



SAMIC
Asociación Argentina
de Microscopía



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE TUCUMÁN

C I M E



SAMIC 2024

8° Congreso Argentino
de Microscopía



LIBRO DE RESÚMENES

**ASOCIACIÓN ARGENTINA de MICROSCOPIA
(SAMIC)**

8° Congreso Argentino de Microscopía
SAMIC TUCUMAN 2024

Libro de Resúmenes

Tafí Viejo, Tucumán, Argentina
29, 30 y 31 de Mayo 2024

DetECCIÓN POR SERS DE PIRACLOSTROBINA USANDO NPsAg FUNCIONALIZADAS

SERS detection of pyraclostrobin using functionalized AgNPs

Domínguez A.N.^{1,2}, Juárez A.C.¹, Jiménez L.E.^{1,2}, Laime F.^{1,2}, Barrancos R.¹, Álvarez R.M.S.^{1,2}

RESUMEN

La espectroscopia Raman mejorada en superficie (SERS) es una versión de la espectroscopia Raman que se caracteriza por poseer una sensibilidad amplificada en varios órdenes de magnitud en virtud del uso de sustratos metálicos nanoestructurados [Guerrini & Graham, 2012]. Esta propiedad la convierte en una técnica invaluable para la detección de analitos específicos en matrices complejas. La funcionalización de los sustratos SERS es esencial, especialmente cuando las moléculas de interés no se adsorben eficientemente sobre las nanopartículas metálicas “desnudas” [Du & Jing, 2011]. El método más comúnmente utilizado para llevar a cabo la funcionalización de los sustratos SERS es la formación de monocapas autoensambladas (SAM) en la superficie del metal, siendo los tioles unas de las moléculas más utilizadas para este fin [Moiser-Boss, 2017].

Considerando que la piraclostrobina es un fungicida ampliamente utilizado en la agricultura, especialmente por el sector citrícola local, con conocidos impactos negativos en la fauna acuática y la salud humana [Elskus, 2014; Cobanoğlu, Coskun & Çayır, 2019], nuestra investigación se enfoca en desarrollar un método sensible para detectar piraclostrobina como contaminante en medios acuosos, usando sustratos SERS a base de nanopartículas de plata (NPsAg) funcionalizadas con una monocapa de 1-alkanotioles. Particularmente en este campo, SERS se presenta como una alternativa simple y rápida a métodos tradicionales como la cromatografía [Chen y col., 2019].

Los sustratos SERS se sintetizaron a partir de una suspensión concentrada de NPsAg [Leopold & Lendl, 2003]. 2 µL de la suspensión se sembraron sobre tiras de Parafilm® (2,0 x 0,5 cm) y se llevó a sequedad en un desecador a temperatura ambiente. Posteriormente, los sistemas NPsAg-Parafilm® se sumergieron en una solución etanólica 1 mM de 1-hexanotiol (1-HT) o 1-Dodecanotiol (1-DDT)

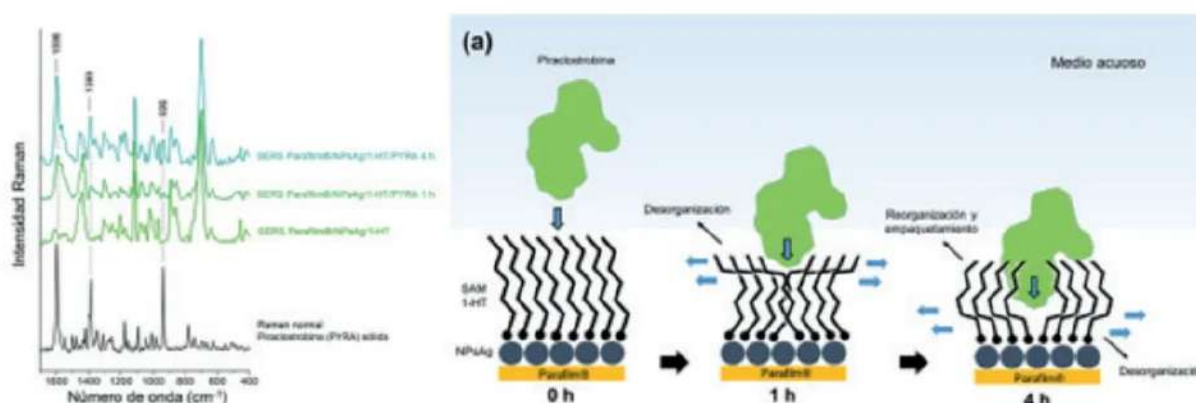


Figura 1. Izquierda: Espectros SERS de los sustratos NPsAg/1-HT sumergidos en una solución acuosa de piraclostrobina 1×10^{-3} M, e incubados en distintos tiempos (1h, 4h). Se incluyen los espectros Raman del fungicida y la SAM, como referencia. Derecha: Esquema de la interacción de la molécula del pesticida con la SAM del sustrato.

¹ Facultad de Bioquímica, Química y Farmacia, (UNT).

² INQUINOA (CONICET-UNT) Ayacucho 471 - San Miguel de Tucumán, CP 4000, Tucumán, Argentina.

durante 8 horas [Levin y col., 2006]. Los sustratos funcionalizados resultantes, NPsAg/1-HT y NPsAg/1-DDT, se caracterizaron usando espectroscopía UV-vis y las microscopías TEM, SEM y Raman. Para las mediciones por SERS, los sustratos se sumergieron durante 1 y 4 horas en soluciones acuosas del formulado de uso agrícola Comet®, con una concentración de 1×10^{-3} M de piraclostrobina. Como control, se emplearon sustratos con las NPsAg sin funcionalizar.

Los espectros SERS evidenciaron una intensificación de la banda a 936 cm^{-1} (ν CNN, piraclostrobina) luego de 4 horas de incubación de los sustratos con la solución de analito. El sistema más sensible es el NPsAg/1-HT: al cabo de 1 hora de incubación, las bandas de vibración de las cadenas alquílicas sugieren que se produce un desorden de la SAM, pero luego de 4 horas, la situación se revierte. Además, el comportamiento espectral de la banda asignada al ν C-S (tioles) indica que el fungicida se particionó en la SAM. Los espectros SERS obtenidos con 1-DDT mostraron variaciones en las relaciones de intensidad entre señales específicas del analito, lo que indica que se requiere de análisis espectrales adicionales.

Los sustratos funcionalizados 1-HT cumplieron con el objetivo de mejorar la detección de piraclostrobina, en comparación con el sistema sin funcionalizar. Además, permitieron formular hipótesis sobre el mecanismo de partición del pesticida en la SAM. Se vislumbra la posibilidad de extender la utilidad de estos sustratos a otros analitos de interés en medios acuosos.

Palabras clave: Raman, SERS, Nanopartículas funcionalizadas, Piraclostrobina

Referencias

- Chen J., Huang M., Kong L. & Lin M. (2019) Jellylike flexible nanocellulose SERS substrate for rapid in-situ non-invasive pesticide detection in fruits/vegetables. *Carbohydr. Polym.* 205, pp 596-600, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.059>
- Cobanoglu H., Coskun B. & Çayır A. (2019) Assessment of genotoxic effects of a fungicide product and its active substances on human peripheral blood mononuclear cells. *Pestic. Phytomed.* 34, pp 61-67, DOI: <https://doi.org/10.2298/PIF1901061C>.
- Du J. & Jing, C. [2011]. Preparation of Thiol Modified Fe₃O₄@Ag Magnetic SERS Probe for PAHs Detection and Identification. *J Phys. Chem. C* 115 (36), pp 17829-17835, DOI: 10.1021/jp203181c
- Elskus, A.A. (2014) Toxicity, sublethal effects, and potential modes of action of select fungicides on freshwater fish and invertebrates (ver. 1.1, November 2014): U.S. Geological Survey Open-File Report 2012–1213, 42 p., <http://dx.doi.org/10.3133/ofr20121213>.
- Guerrini L. & Graham, D. (2012). Molecularly-mediated assemblies of plasmonic nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy applications. *Chem. Soc. Rev.*, 41 (21), pp. 7085-7107, doi: 10.1039/c2cs35118h
- Leopold, N. & Lendl, B. (2003). A New Method for Fast Preparation of Highly Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Active Silver Colloids at Room Temperature by Reduction of Silver Nitrate with Hydroxylamine Hydrochloride. *J. Phys. Chem. B*, 107 (24), pp. 5723-5727, <https://doi.org/10.1021/jp027460u>
- Levin C.S., Janesko B.G., Bardhan R., Scuseria G.E., Hartgerink J.D., & Halas N.J. Halas (2006) Chain-Length-Dependent Vibrational Resonances in Alkanethiol Self-Assembled Monolayers Observed on Plasmonic Nanoparticle Substrates. *Nano Letters* 6(11), pp 2617-2621, DOI: 10.1021/nl062283k