

Uso de nanomateriales en la agricultura y sus implicaciones ecológicas y ambientales

Use of nanomaterials in agriculture and their ecological and environmental implications

Edgar Vázquez-Núñez*,†

***ABSTRACT:** The recent developments made in the field of nanotechnology have brought new opportunities for innovation and advancement in a substantial number of disciplines, amongst which agriculture prominently stands out. The current percentages of starvation across the globe, along with the estimated growth of population, combined with the environmental problems caused by erosion and usage of chemical products, have highlighted the need for better, greener customs, that may be resolved using nanomaterials. These materials at nanometric scale (called NMs from now on) present themselves as an attractive replacement to conventional materials, due to their attributes and the improvement they may represent. Pesticides and fertilizers are two of many products that have shown to be great prospects when produced at nano-level, with targeted and controlled release of agrochemical, which translates to an augmented biological effectiveness, overall achieving an increase in crop yield and productivity. However, just as the full potential of nanotechnology remains unknown; there is limited knowledge regarding the biosafety, adverse effects, fate, and biological reactivity of nanomaterials once they are introduced into the environment. The harm they may cause, not only to agroecosystems, but to human health and the environment, is not yet fully understood, despite the numerous scientific efforts that are being made to evaluate the intrinsic hazard NMs may cause. Therefore, this review strives to serve as a framework regarding the status of nanotechnology in agriculture: developments, applications and known risks. The characteristics of NMs applied in agriculture are reviewed, along with the results obtained from behavior and fate tests regarding plant species. In addition, the reported interactions between the biotic and abiotic components of exposed ecosystems are analyzed, to present a comprehensive study regarding the state and direction of nanoagriculture.

KEYWORDS: nanomaterials, nanofertilizers, nanopesticides, agroecosystems.

RESUMEN: Los recientes desarrollos en el campo de la nanotecnología han traído nuevas oportunidades para la innovación y el avance en un número sustancial de disciplinas, entre las que destaca la agricultura. Los porcentajes actuales de inanición en todo el mundo, junto con el crecimiento constante de la población, combinados con los problemas ambientales causados por la erosión y el uso de productos químicos, han puesto en primer plano la necesidad de mejoras sostenibles en la práctica agrícola, que podrían atenderse empleando nanomateriales (NMs). Los NMs se presentan como un sustituto atractivo de los materiales convencionales, debido a sus atributos y la mejora que estos representan. Los pesticidas y fertilizantes son dos de los muchos productos que han demostrado tener un gran potencial cuando se producen a nivel nanométrico, mostrando gran eficiencia en la liberación dirigida y controlada de agroquímicos, lo que se traduce en una mayor efectividad biológica, al lograr, en general, un aumento

Recibido: 6 de octubre, 2022 Aceptado: 26 de octubre, 2022. Publicado: 18 de noviembre, 2022.

* Universidad de Guanajuato, División de Ciencias e Ingenierías, Departamento de Ingenierías Química, Electrónica y Biomédica, Campus León, México.

† Autor de correspondencia: edgar.vazquez@ugto.mx



en el rendimiento y la productividad de los cultivos. No obstante, aun existen aspectos desconocidos relacionados con los efectos de la nanotecnología, por ejemplo, existe un conocimiento limitado sobre la bioseguridad, los efectos adversos, el destino y la reactividad biológica de los nanomateriales una vez que se introducen en el medio ambiente. El daño que pueden causar, no solo a los agroecosistemas, sino también a la salud humana y al medio ambiente, aún no se comprende completamente, a pesar de los numerosos esfuerzos científicos que se han realizado para evaluar el peligro intrínseco que pueden causar los NMs. Esta revisión busca servir como marco referencial al estado de la nanotecnología en la agricultura: desarrollos, aplicaciones y riesgos conocidos. Se revisan las características de los NMs aplicados en agricultura, junto con los resultados obtenidos de las pruebas de comportamiento y destino con respecto a las especies vegetales. Finalmente, se analizan las interacciones reportadas entre los componentes bióticos y abióticos de los ecosistemas expuestos, presentando un estudio sobre el estado y la dirección de la nanoagricultura.

PALABRAS CLAVE: nanomateriales, nanofertilizantes, nanoplaguicidas, agroecosistemas.

Introducción

El sector agrícola ha tenido avances significativos en los últimos años y ha recibido desarrollos e innovaciones tecnológicas con el fin de asegurar la producción sostenible de alimentos y garantizar la seguridad alimentaria. Se estima que la demanda de alimentos mantendrá una tendencia a la alza, mientras que los recursos naturales como el agua, combustibles fósiles, disponibilidad de tierras para cultivo y fertilidad del suelo, se agotarán gradualmente (Fukase y Martin, 2020). La aparición y avance de las nanociencias y la nanotecnología han ofrecido nuevas alternativas para atender estos retos (Mishra *et al.*, 2019).

Por tal razón, se ha analizado el efecto de la incorporación de nanotecnologías en el sector agrícola, por ejemplo, con el diseño, desarrollo y uso de nanofertilizantes, para aumentar la tasa de asimilación de nutrientes en las plantas e incrementar la productividad y rendimiento de cultivos (Zulfiqar *et al.*, 2019) así como el desarrollo de nanoacarreadores para liberar inteligentemente agroquímicos y plaguicidas con el fin de reducir las pérdidas de cultivos debido a plagas. Por tal motivo, la investigación sobre la aplicación de las agronanotecnologías ha ganado interés en los últimos años y aunque hay estudios que han contribuido con conocimiento importante en el área, aún hay aspectos que deben abordarse, como el caso de la descripción de las interacciones de los NMs con los elementos bióticos de los ecosistemas.

La ruta de análisis del efecto de las nanotecnologías sobre las matrices ambientales incluye el entendimiento de las rutas de entrada de los NMs, sus patrones de acumulación, tiempo de residencia y fenómenos de migración. El suelo, en sí mismo, representa un reservorio de nanomateriales provenientes de diversos orígenes y prácticas. El incremento de la concentración de NMs en el suelo puede acarrear efectos negativos sobre las plantas creciendo en suelos impactados, animales alimentados con las plantas afectadas y, eventualmente, afectar a los humanos a través del proceso de bioamplificación (Nowack y Bucheli, 2007).

La mayoría de los estudios se han centrado en el análisis del comportamiento de nanomateriales de forma individual y poniendo la mayor atención en aspectos abióticos del ambiente, tales como disolución, especiación o transporte (Sharma *et al.*, 2020). Se han publicado recientemente algunos otros estudios, por ejemplo, considerando los efectos de NMs sobre poblaciones microbianas en suelo, analizando sus efectos ecológicos, y cuantificando la biodisponibilidad de los materiales y su destino final (Parada *et al.*, 2019).

En este documento se revisan aspectos relacionados con la aplicación de nanomateriales en la agricultura, centrándose en NPs manufacturadas, nanoplaguicidas y nanofertilizantes, las interacciones con componentes bióticos y abióticos, así como las implicaciones ecológicas de las mismas. Los tópicos de interacciones bióticas y abióticas de NMs en suelo, así como las aplicaciones de nanoformulaciones de plaguicidas y fertilizantes son analizadas, resaltando sus beneficios y daños potenciales.

Nanomateriales usados en la agricultura y su destino en el ambiente

Los componentes del suelo tales como el material coloidal y la fracción mineral pueden interactuar fuertemente con los NMs, influenciando su distribución en las fases sólidas o líquidas del sistema edáfico. Aunque se considera que el suelo es el principal receptor de estos materiales, la mayoría de los estudios ejecutados con el fin de elucidar la movilidad de los NMs se han ejecutado en suspensiones simuladas, limitando la disponibilidad de datos que permitan la comprensión del fenómeno bajo condiciones ambientales reales (Molina, 2016).

Una vez en el suelo, los NMs pueden sufrir transformaciones físicas, químicas o biológicas, dependiendo de su naturaleza o de las interacciones con los componentes orgánicos o inorgánicos presentes. Se ha reportado que la agregación es el proceso físico espontáneo mayoritario que sucede cuando los nanomateriales entran en contacto con el suelo y sus componentes (Dimkpa, 2018); como resultado, se reduce el área superficial disponible de los NMs, afectando su reactividad y movilidad.

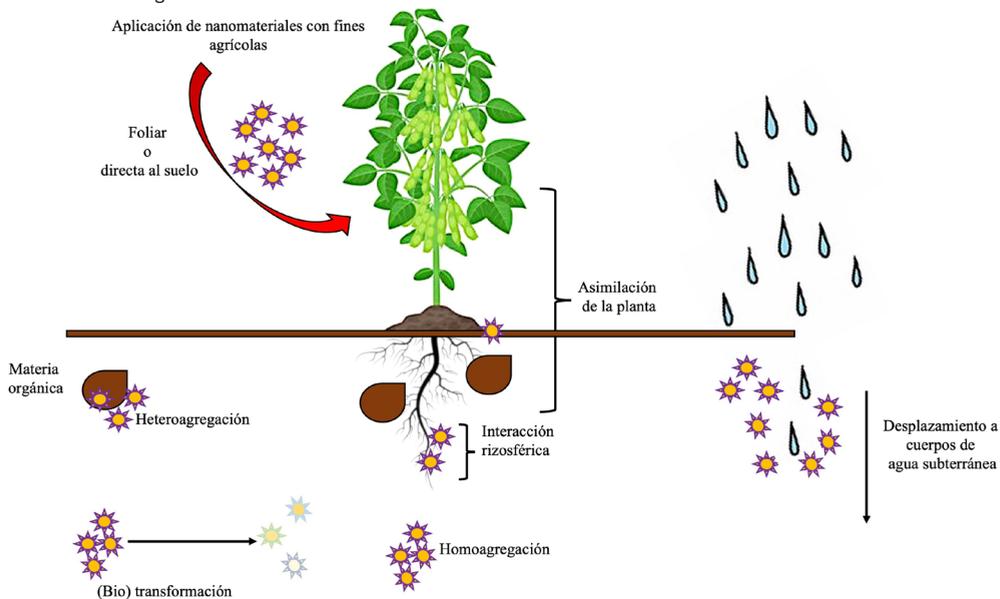
Existen dos formas de agregación: homoagregación (interacción entre NMs) y heteroagregación (interacción entre NMs y otras partículas presentes en el ambiente). La heteroagregación es más recurrente en el suelo que la homoagregación y se ve favorecida especialmente en la región del pH entre el punto de carga cero (PCC) de los coloides en el suelo y los NMs.

La materia coloidal y los minerales en el suelo, especialmente la arcilla y los minerales de Fe, son considerados como importantes sumideros de NMs. Por otro lado, la materia orgánica (MO) ha mostrado ejercer efectos importantes sobre el destino y comportamiento de los NMs a su llegada en el suelo, debido fundamentalmente a fenómenos de absorción y estabilización (Sun

et al., 2021). La absorción de NMs por la MO reduce significativamente la toxicidad de estos debido a la disminución del área activa de los materiales, mitigando sus potenciales efectos tóxicos en el ambiente. Tal es el caso del estudio publicado por Rippner *et al.* (2018) en el que se demostró que la MO reduce la biodisponibilidad de NPs de CuO inhibiendo el efecto tóxico hacia *Landoltia punctata*.

En la figura 1 se muestran los procesos que influyen el destino final de NMs en el suelo y agua.

FIGURA 1. Procesos que intervienen en la movilización de nanomateriales de uso agrícola en suelo y agua.



Fuente: Elaboración del autor.

Los nanomateriales empleados en agricultura y su efecto sobre los microorganismos del suelo

La rizosfera está definida como la porción del suelo en la que se median las interacciones entre los microorganismos y la zona radicular de las plantas; esta área se extiende no más allá de 3-5 mm de la superficie de la raíz. Sin embargo, aunque tiene un límite espacial reducido, alberga alrededor de 10^{11} células microbianas por gramo de suelo (Qu *et al.*, 2020). Se ha comprobado que la salud de la planta depende en gran medida del microbioma de la raíz, el cual regula el ciclaje de nutrientes, modula la presencia de agentes patógenos y estimula el crecimiento y productividad de los cultivos (Huang *et al.*, 2014).

Los microorganismos del suelo son buenos indicadores de la calidad de suelo, estos afectan la calidad de la MO y median el ciclaje de nutrientes (Moreau *et al.*, 2019; Pratama *et al.*, 2020). Los NMs suelen encontrarse en la fracción del suelo de entre 2-53 y $< 2 \mu\text{m}$ (microagregados) y se ha reportado que están en contacto directo con las comunidades microbianas (Rajput *et al.*, 2018). La toxicidad de los NMs y su efecto sobre la actividad microbiana es variable y depende de la naturaleza de estos, por ejemplo, los de tipo inorgánico (óxidos metálicos y metales) presentan mayor potencial tóxico que los de naturaleza orgánica (fulerenos y nanotubos de carbono) (Chen *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2018).

Existen reportes señalando que las bacterias Gram (-) son menos sensibles a NMs que las bacterias Gram (+) debido a la estructura de la membrana celular, tal es el caso de las NPs de Ag, las cuales han mostrado ser más tóxicas para bacterias Gram (+) (Dadi *et al.*, 2019). Por otro lado, los NMs hechos a base de C tienen efectos severos sobre genes funcionales y rutas metabólicas de comunidades microbianas del suelo, las cuales están involucradas en los procesos de ciclaje de C y N; y se ha observado poco o nulo efecto sobre la expresión de genes involucrados en los ciclos de S y P (Wu *et al.*, 2020).

Las relaciones simbióticas microorganismos-plantas en presencia de NM y asociadas con el crecimiento, desarrollo y productividad de cultivos han sido evaluadas. El contacto de NMs en cultivos microbianos puros demostró tener efectos inhibitorios en el crecimiento de rizobacterias promotoras del crecimiento (PGPR, por sus siglas en inglés) además de otras bacterias involucradas en el ciclo del N (Ameen *et al.*, 2021). En otro estudio se demostró que las NPs de óxidos metálicos tales como TiO_2 y ZnO , usadas en el sector agrícola como agentes antimicrobianos y fertilizantes, causaron la reducción de la biomasa microbiana (BM), medida como C orgánico presente en la biomasa (C-BM), especialmente el proveniente de bacterias Gram (-) (Zhou *et al.*, 2020). Otros estudios han recurrido a la evaluación del efecto de NMs sobre suelo directamente, por ejemplo, empleando NPs de TiO_2 y ZnO a diferentes concentraciones durante 60 días (Ge *et al.*, 2011); el estudio indicó que las NPs redujeron significativamente la concentración de C-BM; concluyendo que esta reducción se vio reflejada como la disminución de la actividad microbiana y enzimática, así como a la modificación de la estructura poblacional.

Respecto a NMs de naturaleza orgánica, se ha demostrado que estos muestran un impacto mínimo sobre la concentración de C-BM. En un estudio desarrollado por Tong *et al.* (2016) se observó que estructuras agregadas de fulereno (C_{60}) indujeron cambios mínimos en la BM y su actividad metabólica de suelo, ya sea a altos o bajos contenidos de MO.

El impacto de los NMs se puede observar no solo como la reducción de poblaciones microbianas específicas, sino también como la modificación de la proporción entre las poblaciones de la comunidad microbiana, por ejemplo, en un estudio publicado por Ben-Moshe *et al.* 2013, se demostró que la aplicación de NPs de óxidos metálicos en suelo, i.e., CeO_2 , Fe_3O_4 y SnO_2 no afectaron la

biomasa microbiana total, pero se observó un efecto sobre la biodiversidad microbiana, medida como relación entre biomasa bacteriana/biomasa fúngica. Por otro lado, en otro estudio se observó que NPs de Fe estimularon el crecimiento microbiano, especialmente de *Actinobacteria*, incrementando las actividades enzimáticas de ureasa e invertasa; en este caso la proporción de las comunidades microbianas no se vieron modificadas y por lo tanto, no se detectó modificación en la estructura de la población (He *et al.*, 2011).

Algunos reportes han demostrado efectos positivos de las NPs sobre las poblaciones microbianas al exponerse a bajas concentraciones de ZnO y CuO (10 mg kg⁻¹ de suelo) (Joško *et al.*, 2019); este estudio resulta relevante dado que evalúa el efecto de las NPs durante un periodo largo (730 días) y por tal motivo, el estudio resulta único, dado que la gran mayoría de los experimentos dirigidos a evaluar el impacto de NMs sobre poblaciones microbianas se ejecuta en periodos cortos, lo cual dista considerablemente de condiciones de exposición reales. El estudio concluyó que las NPs incrementaron la actividad enzimática y el número de bacterias y hongos en el suelo expuesto. Un hallazgo importante fue el que demuestra que las diferencias en las funciones y poblaciones de los suelos expuestos y no expuestos a NPs se vieron reducidas a lo largo del tiempo, confirmando que el suelo es capaz de amortiguar dichos impactos de manera eficiente sin requerir agentes exógenos.

Sin embargo, la exposición de suelo a NPs de Cu no siempre tiene efectos positivos, tal como en el caso anterior. En un estudio publicado por Zhao *et al.* (2020), se detectó la inhibición de la desnitrificación (observada como el incremento en la concentración de NO₃⁻) ante la presencia de NPs de CuO (500 mg Kg⁻¹ suelo). La exposición a concentraciones menores a 100 mg Kg⁻¹ demostraron no tener efecto inhibitorio de la ruta anaerobia de respiración.

Como se ha mencionado, los efectos sobre las poblaciones microbianas son dependientes de la concentración y tiempo de exposición de los NMs. Algunos estudios coinciden en que ciertos nanomateriales (Ag, Al₂O₃, TiO₂, CuO, y ZnO) han mostrado tener impactos negativos sobre las comunidades microbianas del suelo, mientras que otros tales como Si, Fe, Au, Pd, etc. han tenido efectos mínimos o no los presentan (El-Shetehy *et al.*, 2021; Moll *et al.*, 2017).

El uso de NMs biogénicos ha demostrado tener menos efectos dañinos sobre las comunidades microbianas presentes en el suelo, así como en plantas (Ishak *et al.*, 2019). Este hallazgo ofrece una alternativa atractiva en términos toxicológicos ambientales especialmente en suelos, sin embargo, se requiere el desarrollo de estudios más detallados al respecto de manera que se exploren nuevas aplicaciones potenciales.

Los NMs y su efecto sobre los ciclos biogeoquímicos en el suelo

Los NMs afectan los microorganismos de suelo y como consecuencia alteran los ciclos biogeoquímicos. En 2016, Cao *et al.* evidenciaron la reducción de la pro-

ducción de ureasa en la rizosfera de *Typha orientalis* expuesta a NPs de Ag. La inhibición de la ureasa se observó a bajas concentraciones de NPs i.e., (0.024, 0.240 μ /g suelo seco). En el estudio se demostró que las NPs de Ag inhibieron otras actividades enzimáticas relacionadas con elementos, tales como la fosfatasa alcalina, la cual se involucra en el ciclaje de fósforo.

De manera similar se tienen reportes sobre el efecto de NPs de Zn y Ti sobre comunidades microbianas en suelos expuestos a diferentes dosis i.e., 0, 0.5, 1.0 y 2.0 mg/g suelo para TiO_2 y 0.05, 0.1 y 0.5 mg/g suelo para ZnO); Ge *et al.* (2012) ejecutaron experimentos en suelo a escala de microcosmos donde se demostró que las NPs de Ti y Zn alteraron significativamente grupos microbianos específicos involucrados en procesos de ciclaje de elementos. En el estudio se demostró la reducción de grupos taxonómicos asociados con la fijación de N (*Rizobiales*, *Bradyrhizobiaceae*) y oxidación de metano (*Methylobacteriaceae*); por el contrario, algunos grupos microbianos fueron positivamente impactados, por ejemplo, aquellos asociados con la degradación de compuestos recalcitrantes orgánicos (*Sphingomonadaceae*) y biopolímeros (*Streptomycetaceae*), lo cual indica consecuencias potenciales en procesos ecológicos a mayor escala.

Aplicación de nanoformulaciones en la agricultura: nanofertilizantes y nanoplaguecidas

El uso de fertilizantes químicos en el sector agrícola se ubica entre uno de los mayores contribuyentes en el incremento de rendimiento de cultivos y, a su vez, como una fuente importante de contaminación de suelo, agua y aire (Sharma y Singhvi, 2017). Desafortunadamente, está documentado que el aprovechamiento de los fertilizantes químicos se ve sustancialmente limitado debido a la volatilización y lixiviación de estos; facilitando la contaminación del ambiente por desvío de estos compuestos químicos hacia el suelo y agua, principalmente. Se ha reportado que entre el 50-70% del nitrógeno aplicado por fertilizantes convencionales se pierde en el ambiente, quedando limitada su disponibilidad para los cultivos (Han *et al.*, 2015).

En el ámbito de nanomateriales usados en la agricultura, encontramos dos grupos importantes empleados para este fin: nanofertilizantes (NFs) y nanoplaguecidas (NPIs), los cuales, han demostrado tener beneficios significativamente mayores comparados con sus contrapartes convencionales.

Nanofertilizantes

Los NFs son nanoformulaciones cuya función va dirigida al aumento de la producción sostenible de alimentos, empleando materiales a escala nanométrica para facilitar su aprovechamiento en un nivel óptimo, reduciendo costos de producción de cultivos y contribuyendo así a la sostenibilidad agrícola. Existe evidencia que demuestra que los NFs pueden incrementar hasta el

30% de aprovechamiento comparado con fertilizantes convencionales (Kah *et al.*, 2018); por ejemplo, la aplicación de NFs fosfatados se asoció con el incremento del 30% en cultivos de soya (*Glycine max* L.) y aumento en la producción de semilla del 20% comparado contra los rendimientos obtenidos empleando fertilizantes convencionales (Liu y Lal, 2015).

En 2017, Giroto *et al.* (2017) demostraron que la eficiencia de asimilación de fertilizantes convencionales es de entre 30-60%. La baja disponibilidad y asimilación de nutrientes es producto de la fuerte interacción entre estos productos químicos y los componentes del suelo. El mismo autor reportó que nanocompositos de urea e hidroxapatita ofrecieron una liberación controlada de nitrógeno, baja volatilización de NH_3 y disponibilidad sostenida de fósforo después de 4 semanas de incubación. El estudio, además, ofrece una descripción sobre los efectos de los componentes bióticos y abióticos del suelo, i.e., humedad, tipo de suelo (composición textural) e interacción con otros nutrientes presentes, además de microorganismos presentes.

Por lo anterior, es posible asegurar que los NMs destinados a la nutrición vegetal responden a diversos estímulos físicos y químicos ambientales, asegurando la proveeduría de nutrientes para el crecimiento de la planta (Havlin, 2020). Dentro de los estímulos de naturaleza química, podemos incluir la generada por la producción de etileno en las raíces de las plantas; estos estímulos son liberados en respuesta a las deficiencias de P y/o N en la planta y podrían ser usados como indicador para controlar la liberación de nanofertilizantes y dosificar eficientemente los nutrientes, reduciendo la pérdida de estos por baja asimilación.

Diversos materiales nanoestructurados tales como nanoarcillas, hidroxapatita, quitosano, ácido poliacrílico y zeolitas se han usado para desarrollar fertilizantes empleados en suelo o de aplicación foliar (Guo *et al.*, 2018; Maghsoodi *et al.*, 2020). Tal es el caso de la hidroxapatita, la cual muestra un área superficial grande, facilitando las interacciones con compuestos químicos, como la urea, y favoreciendo la liberación lenta y controlada de N (Kottegoda *et al.*, 2011). Kottegoda *et al.* (2011) reportaron que la urea modificada con NPs de hidroxapatita pueden liberar sostenidamente el N para consumo de plantas durante más de 60 días comparadas con otros fertilizantes químicos, tales como urea o nitrato de amonio, los cuales liberaron el N sostenidamente hasta 30 días, solamente. Por otro lado, Mahajan *et al.* (2011) reportaron un incremento del 10% en el contenido de clorofila en *Vigna unguiculata* posterior a la aplicación foliar de NPs de Fe en dosis de 0.5 g L^{-1} comparado contra el contenido en plantas expuestas a soluciones comunes de Fe. Finalmente, la aplicación de 1 y 20 mg L^{-1} de una suspensión de NPs de ZnO a *Vigna radiata* (L.) R. Wilczek y *Cicer arietinum* L. mejoraron el crecimiento de estas plantas cuando fueron comparadas contra aquellas que fueron expuestas a fertilizantes convencionales.

Otro componente importante en suelos son las sustancias húmicas (SH), las cuales estabilizan Fe coloidal como consecuencia de la unión de

óxidos de Fe, inhibiendo la cristalización de hidróxido de Fe (Usman *et al.*, 2018); por lo tanto, compositos de SH-Fe se han usado como NFs, uniéndolos con nutrientes como N, P y K, de manera que se favorezca la liberación lenta y efectiva (Sorkina *et al.*, 2014). Lo anteriormente expuesto permite sugerir el uso de ligandos orgánicos, como las SH, para asegurar la asimilación y aprovechamiento de nutrientes por parte de las plantas, reduciendo el riesgo de daño ambiental, representando una ventaja competitiva contra los fertilizantes convencionales.

Nanoplaguicidas

El uso de los plaguicidas es una práctica regular en la agricultura alrededor del mundo. El desarrollo de nuevos compuestos ha crecido de manera constante a niveles de miles de nuevas moléculas con efecto plaguicida por año (Rajmohan *et al.*, 2020), sin embargo, un porcentaje bajo del plaguicida aplicado alcanza su objetivo, mientras que la cantidad restante permanece en el ambiente generando un daño considerable (Christiaens *et al.*, 2020). Dentro de las limitaciones de los plaguicidas, se pueden mencionar la baja eficiencia en su aplicación y reducida especificidad contra plagas, trayendo como consecuencia el desarrollo de resistencia de la maleza y organismos patógenos e insectos. Por tal motivo, en los últimos años han surgido nuevas alternativas que pudieran contrarrestar las deficiencias en los plaguicidas convencionales, por ejemplo, los bioplaguicidas, los cuales representan una opción sostenible en términos de la reducción de riesgos ambientales, aunque su uso ha sido limitado debido a la baja eficiencia contra plagas (Lengai y Muthomi, 2018).

Por otro lado, los nanoplaguicidas (NPLs) han mostrado ser una alternativa viable para superar las limitaciones de los bioplaguicidas y plaguicidas convencionales. Según Kah *et al.* (2013) los NPLs son sustancias que contienen deliberadamente partículas con un rango de tamaño de 1 a 1,000 nm en alguna de sus dimensiones y que muestran propiedades novedosas en el control, prevención o destrucción de plagas.

La degradación lenta y controlada de los ingredientes activos en NPLs han demostrado ser una opción efectiva para el control de plagas a largo plazo (Chhipa, 2017). Los NPLs se comportan diferente de los convencionales respecto a la efectividad; las NPs pueden ser transportadas en soluciones coloidales y disoluciones y este tipo de mecanismos dirigen comportamientos diferentes que aquellos observados en solutos convencionales (Chaud *et al.*, 2021), por ejemplo, los plaguicidas hechos a base de NPs incrementan la solubilidad de los ingredientes activos y pueden ser considerados menos dañinos al ambiente (Ramesh *et al.*, 2018).

En términos energéticos y de consumo de agua, los NPLs han demostrado ser una opción sostenible dado que su aplicación demanda una cantidad baja de dichos recursos y, además, permiten aplicaciones menos fre-

cuentas, reduciendo la generación de residuos y bajando los costos de mano de obra (Chaud *et al.*, 2021)

No obstante, se han identificado algunos riesgos a la salud humana asociados con el uso de NPLs, dentro de los que se resaltan: 1) la absorción vía dérmica de NPs debido a su tamaño, pudiendo atravesar la membrana celular; 2) ingreso al cuerpo vía inhalatoria pudiendo almacenarse en pulmones y translocarse al cerebro a través de la corriente sanguínea; 3) permanencia y reactividad potencial de algunos NMs, y, 4) conocimiento limitado sobre las consecuencias ambientales y de salud ante la exposición a los NMs (Chaud *et al.*, 2021; Kah *et al.*, 2021).

Algunos estudios han mostrado resultados exitosos de la aplicación de NPLs, demostrando su alta efectividad contra un amplio rango de plagas. Por ejemplo, estudios *in vitro* con imidacloprid demostraron ser efectivos con el 100% de mortalidad contra *Martianus dermestoides* después de 142 h; asimismo, la aplicación del 50% de nano-SDS/Ag/TiO₂-imidacloprid resultó ser significativamente más efectiva (concentración letal CL50:9.86 mg L⁻¹) comparado con el 95% del imidacloprid (CL50: 13.45 mg L⁻¹) (Guan *et al.*, 2008). Paralelamente, se ha demostrado que la nanoformulación de este plaguicida es susceptible a la fotodegradación, otorgándole una ventaja sustancial en términos ambientales respecto a otras formulaciones convencionales. En otro estudio reportado por (Kumar *et al.*, 2013), se evidenció un incremento en la toma de permetrina presente en nanoformulaciones comparada con la versión comercial contra *Aedes aegypti*; de manera paralela se demostró que el impacto negativo contra bacterias de suelo y plantas fueron reducidas, es decir, la nanoformulación mostró mayor selectividad contra el agente objetivo. Resultados similares se observaron cuando se emplearon nanoformulaciones de polietilén glicol de carbofurano y acefato; la baja toxicidad del nano-acefato hacia los organismos fuera de su espectro de acción fue comprobada y esta fue significativamente menor que aquella mostrada por formulaciones comerciales. Por tanto, se ha demostrado que el incremento en la eficiencia de las nanoformulaciones se debe principalmente a la liberación lenta y controlada de los ingredientes activos y no al incremento en la absorción de los ingredientes activos de estas nanoformulaciones (Jampilek y Kráľová, 2017).

Dentro de los agentes perniciosos para la agricultura, el manejo y control de la maleza representan un reto dentro del sector agrícola (Sims *et al.*, 2018). En este sentido, el diseño y aplicación de nanoherbicidas (NHs) representan la conjunción de esfuerzos de incidencia en este aspecto. Los NHs están manufacturados a base de sustancias poliméricas a nanoescala y biodegradables que podrían mejorar la eficiencia de su acción específica (Sampathkumar *et al.*, 2020). Tal es el caso de poli(ε)caprolactona, la cual se ha empleado para encapsular atrazina debido a sus excelentes propiedades fisicoquímicas, maximizando la biodisponibilidad y biocompatibilidad (Diyanat *et al.*, 2019). Las NPs poliméricas encapsuladas con atrazina demostraron

tener alta efectividad herbicida cuando se emplearon en cultivos de Brassica spp., siendo estables hasta por 3 meses y reduciendo su movilidad en suelo, lo anterior comparándose contra atrazina libre comercial (Pereira *et al.*, 2014). De manera similar, se han llevado a cabo diversos estudios con otros herbicidas i.e. ametrina, simazina, paraquat y atrazina, observando un aumento en la biodisponibilidad de los herbicidas presentes en las nanoemulsiones de glifosato comparadas contra las formulaciones comerciales (Shakiba *et al.*, 2020; Usman *et al.*, 2020). Lo anterior permite inferir que al haber menor cantidad residual de NHs, se reduce el riesgo de contacto, absorción y asimilación por los elementos bióticos y abióticos de las matrices ambientales, impactando positivamente sobre el ambiente.

Particularmente, la toxicidad de la atrazina ha sido objeto de evaluación alrededor del mundo (Singh *et al.*, 2018) dado que este compuesto contamina al suelo y agua superficial y subterránea. En México se han establecido lineamientos más estrictos para evitar su uso y evitar la contaminación ambiental. Algunas alternativas vislumbran un mejor escenario ambiental en términos del impacto negativo de estos compuestos, por ejemplo, se ha evaluado en especies vegetales el uso de nanoformulaciones de atrazina y paraquat; Grillo *et al.* (2014) determinó los efectos de nanoformulaciones de atrazina en cultivos de *Allium cepa* L., observando mayor especificidad en la acción plaguicida contra malezas y menor efecto genotóxico y citotóxico en los cultivos de interés.

En la tabla 1 se enlistan algunos casos donde los NMs son evaluados para su aplicación en la agricultura y sus resultados más relevantes.

TABLA 1. Resultados de la aplicación de nanomateriales en la agricultura: nanofertilizantes y nano-plaguicidas.

| Tipo de nanomaterial | Modelo vegetal | Resultados | Referencia |
|--|--------------------------------------|---|------------------------------|
| Hidroxiapatita (Ca ₅ (PO ₄) ₃ O) | <i>Glycine max</i> | Incremento en la tasa de crecimiento y rendimiento de la semilla (33 y 20%, respectivamente). | Liu y Lal (2014) |
| Nanopartículas de CaCO ₃ | <i>Arachis hypogaea</i> | Mejoramiento en el crecimiento de las plántulas (15%). | Xiumei <i>et al.</i> (2005) |
| Nanopartículas de óxido de Fe | <i>Oryza sativa</i> | Se observa reducción de acumulación de Fe en plantas, reducción en la actividad fotosintética y crecimiento de las plantas. | Bidi <i>et al.</i> (2021) |
| Nanopartículas de manganeso | <i>Vigna radiata</i> | Aumento en la capacidad fotosintética de la planta, longitud de tallo, raíz y biomasa húmeda. | Pradhan <i>et al.</i> (2013) |
| Nanopartículas de Zn | <i>Lycopersicon esculentum</i> Mill. | Aumento en la tasa de crecimiento y productividad de la planta. Aumento en la producción de enzimas antioxidantes, regulando la respuesta a factores abióticos estresantes. | Faizan <i>et al.</i> (2018) |
| Nanocompositos Zn-Si | <i>Glycine max</i> | Aumento en la resistencia a estrés hídrico de la planta y rendimiento del cultivo expuesto a estrés por sequía. | Osman <i>et al.</i> (2021) |
| Nanopartículas de S | <i>Brassica napus</i> L. | Se observa un incremento en la acumulación de macro y micronutrientes en la planta. Las nanopartículas de S muestran un mejor desempeño comparado con el S adicionado de manera convencional. | Yuan <i>et al.</i> (2021) |

Continúa ►

TABLA 1. Resultados de la aplicación de nanomateriales en la agricultura: nanofertilizantes y nanoplaguicidas (continuación).

| Tipo de nanomaterial | Modelo vegetal | Resultados | Referencia |
|---|--|---|------------------------------|
| Micronutrientes nanofertilizantes Nanoformulación de nano-Fe, nano-Zn, nano-Cu y nano-Mn | <i>Helianthus tuberosus</i> | Aplicación foliar que demostró un aumento en el rendimiento de tubérculo, masa seca de la planta y rendimiento de inulina, ácido ascórbico e inulina. | Al-Juthery y Saadoun (2019) |
| Formulación de nanofertilizantes-NPK | <i>Solanum tuberosum</i> | Aplicación foliar que resultó en el incremento de contenido de almidón (79.62%), índice de cosecha (59.24%) y bajo contenido de NO ₃ ⁻ (1.15 g kg ⁻¹) | Abd El-Azeim et al. (2020) |
| Formulación de nanofertilizantes (nano aminoácidos y nano-K) | <i>Triticum aestivum</i> | La aplicación foliar del nanofertilizante aumentó el índice de cosecha a razón de entre 35.37 a 44.57% respecto al control. Se observó un aumento en la concentración de clorofila, altura de planta y longitud de raíz en plantas fertilizadas con la formulación. | Al-Juthery et al. (2019) |
| Nanofertilizantes NPK con base quitosano | <i>Cucumis sativus</i> | Las plantas fertilizadas con la nanoformulación incrementaron hasta el 15.7% en área foliar y un mayor rendimiento en cosecha. | Modi et al. (2021) |
| Nanofertilizante con base de nanoferrita de Mn y Zn (Mn _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄) | <i>Curcubita pepo</i> L. | Aumento en el rendimiento de las plantas fertilizadas con la nanoformulación (52.9%), inclusive en un segundo ciclo de cultivo. | Shebl et al. (2020) |
| Plaga objetivo o patógenos / especie vegetal | | | |
| Nanopartículas de Cu sintetizadas con extractos de <i>Blumea balsamifera</i> L. | Especímenes macho de <i>Bactrocera dorsalis</i> | Se observó un alto efecto biocida alcanzando el 100% de eliminación de especímenes posterior a 24 h de exposición | Paragas et al. (2020) |
| Nanopartículas de Ag y Cu hechas con extractos orgánicos fermentados de neem (<i>Azadirachta indica</i>) | Especímenes macho de <i>Bactrocera dorsalis</i> | Se obtuvo una tasa de mortalidad de 83.3% después de 24 h de exposición para NPs de Cu, mientras que para la nanoformulación de Ag se obtuvo una tasa de mortalidad del 100%. Ambas formulaciones mostraron efectos ovicidas. | Paragas et al. (2021) |
| Nanoemulsión (Quitosano/citral) | <i>Erwinia carotovora</i> , <i>Aspergillus niger</i> y <i>Rhizopus stolonifer</i> | Se observó alta actividad microbiana a valores de EC50 de 23, 278 y 221 mg L ⁻¹ , respectivamente. La nanoemulsión es una alternativa técnica y económicamente viable para proteger cultivos de microorganismos patógenos. | Marei et al. (2018) |
| Nanoemulsión a base de aceites esenciales de <i>Callistemon viminalis</i> y <i>Origanum vulgare</i> | <i>Tetranychus urticae</i> Koch probado en plantas de frijol (<i>Phaseolus vulgaris</i> L.) | Las nanoemulsiones mostraron alta acción acaricida con el 100% de reducción a una concentración de 5000 mg/L después de 2-3 días de aplicación en los cultivos de frijol. | Badawy et al. (2018) |
| Nanoemulsión de monoterpenos (cinamaldehído) | <i>Pectobacterium carotovorum</i> y <i>Ralstonia solanacearum</i> probado en <i>Solanum tuberosum</i> L. | Se observó la estimulación de mecanismos de defensa activados por el monoterpeno, cuantificado como actividad de enzimas peroxidadas, polifenol oxidasa y el contenido total fenólico soluble. | Abdelrasoul et al. (2020) |
| Nanocompositos de TiO ₂ /AgBr | <i>Fusarium graminearum</i> y esporas de <i>F. graminearum</i> , <i>Botrytis cinerea</i> , y <i>Sclerotinia sclerotiorum</i> | La inactivación de esporas después de 60 min fue de 35.2%, 97.8%, 98.9%, y 98.7% respecto a compositos al 5, 10, 20 y 30% w/w de AgBr en la mezcla binaria del composito. | Habibi Yangjeh et al. (2021) |

Fuente: Elaboración del autor.

Efectos ecotoxicológicos de NMs empleados en la agricultura

Como sucede con la mayoría de los desarrollos nanotecnológicos, el conocimiento sobre los posibles efectos toxicológicos durante el uso de nanomateriales es aún limitado. Los estudios en campos son limitados, esto debido a la complejidad de los sistemas y la limitada reglamentación para su ejecución; además, los escasos estudios se han efectuado empleando nanopartículas recurrentes, *e.g.*, Ag, Cu, Ni, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ y ZrO₂ (Pascoli *et al.*, 2019; Simonin *et al.*, 2017). El alcance de los estudios ecotoxicológicos se remite al análisis dosis-respuesta sobre organismos control abundantes en el suelo, tales como lombrices (Köktürk *et al.*, 2021), *Caenorhabditis elegans* (Ellegard-Jensen *et al.*, 2012), colémbolos (Kool *et al.*, 2011), entre otros, sin llegar al análisis de los efectos sobre las interacciones ecológicas y las implicaciones bioquímicas en meso y macro escala.

Dentro de algunos casos de estudio tenemos el reportado por Heckmann *et al.* (2011) quienes evaluaron el efecto de nanopartículas de Ag sobre la tasa reproductiva de lombrices, observando que estas no fueron viables cuando eran expuestas a estas NPs. El mismo efecto fue observado para exposiciones de NPs de Cu y Ti.

De manera particularmente interesante, se encontró que las lombrices evadían los suelos con NPs de Ag, lo cual permite asumir que estos microorganismos cuentan con un sistema de detección para estos materiales. Este resultado permite suponer efectos colaterales de NPs a diversos organismos con funciones positivas en los ecosistemas.

Otro estudio centrado en el análisis del comportamiento de NPs de Cu (oxidación y biodisponibilidad) en suelo, demostró efectos adversos en lombrices expuestas a altas concentraciones (> 65 mg Cu kg⁻¹ suelo) (Unrine *et al.*, 2010). Este estudio permitió concluir que el tiempo de exposición, la concentración de NMs y su uso en combinación con otros NMs son factores cruciales para estimar los efectos toxicológicos, por lo que es necesario evaluar profundamente estas condiciones para predecir los posibles efectos en el ambiente.

Sin embargo, existen estudios relevantes que han permitido vislumbrar los posibles efectos tanto positivos como negativos de los NMs usados en la agricultura bajo condiciones ambientales; los resultados se muestran en la tabla 2.

Respecto a los estudios ecotoxicológicos de los nanoplaguicidas, se ha demostrado que su alta selectividad y control en la liberación de los agentes activos aumenta la efectividad en el control de plagas y reduce el daño ambiental; se ha observado también que la bioacumulación de NPLs se reduce y con esto, el daño potencial a la salud humana.

Por el contrario, los materiales usados para la síntesis de NPs, empleadas en diversas nanoformulaciones, han demostrado ser generadores de efectos tóxicos en las plantas, humanos y otros invertebrados. Existe evidencia de que estos materiales son capaces de atravesar la pared y membrana celular de

TABLA 2. Estudios sobre el efecto de la aplicación de nanomateriales en ecosistemas.

| Nanomaterial | Aplicación | Efecto sobre elementos de ecosistemas | Referencia |
|--|---|--|---|
| TiO ₂ | Fortificante de cultivos de espinaca crecidas en suelo. | Promoción de actividad enzimática relacionada con adsorción de nitrato en suelo. | Yang <i>et al.</i> (2007) |
| Nanopartículas de Ag | Manejo y control de patógenos en cultivos de chícharo. | Control de <i>Fusarium oxysporum</i> f. sp. <i>Ciceri</i> y afectación colateral a grupos microbianos en suelo (<i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Bacillus cereus</i> , <i>Enterobacter aerogenes</i> y <i>Trichoderma</i> sp.) | Khan y Rizvi (2017) |
| Biocarbón enriquecido con nanofertilizantes y micronutrientes | Nanoformulación para fertilizar cultivos. | Incremento en el carácter absorbente de agua (45.76%), bajo índice de salinidad (0.07) y aumento en el equilibrio de contenido de agua (74%). Reducción significativa de la liberación de la formulación a cuerpos de agua por lixiviación | Das y Ghosh (2021) |
| Nanohydroxyapatita dopada con urea | Fertilización de cultivos de arroz. | Mejora en la productividad del cultivo (65%) y reducción de la liberación de amonio (NH ₄ -N; 69.11%), nitrato (NO ₃ -N; 16.3%) y ortofosfato (PO ₄ -P; 87%) a cuerpos de agua potencialmente receptores. | Pohshna y Mailapalli (2021) |
| Nanoformulación de urea y nitrógeno en complejos quelantes | Fertilización de cultivos de caña de azúcar (<i>Saccharum Officinarum</i>). | Aumento en el rendimiento del cultivo y contenido de azúcar. Reducción en la lixiviación de NO ₃ ⁻ a potenciales cuerpos de agua. | Alimohammadi, Panahpour y Naseri (2020) |
| Nanoformulaciones de N (Nano-U), nanocomplejos quelantes de N (NanoQ-U), nanocomplejos quelantes de N cubiertos con S (NanoQ-US) | Fertilización de cultivos de papa (<i>Solanum tuberosum</i>). | Aumento en el rendimiento del cultivo de 56.1 (Nano-U), 59.6 (NanoQ-U) y 49.76 (NanoQ-S). Reducción en la liberación de compuestos nitrogenados al suelo y agua. | Zareabyaneh y Bayatvarkeshi (2015) |
| Nanoplaguicida basado en nanopartículas de Ag sintetizadas por métodos verdes | Control de insectos en cultivos. | Aumento considerable en la tasa de mortalidad de insectos dañinos. Reducción en la afectación a microorganismos no dañinos en el ambiente. | Santos <i>et al.</i> (2021) |
| Nanopartículas poliméricas con los fungicidas tebuconazol y clorotanólil | Control del hongo <i>Gloeophyllum trabeum</i> . | Liberación lenta y controlada en la matriz de suelo, reduciendo las pérdidas en el ambiente y las aplicaciones a los cultivos. | Liu, Laks y Heiden (2002) |
| Nanoformulación de Cu(OH) ₂ | Control de insectos en cultivos. | Alto efecto insecticida en cultivos bajo condiciones controladas. Dosis habituales de Cu(OH) ₂ mitiga la degradación de otros plaguicidas i. e., tiacloprid en suelo. | Zhang <i>et al.</i> (2019) |
| Nanoformulación hecha a base de nanozeína con aceite de neem encapsulado | Control de insectos de <i>Allium cepa</i> | La nanoformulación es menos genotóxica a <i>Allium cepa</i> comparada con plaguicidas convencionales. El nanoplaguicida no afecta las poblaciones microbianas en suelo. | Pascoli <i>et al.</i> (2019) |

Fuente: Elaboración del autor.

organismos presentes en suelo. Esto ha generado controversia respecto al efecto tóxico global asociado con el uso de nanomateriales en la agricultura.

La determinación de los niveles de bioseguridad de los nanoplaguicidas representa una labor ardua debido a la complejidad de las nanoestructuras, reactividad, tamaño, forma y carga eléctrica, resultando complicado predecir su comportamiento en condiciones ambientales.

Consideraciones sobre el impacto de las nanotecnologías empleadas en los agroecosistemas

Las características de los NMs, tales como el tamaño, forma y composición, podrían definir su grado toxicológico, afectando en diferentes niveles de la cadena trófica (Vázquez-Núñez y de la Rosa-Álvarez, 2018). De igual manera, las nanotecnologías han demostrado tener impactos positivos importantes respecto al uso y aprovechamiento de fertilizantes, biodisponibilidad de nutrientes y control de plagas, reflejándose en mejoras como crecimiento, productividad, rendimiento de cultivos (Ashraf *et al.*, 2021); sin embargo, también existe un riesgo potencial de generar impactos ambientales negativos, por ejemplo, la modificación de las poblaciones microbianas en el suelo, las cuales participan activamente en los ciclos de nutrientes, afectando el control de especies patógenas, así como la modificación de agentes productores y reguladores de compuestos cruciales para la planta, alterando las propiedades físicas y químicas del suelo, agua y aire (Jain *et al.*, 2018).

Lombi *et al.* (2019) mencionan que el marco regulatorio actual y las limitadas inversiones en investigaciones sobre la seguridad y riesgo en el uso de nanomateriales sobre los ecosistemas y la salud humana son áreas de oportunidad para su mejoramiento.

Uno de los retos apremiantes que enfrenta la industria nanotecnológica, incluyendo la aplicada al sector agrícola, es definir un marco legal en el que se definan claramente las condiciones para la aplicación regulada de estas tecnologías que garanticen mínimos riesgos y efectos perjudiciales a los ecosistemas, incluyendo la salud humana (Stone *et al.* 2018). Debido a lo anterior, se han seguido estrategias dirigidas a diseñar y manufacturar NMs con aplicaciones agrícolas empleando procesos seguros y de esta manera, contribuir en la reducción de los daños a los ecosistemas.

Por tal razón, se han emitido una serie de recomendaciones para el diseño y aplicación de nanotecnologías en diversas áreas; estas tienen como objetivo orientar durante las etapas tempranas de planeación, diseño y ejecución de proyectos de intervención nanotecnológica.

Rickerby y Morrison, (2007) las enuncian de la siguiente manera:

1. Existe preocupación respecto a la liberación de NMs al ambiente, ya sea accidental o intencionalmente, y con el fin de detectar y cuantificar estos NMs se han desarrollado nuevas técnicas que pueden ser empleadas para implementar tecnologías de remediación.
2. Con el fin de estudiar las interacciones y efectos de los NMs en el ambiente, será necesario disponer de la mayor información posible respecto a la composición química de estos materiales.
3. Se deberán realizar estudios de análisis de riesgo para determinar y evaluar los impactos ambientales potenciales asociados con el uso de NMs durante su manufactura, transporte, aplicación o disposición.

4. Se deberán implementar estudios de análisis de ciclo de vida (ACV) para complementar los estudios de impacto ambiental, de manera que se puedan visualizar diversos posibles escenarios ambientales y emitir las medidas adecuadas necesarias para su abordaje.
5. Es importante considerar, tanto como sea posible, el reciclaje y recuperación de residuos asociados con el uso de NMs.

Sin lugar a duda, la integración de prácticas para la aplicación segura de NMs en la agricultura es un asunto de atención prioritaria. El desarrollo de futuras nanotecnologías deberá tomar en cuenta las recomendaciones anteriormente señaladas, además de procurar la integración de métodos de síntesis mínimamente contaminantes, tal como la síntesis de nanomateriales por métodos verdes, los cuales han mostrado tener menos efectos negativos en plantas y matrices ambientales.

Conclusiones

A pesar del enorme potencial tecnológico de los NMs y sus aplicaciones en la agricultura como nanofertilizantes y nanoplaguicidas, aun existe la preocupación sobre los efectos colaterales asociados con su uso y el consecuente destino final en el ambiente. La transferencia accidental de los componentes de las nanoformulaciones (ingredientes activos o sustancias excipientes) al tejido animal y vegetal al que no se dirigen estos compuestos podría acarrear efectos negativos sobre estos.

Las nanotecnologías han provisto de nuevas herramientas trayendo innumerables beneficios para la humanidad y revolucionando la manera de afrontar problemas en sectores críticos alrededor del mundo, tal como la agricultura. Sin embargo, estas tecnologías también acarrear retos por superar, mismos que están asociados con la rapidez en el desarrollo de NMs, aunado a la necesidad de generar conocimiento detallado de los mismos.

Estos retos corresponden particularmente a la comprensión detallada de la respuesta de los ecosistemas a la dosificación de NMs para concentraciones ambientalmente relevantes, dado que la mayoría de los experimentos se desarrollan bajo condiciones controladas de laboratorio y muy pocos acceden a contextos ambientales reales. Por si fuera poco, la mayoría de los experimentos emplean concentraciones que exceden considerablemente los valores que podrían encontrarse en escenarios realistas, dificultando la extrapolación de los efectos sobre los componentes bióticos y abióticos en los ecosistemas.

Respecto al estudio de los impactos de NMs sobre organismos presentes en el suelo, vale la pena mencionar que la gran mayoría de los estudios donde se evalúa el efecto de los NMs se han ejecutado empleando organismos modelo, de los que se conoce detalladamente su fisiología y metabolismo. Estas pruebas toxicológicas se desarrollan bajo condiciones de cultivo controladas y

empleando medios de crecimiento definidos, por lo que los resultados resultan limitados en términos de descripción de sistemas complejos.

La aplicación de nanotecnologías, i.e., nanoplaguicidas y nanofertilizantes, pueden contribuir positivamente en el crecimiento y rendimiento de cultivos agrícolas, aunque la magnitud de tal efecto depende de varios factores, por ejemplo, especie de planta, comunidades microbianas en el suelo y sus características fisicoquímicas.

Por lo tanto, es necesario desarrollar estudios completos en campo para elucidar los mecanismos y procesos involucrados presentes en la nanotecnología agrícola, de manera que se establezcan lineamientos científicos éticos que provean certeza en la aplicación de estos materiales en los sistemas de producción agrícola.

Referencias

- Abd El-Azeim, M., Sherif, M., Hussien, M., Tantawy, I., Bashandy, S. (2020). Impacts of nano-and non-nanofertilizers on potato quality and productivity. *Acta Ecol. Sin.*, 40: 388-397. <https://doi.org/10.1016/j.chnaes.2019.12.007>.
- Abdelrasoul, M. A., Eid, A. R., Badawy, M. E. (2020). Preparation, characterizations and antibacterial activity of different nanoemulsions incorporating monoterpenes: *in vitro* and *in vivo* studies. *Arch. Phytopathol. PFL*, 53: 310-334. <https://doi.org/10.1080/03235408.2020.1744977>.
- Alimohammadi, M., Panahpour, E., Naseri, A. (2020). Assessing the effects of urea and nano-nitrogen chelate fertilizers on sugarcane yield and dynamic of nitrate in soil. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 66: 352-359. <https://doi.org/10.1080/00380768.2020.1727298>.
- Al-Juthery, H., Hardan, H., Al-Swedi, F. G., Obaid, M., Al-Shami, Q. (2019). Effect of foliar nutrition of nano-fertilizers and amino acids on growth and yield of wheat. Presented at the IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, IOP Publishing, p. 012046. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/388/1/012046>.
- Al-Juthery, H., Saadoun, S. (2019). Fertilizer use efficiency of nano fertilizers of micronutrients foliar application on Jerusalem artichoke. *Al-Qadisiya Journal for Agricultural Sciences*, 9: 156-164. <http://doi.org/10.33794/qjas.Vol9.Iss1.74>.
- Ameen, F., Alsamhary, K., Alabdullatif, J. A., ALNadhari, S. (2021). A review on metal-based nanoparticles and their toxicity to beneficial soil bacteria and fungi. *Eco-tox. Environ. Safe.*, 213: 112027. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.112027>.
- Ashraf, S. A., Siddiqui, A. J., Abd Elmoneim, O. E., Khan, M. I., Patel, M., Alreshidi, M., Moin, A., Singh, R., Snoussi, M., Adnan, M. (2021b). Innovations in nanoscience for the sustainable development of food and agriculture with implications on health and environment. *Sci. Total Environ.*, 144990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.144990>.
- Badawy, M. E., Abdelgaleil, S. A., Mahmoud, N. F., Marei, A. E.-S. M. (2018). Preparation and characterizations of essential oil and monoterpene nanoemulsions and acaricidal activity against two-spotted spider mite (*Tetranychus urticae*)

- Koch). *Int. J. Acarol.*, 44: 330-340. <https://doi.org/10.1080/01647954.2018.1523225>.
- Ben-Moshe, T., Frenk, S., Dror, I., Minz, D., Berkowitz, B. (2013). Effects of metal oxide nanoparticles on soil properties. *Chemosphere*, 90: 640-646. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.09.018>.
- Bidi, H., Fallah, H., Niknejad, Y., Tari, D. B. (2021). Iron oxide nanoparticles alleviate arsenic phytotoxicity in rice by improving iron uptake, oxidative stress tolerance and diminishing arsenic accumulation. *Plant Physiol. Bioch.*, 163: 348-357. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.04.020>.
- Cao, C., Huang, J., Cai, W., Yan, C., Liu, J., Jiang, Y. (2016) Effects of silver nanoparticles on soil enzyme activity of different wetland plant soil systems. *Soil Sediment. Contam.* 26: 558-556. <https://doi.org/10.1080/15320383.2017.1363158>.
- Chaud, M., Souto, E. B., Zielinska, A., Severino, P., Batain, F., Oliveira-Junior, J., Alves, T. (2021). Nanopesticides in agriculture: benefits and challenge in agricultural productivity, toxicological risks to human health and environment. *Toxics*, 9: 131. <https://doi.org/10.3390/toxics9060131>.
- Chen, M., Sun, Y., Liang, J., Zeng, G., Li, Z., Tang, L., Zhu, Y., Jiang, D., Song, B. (2019). Understanding the influence of carbon nanomaterials on microbial communities. *Environ. Int.*, 126: 690-698. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2019.02.005>.
- Chhipa, H. (2017). Nanofertilizers and nanopesticides for agriculture. *Environ. Chem. Lett.*, 15: 15-22. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0600-4>.
- Christiaens, O., Petek, M., Smagghe, G., Taning, C.N.T. (2020). The use of nanocarriers to improve the efficiency of RNAi-based pesticides in agriculture, en: *Nanopesticides*. Suiza: Springer, 49-68. https://doi.org/10.1007/978-3-030-44873-8_3.
- Dadi, R., Azouani, R., Traore, M., Mielcarek, C., Kanaev, A. (2019). Antibacterial activity of ZnO and CuO nanoparticles against gram positive and gram negative strains. *Mater. Sci. Eng. C*, 104: 109968. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109968>.
- Das, S. K., Ghosh, G. K. (2021). Developing biochar-based slow-release NPK fertilizer for controlled nutrient release and its impact on soil health and yield. *Bio-mass Convers. Biorefin.*, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s13399-021-02069-6>.
- Dimkpa, C.O. (2018). Soil properties influence the response of terrestrial plants to metallic nanoparticles exposure. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, 6: 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.06.007>.
- Diyanat, M., Saeidian, H., Baziar, S., Mirjafary, Z. (2019). Preparation and characterization of polycaprolactone nanocapsules containing pretilachlor as an herbicide nanocarrier. *Environ. Sci. Pollut. R.*, 26: 21579-21588. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05257-0>.
- Ellegaard-Jensen, L., Jensen, K. A., Johansen, A. (2012). Nano-silver induces dose-response effects on the nematode *Caenorhabditis elegans*. *Ecotox. Environ. Safe.*, 80: 216-223. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2012.03.003>.
- El-Shetehy, M., Moradi, A., Maceroni, M., Reinhardt, D., Petri-Fink, A., Rothen-Rutishauser, B., Mauch, F., Schwab, F. (2021). Silica nanoparticles enhance disease resistance in Arabidopsis plants. *Nat. Nanotechnol.*, 16: 344-353. <https://doi.org/10.1038/s41565-021-00800-0>.

- doi.org/10.1038/s41565-020-00812-0.
- Faizan, M., Faraz, A., Yusuf, M., Khan, S., Hayat, S. (2018). Zinc oxide nanoparticle-mediated changes in photosynthetic efficiency and antioxidant system of tomato plants. *Photosynthetica*, 56: 678-686. <http://doi.org/10.1007/s11099-017-0717-0>.
- Fukase, E., Martin, W. (2020). Economic growth, convergence, and world food demand and supply. *World Dev.*, 132: 104954. <https://doi.org/10.1016/j.worlddev.2020.104954>.
- Ge, Y., Schimel, J. P., Holden, P. A. (2011). Evidence for negative effects of TiO₂ and ZnO nanoparticles on soil bacterial communities. *Environ. Sci. Tech.*, 45: 1659-1664. <https://doi.org/10.1021/es103040t>.
- Ge, Y., Schimel, J. P., Holden, P. A. (2012) Identification of soil bacteria susceptible to TiO₂ and ZnO nanoparticles. *Appl. Environ. Microbiol.* 8: 6749-6758. <https://doi.org/10.1128/AEM.00941-12>.
- Giroto, A.S., Guimarães, G. G., Foschini, M., Ribeiro, C. (2017). Role of slow-release nanocomposite fertilizers on nitrogen and phosphate availability in soil. *Sci. Rep.*, 7: 1-11. <https://doi.org/10.1038/srep46032>.
- Grillo, R., Pereira, A.E., Nishisaka, C. S., De Lima, R., Oehlke, K., Greiner, R., Fraceto, L. F. (2014). Chitosan/tripolyphosphate nanoparticles loaded with paraquat herbicide: an environmentally safer alternative for weed control. *J. Hazard. Mat.*, 278: 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.05.079>.
- Guan, H., Chi, D., Yu, J., Li, X. (2008). A novel photodegradable insecticide: Preparation, characterization and properties evaluation of nano-Imidacloprid. *Pestic. Biochem. Phys.*, 92: 83-91. <https://doi.org/10.1016/j.pestbp.2008.06.008>.
- Guo, H., White, J.C., Wang, Z., Xing, B. (2018). Nano-enabled fertilizers to control the release and use efficiency of nutrients. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, 6: 77-83. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.07.009>.
- Habibi-Yangjeh, A., Davari, M., Manafi-Yeldagermani, R., Alikhah Asl, S., Enaiati, S., Ebadollahi, A., Feizpoor, S. (2021). Antifungal activity of TiO₂/AgBr nanocomposites on some phytopathogenic fungi. *Food Sci. Nutr.*, <https://doi.org/10.1002/fsn3.2357>.
- Han, M., Okamoto, M., Beatty, P. H., Rothstein, S. J., Good, A. G. (2015). The genetics of nitrogen use efficiency in crop plants. *Annu. Rev. Genet.*, 49: 269-289. <https://doi.org/10.1146/annurev-genet-112414-055037>.
- Havlin, J. L. (2020). Soil: fertility and nutrient management. En *Landscape and land capacity*. EUA: CRC Press, 251-265. <https://doi.org/10.1201/9780429445552>.
- He, S., Feng, Y., Ren, H., Zhang, Y., Gu, N., Lin, X. (2011). The impact of iron oxide magnetic nanoparticles on the soil bacterial community. *J. Soil Sediment.*, 11: 1408-1417. <https://doi.org/10.1007/s11368-011-0415-7>.
- Heckmann, L.-H., Hovgaard, M. B., Sutherland, D. S., Autrup, H., Besenbacher, F., Scott-Fordsmand, J. J. (2011). Limit-test toxicity screening of selected inorganic nanoparticles to the earthworm *Eisenia fetida*. *Ecotoxicology*, 20: 226-233. <https://doi.org/10.1007/s10646-010-0574-0>.
- Huang, X.-F., Chaparro, J. M., Reardon, K. F., Zhang, R., Shen, Q., Vivanco, J. M. (2014). Rhizosphere interactions: root exudates, microbes, and microbial com-

- munities. *Botany*, 92: 267-275. <https://doi.org/10.1139/cjb-2013-0225>.
- Ishak, N. M., Kamarudin, S., Timmiati, S. (2019). Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles via plant extracts: an overview. *Mater. Res. Express*, 6: 112004. <https://orcid.org/0000-0002-0702-7738>.
- Jain, A., Ranjan, S., Dasgupta, N., Ramalingam, C. (2018). Nanomaterials in food and agriculture: an overview on their safety concerns and regulatory issues. *Crit. Rev. Food Sci.*, 58: 297-317. <https://doi.org/10.1080/10408398.2016.1160363>.
- Jampílek, J., Kráľová, K. (2017). Nanopesticides: preparation, targeting, and controlled release. En *New pesticides and soil sensors*. Inglaterra: Academic Press, 81-127. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804299-1.00004-7>.
- Joško, I., Oleszczuk, P., Dobrzyńska, J., Futa, B., Joniec, J., Dobrowolski, R. (2019). Long-term effect of ZnO and CuO nanoparticles on soil microbial community in different types of soil. *Geoderma*, 352: 204-212. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2019.06.010>.
- Kah, M., Beulke, S., Tiede, K., Hofmann, T. (2013). Nanopesticides: state of knowledge, environmental fate, and exposure modeling. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 16: 1823-1867. <https://doi.org/10.1080/10643389.2012.671750>.
- Khan, M. R., Rizvi, T. F. (2017). Application of nanofertilizer and nanopesticides for improvements in crop production and protection. En *Nanoscience and plant-soil systems*, 405-427. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-46835-8_15.
- Kah, M., Johnston, L. J., Kookana, R. S., Bruce, W., Haase, A., Ritz, V., Dinglasan, J., Doak, S., Garelick, H., Gubala, V. (2021). Comprehensive framework for human health risk assessment of nanopesticides. *Nat. Nanotechnol.*, 16: 955-964. <https://doi.org/10.1038/s41565-021-00964-7>.
- Kah, M., Kookana, R. S., Gogos, A., Bucheli, T. D. (2018). A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues. *Nat. Nanotechnol.*, 13: 677-684. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0131-1>.
- Kim, M.-J., Ko, D., Ko, K., Kim, D., Lee, J.-Y., Woo, S. M., Kim, W., Chung, H. (2018). Effects of silver-graphene oxide nanocomposites on soil microbial communities. *J. Hazard. Mater.*, 346: 93-102. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.11.032>.
- Köktürk, M., Altindag, F., Nas, M. S., Calimli, M. H. (2021). Ecotoxicological effects of bimetallic PdNi/MWCNT and PdCu/MWCNT nanoparticles onto DNA damage and oxidative stress in earthworms. *Biol. Trace Elem. Res.*, 1-13. <https://doi.org/10.1007/s12011-021-02821-z>.
- Kool, P. L., Ortiz, M. D., van Gestel, C. A. (2011). Chronic toxicity of ZnO nanoparticles, non-nano ZnO and ZnCl₂ to *Folsomia candida* (Collembola) in relation to bioavailability in soil. *Environ. Pollut.*, 159: 2713-2719. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.05.021>.
- Kottegoda, N., Munaweera, I., Madusanka, N., Karunaratne, V. (2011). A green slow-release fertilizer composition based on urea-modified hydroxyapatite nanoparticles encapsulated wood. *Curr. Sci.*, 73-78. <http://www.jstor.org/stable/24077865>.

- Kumar, R. S., Shiny, P., Anjali, C., Jerobin, J., Goshen, K. M., Magdassi, S., Mukherjee, A., Chandrasekaran, N. (2013). Distinctive effects of nano-sized permethrin in the environment. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 20: 2593-2602. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1161-0>.
- Lengai, G. M., Muthomi, J. W. (2018). Biopesticides and their role in sustainable agricultural production. *J. Biosci. Med.*, 6: 7. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.
- Liu, R., Lal, R. (2015). Potentials of engineered nanoparticles as fertilizers for increasing agronomic productions. *Sci. Total Environ.*, 514: 131-139. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.01.104>.
- Liu, R., Lal, R. (2014). Synthetic apatite nanoparticles as a phosphorus fertilizer for soybean (*Glycine max*). *Sci. Rep.*, 4: 1-6. <https://doi.org/10.1038/srep05686>.
- Lombi, E., Donner, E., Dusinska, M., Wickson, F. (2019). A one health approach to managing the applications and implications of nanotechnologies in agriculture. *Nat. Nanotechnol.*, 14: 523-531. <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0460-8>.
- Maghsoodi, M. R., Najafi, N., Reyhanitabar, A., Oustan, S. (2020). Hydroxyapatite nanorods, hydrochar, biochar, and zeolite for controlled-release urea fertilizers. *Geoderma*, 379: 114644. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114644>.
- Mahajan, P., Dhoke, S., Khanna, A. (2011). Effect of nano-ZnO particle suspension on growth of mung (*Vigna radiata*) and gram (*Cicer arietinum*) seedlings using plant agar method. *J. Nanotechnol.*, 2011:1-1. <https://doi.org/10.1155/2011/696535>.
- Marei, G. I. K., Rabea, E. I., Badawy, M. E. (2018). Preparation and characterizations of chitosan/citral nanoemulsions and their antimicrobial activity. *Appl. Food Biotechnol.*, 5: 69-78. <https://doi.org/10.22037/afb.v5i2.19005>.
- Mishra, P., Tyagi, B. K., Mukherjee, A., Chandrasekaran, N. (2019). Potential application of nanopesticides to pest control in the food and agriculture sector. En *Food applications of nanotechnology*. EUA: CRC Press, 493-509. <https://doi.org/10.1201/9780429297038>.
- Modi, S., Kumar, S., Dubey, P. (2021). Dynamics of chitosan based NPK-nanofertilizers in greenhouse cucumber production system. *J. Environ. Bio.*, 42: 162-168. <http://doi.org/10.22438/jeb/42/1/MRN-1251>.
- Molina, F. V. (2016). *Soil colloids: properties and ion binding*. EUA: CRC Press. <https://doi.org/10.1007/BF00011851>.
- Moll, J., Klingenfuss, F., Widmer, F., Gogos, A., Bucheli, T. D., Hartmann, M., Van der Heijden, M. G. (2017). Effects of titanium dioxide nanoparticles on soil microbial communities and wheat biomass. *Soil Biol. Biochem.*, 111: 85-93. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2017.03.019>.
- Moreau, D., Bardgett, R. D., Finlay, R. D., Jones, D. L., Philippot, L. (2019). A plant perspective on nitrogen cycling in the rhizosphere. *Func. Ecol.*, 33: 540-552. <https://doi.org/10.1111/1365-2435.13303>.
- Nowack, B. y Bucheli, T. D. (2007). Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environ. Pollut.*, 150: 5-22. <https://doi.org/10.1016/j.environpol.2007.06.006>.

- Osman, H. S., Gowayed, S. M., Elbagory, M., Omara, A. E.-D., El-Monem, A. M. A., El-Razek, A., Usama, A., Hafez, E. M. (2021). Interactive impacts of beneficial microbes and Si-Zn nanocomposite on growth and productivity of soybean subjected to water deficit under salt-affected soil conditions. *Plants*, 10: 1396. <https://doi.org/10.3390/plants10071396>.
- Parada, J., Rubilar, O., Fernández-Baldo, M. A., Bertolino, F. A., Durán, N., Seabra, A. y Tortella, G. (2019). The nanotechnology among US: are metal and metal oxides nanoparticles a nano or mega risk for soil microbial communities? *Cr. Rev. Biotechn.*, 39: 157-172. <https://doi.org/10.1080/07388551.2018.1523865>.
- Paragas, D., Cruz, K., Fiegalan, E. (2021). Fermented neem (*Azadirachta indica*) leaves-metal nanoparticles and their insecticidal properties against *Bactrocera dorsalis* (Hendel). *Indian J. Sci. Technol.*, 14: 1338-1346. <https://doi.org/10.17485/IJST/v14i17.631>.
- Paragas, D. S., Cruz, K. D., Fiegalan, E. R. (2020). Screening of plants for insecticidal activities against oriental fruit fly *Bactrocera dorsalis* (Hendel) for pest management of mango *Mangifera indica*. *Malaysian J. Anal. Sci.*, 24: 615-644.
- Pascoli, M., Jacques, M. T., Agarrayua, D. A., Avila, D. S., Lima, R., Fraceto, L. F. (2019). Neem oil based nanopesticide as an environmentally-friendly formulation for applications in sustainable agriculture: An ecotoxicological perspective. *Sci. Total Environ.*, 677: 57-67. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.04.345>.
- Pereira, A. E., Grillo, R., Mello, N. F., Rosa, A. H., Fraceto, L. F. (2014). Application of poly (epsilon-caprolactone) nanoparticles containing atrazine herbicide as an alternative technique to control weeds and reduce damage to the environment. *J.Hazard.Mater.*, 268: 207-215. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.01.025>.
- Pohshna, C., Mailapalli, D. R. (2021). Engineered urea-doped hydroxyapatite nanomaterials as nitrogen and phosphorus fertilizers for rice. *ACS Agricultural Science & Technology*, 2(1): 100-112.
- Pradhan, S., Patra, P., Das, S., Chandra, S., Mitra, S., Dey, K. K., Akbar, S., Palit, P., Goswami, A. (2013). Photochemical modulation of biosafe manganese nanoparticles on *Vigna radiata*: a detailed molecular, biochemical, and biophysical study. *Environ. Sci. Technol.*, 47: 1312213131. <https://doi.org/10.1021/es402659t>.
- Pratama, A. A., Terpstra, J., de Oliveria, A. L. M., Salles, J. F. (2020). The role of rhizosphere bacteriophages in plant health. *Trends Microbiol.*, 28: 709-718. <https://doi.org/10.1016/j.tim.2020.04.005>.
- Qu, Q., Zhang, Z., Peijnenburg, W., Liu, W., Lu, T., Hu, B., Chen, Jianmeng, Chen, Jun, Lin, Z., Qian, H. (2020). Rhizosphere microbiome assembly and its impact on plant growth. *J. Agr. Food Chem.*, 68: 5024-5038. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c00073>.
- Rajmohan, K., Chandrasekaran, R., Varjani, S. (2020). A review on occurrence of pesticides in environment and current technologies for their remediation and management. *Indian J. Microbiol.*, 60: 125-138. <https://doi.org/10.1007/s12088-019-00841-x>.
- Rajput, V. D., Minkina, T., Sushkova, S., Tsitsuashvili, V., Mandzhieva, S., Gorovtsov, A., Nevidomskiyaya, D., Gromakova, N. (2018). Effect of nanoparticles on

- crops and soil microbial communities. *J. Soil Sediment.*, 18: 2179-2187. <https://doi.org/10.1007/s11368-017-1793-2>.
- Ramesh, R., Dabhi, M., Vinod, B. M. (2018). Nano pesticides as emerging agri-chemical formulations for income maximization. *Int. J. Chem. Stud.*, 6: 2607-2610.
- Rickerby, D., Morrison, M. (2007). Nanotechnology and the environment: A European perspective. *Sci. Technol. Adv. Mat.*, 8: 19. <https://doi.org/10.1016/j.stam.2006.10.002>.
- Rippner, D. A., Green, P. G., Young, T. M., Parikh, S. J. (2018). Dissolved organic matter reduces CuO nanoparticle toxicity to duckweed in simulated natural systems. *Environ. Pollut.*, 234: 692-698. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.12.014>.
- Sampathkumar, K., Tan, K. X., Loo, S. C. J. (2020). Developing nano-delivery systems for agriculture and food applications with nature-derived polymers. *Iscience*, 23: 101055. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101055>.
- Santos, T. S., Silva, T. M., Cardoso, J. C., Albuquerque-Júnior, R. L. D., Zielinska, A., Souto, E. B., Severino, P., Mendonça, M. D. C. (2021). Biosynthesis of silver nanoparticles mediated by entomopathogenic fungi: Antimicrobial resistance, nanopesticides, and toxicity. *Antibiotics*, 10: 852. <https://doi.org/10.3390/antibiotics10070852>.
- Shakiba, S., Astete, C. E., Paudel, S., Sabliov, C. M., Rodrigues, D. F., Louie, S. M. (2020). Emerging investigator series: polymeric nanocarriers for agricultural applications: synthesis, characterization, and environmental and biological interactions. *Environ. Sci. Nano*, 7: 37-67. <https://doi.org/10.1039/C9EN01127G>.
- Sharma, P., Chaudhary, S. y Kumar, R. (2020). Assessment of biotic and abiotic behaviour of engineered SiO₂ nanoparticles for predicting its environmental providence. *NanoImpact*, 17: 100200. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2019.100200>.
- Sharma, N., Singhvi, R. (2017). Effects of chemical fertilizers and pesticides on human health and environment: a review. *Int. J. Agr. Environ. Biotech.*, 10: 675-680. <https://doi.org/10.5958/2230-732X.2017.00083.3>.
- Shebl, A., Hassan, A., Salama, D. M., Abd El-Aziz, M. E., Abd Elwahed, M. S. (2020). Template-free microwave-assisted hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrite as a nanofertilizer for squash plant (*Cucurbita pepo* L). *Heliyon*, 6: e03596. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03596>.
- Simonin, M., Martins, J. M., Le Roux, X., Uzu, G., Calas, A., Richaume, A. (2017). Toxicity of TiO₂ nanoparticles on soil nitrification at environmentally relevant concentrations: Lack of classical dose-response relationships. *Nanotoxicology*, 11: 247-255. <https://doi.org/10.1080/17435390.2017.1290845>.
- Sims, B., Corsi, S., Gbehounou, G., Kienzle, J., Taguchi, M. y Friedrich, T. (2018). Sustainable weed management for conservation agriculture: Options for smallholder farmers. *Agriculture*, 8: 118. <https://doi.org/10.3390/agriculture8080118>.
- Singh, S., Kumar, V., Chauhan, A., Datta, S., Wani, A. B., Singh, N., Singh, J. (2018). Toxicity, degradation and analysis of the herbicide atrazine. *Environ. Chem. Lett.*, 16: 211-237. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0665-8>.
- Sorkina, T. A., Polyakov, A. Y., Kulikova, N. A., Goldt, A. E., Philippova, O. I., Aseeva, A.

- A., Veligzhanin, A. A., Zubavichus, Y. V., Pankratov, D. A., Goodilin, E. A. (2014). Nature-inspired soluble iron-rich humic compounds: new look at the structure and properties. *J. Soil Sediment.*, 14: 261-268. <https://doi.org/10.1007/s11368-013-0688-0>.
- Stone, V., Führ, M., Feindt, P. H., Bouwmeester, H., Linkov, I., Sabella, S., ... Poortvliet, P. M. (2018). The essential elements of a risk governance framework for current and future nanotechnologies. *Risk Anal.*, 38: 1321-1331. <https://doi.org/10.1111/risa.12954>.
- Sun, W., Dou, F., Li, C., Ma, X., Ma, L. Q. (2021). Impacts of metallic nanoparticles and transformed products on soil health. *Crit. Rev. Env. Sci. Tech.*, 51: 973-1002. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1740546>.
- Tong, Z.-H., Bischoff, M., Nies, L. F., Carroll, N. J., Applegate, B., Turco, R. F. (2016). Influence of fullerene (C 60) on soil bacterial communities: aqueous aggregate size and solvent co-introduction effects. *Sci. Rep.*, 6: 1-9. <https://doi.org/10.1038/srep28069>.
- Unrine, J. M., Tsyusko, O. V., Hunyadi, S. E., Judy, J. D., Bertsch, P. M. (2010). Effects of particle size on chemical speciation and bioavailability of copper to earthworms (*Eisenia fetida*) exposed to copper nanoparticles. *J. Environ. Qual.*, 39: 1942-1953. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0387>.
- Usman, M., Byrne, J., Chaudhary, A., Orsetti, S., Hanna, K., Ruby, C., Kappler, A., Haderlein, S. (2018). Magnetite and green rust: synthesis, properties, and environmental applications of mixed-valent iron minerals. *Chem. Rev.*, 118: 3251-3304. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00224>.
- Usman, M., Farooq, M., Wakeel, A., Nawaz, A., Cheema, S. A., ur Rehman, H., Ashraf, I., Sanaullah, M. (2020). Nanotechnology in agriculture: Current status, challenges and future opportunities. *Sci. Total Environ.*, 721: 137778. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137778>.
- Vázquez-Núñez, E., De la Rosa-Álvarez, G. (2018). Environmental behavior of engineered nanomaterials in terrestrial ecosystems: uptake, transformation and trophic transfer. *Curr. Opin. Environ. Sci. Health*, 6: 42-46. <https://doi.org/10.1016/j.coesh.2018.07.011>.
- Wu, F., You, Y., Werner, D., Jiao, S., Hu, J., Zhang, X., Wan, Y., Liu, J., Wang, B., Wang, X. (2020). Carbon nanomaterials affect carbon cycle-related functions of the soil microbial community and the coupling of nutrient cycles. *J. Hazard. Mater.*, 390: 122-144. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122144>.
- Xiumei, L., Fudao, Z., Shuqing, Z., Xusheng, H., Rufang, W., Zhaobin, F., Yujun, W. (2005). Responses of peanut to nano-calcium carbonate. *Plant Nutr. Fert. Sci.*, 11: 385-389.
- Yang, F., Liu, C., Gao, F., Su, M., Wu, X., Zheng, L., Hong, F., Yang, P. (2007). The improvement of spinach growth by nano-anatase TiO₂ treatment is related to nitrogen photoreduction. *Biol. Trace Elem. Res.*, 119: 77-88. <https://doi.org/10.1007/s12011-007-0046-4>.
- Yuan, H., Liu, Q., Guo, Z., Fu, J., Sun, Y., Gu, C., Xing, B., Dhankher, O. P. (2021). Sulfur nanoparticles improved plant growth and reduced mercury toxicity via

- mitigating the oxidative stress in *Brassica napus* L. *J. Clean. Prod.*, 318: 128-589. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128589>.
- Zareabyaneh, H., Bayatvarkeshi, M. (2015). Effects of slow-release fertilizers on nitrate leaching, its distribution in soil profile, N-use efficiency, and yield in potato crop. *Environ. Earth Sci.*, 74: 3385-3393. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4374-y>.
- Zhang, X., Xu, Z., Wu, M., Qian, X., Lin, D., Zhang, H., Tang, J., Zeng, T., Yao, W., Filser, J., Li, L., Sharma, V. K. (2019). Potential environmental risks of nanopesticides: Application of Cu(OH)₂ nanopesticides to soil mitigates the degradation of neonicotinoid thiacloprid. *Environ. Int.*, 129: 42-50.
- Zhao, S., Su, X., Wang, Y., Yang, X., Bi, M., He, Q., Chen, Y. (2020). Copper oxide nanoparticles inhibited denitrifying enzymes and electron transport system activities to influence soil denitrification and N₂O emission. *Chemosphere*, 245: 125-394. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125394>.
- Zhou, Q., Zhang, X., Wu, Z. (2020). Impact of TiO₂ and ZnO nanoparticles on soil bacteria and the enantioselective transformation of racemic-metalaxyl in agricultural soil with *Lolium perenne*: A wild greenhouse cultivation. *J. Agr. Food Chem.*, 68: 11242-11252. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.0c03959>.
- Zulfiqar, F., Navarro, M., Ashraf, M., Akram, N.A., Munné-Bosch, S. (2019). Nanofertilizer use for sustainable agriculture: advantages and limitations. *Plant Sci.*, 289: 110-270. <https://doi.org/10.1016/j.plantsci.2019.110270>.