

SUBSTRATOS SERS: UNA HERRAMIENTA EFECTIVA PARA LA DETECCIÓN DE MICRO/NANOPLÁSTI COS EN EL MEDIO AMBIENTE

SERS SUBSTRATES: AN EFFECTIVE TOOL FOR THE DETECTION OF
MICRO/NANOPLASTICS IN THE ENVIRONMENT

Rafael Villamil Carreón

ISSN 2448-5829

Año 11, No. 31, 2025, pp. 69 - 77

RD-ICUAP

<https://orcid.org/0000-0003-2087-1375>

fecha de recepción 00/04/2024

fecha de revisión 2/12/2024

fecha de publicación 20/01/2025

Facultad de Ciencias Físico Matemáticas, Benemérita Universidad
Autónoma de Puebla, Av. San Claudio y Av. 18 sur., Puebla, Pue., C. P.
72570, México.

r.villamilcarreon@viep.com.mx

Resumen

Hoy en día, se han encontrado de forma abundante partículas de micro/nanoplásticos (MNP) en los entornos de agua marina, agua dulce, agroecosistemas, atmósfera, alimentos, agua potable, flora, fauna y otras ubicaciones remotas. El conocimiento sobre la toxicidad de los MNP en humanos aún es limitado, pero se ha establecido que esta toxicidad está influenciada principalmente por la concentración de exposición, los componentes de las partículas, los contaminantes adsorbidos, los órganos involucrados y la susceptibilidad individual. La falta de técnicas de identificación apropiadas para las extracciones y caracterizaciones, así como la cuantificación y origen de materiales submicrométricos o nanométricos dificulta la tarea del análisis de MNP presentes en el suelo, el aire y el agua. Los nanomateriales metálicos pueden explotarse de diferentes maneras debido a sus peculiares propiedades ópticas y electrónicas, como lo es la técnica de espectroscópica de dispersión Raman de superficie mejorada (SERS por sus siglas en inglés). SERS permite la identificación de huellas dactilares estructurales de moléculas en bajas concentraciones aprovechando principalmente la amplificación de campos eléctricos producidos por nanoestructuras metálicas que funcionan como antenas. La aplicación de sustratos SERS en la detección de MNP parece ser una solución para la detección futura de este tipo de contaminantes en una amplia gama de entornos naturales y biológicos.

Palabras clave: sustrato SERS, micro/nanoplásticos, medio ambiente, contaminación, nanopartículas metálicas

Abstract

Nowadays, micro/nanoplastic particles have been found abundantly in the environments of marine water, freshwater, agroecosystems, atmosphere, food, drinking water, flora, fauna and other remote locations. Knowledge about the toxicity of micro/nanoplastics in humans is still limited, but it has been established that this toxicity is mainly influenced by the exposure concentration, the components of the particles, the adsorbed contaminants, the organs involved and individual susceptibility. The lack of appropriate characterization techniques for extractions and characterizations, as well as the quantification and identification of submicrometric or nanometric materials, makes the task of analyzing micro/nanoplastics present in soil, air and water difficult. Plasmonic materials can be exploited in different ways due to their peculiar optical and electronic properties, such as the surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectroscopic technique. SERS allows the identification of structural fingerprints of molecules at low concentrations by mainly taking advantage of the amplification of electric fields produced by metallic nanostructures that function as antennas. The application of SERS substrates in the detection of micro/nanoplastics appears to be a solution for the future detection of this type of contaminants in a wide range of natural and biological environments.

Keywords: SERS substrate, micro/nanoplastics, environment, pollution, metal nanoparticles

Introducción

El plástico es un material que proporciona un enorme beneficio social. Actualmente, la producción mundial supera los 320 millones de toneladas al año, de las cuales más del 40% se utiliza como envases de un solo uso, lo que genera una gran cantidad de residuos plásticos (Wright et al., 2017). En los últimos 70 años, hemos fomentado un enorme aumento en la producción mundial de plástico, aumentando año con año la cantidad de residuos plásticos, que en consecuencia se ha extendido al medio ambiente hasta tal punto que podemos decir que vivimos en un mundo de plástico. La exposición de estos residuos plásticos a la radiación solar acelera su degradación, lo que hace que se vuelva quebradizo y en combinación con las condiciones de degradación ambiental, los fragmentos de plástico pueden descomponerse en fragmentos miles de veces más pequeños que su tamaño original dando lugar a la creación de residuos plásticos denominados microplásticos (1–1000 μm) y nanoplasticos (1–1000 nm). Hoy en día, se han encontrado de forma abundante partículas de micro/nanoplasticos (MNP) en una amplia gama de formas, polímeros, tamaños y concentraciones en los entornos de agua marina, agua dulce, agroecosistemas, atmósfera, alimentos, agua potable, flora, fauna y otras ubicaciones remotas (Campanale et al., 2020). Al ingresar en la cadena alimenticia los efectos adversos sobre los organismos expuestos a los MNP se pueden dividir en dos categorías: efectos físicos y efectos químicos. El primero está relacionado con el tamaño, la forma y la concentración de las partículas de los MNP, y el segundo está relacionado con las sustancias químicas peligrosas asociadas con componentes o posibles sustancias adheridas (Rahman et al., 2021). La ingesta de MNP por parte de los seres humanos ha comenzado a ser bastante evidente. Los principales medios de entrada al cuerpo humano pueden ser por ingestión, por inhalación o por contacto con la piel. Tras la introducción de MNP en el cuerpo humano, su destino y sus efectos siguen siendo controvertidos y poco conocidos. El conocimiento sobre la toxicidad en humanos aún es limitado, pero se ha establecido que esta toxicidad

está influenciada principalmente por la concentración de exposición, los componentes de las partículas, los contaminantes adsorbidos, los órganos involucrados y la susceptibilidad individual (Enfrin et al., 2021). La falta de técnicas de identificación apropiadas para la extracción y caracterización, así como la cuantificación y origen de materiales submicrométricos o nanométricos dificulta la tarea del análisis de MNP presentes en el suelo, el aire y el agua (Jiménez-Lamana et al., 2023). Se requiere el desarrollo de nuevas estrategias analíticas capaces de detectar, identificar y cuantificar nano y microplásticos en baja concentración en una amplia gama de medios. Sin embargo, el análisis y seguimiento de la contaminación por MNP resulta especialmente desafiante por muchas razones que involucran la preparación de muestras y los procesos involucrados en la distribución y destino de los plásticos (Mintenig et al., 2018). Alternativas para controlar la identificación y cuantificación son la utilización de métodos de espectroscopia, imágenes de microscopía y también mediante análisis visual. Las técnicas de espectroscopia vibracional como la transformada de Fourier infrarroja y la espectroscopía Raman se utilizan ampliamente para identificar la composición química de MNP. El principio básico de estas técnicas es hacer que la molécula objetivo vibre al interactuar con la luz de un haz láser. Estas vibraciones son únicas y se pueden detectar para identificar el tipo de molécula que se está analizando, ya que pueden proporcionar información sobre los grupos funcionales y la estructura molecular además de información sobre el tamaño, la distribución de tamaño y la morfología (Schiavi et al., 2023).

Las técnicas basadas en nanomateriales han mostrado resultados prometedores en este campo sobre el uso de materiales de metales nobles que involucran en la mayoría de los estudios nanopartículas de oro y plata para la detección de MNP. Los materiales metálicos en escala nanométrica pueden explotarse de diferentes maneras debido a sus peculiares propiedades ópticas y electrónicas como lo es la técnica espectroscópica de dispersión Raman de superficie mejorada (SERS por sus siglas en inglés Surface Enhanced Raman scattering) (Cai et al.,

2021). Las ventajas de SERS son un pico nítido de alta resolución definido como una huella dactilar molecular, la naturaleza no invasiva del método, la simplicidad de la manipulación de la muestra, la velocidad del análisis, la identificación del analito in situ y la portabilidad del instrumento (Dey, 2023). Por lo tanto, ha habido un creciente interés en el diseño y la aplicación de nanopartículas metálicas utilizando espectroscopia Raman para analizar MNP, esperando que SERS sea adecuado para el desarrollo de una metodología para cuantificar e identificar los diferentes tipos de MNP que se desprenden de los distintos polímeros existentes.



Figura 1. Principales rutas de introducción de MNP al cuerpo humano

Espectroscopia Raman de Superficie Mejorada (SERS)

SERS es una técnica altamente sensible que mejora la dispersión Raman de moléculas distribuidas cerca de materiales metálicos nanoestructurados como el caso de nanopartículas con forma esférica, cubos, estrellas, dendritas, etc. SERS permite la identificación de huellas dactilares estructurales de moléculas en bajas concentraciones hasta el punto de poder detectar las vibraciones de una sola molécula, aprovechando principalmente la amplificación de campos eléctricos producidos por nanoestructuras metálicas que funcionan como antenas localizando y mejorando la señal de la molécula objetivo. Debido a su sensibilidad y selectividad ultraaltas, esta técnica

tiene una amplia gama de aplicaciones en química de superficies e interfaces, catálisis, nanotecnología, biología, biomedicina, ciencia de los alimentos, análisis ambiental y otras áreas (Han et al., 2022).

En la actualidad, muchos grupos de investigadores han dedicado muchos esfuerzos para fabricar nanoestructuras y microestructuras homogéneas y reproducibles, utilizando una gran variedad de métodos químicos y físicos para diseñar sustratos SERS que puedan estar disponibles comercialmente. Metales nobles con características ópticas interesantes como la plata y el oro son utilizados para crear sustratos perfectos para SERS. Las superficies nanoestructuradas tienen la ventaja de que son muy compatibles con el uso en un microscopio y pueden prepararse y usarse cuando sea necesario. Simplemente, se agrega una gota de una solución líquida preparada con una cierta concentración de la molécula que se desea detectar a un sustrato SERS preparado y se analiza la región de interés. SERS puede considerarse una técnica madura capaz de garantizar que su potencial pueda explotarse en análisis de rutina y de control de calidad.

Aplicación de sustratos SERS en la detección de MNP

Hasta el momento se han publicado pocos artículos sobre la detección de MNP en muestras reales utilizando SERS. A pesar de la alta expectativa de que SERS sea adecuado para el análisis de contaminantes plásticos, todavía existen muchas limitaciones. En este punto, resumimos brevemente la investigación hasta el momento en muestras reales.

SERS es una poderosa herramienta para la detección de contaminantes en una amplia gama de áreas de investigación. El desafío tecnológico es el desarrollar un sustrato SERS económico y reproducible para muestras de MNP de baja concentración para el muestreo, preparación, identificación y cuantificación en diferentes matrices ambientales. Aunque SERS es una técnica muy conocida

principalmente en los campos biológico y forense, su aplicación para la detección de MNP ambientales es un tema que ha empezado a despertar el interés de la comunidad científica (Dey, 2023). Hasta la fecha, ninguna tecnología podía capturar simultáneamente información química y morfológica de los nanoplásticos mientras se realizaba una detección cuantitativa. SERS ha demostrado un rendimiento excepcional en la detección de trazas de contaminantes, además de proporcionar información morfológica.

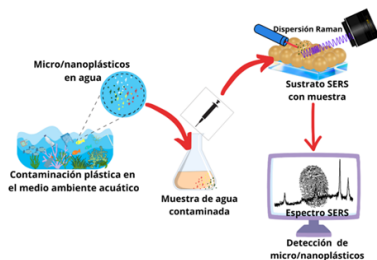


Figura 2. Metodología de la aplicación de un sustrato SERS para analizar muestras reales contaminadas con micro/nanoplásticos

El desarrollo de sustratos SERS de películas de plata ha proporcionado un entorno de prueba uniforme para detectar MNP. Sorprendentemente, las partículas nanoplásticas de poliestireno individuales de hasta 200 nm se pueden visualizar directamente en este sustrato alcanzando un límite de detección de 5 partes por millón en agua embotellada, agua del grifo y agua de río (Chang et al., 2022). Por otra parte, la utilización de coloides de plata como sustrato SERS ha permitido el análisis cualitativo de microplásticos y nanoplásticos en ambientes acuáticos. Los tamaños de partículas de microplásticos y nanoplásticos incluyen 100 nm, 500 nm y 10 μm . Las señales Raman de MNP en agua pura y agua de mar muestran una buena eficiencia de mejora. El método de detección basado en SERS supera las limitaciones en líquidos y puede detectar plásticos de 100 nm en concentraciones de hasta 40 partes por billon, proporcionando más posibilidades para la detección rápida en ambientes acuáticos en el futuro (Lv et al., 2020). La deposición de una capa de nanopartículas de oro absorbidas por una esponja puede detectar trazas de microplásticos

en muestras de agua no tratadas con un límite de detección de 1 parte por billon para los MNP. Para las aplicaciones de muestra reales, se ha utilizado agua de nieve, agua de mar, agua de río y agua de lluvia (Yin et al., 2021). Los trabajos iniciales en esta nueva área de detección son prometedores para futuras aplicaciones en detección de MNP en fluidos biológicos, alimentos y productos para el cuidado personal.

Limitaciones y perspectivas en la detección de nanoplásticos con SERS

Los avances en la ciencia de los materiales pueden ser cruciales, ya que pueden conducir a la creación de nuevos sustratos SERS diseñados específicamente para el análisis de MNP. En este caso la detección mediante SERS presenta un desafío en la optimización del sustrato para una buena señal SERS implementando el desarrollo de estructuras que sean reproducibles y homogéneas para estandarizar un sustrato especializado en detectar MNP en diferentes muestras reales. Se sabe que las nanoestructuras que tienen bordes con forma de punta o estructuras rugosas a nivel micro y nanométrico, son más efectivas para mejorar la intensidad de campos electromagnéticos en comparación con películas delgadas metálicas, las nanopartículas esféricas o sus agregados. Por otra parte, para la detección de contaminantes en medios acuosos con SERS, es necesario recuperar los MNP mediante purificación química y física de muestras. Esto exige métodos de muestreo y recolección eficaces que puedan extraer los contaminantes externos para poder separar los MNP presentes en muestras reales. Dado que la cantidad total de microplásticos en muestras reales es muy baja en comparación con la cantidad de sólidos orgánicos, inorgánicos o naturales, se debe filtrar la máxima cantidad posible de agua mediante técnicas de pretratamiento, filtración o utilizar una base de datos de nanoplásticos para la eliminación post análisis de las bandas de impurezas mediante software.

Aunque la investigación en el campo de la detección y cuantificación de nanoplás-

ticos basada en SERS aún se encuentra en su etapa emergente, hay todo un mundo de oportunidades disponibles. El análisis de MNP en muestras de campo reales continúa presentando un vacío metodológico importante (Mogha et al., 2023). Por lo tanto, la cuantificación de la contaminación ambiental por residuos plásticos utilizando un método bien desarrollado y validado, por ejemplo, SERS se puede combinar con otras técnicas para mejorar su sensibilidad y eficiencia, ya sea microscopía de fuerza atómica o microscopía electrónica de barrido.

El enfoque SERS para detectar MNP representa una innovación de vanguardia que debería explotarse aún más para encontrar métodos estandarizados y más efectivos para identificar moléculas de MNP. A pesar de sus capacidades prometedoras, desafíos como muestras complejas que incluyen más de un polímero y sus derivados, producción en masa, repetibilidad de sustratos activos SERS, mediciones SERS confiables y cumplimiento de las regulaciones para el escenario de pruebas a gran escala son desafíos para detecciones confiables (Vélez-Escamilla et al., 2022). Por tanto, es crucial seguir desarrollando técnicas SERS que comparen la detección ultrasensible de MNP en matrices complejas. Podría representar un avance en el estudio de estas moléculas presentes como contaminantes en el medio ambiente o incluso como agentes tóxicos en nuestro organismo. El desarrollo de sustratos SERS para identificar MNP constituye una alternativa prometedora que podría permitir una comprensión más profunda del destino final de los desechos plásticos, su impacto en nuestra salud y sus consecuencias para el medio ambiente.

Conclusiones

A medida que el desarrollo de nuevos sustratos SERS resuelva las limitaciones de reproducibilidad y costo de producción, estos dispositivos se volverán más accesibles ampliando las áreas de su aplicación. Además, la elección de las nanoestructuras plasmónicas utilizadas en el sustrato también es fundamental para obtener mejores resultados de mejora y poder detectar MNP de manera efectiva. SERS es una tecnología con gran potencial, que ofrece una excelente sensibilidad y la capacidad de identificar MNP en distintos ambientes. Se espera que SERS pueda detectar muestras de mayor importancia práctica en el campo del medio ambiente en los próximos años. Las condiciones óptimas determinadas por el tipo de sustrato SERS, la configuración experimental y los analitos determinan el nivel de detección y ayudan a mejorar el desarrollo y diseño de la tecnología SERS para aplicaciones apropiadas.

Declaración de privacidad

Los datos personales facilitados por los autores a RD-ICUAP se usarán exclusivamente para los fines declarados por la misma, no estando disponibles para ningún otro propósito ni proporcionados a terceros.

Declaración de no Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existe conflicto de interés alguno

Agradecimientos

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la Beca para estudios de Posgrado CVU no. 89o817.

Referencias

- Cai, H., Xu, E. G., Du, F., Li, R., Liu, J., & Shi, H. (2021). Analysis of environmental nanoplastics: Progress and challenges. *Chemical Engineering Journal*, 410, 128208. doi: 10.1016/J.CEJ.2020.128208
- Campanale, C., Massarelli, C., Savino, I., Locaputo, V., & Urrichio, V. F. (2020). A Detailed Review Study on Potential Effects of Microplastics and Additives of Concern on Human Health. *International Journal of Environmental Research and Public Health* 2020, Vol. 17, Page 1212, 17(4), 1212. doi: 10.3390/IJERPH17041212
- Chang, L., Jiang, S., Luo, J., Zhang, J., Liu, X., Lee, C. Y., & Zhang, W. (2022). Nanowell-enhanced Raman spectroscopy enables the visualization and quantification of nanoplastics in the environment. *Environmental Science: Nano*, 9(2), 542–553. doi: 10.1039/D1EN00945A
- Dey, T. (2023). Microplastic pollutant detection by Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): a mini-review. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 8(1), 41–48. doi: 10.1007/S41204-022-00223-7/FIGURES/5
- Enfrin, M., Hachemi, C., Hodgson, P. D., Jegatheesan, V., Vrouwenvelder, J., Callahan, D. L., Lee, J., & Dumée, L. F. (2021). Nano/micro plastics – Challenges on quantification and remediation: A review. *Journal of Water Process Engineering*, 42, 102128. doi: 10.1016/J.JWPE.2021.102128
- Han, X. X., Rodriguez, R. S., Haynes, C. L., Ozaki, Y., & Zhao, B. (2022). Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Nature Reviews Methods Primers* 2022 1:1, 1(1), 1–17. doi: 10.1038/s43586-021-00083-6
- Jiménez-Lamana, J., Gondikas, A., Mattsson, K., & Gigault, J. (2023). Editorial: Analytical methodologies for the analysis and monitoring of nano/microplastics pollution. *Frontiers in Environmental Chemistry*, 4, 1191236. doi: 10.3389/FENVC.2023.1191236
- Lv, L., He, L., Jiang, S., Chen, J., Zhou, C., Qu, J., Lu, Y., Hong, P., Sun, S., & Li, C. (2020). In situ surface-enhanced Raman spectroscopy for detecting microplastics and nanoplastics in aquatic environments. *Science of The Total Environment*, 728, 138449. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.138449
- Mintenig, S. M., Bäuerlein, P. S., Koelmans, A. A., Dekker, S. C., & Van Wezel, A. P. (2018). Closing the gap between small and smaller: towards a framework to analyse nano- and microplastics in aqueous environmental samples. *Environmental Science: Nano*, 5(7), 1640–1649. doi: 10.1039/C8EN00186C

- Mogha, N. K., & Shin, D. (2023). Nanoplastic detection with surface enhanced Raman spectroscopy: Present and future. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 158, 116885. doi: 10.1016/J.TRAC.2022.116885
- Rahman, A., Sarkar, A., Yadav, O. P., Achari, G., & Slobodnik, J. (2021). Potential human health risks due to environmental exposure to nano- and microplastics and knowledge gaps: A scoping review. *Science of The Total Environment*, 757, 143872. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2020.143872
- Schiavi, S., Parmigiani, M., Galinetto, P., Albini, B., Taglietti, A., & Dacarro, G. (2023). Plasmonic Nanomaterials for Micro- and Nanoplastics Detection. *Applied Sciences* 2023, Vol. 13, Page 9291, 13(16), 9291. doi: 10.3390/APP13169291
- Vélez-Escamilla, L. Y., & Contreras-Torres, F. F. (2022). Latest Advances and Developments to Detection of Micro- and Nanoplastics Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Particle & Particle Systems Characterization*, 39(3), 2100217. doi: 10.1002/PPSC.202100217
- Wright, S. L., & Kelly, F. J. (2017). Plastic and Human Health: A Micro Issue? *Environmental Science and Technology*, 51(12), 6634–6647. doi: 10.1021/ACS.EST.7B00423/ASSET/IMAGES/LARGE/ES-2017-004235_0003.JPEG
- Yin, R., Ge, H., Chen, H., Du, J., Sun, Z., Tan, H., & Wang, S. (2021). Sensitive and rapid detection of trace microplastics concentrated through Au-nanoparticle-decorated sponge on the basis of surface-enhanced Raman spectroscopy. *Environmental Advances*, 5, 100096. doi: 10.1016/J.ENVADV.2021.100096