

NANOMATERIALES PARA LA DETECCIÓN DE CONTAMINANTES EN EL AGUA

Amado Carlos García-Velasco*, Adriana Báez-Rodríguez, María Guadalupe Soriano-Rosales, Hugo Smek-Baños, Marcos Luna-Cervantes, Alan Manuel Ceballos-Valle, Luis Zamora-Peredo.

*Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología,
Universidad Veracruzana, Boca del Río, Veracruz, México.*

**amadocarlosgv@outlook.com*

RESUMEN

El desarrollo de los países ha implicado un incremento importante de la contaminación del medio ambiente, específicamente el agua, que es uno de los medios receptores de dichos contaminantes. Existen contaminantes metálicos como el mercurio o el arsénico que se han estudiado por años, pero es posible que además existan, otros tipos de contaminantes como los grupos fenoles y nitros, el ácido domoico, hidrocarburos aromáticos polinucleares, histaminas, pesticidas y demás compuestos químicos que de alguna manera están inmiscuidos en el agua; a través de las especies marinas o suelos, y puedan estar presentes en el consumo de nuestros hogares. En este artículo, se presentan los fundamentos físicos de la técnica óptica SERS que en los años recientes se ha utilizado para la detección de contaminantes, aún cuando la concentración de éstos sea muy baja. Para la implementación de esta técnica, es necesario dar un tratamiento especial a la superficie de láminas metálicas, de manera que la superficie contenga “nanomateriales” y estos ayuden de manera significativa la detección. También se presentan los avances que se tienen en MICRONA en la fabricación de esos nanomateriales y que en un futuro podrían utilizarse en la detección de contaminantes del agua.

Palabras clave: SERS, espectroscopia Raman, nanomateriales, óxido de zinc.

Introducción

El agua limpia, libre de químicos tóxicos, es esencial para la salud humana y el desarrollo económico; esto es claro cuando consideramos sus múltiples usos, como el agua potable, la agricultura, los usos zootécnicos y los sistemas industriales. Además, la demanda de agua limpia aumenta continuamente debido a la industrialización global y al crecimiento socioeconómico de los países emergentes. Desafortunadamente, la contaminación atmosférica, de los suelos y descargas de residuos líquidos, son algunos de los orígenes de la contaminación de los acuíferos que son nuestras principales fuentes de agua potable.

En aguas marinas, así como en aguas fluviales y acuíferos, pueden estar presentes compuestos químicos (generalmente herbicidas, pesticidas y agentes antibacterianos utilizados en la agricultura y la profilaxis de zoológicos). Muchos de estos compuestos tienen estructuras moleculares similares a los productos naturales y se degradan de forma natural o mediante su propia inestabilidad química o fotoquímica. Pero cuando estos compuestos son estables, pueden alterar el ecosistema, acumulándose en organismos vivos o difundándose a través del medio ambiente por **volatilización**, disolución o **percolación** de suelos contaminados [1]. Por lo que, la contaminación del agua, se origina no sólo de manera directa, si no que puede originarse desde otros medios sin importar la distancia.

A continuación, se presentan algunos contaminantes presentes en el agua que han sido objeto de estudio debido a su alto impacto con el medio ambiente y por lo tanto, con la salud humana.

Los nitrofenoles y nitroanilinas

Los nitrofenoles son una clase de contaminantes que hoy día generan una alarma ambiental como responsables de daños severos a la vegetación. Estos compuestos pueden derivar de la combustión o, en mayor medida, de reacciones en la atmósfera por nitración u oxidación.

VOLATILIZACIÓN

Es el cambio de estado que sufre una sustancia cuando ocurre un incremento de la temperatura, pasando del estado sólido al gaseoso, sin pasar por el estado líquido.

PERCOLACIÓN

Se refiere al paso lento de un fluido a través de un material de tipo poroso.

El 4-nitrofenol (PNP) es uno de los contaminantes más estudiados porque se absorbe fácilmente y se acumula en los suelos, modificando drásticamente el pH del **humus**. Por lo tanto, este contaminante no se degrada y contamina las aguas fluviales, los acuíferos y el agua marina.

Las nitroanilinas son compuestos aromáticos que también pueden conllevar riesgos graves para el medio ambiente y, por lo tanto, para la salud humana. La 4-nitroanilina (PNA), en particular, se usa comúnmente en la síntesis de colorantes, antioxidantes y productos farmacéuticos. El compuesto es tóxico, es particularmente dañino para todos los organismos acuáticos y puede causar daños al medio ambiente a largo plazo. Por esta razón, ha sido categorizado como un contaminante prioritario por las agencias de protección ambiental de muchos países [2].

Ácido domoico

Por otro lado, el ácido domoico (DA, $C_{15}H_{21}NO_6$) es una neurotoxina excitatoria natural producida por ciertos organismos marinos, como el alga roja **Chondria armata** y la diatomea planctónica del género Pseudo-nitzschia. El ácido domoico es la toxina responsable de la intoxicación amnésica por mariscos (ASP). Los síntomas de ASP incluyen vómitos, náuseas, diarrea y calambres abdominales dentro de las 24 horas posteriores a la ingestión. En casos más severos, los síntomas neurológicos se desarrollan dentro de las 48 horas e incluyen dolor de cabeza, mareos, confusión, desorientación y pérdida de memoria corta, debilidad motora, convulsiones, respiración profusa, secreciones, arritmias cardíacas, coma y posiblemente la muerte.

El DA también ha resultado en la mortalidad de cientos de aves marinas, mamíferos y peces en varios lugares del mundo. Por lo tanto, estas toxinas continúan representando un riesgo global para la salud y la seguridad de los seres humanos y la vida silvestre.

El bioensayo en ratones es el método más utilizado para detectar muchas de estas toxinas en muestras de moluscos, pero la preocupación sobre el bienestar animal ha llevado a los investigadores a buscar métodos alternativos de detección. Los

HUMUS

Sustancia de varios compuestos coloidales orgánicos proveniente de la descomposición de los restos orgánicos por microorganismos y microorganismos descomponedores. Es rica en carbono y se encuentra principalmente en la parte alta de los suelos con actividad orgánica.

CHONDRIA ARMATA



Copyright 2011 by Taiju
Kitayama, National
Museum of Nature and
Science, Tokyo (TNS).

ensayos inmunoabsorbentes ligados a enzimas (ELISA) o la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) generalmente utilizados para detectar toxinas marinas, a pesar de su alta sensibilidad y robustez, son muy costosos, requieren mucho tiempo y una gran experiencia técnica, por lo tanto, no se aplica como métodos de control sistemáticos. En consecuencia, las pruebas típicas no se realizan rutinariamente en los productos del mar para el consumo. El tiempo de detección es un tema muy importante, ya que tales toxinas podrían estar presentes en mariscos perecederos.

Las toxinas producidas por las algas son responsables de aproximadamente 60,000 intoxicaciones humanas anualmente. Las toxinas de los mariscos también causan daños a la vida silvestre y tienen un impacto económico negativo en la industria de la recreación, el turismo y el marisco [3].

Hidrocarburos aromáticos polinucleares

Los hidrocarburos aromáticos polinucleares (**HAP**) en el agua de mar también son una preocupación constante ya que comprenden una alta actividad carcinogénica y mutagénica. Se originan predominantemente a partir de diferentes actividades hechas por el hombre. En general, se acepta que los HAPs no sustituidos en el mar son principalmente de origen pirogénico y los sustituidos con alquilo son principalmente de origen petrogénico.

El análisis actual de los HAP incluye su extracción de grandes cantidades de agua seguida de un análisis **cromatográfico**. Estos métodos son laboriosos, consumen mucho tiempo y son caros, por lo tanto no son aptos para monitorear lugares donde ocurren altas variaciones temporales o espaciales (por ejemplo, en estuarios o en fuentes puntuales) y se necesitan métodos in situ eficientes [4].

HAPs

Los HAPs pirogénicos se producen por la combustión incompleta de todo material orgánico, mientras que los HAPs petrogénicos son derivados del petróleo.

Las toxinas producidas por las algas son responsables de aproximadamente 60,000 intoxicaciones humanas anualmente.

CROMATOGRAFÍA

Técnica para separar los componentes (solutos) de una mezcla en función de las cantidades relativas de cada soluto distribuidas entre una corriente de fluido en movimiento, llamada fase móvil, y una fase estacionaria. La fase móvil puede ser un líquido o un gas, mientras que la fase estacionaria es sólida o líquida.

Histamina

Por último, la histamina es una **amina biogénica** responsable de la mayoría de los problemas de salud asociados con el consumo de productos del mar en todo el mundo [1]. Se ha reportado que la intoxicación por pescado con histamina es responsable de más del 30% de los incidentes de salud relacionados con el consumo de mariscos en EE. UU., Inglaterra y Gales [5].

El consumo de alimentos ricos en histamina puede desencadenar una gran variedad de síntomas que varían entre dolor de cabeza, mareos, palpitaciones, síntomas similares a alergias (erupción, rubor e hinchazón facial), náuseas, vómitos, calambres abdominales y diarrea.

Los métodos convencionales para el análisis de histamina incluyen cromatografía en capa fina (TLC), cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), ensayo por inmunoabsorción ligado a enzimas (ELISA) y métodos fluorométricos los cuales requieren a menudo protocolos que requieren mucho tiempo para extracción y derivación de histamina acompañada por personal calificado y equipo de alto costo (HPLC) o uso de enzimas y kits de prueba (ELISA) con costos considerables [1].

Como podemos ver, los métodos convencionales para detectar todos estos tipos de contaminantes presentan distintos inconvenientes como de personal altamente capacitado, equipos costosos, tiempos largos, entre otros, lo que ha provocado una búsqueda exhaustiva de nuevas metodologías para la detección de estos compuestos químicos. Es por este motivo que, en los últimos años, existe un interés creciente en la aplicación de espectroscopia Raman mejorada por superficie (SERS) para el análisis de contaminantes presentes en el agua o incluso, en los alimentos, debido a la alta sensibilidad, sencillez, bajo costo y el breve tiempo de análisis que esta técnica nos ofrece.

AMINAS BIÓGENAS

Son compuestos nitrogenados en alimentos expuestos a contaminación microbiana, por lo que en altos niveles pueden tener efectos negativos en la salud de los consumidores.

El consumo de alimentos ricos en histamina puede ocasionar dolor de cabeza, mareos, palpitaciones, síntomas similares a alergias (erupción, rubor e hinchazón facial), náuseas, vómitos, calambres abdominales y diarrea.

Efecto Raman y su mejora SERS

La técnica de **espectroscopia Raman** nos permite identificar de manera rápida información química y estructural de casi cualquier compuesto orgánico y/o inorgánico. El fenómeno ocurre cuando se hace incidir un haz de **luz monocromática** sobre el material a estudiar, al ocurrir dicha interacción luz-materia suceden varios fenómenos físicos de los cuales la dispersión es uno de ellos, y sobre el cual se basa esta técnica; de dicho fenómeno sólo una pequeña fracción de luz es dispersada inelásticamente la cual presenta un cambio en su frecuencia o energía, este cambio en relación con la frecuencia o energía incidente, nos dará información acerca de nuestro material puesto que cada material posee una frecuencia característica.

Dentro de las ventajas que nos ofrece esta técnica es que no requiere de una preparación especial el material a tratar, además que es una técnica no-destructiva, es decir, no habrá ninguna alteración de la superficie del material. Sin embargo, existen desventajas como una baja sensibilidad e interferencia de fluorescencia, dando como resultado poca señal y ruido presente en algunos materiales. Dentro de las soluciones a este problema, se encuentra la técnica SERS en donde se utilizan nanopartículas metálicas, comúnmente Au y Ag, para lograr un aumento en la señal Raman y desaparecer casi por completo la fluorescencia. Es por eso que esta técnica ha sido utilizada en sustancias a bajas concentraciones, en las que encontramos aquellas que son contaminantes.

Los nanomateriales (dimensiones del orden de 10^{-9} m), como los que se fabrican en el Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología (MICRONA), rondan en el orden de escalas atómicas y moleculares. Por lo tanto, es comprensible que los materiales a esta escala manifiesten propiedades distintas a las que tienen a escala “normal” o macroescala, por esta razón son tan importantes. Un rasgo muy significativo es que los nanomateriales, tendrán mayor área expuesta, por ejemplo; no será lo mismo tener una barra de oro que polvo de oro. Es la mayor área superficial (característica de los nanomateriales) la que da lugar a otros fenómenos. La técnica de espectroscopia Raman mejorada por superficie (SERS) como su nombre lo

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Nos permite identificar de manera rápida información química y estructural de casi cualquier compuesto orgánico y/o inorgánico.

La técnica SERS implica un aumento tanto de sensibilidad como de selectividad lo que hace posible la amplificación de señales de contaminantes presentes en el agua.

LUZ MONOCROMÁTICA

Es aquella que solo tiene una longitud de onda, es decir, que está formada por componentes de un solo color.

indica es una mejora de la espectroscopia Raman convencional, aprovechando las propiedades y fenómenos de los nanomateriales.

El utilizar nanoestructuras (nanohojas, nanocolumnas, nanoflores, microesferas, etc.) como soporte de nanopartículas de plata y oro empleadas en la técnica SERS, implica un aumento tanto de la sensibilidad como de la selectividad, lo que hace del Raman una técnica con prometedoras aplicaciones analíticas [6]. Dicha técnica hace posible la amplificación de señales de contaminantes presentes en el agua como, por ejemplo: pesticidas, metales pesados, hidrocarburos aromáticos, histamina, entre otros.

Nanomateriales obtenidos en el Centro MICRONA

En el Centro MICRONA se han obtenido satisfactoriamente nanopartículas de óxido de zinc (ZnO) a través de la técnica hidrotermal, una técnica química relativamente sencilla, la cual nos ha permitido obtener además de éstas, diversas estructuras de ZnO tales como nanohojas y microesferas, esto gracias a la influencia de varios factores dentro de la técnica, y que, al tener un buen control de éstos, nos facilitan la obtención del producto final.

Todas estas nanoestructuras permiten tener propiedades diferentes, pero en todas se logra tener una mayor área superficial, es decir, mayor área expuesta a otro medio, esto permite varios efectos, por ejemplo, mayor reactividad ya que finalmente hay mayor cantidad de átomos expuestos al medio, por lo que, estos materiales, son idóneos para la detección de contaminantes y para adherir a ellos las nanopartículas metálicas (substratos SERS) con el fin de detectar trazas de contaminantes en el agua (Figura 1).

Nanopartículas

Las nanopartículas son un conjunto de partículas, cuyas dimensiones se encuentran por debajo de los 100 nm.

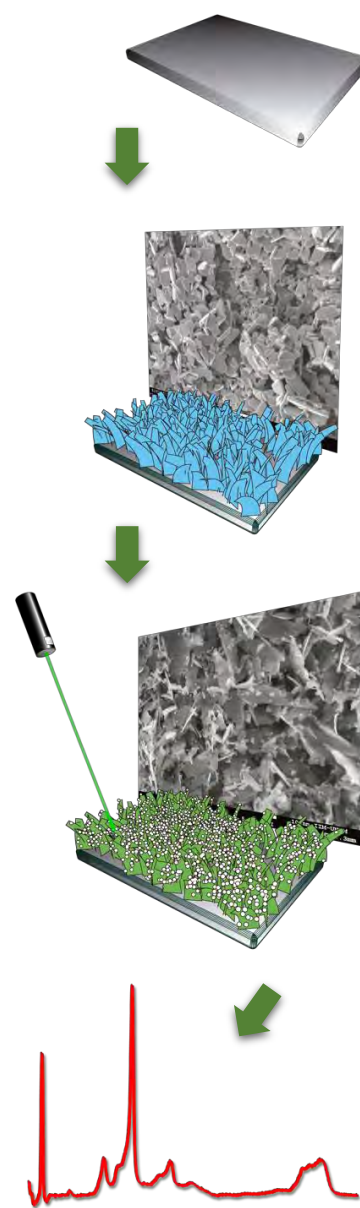


Figura 1. Esquema de fabricación de substratos SERS para la detección de contaminantes en el agua.

Actualmente, representa un área de investigación de gran interés, debido a la amplia variedad de propiedades que ofrecen.

El uso de **nanopartículas** es la versatilidad para diferentes aplicaciones como detección de contaminantes, sensores tumorales, inhibición de crecimiento bacteriano, entre otras. Dichas nanopartículas pueden ser compuestas por diversos elementos químicos como Óxido de Titanio, Plata, Cobre, Oro, Magnetita, Molibdeno, Óxido de Zinc, las cuales presentan una excelente compatibilidad, es decir, una baja toxicidad para el cuerpo humano, mientras sea la cantidad adecuada a ingerir o exposición de ellas.

En el Centro de Investigación, además de las nanopartículas de ZnO (Figura 2), también se han sintetizado nanopartículas de Ag, las cuales son una pieza clave en el desarrollo de la técnica SERS.

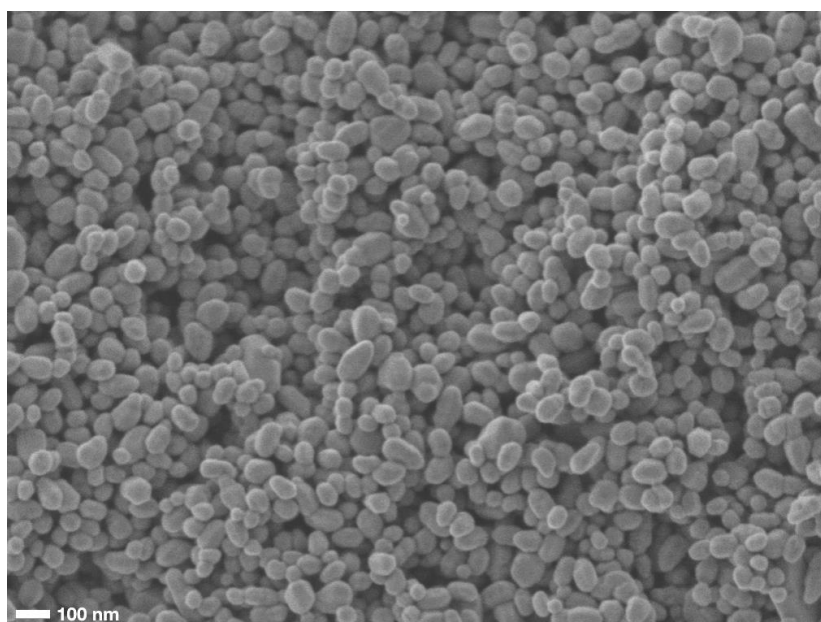


Figura 2. Nanopartículas de ZnO sintetizadas por el **método hidrotérmal**.

Nanohojas

Las nanohojas por su parte, ofrecen una alta área superficial, es decir, poseen una alta sensibilidad, lo que las convierte en una estructura idónea para detección de moléculas

NANOPARTÍCULAS Y SERS

Las nanopartículas metálicas se pueden funcionalizar para la detección de contaminantes en el agua a través de la Espectroscopia Raman mejorada por superficie (SERS).

El tamaño de las nanopartículas de ZnO sintetizadas en el Centro MICRONA ronda entre los 30 y 100 nm aproximadamente.

SÍNTESIS HIDROTÉRMAL

Se caracteriza por ser una técnica relativamente sencilla, de bajo costo y muy precisa. La morfología del producto final dependerá del ajuste de diferentes parámetros como la temperatura y tiempo de reacción, pH, tipo de precursor, entre otros.

tóxicas. Además, son muy estables y se obtienen en procesos de bajo costo.

Las nanohojas de **ZnO** sintetizadas en el Centro MICRONA fueron depositadas sobre sustrato de silicio (Si) por medio de la síntesis hidrotérmal (Figura 3); dentro de dicho proceso, parámetros como pH, temperatura y tiempo de reacción, tipo y concentración del precursor, tomaron un papel importante para la obtención de dicha morfología. Además de un buen control en la morfología de las **nanohojas**, se tiene un control adecuado en la homogeneidad, lo cual permite manipular la rugosidad presente en la película y así, tener un mejor dominio en la sensibilidad del material, lo cual es determinante en la técnica SERS.

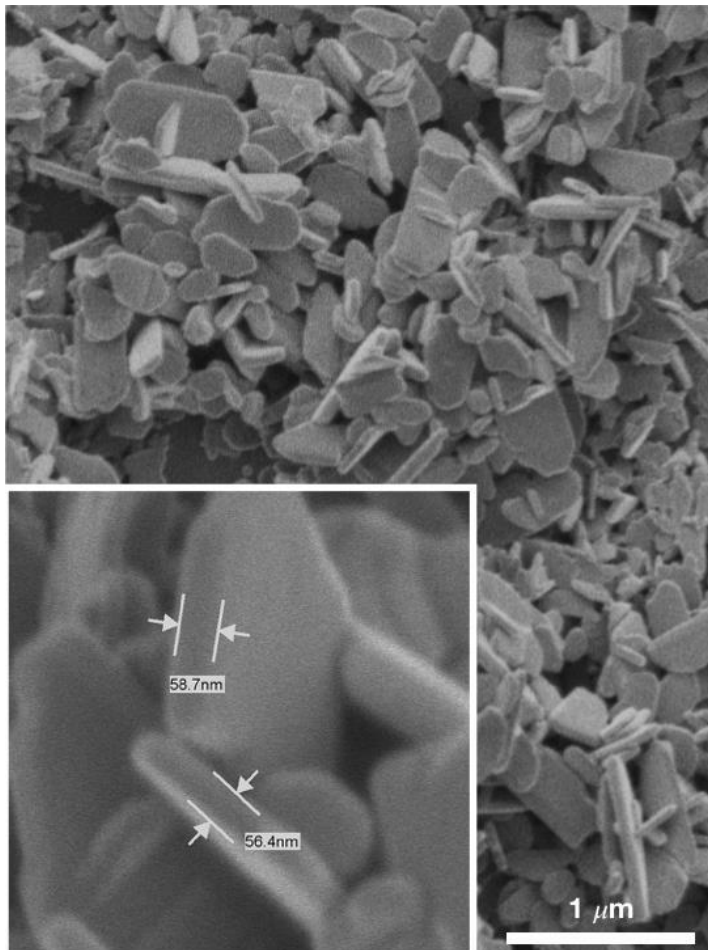


Figura 3. Nanohojas de ZnO sobre Si obtenidas por la síntesis hidrotérmal. En el cuadro inferior izquierdo se observan las dimensiones de los espesores los cuales están por debajo de los 100 nm.

ZNO

Es uno de los materiales más estudiados debido a sus excelentes propiedades físicoquímicas y su gran diversidad en cuanto a su morfología, propiedades y aplicaciones.

NANOHOJAS

Se caracterizan por tener espesores menores a 100 nm, mientras que sus anchos y largos son del orden de micras

Microesferas

Por último, las microesferas de ZnO, una morfología donde varias nanohojas de ZnO se entrelazan, las convierte en el candidato perfecto si a sensores nos referimos, puesto que, gracias a este arreglo, poseen una alta sensibilidad lo cual les facilita el adsorber distintas moléculas.

La concentración de los reactivos químicos para la obtención de este tipo de arreglo o morfología juega un papel importante. En la Figura 4, se observa una muestra que contiene conjuntos de nanohojas de ZnO agrupadas entre sí, formando microesferas, las cuales, incrementan el nivel de sensibilidad comparadas con las nanohojas de ZnO originales, por ello, el estudio exhaustivo en sensores de gas [7].

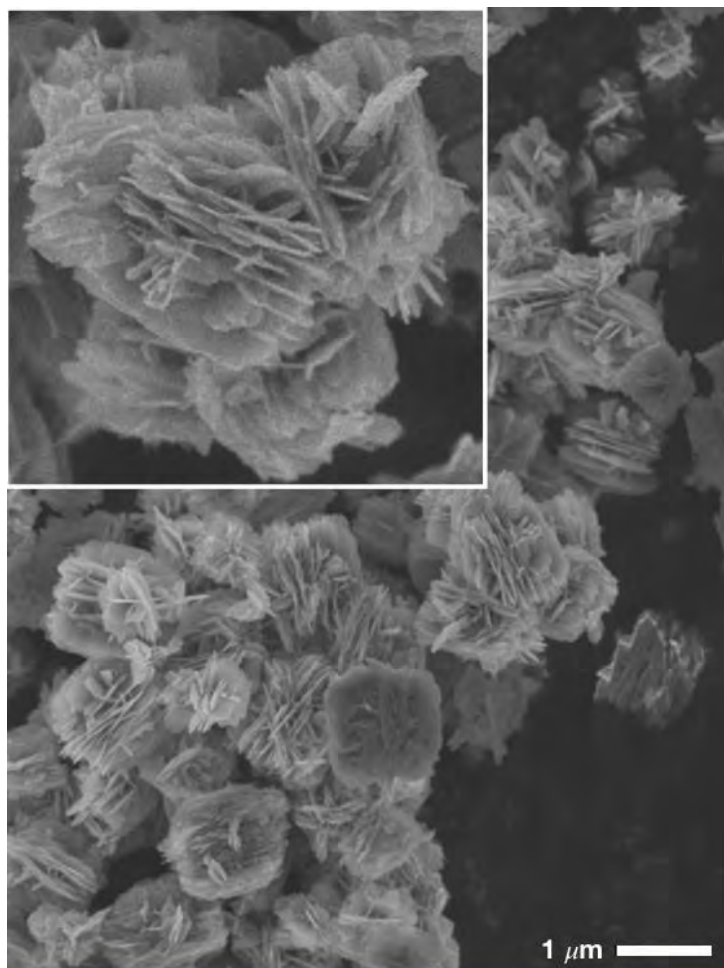


Figura 4. Microesferas formadas por multicapas de nanohojas de ZnO obtenidas por la síntesis hidrotérmal.

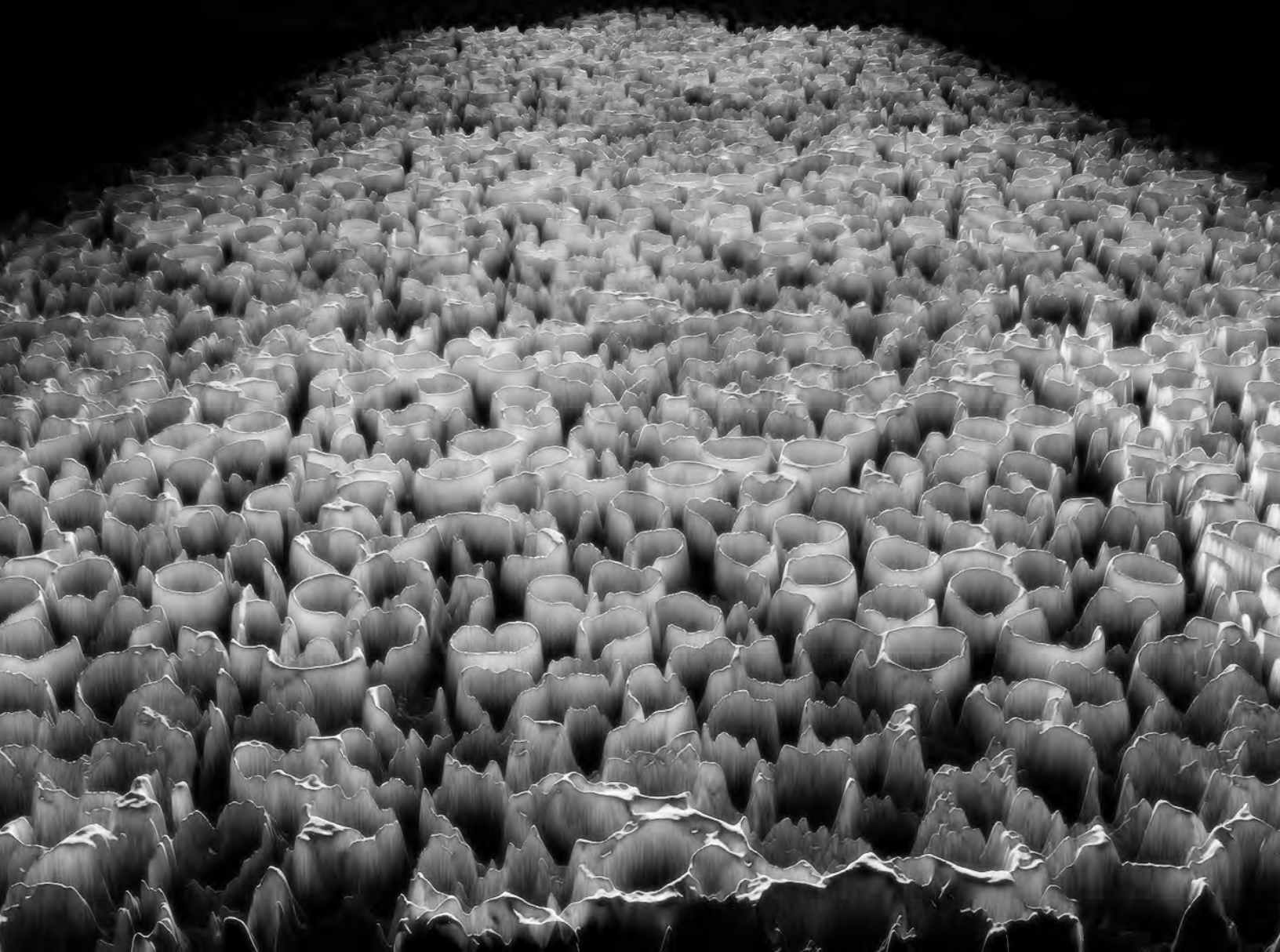
Conclusiones

En el Centro MICRONA se desarrolla una importante labor en el área de nanomateriales, la cual, actualmente es un área de gran interés debido a las increíbles propiedades que estos “nuevos” materiales nos ofrecen. Dentro de la gran brecha de aplicaciones que se pueden desarrollar, la detección de contaminantes del agua es un tema de sumo interés y de los más preocupantes en los últimos años, ya que la contaminación continúa siendo un problema grave que va en aumento con el transcurso de los años. Para lograr la detección de estos contaminantes se requiere un material, capaz de adsorber las moléculas tóxicas presentes en el agua aún cuando la concentración de éstas sea muy baja. Se sabe que el sustrato SERS es el idóneo para cumplir esta tarea y, que, para lograr el objetivo, se necesitará de un sustrato el cual contenga tanto nanoestructuras como nanopartículas metálicas. En este centro, se cuenta con el desarrollo de dichas nanoestructuras y se está trabajando en la elaboración de las nanopartículas metálicas. Además, se estudia y analiza el método más apropiado para adherir estas nanopartículas a los sustratos nanoestructurados, por lo que se espera que, en un futuro inmediato, se logren desarrollar sustratos SERS, los cuales nos permitan detectar contaminantes presentes en el agua de manera eficaz.

Referencias

- [1] T. Janci, D. Valinger, J. Gajdo Kljusuric, L. Mikac, S. Vidacek y M. Ivanda, «Determination of histamine in fish by Surface Enhanced Raman Spectroscopy using silver colloid SERS substrates,» *Food chemistry*, vol. CCXXIV, pp. 48-54, 2017.
- [2] M. Wang, B. De Vivo, W. Lu y M. Muniz-Miranda, «Sensitive Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Detection of Nitroaromatic Pollutants in Water,» *Applied Spectroscopy*, vol. LXVIII, n° 7, pp. 784-788, 2014.
- [3] C. M. Iler, B. Glamuzin, I. Poznia, K. Webe, D. Cialla, J. Popp y S. C. P. nazaru, «Amnesic shellfish poisoning biotoxin detection in seawater using pure or amino-functionalized Ag nanoparticles and SERS,» *Talanta*, vol. CXXX, pp. 108-115, 2014.
- [4] H. Schmidt, N. Bich Ha, J. Pfannkuche, H. Amann, H.-D. Kronfeldt y G. Kowalewska, «Detection of PAHs in seawater using surface-enhanced Raman scattering (SERS),» *Marine Pollution Bulletin*, vol. XLIX, pp. 229-234, 2004.
- [5] P. Dalgaard, J. Emborg, A. Kjølby, N. D. Sørensen y N. Z. Ballin, «Histamine and biogenic amines: formation and importance in seafood,» *Improving Seafood Products for the Consumer*, pp. 292-324, 2008.
- [6] R. Vazquez-Dulhat, «Nanotecnología en procesos ambientales y remedación de la contaminación,» *Mundo Nano*, vol. VIII, n° 14, pp. 70-80, 2015.
- [7] S. Gianluca Leonardi, «Two-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures for Gas Sensor Applications,» *Chemosensors*, vol. V, n° 2, pp. 1-28, 2017.

MATRIZ 3D DE NANOTUBOS DE TiO_2



La matriz ha sido generada por computadora a partir de las imágenes obtenidas por microscopio electrónico de barrido (SEM) con la finalidad de estudiar y apreciar de manera tridimensional (3D) los detalles que pueden pasar desapercibidos debido a las tonalidades grises típicas de una micrografía SEM.