LOQ y selectividad.

##### 4.3.1. Linealidad y Rango

La **Fig. 23** y **Fig. 24** muestran los coeficientes de linealidad ( $R^2$ ) para los resultados obtenidos utilizando el espectrofotómetro UV-Vis (Visto en la **Tabla 3**) y los obtenidos utilizando el sistema portátil (Visto en la **Tabla 4**);  $R^2 = 0.9955$  y  $R^2 = 0.9959$ , respectivamente. Se deduce que la de terminación de  $Mn^{+2}$  con  $P_3O_{10}$ -AgNPs utilizando ambos instrumentos analíticos, es lineal en el rango de  $0.050mg \cdot L^{-1}$  a  $1.000mg \cdot L^{-1}$ .



**Fig. 23** Absorbancia relativa de  $P_3O_{10}$ -AgNPs en presencia de  $Mn^{+2}$  (0.050 – 1.000)  $mg \cdot L^{-1}$  a 400nm.



**Fig. 24** Diferencia de áreas de espectro de luz de  $P_3O_{10}$ -AgNPs en presencia de  $Mn^{+2}$  (0.050 – 1.500)  $mg \cdot L^{-1}$ .

### 4.3.2. Precisión

#### 4.3.2.1. Repetibilidad

Las **Tabla 1** y **Tabla 2** muestran los resultados obtenidos para evaluar la repetibilidad del método de determinación de  $Mn^{+2}$  con  $P_3O_{10}$ -AgNPs utilizando el espectrofotómetro UV-Vis y sistema portátil, respectivamente. Los valores porcentuales de coeficiente de variación (C. V., %) recomendados por la AOAC<sup>47</sup> dependen de la concentración del analito; por ejemplo, para 1ppm se acepta hasta 11%, para 100ppb hasta 15%, etc. Observando los valores de C. V. en ambas tablas, se deduce que el método de determinación de  $Mn^{+2}$

con  $P_3O_{10}$ -AgNPs utilizando los dos instrumentos analíticos cumplen con el parámetro de repetibilidad.

**Tabla 1** Datos experimentales para evaluar la repetibilidad de la determinación de  $Mn^{+2}$  con  $P_3O_{10}$ -AgNPs, por espectrofotometría UV-Vis.

Concentración $Mn^{+2}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$A_0 - A$			Promedio	D.S.	C.V. (%)
	I	II	III			
0.05	0.7435	0.7902	0.8135	0.7824	0.0356	4.56
0.25	0.7136	0.7587	0.7777	0.7500	0.0329	4.39
0.50	0.6230	0.6502	0.6761	0.6498	0.0266	4.09
0.75	0.4937	0.5163	0.5698	0.5266	0.0391	7.42
1.00	0.3783	0.4404	0.4248	0.4145	0.0323	7.79

**Tabla 2** Datos experimentales para evaluar la repetibilidad de la determinación de  $Mn^{+2}$  con  $P_3O_{10}$ -AgNPs, por el sistema portátil.

Concentración $Mn^{+2}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$I - I_0$			Promedio	D.S.	C.V. (%)
	I	II	III			
0.050	27632.20	25149.52	25887.15	26222.96	1274.95	4.86
0.250	82976.42	85314.58	80594.70	82961.90	2359.97	2.84
0.500	173654.45	155314.54	140609.72	156526.24	16555.65	10.58
0.750	239654.21	214592.08	237452.25	230566.18	13877.72	6.02
1.000	301787.29	277896.91	302529.85	294071.35	14012.40	4.76

#### 4.3.2.2. Precisión intermedia

Las **Tabla 3** y **Tabla 4** muestran los resultados de la determinación de  $Mn^{+2}$  con  $P_3O_{10}$ -AgNPs utilizando el espectrofotómetro UV-Vis y sistema portátil, respectivamente; en tres diferentes días. Observando los coeficientes de variación, todos se encuentran incluso por debajo de los recomendados para repetibilidad, por lo que se deduce que el método presenta una adecuada precisión intermedia.

**Tabla 3** Datos experimentales para evaluar la precisión intermedia de la determinación de  $Mn^{+2}$  con  $P_3O_{10}$ -AgNPs, por espectrofotometría UV-Vis.

Concentración $Mn^{+2}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$A_0 - A$			Promedio	D.S.	C.V. (%)
	I	II	III			
0.05	0.030	0.032	0.027	0.0299	0.0027	9.10
0.25	0.155	0.133	0.121	0.1363	0.0174	12.76
0.50	0.277	0.256	0.234	0.2557	0.0215	8.41
0.75	0.369	0.368	0.313	0.3501	0.0321	9.17
1.00	0.407	0.482	0.466	0.4515	0.0395	8.75

**Tabla 4** Datos experimentales para evaluar la precisión intermedia de la determinación de  $Mn^{+2}$  con  $P_3O_{10}$ -AgNPs, por el sistema portátil.

Concentración $Mn^{+2}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	I - I <sub>0</sub>			Promedio	D.S.	C.V. (%)
	I	II	III			
0.050	26222.96	23363.14	23013.43	24199.84	1760.77	7.28
0.250	82961.90	96870.63	96501.00	92111.18	7925.66	8.60
0.500	156526.24	167741.74	168627.15	164298.38	6745.41	4.11
0.750	230566.18	240368.28	225492.48	232142.31	7562.11	3.26
1.000	294071.35	302122.55	276155.17	290783.02	13292.33	4.57

### 4.3.3. Exactitud

La exactitud del método se evaluó incrementando la concentración de una muestra de agua en  $0.50 mg \cdot L^{-1}$ . La **Tabla 5** muestra los valores obtenidos del análisis. Se observa que la concentración de  $Mn^{+2}$  en la muestra de agua no es detectable; sin embargo, si fue posible la determinación de  $Mn^{+2}$  en las muestras que se adicionó el metal. Se obtuvo 100.21% de recuperación del metal adicionado, cuando se utilizó el espectrofotómetro y 107.55% de recuperación cuando se utilizó el sistema portátil; estando estos valores dentro de los límites recomendados por la AOAC<sup>47</sup>.

**Tabla 5** Recuperación de  $Mn^{+2}$  adicionado a una muestra de agua.

	Espectrofotómetro UV-Vis		Sistema portátil	
	$Mn^{+2}$ en Muestra ( $mg \cdot L^{-1}$ )	Muestra + $0.50 mg \cdot L^{-1} Mn^{+2}$	$Mn^{+2}$ en Muestra ( $mg \cdot L^{-1}$ )	Muestra + $0.50 mg \cdot L^{-1} Mn^{+2}$
	0.000	0.504	0.000	0.500
	0.000	0.448	0.000	0.520
	0.000	0.505	0.000	0.522
Promedio	0.000	0.486	0.000	0.514
DS	0.0002	0.033	0.0006	0.012
Recuperación (%)		97.11		102.72

#### 4.3.4. Límite de Detección (LOD) y Límite de Cuantificación (LOQ)

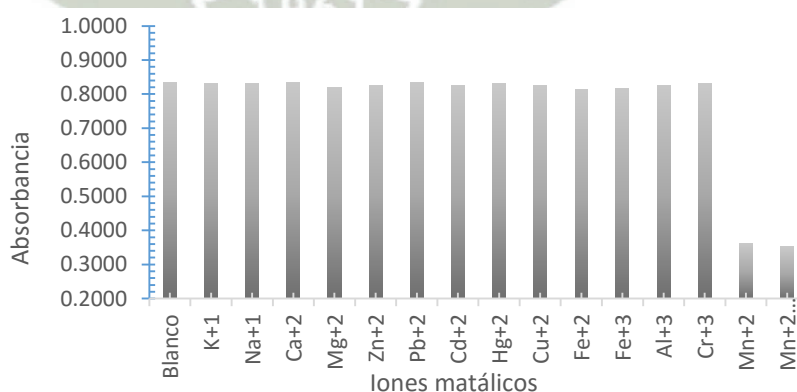
La **Tabla 6** muestra los límites de determinación y cuantificación, valores determinados utilizando las ecuaciones correspondientes a ambos parámetros.

**Tabla 6** Resumen de LOD y LOQ de la determinación de  $Mn^{+2}$  con  $P_3O_{10}$ -AgNPs.

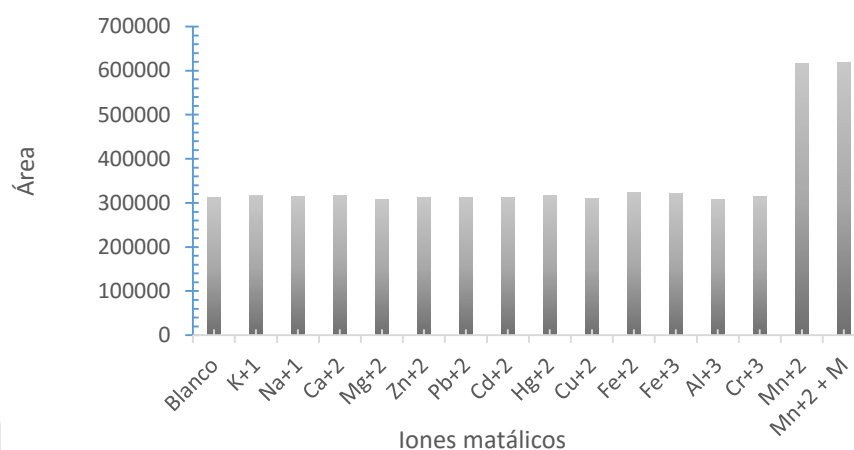
	Espectrofotometría	
	UV-Vis	Sistema portátil
LOD ( $mg \cdot L^{-1}$ )	0.033	0.042
LOQ ( $mg \cdot L^{-1}$ )	0.062	0.072

#### 4.3.5. Selectividad

Las **Fig. 25** y **Fig. 26** muestran los resultados obtenidos utilizando el espectrofotómetro UV-Vis y sistema portátil, respectivamente. Realizando un análisis de varianza con un nivel de confianza de 95% y posteriormente un análisis de LSD, se encontró que la señal de la reacción de las  $P_3O_{10}$ -AgNPs con todos los iones, excepto  $Mn^{+2}$ , son estadísticamente similares a la señal del blanco; esto sucede utilizando ambos instrumentos. Por lo que se deduce que el  $Mn^{+2}$  podría ser determinado selectivamente (utilizando tanto el espectrofotómetro UV-Vis como el sistema portátil), en la presencia de  $20 \mu M$  de  $K^{+1}$ ,  $Na^{+1}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Mg^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Hg^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Fe^{+3}$ ,  $Al^{+3}$  y  $Cr^{+3}$ ; además, a esta lista se podría agregar iones  $Cl^{-1}$ ,  $NO_3^{-1}$  y  $SO_4^{-2}$  provenientes de las sales utilizadas.



**Fig. 25** Absorbancia de  $P_3O_{10}$ -AgNPs en presencia de diferentes iones metálicos. " $Mn^{+2} + M$ " significa la mezcla de todos los iones, incluido el  $Mn^{+2}$  (la concentración de todos los iones es  $20 \mu M$ )



**Fig. 26** Área del espectro de luz de  $P_3O_{10}$ -AgNPs en presencia de diferentes iones metálicos. “ $Mn^{+2} + M$ ” significa la mezcla de todos los iones, incluido el  $Mn^{+2}$  (la concentración de todos los iones es  $20\mu M$ ).

### 5. Determinación de $Mn^{+2}$ por Voltamperometría (VA)

La **Tabla 7** muestra los parámetros utilizados para la determinación del metal, estos valores se establecieron considerando pruebas preliminares e investigaciones relacionados a este método<sup>48-50</sup>.

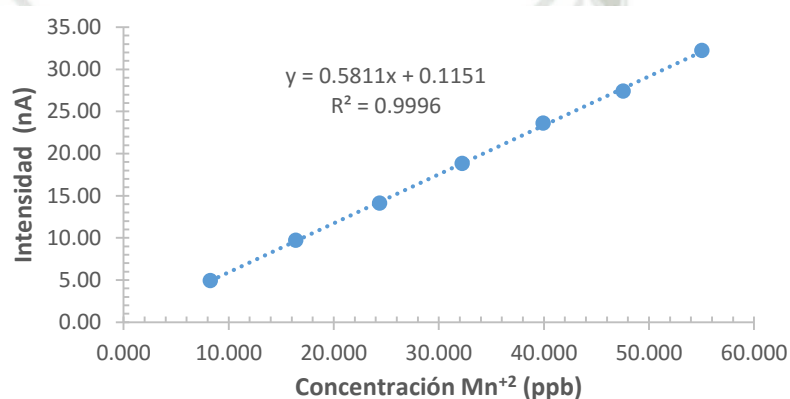
**Tabla 7** Parámetros voltamperométricos para la determinación de  $Mn^{+2}$ .

Parámetro	Valor
Potencial de deposición	-1.7 V
Tiempo de deposición	45 s
Tiempo de equilibrio	5 s
Tiempo de purga	300 s
Potencial de pico	-1.44 V
Amplitud de pulso	-0.0749V
Potencial de inicio	-1.55V
Potencial final	1.34V
Paso de voltaje	3.97mV
Tiempo de paso de voltaje	0.5s

La validación de este método se realizó evaluando características de desempeño analítico tales como: linealidad, precisión, exactitud, LOD y LOQ.

### 5.1. Linealidad

La **Tabla 9** muestra los datos utilizados para evaluar este parámetro. Como se observa en la **Fig. 27**, se graficó el promedio de señal que produce diferentes concentraciones de  $Mn^{+2}$  y se deduce que la determinación de  $Mn^{+2}$  por voltamperometría posee un comportamiento lineal ( $R^2=0.9996$ ), en el rango de concentraciones de  $8.251\mu g*L^{-1}$  a  $55.031\mu g*L^{-1}$ .



**Fig. 27** Intensidad de corriente de diferentes concentraciones de  $Mn^{+2}$  ( $8.251 - 55.031$ )  $\mu g*L^{-1}$  por voltamperometría

### 5.2. Precisión

#### 5.2.1. Repetibilidad

Para la repetibilidad del método de determinación de  $Mn^{+2}$  por voltamperometría se evaluó el CV% según metodología, tal como se observa en la **Tabla 8** éstos valores son inferiores al 15% que recomienda la AOAC<sup>47</sup> para muestras de  $100\mu g*L^{-1}$ ; por lo que este método presenta una adecuada repetibilidad.

**Tabla 8** Datos experimentales para evaluar la repetibilidad de la determinación de  $Mn^{+2}$  por voltamperometría

concentración ( $\mu g \cdot L^{-1}$ )	Señal (nA)			Promedio	DS	CV%
	I	II	III			
8.251	5.06	5.26	5.00	5.11	0.14	2.67%
16.367	9.81	10.45	9.67	9.97	0.42	4.17%
24.351	14.45	15.26	13.93	14.55	0.67	4.59%
32.206	19.18	19.96	18.43	19.19	0.77	3.99%
39.936	23.92	24.47	22.85	23.75	0.82	3.47%
47.544	27.64	28.24	25.89	27.25	1.22	4.47%
55.031	32.30	32.87	29.89	31.69	1.58	4.99%

### 5.2.2. Precisión intermedia

De forma similar al caso anterior, los datos observados en la **Tabla 9** presentan valores inferiores de CV%, por lo que el presente método también es adecuado en cuanto a la precisión intermedia.

**Tabla 9** Datos experimentales para evaluar la precisión intermedia de la determinación de  $Mn^{+2}$  por voltamperometría

concentración ( $\mu g \cdot L^{-1}$ )	Señal (nA)			Promedio (nA)	DS	CV%
	I	II	III			
4.975	5.11	4.71	4.93	4.92	0.20	4.01%
9.901	9.97	9.29	9.82	9.70	0.36	3.68%
14.778	14.55	13.27	14.52	14.11	0.73	5.18%
19.608	19.19	18.35	18.94	18.82	0.43	2.29%
24.390	24.20	22.81	23.82	23.61	0.71	3.03%
29.126	27.94	26.58	27.73	27.42	0.73	2.66%
33.816	32.58	31.55	32.52	32.22	0.58	1.79%

### 5.3. Exactitud

La exactitud del método se evaluó incrementando la concentración de una muestra de agua en  $50 \mu g \cdot L^{-1}$ . La **Tabla 10** muestra los valores obtenidos del análisis y se obtuvo 106.97% de recuperación del metal adicionado, estando este valor dentro de los límites recomendados por la AOAC<sup>47</sup>.

**Tabla 10** Recuperación de  $Mn^{+2}$  adicionado a una muestra de agua

	$Mn^{+2}$ en Muestra ( $\mu g \cdot L^{-1}$ )	Muestra + 50 $\mu g \cdot L^{-1}$ $Mn^{+2}$
	3.024	55.125
	5.121	57.172
	2.155	58.456
Promedio	3.433	56.918
DS	1.5248	1.6800
Recuperación (%)		106.97

#### 5.4. LOD y LOQ

Utilizando la metodología descrita para la determinación de  $Mn^{+2}$  por voltamperometría y reemplazando los datos experimentales en las ecuaciones correspondientes, se deduce que el LOD es  $0.579 \mu g \cdot L^{-1}$  y el LOQ es  $1.755 \mu g \cdot L^{-1}$ .

#### 6. Determinación de $Mn^{+2}$ en agua potable

Para evaluar la aplicación del sistema portátil desarrollado en el presente trabajo, se determinó  $Mn^{+2}$  en agua potable y en la misma muestra contaminada con diferentes concentraciones del metal (0.050; 0.250 y 0.500)  $mg \cdot L^{-1}$ . La **Tabla 11** muestra los resultados obtenidos utilizando el sistema portátil, espectrofotómetro UV-Vis, voltamperómetro e ICP-OES; como se observa, la concentración de  $Mn^{+2}$  en la muestra es indetectable por el método utilizando los dos primeros instrumentos, esto se debe a que la muestra analizada presenta  $0.001 mg \cdot L^{-1}$  de  $Mn^{+2}$  (resultado dado por el ICP-OES y aproximado por el voltamperómetro).

Por otro lado, las muestras que fueron contaminadas con  $Mn^{+2}$  en concentraciones antes mencionada, presentan resultados muy cercanos entre sí. los valores del SEM que corresponden a los resultados obtenidos por los instrumentos utilizados para la reacción con  $P_3O_{10}$ -AgNPs, son relativamente altos debido probablemente a la dilución que se realiza para dicha reacción.

**Tabla 11** Determinación de  $Mn^{+2}$  en agua potable, utilizando diferentes métodos

$Mn^{+2}$ agregado ( $mg \cdot L^{-1}$ )	$Mn^{+2}$ ( $mg \cdot L^{-1}$ ) $\pm$ SEM			
	Sistema portátil	Espectrofotómetro UV-Vis	Voltamperometría	ICP-OES
0	<0.042	<0.033	0.002 $\pm$ 0.002	0.001 $\pm$ 0.000
0.050	0.068 $\pm$ 0.075	0.055 $\pm$ 0.097	0.051 $\pm$ 0.006	0.048 $\pm$ 0.001
0.250	0.245 $\pm$ 0.049	0.283 $\pm$ 0.099	0.249 $\pm$ 0.009	0.242 $\pm$ 0.006
0.500	0.514 $\pm$ 0.030	0.502 $\pm$ 0.01	0.501 $\pm$ 0.033	0.505 $\pm$ 0.012

Finalmente, con el propósito de comparar los resultados obtenidos utilizando el sistema portátil y el espectrofotómetro UV-Vis, se realizó el análisis estadístico “t” para muestras con varianzas homogéneas, con un nivel de confianza de 95%; y se determinó que los promedios mostrados en la **Tabla 11** correspondientes a ambos instrumentos, son similares en las tres concentraciones de  $Mn^{+2}$ . Por lo que se concluye que la respuesta del sistema portátil desarrollado en el presente trabajo, es comparable con la respuesta del espectrofotómetro UV-Vis.

## CONCLUSIONES

1. Es factible el desarrollo de un sistema portátil basado en una técnica espectrofotométrica, que usando nanopartículas de plata funcionalizadas con tripolifosfato, responda a la presencia de  $Mn^{+2}$  en medio acuoso.
2. El método de determinación de  $Mn^{+2}$  con  $P_3O_{10}$ -AgNPs, utilizando el sistema portátil, mostró una respuesta proporcional a la concentración, con una linealidad en el rango de  $0.050mg*L^{-1}$  a  $1.000mg*L^{-1}$ , adecuada precisión y exactitud, selectivo para  $Mn^{+2}$ , con un LOD de  $0.042mg*L^{-1}$  y LOQ de  $0.072mg*L^{-1}$ .
3. La respuesta que produce  $0.050$ ;  $0.250$  y  $500mg*L^{-1}$  de  $Mn^{+2}$ ; utilizando el sistema portátil desarrollado en el presente trabajo, es similar a la respuesta obtenida por el espectrofotómetro UV-Vis.
4. El sistema portátil desarrollado en el presente trabajo es un instrumento que puede ser utilizado como una opción al espectrofotómetro UV-Vis, cuando la reacción requiera  $400nm$  de longitud de onda para su lectura.

## SUGERENCIAS

- Ensayar la aplicación del sistema portátil desarrollado en el monitoreo medioambiental de  $Mn^{+2}$ .
- Realizar ensayos de determinación de otros contaminantes medioambientes, modificando la fuente de luz del sistema portátil desarrollado (LEDs de diferentes longitudes de onda).



## BIBLIOGRAFÍA

- (1) Adriano, D. C. Manganese. In *Trace Elements in Terrestrial Environments*; Springer New York: New York, NY, 2001; pp 547–585.
- (2) Pisarczyk, K.; Updated by Staff. Manganese Compounds. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2005; Vol. 44, pp 34–44.
- (3) Uversky, V. N.; Kretsinger, R. H.; Permyakov, E. E. a. *Encyclopedia of Metalloproteins*; Kretsinger, R. H., Uversky, V. N., Permyakov, E. A., Eds.; Springer New York: New York, NY, 2013; Vol. 150.
- (4) Fish, J. T. Groundwater Water Treatment for Iron and Manganese Reduction and Fish Rearing Studies Applied to the Design of the Ruth Burnett Sport Fish Hatchery, Fairbanks, Alaska. *Aquac. Eng.* **2009**, *41* (2), 97–108.
- (5) Bacquart, T.; Frisbie, S.; Mitchell, E.; Grigg, L.; Cole, C.; Small, C.; Sarkar, B. Multiple Inorganic Toxic Substances Contaminating the Groundwater of Myingyan Township, Myanmar: Arsenic, Manganese, Fluoride, Iron, and Uranium. *Sci. Total Environ.* **2015**, *517*, 232–245.
- (6) Han, R.; Lu, Z.; Zou, W.; Daotong, W.; Shi, J.; Jiujun, Y. Removal of copper(II) and lead(II) from Aqueous Solution by Manganese Oxide Coated Sand. II. Equilibrium Study and Competitive Adsorption. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137* (1), 480–488.
- (7) ZOU, W.; ZHAO, L.; HAN, R. Removal of Uranium (VI) by Fixed Bed Ion-Exchange Column Using Natural Zeolite Coated with Manganese Oxide. *Chinese J. Chem. Eng.* **2009**, *17* (4), 585–593.
- (8) Kan, C. C.; Aganon, M. C.; Futalan, C. M.; Dalida, M. L. P. Adsorption of Mn<sup>2+</sup> from Aqueous Solution Using Fe and Mn Oxide-Coated Sand. *J. Environ. Sci. (China)* **2013**, *25* (7), 1483–1491.
- (9) Han, R.; Zou, W.; Li, H.; Li, Y.; Shi, J. Copper(II) and lead(II) Removal from Aqueous Solution in Fixed-Bed Columns by Manganese Oxide Coated Zeolite. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137* (2), 934–942.
- (10) Takeda, A. Manganese Action in Brain Function. *Brain Res. Rev.* **2003**, *41* (1), 79–87.
- (11) Aschner, M.; Guilarte, T. R.; Schneider, J. S.; Zheng, W. Manganese: Recent Advances in Understanding Its Transport and Neurotoxicity. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2007**, *221* (2), 131–147.
- (12) Neal, a P.; Guilarte, T. R. Mechanisms of Lead and Manganese Neurotoxicity. *Toxicol. Res. (Camb)*. **2013**, *2* (2), 99–114.
- (13) Kim, Y.; Kim, B. N.; Hong, Y. C.; Shin, M. S.; Yoo, H. J.; Kim, J. W.; Bhang, S. Y.; Cho, S. C. Co-Exposure to Environmental Lead and Manganese Affects the Intelligence of School-Aged Children. *Neurotoxicology* **2009**, *30* (4), 564–571.
- (14) Bouchard, M. F.; Sauv??, S.; Barbeau, B.; Legrand, M.; Brodeur, M. ??ve; Bouffard, T.; Limoges, E.; Bellinger, D. C.; Mergler, D. Intellectual Impairment in School-Age Children Exposed to Manganese from Drinking Water. *Environ. Health Perspect.* **2011**, *119* (1), 138–143.
- (15) Guilarte, T. R. Manganese and Parkinson ' S Disease : A Critical Review and New Findings. **2013**, 1–16.
- (16) Erikson, K. M.; Thompson, K.; Aschner, J.; Aschner, M. Manganese Neurotoxicity: A Focus on the Neonate. *Pharmacol. Ther.* **2007**, *113* (2), 369–377.
- (17) Bouabid, S.; Tinakoua, A.; Lakhdar-Ghazal, N.; Benazzouz, A. Manganese Neurotoxicity: Behavioral Disorders Associated with Dysfunctions in the Basal Ganglia and Neurochemical Transmission. *J. Neurochem.* **2015**, 677–691.
- (18) Rodier, J. MANGANESE POISONING IN MOROCCAN MINERS. *Br. J. Ind. Med.* **1955**, *12*, 21–35.

- (19) Laohaudomchok, W.; Lin, X.; Herrick, R. F.; Fang, S. C.; Cavallari, J. M.; Shrairman, R.; Landau, A.; Christiani, D. C.; Weisskopf, M. G. Neuropsychological Effects of Low-Level Manganese Exposure in Welders. *Neurotoxicology* **2011**, *32* (2), 171–179.
- (20) Bhang, S.; Cho, S.; Kim, J.; Hong, Y.; Shin, M. Relationship between Blood Manganese Levels and Children ' S Attention , Cognition , Behavior , and Academic Performance — A Nationwide Cross-Sectional Study. *Environ. Res.* **2013**, *126*, 9–16.
- (21) El-Zein, N. The LED Lighting Revolution. In *Sustainability, Energy and Architecture*; Elsevier, 2013; pp 171–194.
- (22) Koutchma, T. Basic Principles of UV Light Generation. In *Food Plant Safety*; Elsevier, 2014; pp 3–13.
- (23) Box, H. C. LED Lights. In *Set Lighting Technician ' s Handbook*; Elsevier, 2010; pp 227–249.
- (24) Gao, Y. X.; Xin, J. W.; Shen, Z. Y.; Pan, W.; Li, X.; Wu, A. G. A New Rapid Colorimetric Detection Method of Mn<sup>2+</sup> Based on Tripolyphosphate Modified Silver Nanoparticles. *Sensors Actuators, B Chem.* **2013**, *181*, 288–293.
- (25) Chen, L.; Ye, Y.; Tan, H.; Wang, Y. A Simple and Rapid Colorimetric Method for the Determination of Mn<sup>2+</sup> Based on Pyrophosphate Modified Silver Nanoparticles. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *478*, 1–6.
- (26) Zhou, Y.; Zhao, H.; Li, C.; He, P.; Peng, W.; Yuan, L.; Zeng, L.; He, Y. Colorimetric Detection of Mn<sup>2+</sup> Using Silver Nanoparticles Cofunctionalized with 4-Mercaptobenzoic Acid and Melamine as a Probe. *Talanta* **2012**, *97*, 331–335.
- (27) Branson, J.; Naber, J.; Edelen, G. A Simplistic Printed Circuit Board Fabrication Process for Course Projects. *IEEE Trans. Educ.* **2000**, *43* (3), 257–261.
- (28) Sun, Y.; Xia, Y. Gold and Silver Nanoparticles: A Class of Chromophores with Colors Tunable in the Range from 400 to 750 Nm. *Analyst* **2003**, *128* (6), 686.
- (29) Okitsu, K. UV-Vis Spectroscopy for Characterization of Metal Nanoparticles Formed from Reduction of Metal Ions During Ultrasonic Irradiation. In *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*; Kumar, C., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; pp 151–177.
- (30) Sun, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science (80-. )*. **2002**, *298* (5601), 2176–2179.
- (31) Paramelle, D.; Sadovoy, A.; Gorelik, S.; Free, P.; Hobley, J.; Fernig, D. G. A Rapid Method to Estimate the Concentration of Citrate Capped Silver Nanoparticles from UV-Visible Light Spectra. *Analyst* **2014**, *139* (19), 4855–4861.
- (32) Mulfinger, L.; Solomon, S. D.; Bahadory, M.; Jeyarajasingam, A. V.; Rutkowsky, S. a.; Boritz, C. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. *J. Chem. Educ.* **2007**, *84* (2), 322.
- (33) Haiss, W.; Thanh, N. T. K.; Aveyard, J.; Fernig, D. G. Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra. *Anal. Chem.* **2007**, *79* (11), 4215–4221.
- (34) Farhadi, K.; Forough, M.; Molaei, R.; Hajizadeh, S.; Rafipour, A. Highly Selective Hg<sup>2+</sup> Colorimetric Sensor Using Green Synthesized and Unmodified Silver Nanoparticles. *Sensors Actuators B Chem.* **2012**, *161* (1), 880–885.
- (35) Alam, A.; Ravindran, A.; Chandran, P.; Sudheer Khan, S. Highly Selective Colorimetric Detection and Estimation of Hg(2+) at Nano-Molar Concentration by Silver Nanoparticles in the Presence of Glutathione. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2014**, *137C*, 503–508.
- (36) Li, H.; Cui, Z.; Han, C. Glutathione-Stabilized Silver Nanoparticles as Colorimetric Sensor for Ni<sup>2+</sup> Ion. *Sensors Actuators, B Chem.* **2009**, *143* (1), 87–92.
- (37) Yin, B.; Ma, H.; Wang, S.; Chen, S. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles under Protection of Poly( N -Vinylpyrrolidone). *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (34), 8898–8904.
- (38) Rodri, L. Electrochemical Synthesis of Silver Nanoparticles. **2000**, 9683–9688.

- (39) Šileikaitė, A.; Prosyčėvas, I.; Puišo, J.; Juraitis, A.; Guobienė, A. Analysis of Silver Nanoparticles Produced by Chemical Reduction of Silver Salt Solution. *Mater. Sci.* **2006**, *12* (4), 1392–1320.
- (40) Zhang, J.; Liu, Y.; Lv, J.; Li, G. A Colorimetric Method for  $\alpha$ -Glucosidase Activity Assay and Its Inhibitor Screening Based on Aggregation of Gold Nanoparticles Induced by Specific Recognition between Phenylenediboronic Acid and 4-Aminophenyl- $\beta$ -D-Glucopyranoside. *Nano Res.* **2015**, *8* (3), 920–930.
- (41) Freitas, C.; Müller, R. H. Effect of Light and Temperature on Zeta Potential and Physical Stability in Solid Lipid Nanoparticle (SLN®) Dispersions. *Int. J. Pharm.* **1998**, *168* (2), 221–229.
- (42) Gade, A.; Gaikwad, S.; Duran, N.; Rai, M. Green Synthesis of Silver Nanoparticles by Phoma Glomerata. *Micron* **2014**, *59*, 52–59.
- (43) Edison, T. N. J. I.; Lee, Y. R.; Sethuraman, M. G. Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Terminalia Cuneata and Its Catalytic Action in Reduction of Direct Yellow-12 Dye. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2016**, *161* (2), 122–129.
- (44) *Handbook of Nanoparticles*; Aliofkhaezrai, M., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2016.
- (45) He, Y.; Zhang, X. Ultrasensitive Colorimetric Detection of manganese(II) Ions Based on Anti-Aggregation of Unmodified Silver Nanoparticles. *Sensors Actuators, B Chem.* **2016**, *222*, 320–324.
- (46) Dong, C.; Wu, G.; Wang, Z.; Ren, W.; Zhang, Y.; Shen, Z.; Li, T.; Wu, A. Selective Colorimetric Detection of Cr(III) and Cr(VI) Using Gallic Acid Capped Gold Nanoparticles. *R. Soc. Chem.* **2015**.
- (47) AOAC OFFICIAL METHODS OF ANALYSIS. Appendix F : Guidelines for Standard Method Performance Requirements. 2012.
- (48) Ghoneim, M. M.; Hassanein, a M.; Hammam, E.; Beltagi, a M. Simultaneous Determination of Cd, Pb, Cu, Sb, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co and Fe in Water Samples by Differential Pulse Stripping Voltammetry at a Hanging Mercury Drop Electrode. *Fresenius. J. Anal. Chem.* **2000**, *367* (4), 378–383.
- (49) Slepchenko, G. B.; Gindullina, T. M.; Deryabina, V. I.; Smirnova, Y. N.; Nesterov, E. A. Voltammetric Determination of Manganese on Organo – Modified Electrodes. *Procedia Chem.* **2014**, *10*, 383–390.
- (50) Metrohm. Voltammetric determination of iron and manganese <http://www.metrohm.com/en-gb/applications/{5952C224-88A6-4080-99C0-FF8D462943B9}>.
- (51) Dobson, A. W.; Erikson, K. M.; Aschner, M. Manganese Neurotoxicity. *Annals of the New York Academy of Sciences.* 2004, pp 115–128.
- (52) Gerber, G. B.; L'fonard, A.; Hantson, P. Carcinogenicity, Mutagenicity and Teratogenicity of Manganese Compounds. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* **2002**, *42* (1), 25–34.
- (53) Aguirre, J. D.; Culotta, V. C. Battles with Iron: Manganese in Oxidative Stress Protection. *J. Biol. Chem.* **2012**, *287* (17), 13541–13548.
- (54) Nascimento, S.; Baierle, M.; Göethel, G.; Barth, A.; Brucker, N.; Charão, M.; Sauer, E.; Gauer, B.; Arbo, M. D.; Altknecht, L.; et al. Associations among Environmental Exposure to Manganese, Neuropsychological Performance, Oxidative Damage and Kidney Biomarkers in Children. *Environ. Res.* **2016**, *147*, 32–43.
- (55) Pfeifer, G. D.; Roper, J. M.; Dorman, D.; Lynam, D. R. Health and Environmental Testing of Manganese Exhaust Products from Use of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl in Gasoline. *Sci. Total Environ.* **2004**, *334-335*, 397–408.
- (56) Dorman, D. C.; Struve, M. F.; Clewell, H. J.; Andersen, M. E. Application of Pharmacokinetic Data to the Risk Assessment of Inhaled Manganese. *Neurotoxicology* **2006**, *27* (5), 752–764.

- (57) Wasserman, G. A.; Liu, X.; Parvez, F.; Ahsan, H.; Levy, D.; Factor-Litvak, P.; Kline, J.; Van Geen, A.; Slavkovich, V.; Lolacono, N. J.; et al. Water Manganese Exposure and Children's Intellectual Function in Araihasar, Bangladesh. *Res. / Child. Heal.* **2006**, *114* (1), 124–129.
- (58) Takser, L.; Mergler, D.; Hellier, G.; Sahuquillo, J.; Huel, G. Manganese, Monoamine Metabolite Levels at Birth, and Child Psychomotor Development. *Neurotoxicology* **2003**, *24* (4-5), 667–674.
- (59) Rodriguez-Barranco, M.; Lacasaña, M.; Aguilar-Garduño, C.; Alguacil, J.; Gil, F.; Gonzalez-Alzaga, B.; Rojas-Garcia, A. Association of Arsenic, Cadmium and Manganese Exposure with Neurodevelopment and Behavioural Disorders in Children: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Sci. Total Environ.* **2013**, *454-455*, 562–577.
- (60) Steinke, E. D.; Jones, R. A.; Brandt, M. Spectrophotometric Determination of Manganese in Gasoline. **1961**, *33* (January).
- (61) Araujo, R. G. O.; Dias, F. D. S.; Macedo, S. M.; Santos, W. N. L. Dos; Ferreira, S. L. C. Method Development for the Determination of Manganese in Wheat Flour by Slurry Sampling Flame Atomic Absorption Spectrometry. *Food Chem.* **2007**, *101* (1), 397–400.
- (62) Grygo-Szymanko, E.; Tobiasz, A.; Walas, S. Speciation Analysis and Fractionation of Manganese: A Review. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2016**, *80*, 112–124.
- (63) Nunes, J. A.; Batista, B. L.; Rodrigues, J. L.; Caldas, N. M.; Neto, J. A. G.; Barbosa, F. A Simple Method Based on ICP-MS for Estimation of Background Levels of Arsenic, Cadmium, Copper, Manganese, Nickel, Lead, and Selenium in Blood of the Brazilian Population. *J. Toxicol. Environ. Health. A* **2010**, *73* (13-14), 878–887.
- (64) Alvarez, J.; Marcó, L. M.; Arroyo, J.; Greaves, E. D.; Rivas, R. Determination of Calcium, Potassium, Manganese, Iron, Copper and Zinc Levels in Representative Samples of Two Onion Cultivars Using Total Reflection X-Ray Fluorescence and Ultrasound Extraction Procedure. *Spectrochim. Acta Part B* **2003**, *58*, 2183–2189.
- (65) Rouessac, F.; Rouessac, A. *Chemical Analysis: Modern Instrumentation Methods and Techniques*; 2007.
- (66) Harvey, D. *Modern Analytic Chemistry*, 1st ed.; McGraw-Hill, 2000.
- (67) Gauglitz, G. 16. Ultraviolet and Visible Spectroscopy. *Handb. Anal. Tech.* **2001**, 419–459.
- (68) Fraden, J. *Handbook of Modern Sensors*, 4th ed.; Springer New York: New York, NY, 2010; Vol. 53.
- (69) McNeil, S. E. Nanotechnology for the Biologist. *J. Leukoc. Biol.* **2005**, *78*, 585–594.
- (70) Rathi Sre, P. R.; Reka, M.; Poovazhagi, R.; Arul Kumar, M.; Murugesan, K. Antibacterial and Cytotoxic Effect of Biologically Synthesized Silver Nanoparticles Using Aqueous Root Extract of Erythrina Indica Lam. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *135*, 1137–1144.
- (71) Pradeep, T.; Anshup. Noble Metal Nanoparticles for Water Purification: A Critical Review. *Thin Solid Films* **2009**, *517* (24), 6441–6478.
- (72) Dastafkan, K.; Khajeh, M.; Ghaffari-Moghaddam, M.; Bohlooli, M. Silver Nanoparticles for Separation and Preconcentration Processes. *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2015**, *64*, 118–126.
- (73) Patel, U. B.; Mehta, V. N.; Kumar, M. A.; Kailasa, S. K. 4-Aminothiophenol Functionalized Gold Nanoparticles as Colorimetric Sensors for the Detection of Cobalt Using UV-Visible Spectrometry. *Res. Chem. Intermed.* **2013**, *39* (2), 771–779.
- (74) Lin, C. Y.; Yu, C. J.; Lin, Y. H.; Tseng, W. L. Colorimetric Sensing of silver(I) and mercury(II) Ions Based on an Assembly of Tween 20-Stabilized Gold Nanoparticles. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (16), 6830–6837.
- (75) Vinod Kumar, V.; Anthony, S. P. Silver Nanoparticles Based Selective Colorimetric Sensor for Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> Ions: Tuning Sensitivity and Selectivity Using Co-Stabilizing Agents. *Sensors Actuators, B Chem.* **2014**, *191*, 31–36.

- (76) Vilela, D.; González, M. C.; Escarpa, A. Sensing Colorimetric Approaches Based on Gold and Silver Nanoparticles Aggregation: Chemical Creativity behind the Assay. A Review. *Anal. Chim. Acta* **2012**, *751*, 24–43.
- (77) Liu, W.; Tian, S.; Zhao, X.; Xie, W.; Gong, Y.; Zhao, D. Application of Stabilized Nanoparticles for In Situ Remediation of Metal-Contaminated Soil and Groundwater: A Critical Review. *Curr. Pollut. Reports* **2015**, No. September, 280–291.
- (78) Kumar, R.; Singh, N.; Pandey, S. N. Potential of Green Synthesized Zero-Valent Iron Nanoparticles for Remediation of Lead-Contaminated Water. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *12* (12), 3943–3950.
- (79) Puiso, J.; Jonkuviene, D.; Macioniene, I.; Salomskiene, J.; Jasutiene, I.; Kondrotas, R. Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Lingonberry and Cranberry Juices and Their Antimicrobial Activity. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **2014**, *121*, 214–221.
- (80) Jiang, Z.; Chen, Y.; Liang, A.; Tao, H.; Tang, N.; Zhong, F. Silver Nanoparticle Labeled Immunoassay for Trace Fibrinogen. *Sci. China, Ser. B Chem.* **2007**, *50* (3), 345–350.
- (81) Detsri, E.; Popanyasak, J. Fabrication of Silver Nanoparticles/polyaniline Composite Thin Films Using Layer-by-Layer Self-Assembly Technique for Ammonia Sensing. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2015**, *467*, 57–65.
- (82) Kumar, B.; Smita, K.; Cumbal, L.; Debut, A. Synthesis of Silver Nanoparticles Using Sacha Inchi (*Plukenetia Volubilis* L.) Leaf Extracts. *Saudi J. Biol. Sci.* **2014**, *21* (6), 605–609.
- (83) Oseguera-Galindo, D. O.; Machorro-Mejia, R.; Bogdanchikova, N.; Mota-Morales, J. D. Silver Nanoparticles Synthesized by Laser Ablation Confined in Urea Choline Chloride Deep-Eutectic Solvent. *Colloids Interface Sci. Commun.* **2016**, *12*, 1–4.
- (84) Ma, H.; Yin, B.; Wang, S.; Jiao, Y.; Pan, W.; Huang, S.; Chen, S.; Meng, F. Synthesis of Silver and Gold Nanoparticles by a Novel Electrochemical Method. *ChemPhysChem* **2004**, *5* (1), 68–75.
- (85) Khaydarov, R. A.; Khaydarov, R. R.; Gapurova, O.; Estrin, Y.; Scheper, T. Electrochemical Method for the Synthesis of Silver Nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* **2009**, *11* (5), 1193–1200.
- (86) Ulug, B.; Haluk Turkdemir, M.; Cicek, A.; Mete, A. Role of Irradiation in the Green Synthesis of Silver Nanoparticles Mediated by Fig (*Ficus Carica*) Leaf Extract. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2015**, *135*, 153–161.
- (87) Jans, H.; Liu, X.; Austin, L.; Maes, G.; Huo, Q. Dynamic Light Scattering as a Powerful Tool for Gold Nanoparticle Bioconjugation and Biomolecular Binding Studies. *Anal. Chem.* **2009**, *81* (22), 9425–9432.
- (88) Forschungsgemeinschaft, D. Manganese and Its Inorganic Compounds [MAK Value Documentation, 1999]. In *The MAK-Collection for Occupational Health and Safety*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2012; pp 294–328.
- (89) ATSDR. Toxicological Profile for Manganese. *Public Health* **2000**, No. September, 504.
- (90) IPCS; WHO. *Environmental Health Criteria N° 17, Manganese*; Ginebra, 1981.
- (91) Read, H. H. *Rutley's Elements of Mineralogy*, 26th ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1970.
- (92) Rygel, A. C. *Manganese in Drinking Water Distribution Systems*, Dalhousie University, 2006.
- (93) Moore, J. W. *Inorganic Contaminants of Surface Water*; Springer Series on Environmental Management; Springer New York: New York, NY, 1991.
- (94) Zhang, W.; Cheng, C. Y. Manganese Metallurgy Review. Part I: Leaching of Ores/secondary Materials and Recovery of Electrolytic/chemical Manganese Dioxide. *Hydrometallurgy* **2007**, *89* (3-4), 137–159.
- (95) World Health Organization, W. Air Quality Guidelines for Europe. *WHO Reg. Publ. Eur. Ser. No. 91* **2000**, No. 91, 1–288.

- (96) Geivanidis, S.; Pistikopoulos, P.; Samaras, Z. Effect on Exhaust Emissions by the Use of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) Fuel Additive and Other Lead Replacement Gasolines. *Sci. Total Environ.* **2003**, *305* (1-3), 129–141.
- (97) Loranger, S.; Zayed, J.; Kennedy, G. Contribution of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl (MMT) to Atmospheric Mn Concentration near Expressway: Dispersion Modeling Estimations. *Atmos. Environ.* **1995**, *29* (5), 591–599.
- (98) Joselow, M. M.; Tobias, E.; Koehler, R.; Coleman, S.; Bogden, J.; Gause, D. Manganese Pollution in the City Environment and Its Relationship to Traffic Density. *Am. J. Public Health* **1978**, *68* (6), 557–560.
- (99) Boudia, N.; Halley, R.; Kennedy, G.; Lambert, J.; Gareau, L.; Zayed, J. Manganese Concentrations in the Air of the Montreal (Canada) Subway in Relation to Surface Automobile Traffic Density. *Sci. Total Environ.* **2006**, *366* (1), 143–147.
- (100) Colmenares, C.; Deutsch, S.; Evans, C.; Nelson, A. J.; Terminello, L. J.; Reynolds, J. G.; Roos, J. W.; Smith, I. L. Analysis of Manganese Particulates from Automotive Decomposition of Methylcyclopentadienyl Manganese Tricarbonyl. *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *151* (3), 189–202.
- (101) WHO. *Air Quality Guidelines for Particulate Matter, Ozone, Nitrogen Dioxide and Sulfur Dioxide: Global Update 2005*; Copenhagen, 2005.
- (102) Bruce, R. M.; Odin, M. Concise International Chemical Assessment Document 32: Beryllium and Beryllium Compounds. *IPCS Concise Int. Chem. Assess. Doc.* **2001**, No. 32, 1–69.
- (103) Environmental Protection Agency. 2012 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories. *April 2012*.
- (104) Dirección General de Salud. Reglamento de La Calidad Del Agua Para Consumo Humano, **2009**, 46 p.
- (105) Brochier-Armanet, C.; Moreira, D. *Horizontal Gene Transfer in Microbial Ecosystems*; 2015.
- (106) Cappellen, P. V. A. N.; Viollier, E. Biogeochemical Cycles of Manganese and Iron at the Oxidic - Anoxic Transition of a Stratified Marine Basin ( Orca Basin , Gulf of Mexico ). **1998**, No. 98, 2931–2939.
- (107) De Schamphelaire, L.; Rabaey, K.; Boeckx, P.; Boon, N.; Verstraete, W. Outlook for Benefits of Sediment Microbial Fuel Cells with Two Bio-Electrodes. *Microb. Biotechnol.* **2008**, *1* (6), 446–462.
- (108) Pitt, R.; Clark, S.; Field, R. Groundwater Contamination Potential from Stormwater Infiltration Practices. *Urban Water* **1999**, *1* (3), 217–236.
- (109) Gerke, T. L.; Little, B. J.; Barry Maynard, J. Manganese Deposition in Drinking Water Distribution Systems. *Sci. Total Environ.* **2015**, *541*, 184–193.
- (110) Manceau, A.; Charlet, L.; Boisset, M. C.; Didier, B.; Spadini, L. Sorption and Speciation of Heavy Metals on Hydrous Fe and Mn Oxides. From Microscopic to Macroscopic. *Appl. Clay Sci.* **1992**, *7* (1-3), 201–223.
- (111) *Pulmonary Immunotoxicology*, 1st ed.; Cohen, M. D., Zelikoff, J. T., Schlesinger, R. B., Eds.; Springer US: New York, 2000.
- (112) Charney, J.; Fisher, W. P.; Hegarty, C. P. Manganese As an Essential Element for Sporulation in. **1951**, *XVI* (4), 145–148.
- (113) *MANGANESE IN SOILS AND PLANTS*, 1st ed.; Graham, R. D., Hannam, R. J., Uren, N. C., Eds.; Kluwer Academic: The Netherlands, 1988.
- (114) Nong, A.; Taylor, M. D.; Yoon, M.; Andersen, M. E. Pharmacokinetic Modeling of Manganese - An Essential Element. *Quant. Model. Toxicol.* **2010**, 59–82.
- (115) Rodríguez-Barranco, M.; Lacasa, M.; Aguilar-Garduño, C.; Alguacil, J.; Gil, F.; González-Alzaga, B.; Rojas-García, A. Association of Arsenic, Cadmium and Manganese Exposure with Neurodevelopment and Behavioural Disorders in Children: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Sci. Total Environ.* **2013**, *454-455*, 562–577.
- (116) Florence, T. M.; Stauber, J. L. MANGANESE CATALYSIS OF DOPAMINE

- OXIDATION. *Sci. Total Environ.* **1989**, 78, 233–240.
- (117) Fr??as-Espericueta, M. G.; Voltolina, D.; Osuna-L??pez, J. I. Acute Toxicity of Copper, Zinc, Iron, and Manganese and of the Mixtures Copper-Zinc and Iron-Manganese to Whiteleg Shrimp *Litopenaeus Vannamei* Postlarvae. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2003**, 71 (1), 68–74.
- (118) Dorman, D. C.; Struve, M. F.; Wong, B. A. Brain Manganese Concentrations in Rats Following Manganese Tetroxide Inhalation Are Unaffected by Dietary Manganese Intake. *Neurotoxicology* **2002**, 23 (2), 185–195.
- (119) Dorman, D. C.; Struve, M. F.; James, R. a; Marshall, M. W.; Parkinson, C. U.; Wong, B. a. Influence of Particle Solubility on the Delivery of Inhaled Manganese to the Rat Brain: Manganese Sulfate and Manganese Tetroxide Pharmacokinetics Following Repeated (14-Day) Exposure. *Toxicol. Appl. Pharmacol.* **2001**, 170 (2), 79–87.
- (120) Fecht-Christoffers, M. M.; Braun, H.-P.; Lemaitre-Guillier, C.; VanDorsseleer, A.; Horst, W. J. Effect of Manganese Toxicity on the Proteome of the Leaf Apoplast in Cowpea. *Plant Physiol.* **2003**, 133 (4), 1935–1946.
- (121) Nagajyoti, P. C.; Lee, K. D.; Sreekanth, T. V. M. Heavy Metals, Occurrence and Toxicity for Plants: A Review. *Environ. Chem. Lett.* **2010**, 8 (3), 199–216.
- (122) Kitao, M.; Lei, T. T.; Koike, T. Effects of Manganese Toxicity on Photosynthesis of White Birch (*Betula Platyphylla* Var. *Japonica*) Seedlings. *Physiol. Plant.* **1997**, 101 (2), 249–256.
- (123) Table, P.; Africa, S. Manganese and Manganese Alloys; 1882; Vol. 7.
- (124) Kettritz, U.; Schlund, J. F.; Wilbur, K.; Eisenberg, L. B.; Semelka, R. C. Comparison of Gadolinium Chelates with Manganese-DPDP for Liver Lesion Detection and Characterization: Preliminary Results. *Magn. Reson. Imaging* **1996**, 14 (10), 1185–1190.
- (125) Jin, M.; Spillane, D. E.; Geraldles, C. F.; Williams, G. R.; Bligh, S. W. Gd(iii) Complexes Intercalated into Hydroxy Double Salts as Potential MRI Contrast Agents. *Dalt. Trans* **2015**, 44 (47), 20728–20734.
- (126) Salamanca, G.; Díaz, G.; Fernández, R.; Fernández, B. Multinodular Focal Hepatic Steatosis. *Cirugía Española* **2016**, 94 (4), 240–2041.
- (127) Cerrato, J. M.; Reyes, L. P.; Alvarado, C. N.; Dietrich, A. M. Effect of PVC and Iron Materials on Mn(II) Deposition in Drinking Water Distribution Systems. *Water Res.* **2006**, 40 (14), 2720–2726.
- (128) OSHA. TABLE Z-1 - Limits for Air Contaminants [http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show\\_document?p\\_table=STANDARDS&p\\_id=9992](http://www.osha.gov/pls/oshaweb/owadisp.show_document?p_table=STANDARDS&p_id=9992) (accessed Apr 25, 2016).
- (129) Vitarella, D.; Moss, O.; Dorman, D. C. Pulmonary Clearance of Manganese Phosphate, Manganese Sulfate, and Manganese Tetraoxide by CD Rats Following Intratracheal Instillation. *Inhal Toxicol* **2000**, 12 (10), 941–957.
- (130) Martin, C. J. Manganese Neurotoxicity: Connecting the Dots along the Continuum of Dysfunction. *Neurotoxicology* **2006**, 27 (3), 347–349.
- (131) McLean, E.; Cogswell, M.; Egli, I.; Wojdyla, D.; de Benoist, B. Worldwide Prevalence of Anaemia, WHO Vitamin and Mineral Nutrition Information System, 1993–2005. *Public Health Nutr.* **2009**, 12 (04), 444.
- (132) Aaseth, J.; Crisponi, G.; Andersen, O. Chelation Treatment During Acute and Chronic Metal Overexposures—Experimental and Clinical Studies. In *Chelation Therapy in the Treatment of Metal Intoxication*; Elsevier Inc., 2016; pp 85–252.
- (133) Crawford, S.; Davis, K.; Saddler, C.; Joseph, J.; Catapane, E. J. The Ability of PAS, Acetylsalicylic Acid and Calcium Disodium EDTA to Protect Against the Toxic Effects of Manganese on Mitochondrial Respiration in Gill of *Crassostrea Virginica*. *In Vivo (Brooklyn)*. **2011**, 33 (1), 7–14.
- (134) Zheng, W.; Jiang, Y. M.; Zhang, Y.; Jiang, W.; Wang, X.; Cowan, D. M. Chelation Therapy of Manganese Intoxication with Para-Aminosalicylic Acid (PAS) in Sprague-

- Dawley Rats. *Neurotoxicology* **2009**, *30* (2), 240–248.
- (135) Jiang, Y.-M.; Mo, X.-A.; Du, F.-Q.; Fu, X.; Zhu, X.-Y.; Gao, H.-Y.; Xie, J.-L.; Liao, F.-L.; Pira, E.; Zheng, W. Effective Treatment of Manganese-Induced Occupational Parkinsonism With P-Aminosalicylic Acid: A Case of 17-Year Follow-Up Study. *J. Occup. Environ. Med.* **2006**, *48* (6), 644–649.
- (136) Kubán, P.; Nguyen, H. T. A.; Macka, M.; Haddad, P. R.; Hauser, P. C. New Fully Portable Instrument for the Versatile Determination of Cations and Anions by Capillary Electrophoresis with Contactless Conductivity Detection. *Electroanalysis* **2007**, *19* (19-20), 2059–2065.
- (137) Wang, Z.; Sun, X.; Li, C.; He, X.; Liu, G. On-Site Detection of Heavy Metals in Agriculture Land by a Disposable Sensor Based Virtual Instrument. *Comput. Electron. Agric.* **2016**, *123*, 176–183.
- (138) United State Pharmacopeia. <1225> Validation of Compendial Procedures. In *The United States Pharmacopoeia XXXVII: The National Formulary XXXII*; 2014; pp 1–5.





## ANEXO 1

### Espectro de luz emitido por el sistema portátil

