

Nanotecnología agrícola y ambiental

- Microscopía avanzada para nanoaplicaciones agrícolas
- Nanopartículas y nanomateriales para usos agrícolas y sus implicaciones ecológicas y ambientales
- Nanocelulosa a partir de residuos postcosecha
- Necesario establecer nuevas prioridades de investigación para los sistemas agroalimentarios en México

- Nanoplásticos en los océanos
- Síntesis verde de nanopartículas

Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología

Vol. 16, Núm. 30, enero-junio 2023

www.mundonano.unam.mx

DIRECTORIO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Enrique Graue Wiechers
Rector
Leonardo Lomelí Vanegas
Secretario General

Guadalupe Valencia García
Coordinadora de Humanidades
William Henry Lee Alardín
Coordinador de la Investigación Científica
Jorge Vázquez Ramos
Coordinador de Vinculación y Transferencia
Tecnológica

Ma. Herlinda Montiel Sánchez
Directora ICAT
Mauricio Sánchez Menchero
Director CEIICH
Fernando Rojas Íñiguez
Director CNYN

Mundo Nano • <http://www.mundonano.unam.mx>

Editor en jefe

Rodolfo Zanella Specia • <https://orcid.org/0000-0002-2118-5898> • rodolfo.zanella@icat.unam.mx

Editores

Gian Carlo Delgado Ramos • <https://orcid.org/0000-0001-6851-9309> • giandelgado@unam.mx

Leonel Cota Araiza • leonel@ens.cnyun.unam.mx

Editor asociado

Mario Rogelio López Torres • mrlt@unam.mx

Editores invitados

Fabián Fernández-Luqueño • cinves.cp.cha.luqueno@gmail.com / Ileana Vera-Reyes • ileana.vera@ciqa.edu.mx / Sandra Loera-Serna • sls@azc.uam.mx

COMITÉ CIENTÍFICO

María Elena Álvarez-Buyllá
<https://orcid.org/0000-0002-7938-6473>
• eabuylla@gmail.com
Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Rodolfo Omar Arellano Aguilar
Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Simone Arnaldi

• simonearnaldi@gmail.com

Universidad de Padova. Italia

Sergio Fuentes Moyado

• fuentes@ens.cnyun.unam.mx

<https://orcid.org/0000-0002-9843-408X>

Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Jesús González Hernández

• jesus.gonzalez@cidesi.edu.mx

<https://orcid.org/0000-0002-6906-5465>

Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial,
México

Emmanuel Haro Poniatowski

• haro@xanum.uam.mx

Universidad Autónoma Metropolitana. México

Isaac Hernández Calderón
<https://orcid.org/0000-0002-7606-4807>

• Isaac.Hernandez@fis.cinvestav.mx

Centro de Investigación y de Estudios

Avanzados. México

Catherine Louis

Sorbonne Université, UPMC Univ Paris 06.

Francia

Eugenio R. Méndez Méndez

<https://orcid.org/0000-0002-7042-8622>

• emendez@cicese.mx

Centro de Investigación Científica y de

Educación Superior de Ensenada. México

Luis Mochán Backal

<https://orcid.org/0000-0003-0418-5375>

• mochan@em.fis.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México.
México

José Saniger Blesa

<https://orcid.org/0000-0001-8024-2541>

• jose.saniger@icat.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Pedro Serena Domingo

Consejo Superior de Investigaciones

Científicas. España

Roger Strand

<https://orcid.org/0000-0001-6159-1586>

• roger.strand@svt.uib.no

Universidad de Bergen. Noruega

Julia Tagüeña Parga

• jtp@ier.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Sergio Ulloa

<https://orcid.org/0000-0002-3091-4984>

• ulloa@ohio.edu

Universidad de Ohio. Estados Unidos

Fern Wickson

<https://orcid.org/0000-0002-2841-4155>

GenØk Center for Biosafety. Noruega

Miguel José Yacamán

<https://orcid.org/0000-0001-5124-7116>

• miguel.yacaman@utsa.edu

Universidad de Texas en Austin. Estados

Unidos

José Roberto Vega-Baudrit

<https://orcid.org/0000-0002-2002-1744>

• jvegab@gmail.com

Universidad Nacional Heredia, Costa Rica

COMITÉ EDITORIAL

Norma Blazquez Graf

• blazquez@unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Ricardo Castaño

Universidad Distrital Fransisco José de

Caldas, Colombia

Gabriela Alicia Díaz Guerrero

<https://orcid.org/0000-0000-2160-2732>

• diaz@fisica.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Roberto Escudero Derat

• escu@unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Ruben J. Lazos Martínez

• rjazos@cenam.mx

Centro Nacional de Metrología. México

Louis Lemkow

• Louis.Lemkow@uab.es

Universidad Autónoma de Barcelona.

España

Sofía Liberman Shkolnikoff

Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Paulo Martins

• marpaulo@ipt.br

Instituto de Pesquisas Tecnológicas do

Estado de São Paulo. Brasil

Aquiles Negrete Yankelevich

• aqny@unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Gerko Oskam

Instituto Politécnico Nacional. México

Fernando Rojas Íñiguez

• frojas@ens.cnyun.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Noboru Takeuchi Tan

• takeuchi@ens.cnyun.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Joaquín Tutor Sánchez

Universidad Pontificia Comillas. España

Isauro Uribe Pineda • isauribe@unam.mx

Editor técnico

Concepción Alida Casale Núñez

Cuidado de la edición

Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología, Vol. 16, Núm. 30, enero-junio 2023, es una publicación semestral, en versión electrónica, editada por la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, México, a través del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN) y el Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades (CEIICH), Torre II de Humanidades 52 piso, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, <http://www.mundonano.unam.mx>, mundonano@unam.mx. Editores responsables: Gian Carlo Delgado Ramos y Mario Rogelio

López Torres. Editores invitados: Fabián Fernández-Luqueño, Ileana Vera-Reyes y Sandra Loera-Serna. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo Núm. 04-2015-062512122500-203, otorgado por el Instituto Nacional del Derecho de Autor, ISSN 2448-5691. Responsable de la última actualización de este número: Isauro Uribe Pineda. Fecha de la última actualización: 16 de diciembre de 2022. Servicios que indexan a Mundo Nano: Latindex, Periódica, Biblat, DOAJ, REDIB, Conacyt, Scielo-México, Dialnet.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura de los editores. Prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin la previa autorización por escrito de los editores responsables.



Atribución-NoComercial (CC BY-NC 4.0 Internacional)



CONTENIDO / CONTENTS

Vol. 16, Núm. 30, enero–junio 2023

doi: <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2023.30>

Nanotecnología agrícola y ambiental

Fabián Fernández-Luqueño, Ileana Vera-Reyes y Sandra Loera-Serna
editores invitados

1e-7e **PRESENTACIÓN / PRESENTATION**

Fabián Fernández-Luqueño, Ileana Vera-Reyes, Sandra Loera-Serna
Editores invitados

1e-3e **EDITORIAL / EDITORIAL**

ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN / RESEARCH ARTICLES

- 1e-22e **Nanomaterial híbrido como bio-fungicida para el sector agrícola**
Diego Vaca, Alejandra Santana Cruz, Roberto Guerra González,
Jorge Luis Flores Moreno, Homero Reyes de la Cruz, Jesús Salvador López Bucio,
Saúl Vázquez Fuentes
- 1e-17e **Manejo de la cascarilla de arroz como residuo postcosecha y su conversión
en nanocelulosa**
Ricardo Hernández Pérez, Alfredo Olarte Paredes, René Salgado Delgado,
Arelí Marlen Salgado Delgado, Atenas Salomé Medrano, Fryda R. Martínez Candia
- 1e-24e **Problematización de la investigación en nanotecnología agrícola y alimentaria en
el marco de la nueva política de ciencia, tecnología e innovación en México**
Mónica Anzaldo Montoya, Luis Hernández-Adame

ARTÍCULOS DE REVISIÓN / REVIEW ARTICLES

- 1e-25e **Uso de nanomateriales en la agricultura y sus implicaciones ecológicas
y ambientales**
Edgar Vázquez-Núñez
- 1e-33e **A review of advanced microscopy techniques for the development of
nanotechnology in agriculture, food, and the environment**
Susana Dianey Gallegos-Cerda, Josué David Hernández-Varela,
Benjamín Arredondo-Tamayo, José Jorge Chanona Pérez
- 1e-14e **Utilización de nanopartículas de plata en la micropropagación de plantas**
Jericó Jabín Bello-Bello, José Luis Spinoso Castillo
- 1e-20e **Nanopartículas de silicio como vehículos de transporte para moléculas de
interés agrícola**
Eduardo Alberto Tejeda Villagómez, Luis Hernandez-Adame,
Francisco Nieto Navarro, Mónica Anzaldo Montoya
- 1e-47e **Obtención de nanocelulosa a partir de residuos postcosecha**
Ricardo Hernández Pérez, Alberto Álvarez Castillo, Alfredo Olarte Paredes,
Arelí Marlen Salgado Delgado

1e-50e **Producción de combustibles renovables**
Rogelio Cuevas-García, Isaac Nava Bravo

SECCIÓN ESPECIAL / SPECIAL SECTION

1e-34e **La problemática de los micro y nanoplásticos en las costas americanas del Océano Pacífico**
Valeria Susana Martínez González, Simón Guerrero Rivera, Guido Mora-Longa, Carolina Klagges Ormeño, Mabel Moreno Araneda, Mario Luis Miranda Montenegro, Martha Lucia Palacios Peñaranda, Adriana María Chaurra Arboleda, Sara Regina Purca Cuicapusa, José Robinson-Duggon, José Roberto Vega-Baudrit

1e-18e **Síntesis verde de nanopartículas de magnetita (NPs-Fe₃O₄): factores y limitaciones**
Hiram Martín Valenzuela-Amaro, Perla Guadalupe Vázquez Ortega, David Enrique Zazueta-Alvarez, Javier López-Miranda, Juan Antonio Rojas-Contreras

1e-12e **Tendencias en regeneración periodontal con el uso de nanopartículas: revisión sistemática de la literatura**
Diana Estefanía Vargas-Ruíz, Paloma Netzayeli Serrano-Díaz, Gabriela Hernández-Gómez, Laura Susana Acosta-Torres

1e-6e **POLÍTICA EDITORIAL / EDITORIAL POLICY**

Diseño de portada: Martha Laura Martínez Cuevas con base en un dibujo que muestra una rama de arroz joven y verde, así como un tallo maduro. *Lessons From the Vegetable Word*, 1885. Autor desconocido.



Correspondencia: Revista *Mundo Nano*,
Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades,
Torre II de Humanidades 5º piso, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria,
Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México.
Correo-e: mundonano@unam.mx

Presentación

Ocho mil millones de personas en la Tierra enfrentan cada día retos relacionados con la producción de alimentos y el cuidado del ambiente. La ONU (Organización de las Naciones Unidas), en su *Agenda 2030 para el desarrollo sostenible*, tiene como uno de sus objetivos “Poner fin al hambre, lograr la seguridad alimentaria y promover la agricultura sostenible”, así, plantea, como parte de este su segundo objetivo:

2.4 De aquí al 2030, asegurar la sostenibilidad de los sistemas de producción de alimentos y aplicar prácticas agrícolas resilientes que aumenten la productividad y la producción, contribuyan al mantenimiento de los ecosistemas, fortalezcan la capacidad de adaptación al cambio climático, los fenómenos meteorológicos extremos, las sequías, las inundaciones y otros desastres, y mejoren progresivamente la calidad del suelo y la tierra. (ONU, 2015: 18).

Para la sociedad, siguen siendo demandas comunes, singulares, y en muchas ocasiones urgentes, tener acceso a alimentos inocuos y sanos, así como el reclamo de vivir rodeados de ecosistemas sostenibles. De manera que, tomando en cuenta los desafíos anteriores respecto a la producción, el suministro de alimentos y otros servicios, así como la sustentabilidad del medio ambiente, varias áreas del conocimiento se han diversificado para formar especialistas que atiendan los retos de producción de alimentos y cuidado del ambiente, mediante enfoques y tecnologías sin precedente.

La nanociencia y nanotecnología

Durante las últimas décadas, la nanociencia y la nanotecnología se han desarrollado vertiginosamente participando e influenciando prácticamente en todas las áreas del conocimiento y todo tipo de desarrollos tecnológicos. Por lo anterior, especialistas de los sectores agrícola y ambiental han identificado el potencial de las nanotecnologías (NTE) y han sumado sus capacidades y habilidades en la búsqueda de nuevas aplicaciones o desarrollos tecnológicos, a través de la síntesis y evaluación de múltiples materiales de dimensiones nanométricas con propiedades y características diferentes a sus contrapartes de dimensión mayor (Pérez-Hernández *et al.*, 2021). Sin embargo, diversos estudios reportan que el uso intensivo y sin regulación de la NTE está comprometiendo la salud y seguridad humana y ambiental (Halamoda-Kenzaoui *et al.*, 2022).



Nanomateriales (NM) como TiO_2 , ZnO , óxidos de hierro, SiO_2 , Al_2O_3 , óxidos de cerio, nanotubos de carbono (NTC), por mencionar algunos, han sido estudiados, para poder ser aplicados y utilizados en el sector agrícola (Neme *et al.*, 2021), con fines como:

- proteger los cultivos (diagnóstico agrícola, nano pesticidas, nanocapsulación, monitoreo de contaminantes o remediación de suelo y agua, ente otros);
- manejar cultivos (nanofertilizantes (NF), agricultura de precisión, nanotransportadores, mejoramiento genético, irrigación, etc.);
- utilizarlos en la postcosecha (empaques de alimentos, nanofibras, recubiertas, entre otras), y,
- hacer sensores para distintas aplicaciones.
(López-Valdez y Fernández-Luqueño, 2018).

Algunos NM pueden diseñarse con el objetivo de sintetizar NF usando nutrientes esenciales y elementos benéficos de los cultivos o, incluso, NTC (Chhipa, 2017). Esta aplicación hace que los materiales obtenidos a escala nanométrica cobren mayor importancia en la agricultura. La NTE es la quinta tecnología revolucionaria del siglo pasado, después de la biotecnología, debido a su aplicación en diversas disciplinas y, en el caso de la agricultura, haber modificado las prácticas convencionales para generar metodologías de mayor precisión y eficiencia para el manejo de cultivos y suelos. Un ejemplo es el uso de nanocompositos de caolín natural y espuma de polímero para el control de enfermedades y plagas (Liu *et al.*, 2006), o el uso de nanopartículas (NP) de quitosano en la liberación de moléculas activas para la agricultura (Kashyap *et al.*, 2015).

En el sector ambiental

En esta área, diversos materiales de dimensiones nanométricas como nanocompositos, hierro cerovalente, arcillas de suelo, plata cerovalente o NTC, entre otros, se emplean para remover o degradar contaminantes del suelo, aire y agua (Urdapilleta-Inchaurregui *et al.*, 2020, 2021; Fonseca *et al.*, 2022), donde los metales pesados, fármacos y compuestos orgánicos como colorantes e hidrocarburos son los de mayor interés para ser removidos.

Adicionalmente, los nanotecnólogos colaboran con especialistas del área biológica dando lugar al desarrollo y uso de la nanobiorremediación o de la agronanobiotecnología, en las que claramente convergen las nanociencias y nanotecnologías junto con las ciencias y tecnologías agrícolas y ambientales (Rana *et al.*, 2022; Thangavelu y Veeraragavan, 2022). Además, con el objetivo de evaluar el efecto de los nanomateriales sobre la simbiosis microbiana, el desarrollo de la planta y el índice de remoción, degradación o acumulación de contaminantes, recientemente se han publicado diversos estudios sobre estos temas (Wan *et al.*, 2021).

Principales hallazgos o contribuciones de la nanotecnología en el sector agrícola

- a) Desarrollo de estrategias para garantizar la entrega y reducir las pérdidas de nutrientes móviles, mediante fertilizantes de liberación controlada. Los NF son NM que contienen nutrientes esenciales o elementos benéficos para los cultivos. Estos NF podrían tener o no una cubierta (encapsulando) para incrementar la eficiencia de la fertilización química y mejorar el metabolismo de la planta y la absorción de nutrientes (Being *et al.*, 2020). Los NF reducen significativamente la cantidad de fertilizante aplicado, tanto a través del suelo como del follaje, disminuyendo la liberación de químicos al medio ambiente. Como resultado, las plantas incrementan el rendimiento, se reducen costos y se atenúa la contaminación ambiental por fertilizantes agrícolas.
- b) Formulación de nanopesticidas (NPEST) para poder ofrecer un control y manejo de diferentes plagas y, así, minimizar el uso de productos químicos sintéticos y los riesgos ambientales asociados. Los NPEST pueden transportarse en estados disueltos y coloidales, incrementan la solubilidad de los ingredientes activos y aumentan la movilidad y su degradación a través de los microorganismos que habitan el suelo (Chhipa, 2017). Además, se pueden emplear NP metálicas contra patógenos bacterianos, fúngicos y virales (Usman *et al.*, 2020).
- c) Diseño de nanoherbicidas a partir de materiales orgánicos, inorgánicos o híbridos, con la capacidad para proporcionar un mayor control de malezas. Los nanoherbicidas han demostrado una mejor distribución y adhesión en las hojas, lo cual implica un tiempo de contacto más prolongado en las hojas y mayor eficiencia en el control de malezas (Forini *et al.*, 2022).
- d) Desarrollo de nanosensores (NSEN) para evaluar la salud de la planta y la calidad del suelo en tiempo real, durante la precosecha y postcosecha. Los NSEN pueden detectar una amplia gama de herbicidas, fertilizantes, insecticidas, pesticidas, patógenos, pH, humedad, estrés en las plantas, calidad de agua, entre otros, lo que implica una mejor medición y control de variables bióticas y abióticas (Beegum y Das, 2022).

Sector ambiental y nanotecnologías

El sector ambiental ha sido altamente favorecido por las nanotecnologías, mencionamos, por ejemplo:

- a) La síntesis de NM inteligentes altamente selectivos, con capacidad para modificar su estructura molecular al detectar pequeñas modificaciones de pH, temperatura, luz, campos magnéticos, etc., tiene un alto desempeño en la remoción de contaminantes de suelo, agua y aire (Gadore y Ahmaruzzaman, 2021).

- b) El diseño de NM inspirados en la naturaleza para, por caso, eliminar contaminantes de cuerpos de agua o para autolimpiarse superficies de paneles solares o paredes de concreto (Katiyar *et al.*, 2021).
- c) El desarrollo de micro y nanomotores funcionales, reusables y autopropulsados, para sensar y remover contaminantes de agua (Parmar *et al.*, 2018).
- d) La fabricación de nanomembranas y nanocatalizadores para remover y promover procesos de oxidación avanzada que degraden colorantes u otros compuestos orgánicos (Sun, 2019).
- e) El uso combinado y sinérgico de organismos y NM, mediante técnicas de remediación o degradación de contaminantes en suelo, agua y aire.

Escenarios en América Latina

La nanotecnología agrícola y ambiental tiene cientos de aplicaciones para solucionar problemas que aquejan a la sociedad día con día. No obstante, los países de América Latina han participado relativamente poco en estos avances tecnológicos, al compararlos con sus contrapartes de América del Norte, Europa o Asia. Dado lo anterior, es importante destacar que países como México, Chile y Brasil tienen avances nanotecnológicos significativos y han logrado la formación de grupos de especialistas consolidados, a pesar de las limitaciones económicas y de acceso a equipo científico que aqueja a estas naciones.

Por consiguiente, en diversos países de América Latina no se cuenta con tecnologías de avanzada para dilucidar y comprender mejor las interacciones NM-organismo vivo, como aquellas entre NF-cultivo o microorganismo-contaminante. Los métodos convencionales para estudiar el comportamiento *in situ* de los NM en los organismos vivos no permiten obtener suficiente información fisicoquímica de la interacción, ni de las cascadas moleculares que se activan durante la interacción célula-NM. Este tipo de estudios en los que se requiere analizar las interacciones en la interfase nano-bio deben basarse en la radiación de sincrotrón, lo cual es prácticamente imposible de lograr sin la colaboración de grupos de investigadores de países líderes.

Conclusión

En consecuencia y con base en las múltiples aplicaciones potenciales, algunas ya en comercialización, es necesario que el Estado, la industria y la comunidad científica fortalezcan e impulsen la innovación, el equipamiento y la formación de recursos humanos, así como una adecuada inversión en nanotecnología agrícola y ambiental. Asimismo, se deben considerar aspectos de normalización y regulación, tanto como estudios *in silico* e *in vivo* (en laboratorio, invernadero y campo) que valoren y evidencien los efectos nulos, secundarios o tóxicos de los NM sobre los organismos vivos y los ecosistemas.

Queremos agradecer a los autores y autoras por su colaboración en la integración de este número, así como a los dictaminadores y dictaminadoras

quienes, con su valiosa aportación, hacen posible mantener la calidad de la revista. De la misma forma, extendemos nuestro reconocimiento a los editores de *Mundo Nano* por darnos la oportunidad de ser editores invitados, una experiencia muy estimulante.

Fabián Fernández-Luqueño, Ileana Vera-Reyes, Sandra Loera-Serna
Editores invitados

Referencias

- Beig, B., Niazi, M. B. K., Sher, F., Jahan, Z., Malik, U. S., Khan, M. D., Americo-Pinheiro, J. H. P., Vo, D. V. N. (2022). Nanotechnology-based controlled release of sustainable fertilizers. A review. *Environmental Chemistry Letters*, 1-18. <https://doi.org/10.1007/s10311-022-01409-w>.
- Beegum, S., Das, S. (2022). Nanosensors in agriculture. En Ghosh, S., Thongmee, S., Kumar, A. (eds.), *Agricultural nanobiotechnology*. Elsevier, 465-478. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91908-1.00012-2>.
- Chhipa, H. (2017). Nanofertilizers and nanopesticides for agriculture. *Environmental Chemistry Letters*, 15(1): 15-22. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0600-4>.
- Fonseca, R., Araujo, J., Pinho, C., Albuquerque, T. (2022). Evaluating the effectiveness of nanotechnology in environmental remediation of a highly metal-contaminated area-Minas Gerais, Brazil. *Geosciences*, 12(8): art. núm. 287. <https://doi.org/10.3390/geosciences12080287>.
- Forini, M. M., Pontes, M. S., Antunes, D. R., de Lima, P. H., Santos, J. S., Santiago, E. F., Grillo, R. (2022). Nano-enabled weed management in agriculture: from strategic design to enhanced herbicidal activity. *Plant Nano Biology*, 100008. <https://doi.org/10.1016/j.plana.2022.100008>.
- Gadore, V., Ahmaruzzaman, M. (2021). Smart materials for remediation of aqueous environmental contaminants. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106486. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106486>.
- Halamoda-Kenzaoui, B., Geertsma, R., Pouw, J., Prina-Mello, A., Carrer, M., Roesslein, M., Sips, A., Weltring, K. M., Spring, K., Bremer-Hoffmann, S. (2022). Future perspectives for advancing regulatory science of nanotechnology-enabled health products. *Drug Delivery and Translational Research*, 12(9): 2145-2156. <https://doi.org/10.1007/s13346-022-01165-y>.
- Kashyap, P. L., Xiang, X., Heiden, P. (2015). Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture. *International Journal of Biological Macromolecules*, 77: 36-51. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.02.039>.
- Katiyar, N. K., Goel, G., Hawi, S., Goel, S. (2021). Nature-inspired materials: emerging trends and prospects. *NPG Asia Materials*, 13, 56 <https://doi.org/10.1038/s41427-021-00322-y>.
- Liu, X. M., Feng, Z. B., Zhang, F. D., Zhang, S. Q., He, X. S. (2006). Preparation and testing of cementing and coating nano-subnanocomposites of slow/control-

- lled-release fertilizer. *Agricultural Sciences in China*, 5(9): 700-706. [https://doi.org/10.1016/S1671-2927\(06\)60113-2](https://doi.org/10.1016/S1671-2927(06)60113-2).
- López-Valdez, F., Fernández-Luqueño, F. (2018). *Agricultural nanobiotechnology, modern agriculture for a sustainable future*. Springer, 218. ISBN 978-3-319-96718-9.
- Neme, K., Nafady, A., Uddin, S., Tola, Y. B. (2021). Application of nanotechnology in agriculture, postharvest loss reduction and food processing: food security implication and challenges. *Heliyon*, 7(12), art. núm. e08539. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e08539>.
- ONU (Organización de las Naciones Unidas). (2015). *Transformar nuestro mundo: la Agenda 2030 para el desarrollo sostenible*. Naciones Unidas, Asamblea General. Septuagésimo periodo de sesiones. https://unctad.org/system/files/official-document/ares70d1_es.pdf.
- Parmar, J., Vilela, D., Villa, K., Wang, J., Sánchez, S. (2018). Micro- and nanomotors as active environmental microcleaners and sensors. *Journal of the American Chemical Society*, 140(30): 9317-9331. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b05762>.
- Pérez-Hernández, H., Pérez-Moreno, A., Sarabia-Castillo, C. R., García-Mayagoitia, S., Medina-Pérez, G., López-Valdez, F., Campos-Montiel, R. G., Jayanta-Kumar, P., Fernández-Luqueño, F. (2021). Ecological drawbacks of nanomaterials produced on an industrial scale: Collateral effect on human and environmental health. *Water Air Soil Pollution*, 232(10): 1-33, art. núm. 435. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05370-2>.
- Rana, R., Ferdous, J., Rahman, M., Rahman, F., Huq, A., Ali, Y., Huda, N., Mukhles, M. B., Rafi, M. H. (2022). Biosynthesis and chemical composition of nanomaterials in agricultural soil bioremediation: a review. *Environmental Monitoring and Assessment*, 194(10), art. núm. 730. <https://doi.org/10.1007/s10661-022-10315-1>.
- Sun, H. (2019). Grand challenges in environmental nanotechnology. *Frontiers in Nanotechnology*, 1, 2. <https://doi.org/10.3389/fnano.2019.00002>.
- Thangavelu, L., Veeraragavan, G. R. (2022). A survey on nanotechnology-based bioremediation of wastewater. *Bioinorganic Chemistry and Applications*, art. núm. 5063177. <https://doi.org/10.1155/2022/5063177>.
- Urdapilleta-Inchaurregui, V., Fernández-Luqueño, F., Torres-Huerta, A. M., Roa-Velázquez, D., Rodríguez-Varela, F. J., Sánchez-Castro, M. E. (2020). Nanocomposite synthesis from a natural clay-rich soils and exhausted coffee grounds for environmental applications. *Journal of Nano Research*, 63: 47-63. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.63.47>.
- Urdapilleta-Inchaurregui, V., Fernández-Luqueño, F., Torres-Huerta, A. M., Roa-Velázquez, D., Rodríguez-Varela, F. J., Sánchez-Castro, M. E. (2021). Natural soil clays from a phaeozem to synthesize a nanocomposite with exhausted coffee grounds and Ag- and TiO₂-nanoparticles for water, air, or soil decontamination. *Polish Journal of Environmental Studies*, 30(1): 871-880. <https://doi.org/10.15244/pjoes/120521>.
- Usman, M., Farooq, M., Wakeel, A., Nawaz, A., Cheema, S. A., Ur Rehman, H., ... y Sannaullah, M. (2020). Nanotechnology in agriculture: Current status, challenges and future opportunities. *Science of the Total Environment*, 721, 137778. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137778>.

Wan, J., Hu, L., Zhang, C., Chengm M., Xiong, W. P., Zhou, C. Y., (2021). Response of microorganisms to phosphate nanoparticles in Pb polluted sediment: Implications of Pb bioavailability, enzyme activities and bacterial community. *Chemosphere*, 286(1), art. núm. 131643. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131643>.

Editorial

El presente número de *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* está dedicado a un tema de suma relevancia por la importancia que reviste, para la sociedad actual, lo relacionado con la nanotecnología agrícola y ambiental. Sobre este tema, precisamente, este número cuenta con 9 aportaciones, así como con 3 artículos vinculados con diversos asuntos que tienen que ver con nanociencias y nanotecnología.

En una muy interesante presentación, los editores invitados, los doctores Fabián Fernández-Luqueño, Ileana Vera-Reyes y Sandra Loera-Serna, sitúan el tema en el contexto de los objetivos del desarrollo sostenible de la ONU, al describir los aportes, pero también los riesgos, del uso de las nanociencias y la nanotecnología en este importante tema de investigación y desarrollo. Proporcionan, además, diversos ejemplos del uso de nanomateriales en los sectores agrícola y ambiental, y concluyen reflexionando sobre la participación de América Latina en esta materia.

En un primer artículo de investigación, D. Vaca Toledo y colaboradores describen el efecto fungicida del hidróxido doble laminar impregnado con moléculas orgánicas de timol ante dos hongos fitopatógenos, mostrando que este nanomaterial puede ser una alternativa para mitigar problemas agrícolas relacionados con dichos hongos. Por su parte, R. Hernández Pérez y colaboradores reseñan la obtención y caracterización de nanocelulosa a partir de cascarilla del arroz proveniente del estado de Morelos en México; se explica detalladamente el proceso empleado, así como los resultados y rendimientos obtenidos, concluyendo que la cascarilla de arroz puede tener un manejo sostenible y convertirse en un producto con alto potencial. En un tercer trabajo de investigación, pero ahora de corte social, M. Anzaldo Montoya y L. Hernández Adame problematizan la oferta y la demanda de conocimientos científicos en el campo de la nanotecnología agrícola y alimentaria, en el contexto del actual gobierno federal, e infieren que los cambios en la concepción de ciencia significan nuevas prioridades de investigación para los sistemas agroalimentarios del país, además de plantear algunos retos para reflexionar en torno a este interesante sujeto de estudio.

Por otra parte, varios artículos presentan revisiones sobre temas de actualidad en el área de nanotecnología agrícola y ambiental:

E. Vázquez-Núñez escribe sobre el uso de nanomateriales en la agricultura y sus implicaciones ecológicas y ambientales, y propone que varios de los retos de la agricultura podrían atenderse empleando nanomateriales como, por ejemplo, la liberación dirigida y controlada de agroquímicos. También aborda las preocupaciones relacionadas con bioseguridad, así como el destino

y la reactividad biológica de los nanomateriales una vez que se introducen en el medio ambiente.

S. D. Gallegos-Cerda y colaboradores exploran el uso de las técnicas de microscopía para comprender la estructura de materiales de interés en las áreas de agricultura, alimentos y medio ambiente. Se describen, además, los principios de operación fundamentales de varias microscopías y se presentan ejemplos de resultados obtenidos al utilizar estas técnicas en las áreas mencionadas líneas arriba.

J. J. Bello-Bello y J. L. Spinoso Castillo presentan una revisión sobre la aplicación de nanopartículas de plata en la propagación *in vitro* de plantas, para evitar la contaminación de explantes. Se revisan los efectos de estas nanopartículas sobre la reducción de la contaminación, la inhibición de los efectos de etileno y la promoción del desarrollo durante la micropropagación de plantas.

E. A. Tejada Villagómez y colaboradores aportan un trabajo sobre nanopartículas de silicio como vehículos de transporte para moléculas de interés agrícola. Describen que, al ser este óxido biocompatible, tener alta estabilidad química y térmica, así como una buena área específica, muestra características interesantes como medio para el transporte de nucleótidos, proteínas, compuestos químicos, y otras moléculas de interés agrícola. Se suma, aquí, una reflexión sobre las capacidades científicas y la innovación en nanociencia y nanotecnología, enfocadas al sector agrícola del país.

Ricardo Hernández Pérez y colaboradores entregan un artículo de revisión sobre la obtención de nanocelulosa a partir de residuos postcosecha, en el cual describen diversos ensayos de laboratorio que han sido reportados para obtener este compuesto de valor agregado a partir de residuos agroindustriales. De la misma forma, se describen los problemas de estos residuos, principalmente enfocados a la contaminación y a la emisión de gases de efecto invernadero y de hollín.

R. Cuevas García e I. Nava Bravo nos introducen, en un amplio artículo de revisión, a la producción de biocombustibles utilizando procesos catalíticos. Hacen un extenso análisis para los biocombustibles más utilizados; plantean los problemas ligados al uso de combustibles fósiles, y posicionan los procesos catalíticos como una alternativa para aumentar la conversión y el uso de la biomasa en la producción de biocombustibles como el bioetano, el biodiesel, la bioturbosina, y concluyen con un análisis del uso de estos combustibles renovables en México.

En la sección especial se abordan temas de áreas diversas, pero todos extremadamente interesantes: la problemática de los micro y nanoplásticos en las costas americanas del Océano Pacífico es tratada por V. S. Martínez Gonzáles y colaboradores, desde la perspectiva de la Red Micro y Nano Allpa Pacha, conformada por científicos de Chile, Perú, Costa Rica, Colombia, Ecuador, Panamá y México; H. M. Valenzuela Amaro y colaboradores presentan una contribución sobre la síntesis verde (utilizando extractos vegetales) para producir nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4), donde describen este tipo de métodos de síntesis,

así como sus ventajas y desventajas; finalmente, E. D. Vargas Ruiz y colaboradores nos ofrecen una revisión sistemática sobre las tendencias en el área de regeneración periodontal usando nanopartículas principalmente de hidroxipatita, óxido de titanio, oro, fosfato de calcio, quitosano y óxidos de hierro.

Esperamos que la diversidad temática ofrecida en este número resulte de utilidad e interés para nuestros lectores.

Para su próxima entrega *Mundo Nano-Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* se abocará al estudio de los “Nanomateriales avanzados: desde la síntesis hasta la innovación tecnológica”. En este tenor, los invitamos a seguir haciendo llegar sus contribuciones sobre este y otros temas de interés en el área de las nanociencias y la nanotecnología. El Comité Editorial está abierto a escuchar las propuestas de nuestros lectores sobre nuevas temáticas que sean de interés en el ámbito de las nanociencias y la nanotecnología, y a los académicos interesados en colaborar como editores para los números temáticos por desarrollar en cualquiera de sus dos números de 2024.

Nanomaterial híbrido como bio-fungicida para el sector agrícola

Hybrid nanomaterial as a bio-fungicide for the agricultural sector

Diego Vaca Toledo,*[†] Alejandra Santana Cruz,** Roberto Guerra Gonzales,* Jorge Luis Flores Moreno,** Jesús Salvador López Bucio,* Homero Reyes de la Cruz,* Saúl Vázquez Fuentes*

ABSTRACT: In this work, a nanomaterial was developed based on a structure of double laminar hydroxide DLH (ZnAl) impregnated with organic molecules of thymol; the fungistatic effect was studied *in vitro* and *in vivo* against two phytopathogenic fungi *Colletotrichum gloeosporioides* and *Botrytis cinerea* causing diseases in orchards such as anthracnose and gray mold. The synthesis of this nanomaterial was carried out by the method of reconstruction of the mixed oxide ZnAl-(O) through a combustion; the physicochemical characterization of the material was carried out by X-ray diffraction XRD, thermogravimetric analysis TGA, infrared spectroscopy by Fourier transforms FTIR and scanning electron microscopy SEM. A conservation analysis of the organic molecule thymol was carried out in the presence of the phytopathogenic fungus *B. cinerea* and without the biochemical action of this, by means of high efficacy liquid chromatography HPLC. Concluding that the hybrid nanomaterial synthesized DLH-T can be a great alternative to mitigate agricultural problems derived from phytopathogenic fungi without damaging the environment and avoiding sanitary problems; this by the protection that DLH provides to thymol thus delaying its decomposition and making it much more manageable.

KEYWORDS: double hydroxide layer, phytopathogenic, fungistatic, hybrid.

RESUMEN: En este trabajo se desarrolló un nanomaterial a base de una estructura de hidróxido doble laminar HDL (ZnAl) impregnado de moléculas orgánicas de timol; se estudió el efecto fungistático *in vitro* e *in vivo* ante dos hongos fitopatógenos *Colletotrichum gloeosporioides* y *Botrytis cinerea* causantes de enfermedades en plantas como la antracnosis y el moho gris. La síntesis de este nanomaterial se llevó a cabo por el método de reconstrucción del óxido mixto ZnAl-(O) pasando por una combustión; la caracterización fisicoquímica del material se efectuó por difracción de rayos-X XRD, análisis termogravimétrico TGA, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FTIR y microscopía electrónica de barrido MEB. Se realizó un análisis de conservación de la molécula orgánica timol en presencia del hongo fitopatógeno *B. cinerea* y sin la acción bioquímica de este, mediante cromatografía líquida de alta eficacia HPLC. Concluyendo que el nanomaterial híbrido sintetizado HDL-T puede ser una alternativa para mitigar problemas agrícolas derivado de hongos fitopatógenos sin dañar el medio ambiente y evitando problemas sanitarios; esto por la protección que el HDL le brinda al timol retardando así su descomposición y haciéndole mucho más manejable.

PALABRAS CLAVE: fitopatógeno, fungistático, híbrido, hidróxido doble laminar.

Recibido: 8 de marzo, 2022. Aceptado: 6 de junio, 2022. Publicado: 21 de septiembre, 2022.

* Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Ciencias Básicas de Ingeniería Ambiental, Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas, Laboratorio de Biotecnología de Plantas.

** Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Área de Química de Materiales.

[†] Autor de correspondencia: diego.vaca@umich.mx

Introducción

El sector agrícola es la fuente principal para la alimentación humana, no obstante, a lo largo de la historia las sociedades han enfrentado retos relacionados con enfermedades de los cultivos o siniestros como exceso de lluvias, adicionando ahora el calentamiento global que ha generado un desequilibrio ecológico; contaminación por uso de agroquímicos que ocasionan daños sanitarios, por lo que es necesaria una transición a la producción agrícola sustentable, inocua y de calidad. Dentro de todas las anomalías que enfrentan día a día en el sector agrícola se encuentran las enfermedades derivadas por hongos fitopatógenos como *C. gloeosporioides* y *B. cinerea* que se conocen como antracnosis y moho gris causantes de pudrición del fruto (Lemus-Soriano y Pérez-Aguilar, 2017; Dean, *et al.*, 2012; Juárez-Becerra *et al.*, 2010), siendo estas dos especies de las más involucradas en problemas agrícolas conllevando a pérdidas económicas, contaminación y problemas sanitarios (Huerta, G. *et al.*, 2009). Estas enfermedades son muy comunes en frutos tales como mango (*Mangifera indica*), aguacate (*Persea americana*) y fresas (*Fragaria spp*), donde su desarrollo depende mucho de climas húmedos y calurosos. Los productores tienden a mitigar estas enfermedades con fungicidas organosintéticos como sulfonamidas, benzimidazoles, tiofanatos, fenólicos, entre otros (FAO 2010), que son dañinos para la salud, flora, fauna además de contaminar mantos acuíferos, desencadenando desequilibrios tróficos (Barcenas, 2005; Benítez-Leite *et al.*, 2010; Simoniel, M. F. *et al.*, 2010; Jáquez Matas *et al.*, 2008). Existen alternativas naturales para combatir este tipo de problemas, sin embargo, hace falta mejorar los mecanismos o las tecnologías para su aplicación *in situ*; como ejemplo de estas sustancias de origen natural tenemos los extractos esenciales como los de tomillo (*Thymus*), lavanda (*Lavandula*), eucalipto (*Eucalyptus*). Los extractos esenciales provienen de los ciclos metabólicos de las plantas y les brindan de manera natural propiedades de defensa ante insectos, hongos, virus y bacterias; al igual que propiedades sensoriales y de aroma (Montoya, 2010). Estos aceites también presentan propiedades antisépticas y son utilizados tanto en la vida cotidiana como en diferentes sectores de la industria: farmacéutica, ganadera, alimentaria, cosmética y fitosanitaria (Camacho 2007). Su principal composición son los grupos fenólicos; sin embargo, no se ha identificado con claridad el mecanismo de reacción que estos tienen para atacar bacterias u hongos, pero pueden alterar su membrana celular o dañar su material genético. De manera general se sabe que el efecto de los aceites esenciales se puede llevar en: la pared celular, la membrana celular, en la síntesis de proteína, en su genética o síntesis de esta (Palou-García y García-García, 2008; Lambert *et al.*, 2001).

Uno de los principios activos con mayor efecto fungicida es el timol presente en el tomillo principalmente, y que es hasta cinco veces más tóxico para bacterias y hongos en comparación con el fenol (Palou-García y García-García, 2008). El timol es una molécula orgánica con potencial efecto para el

manejo de hongos fitopatógenos. No obstante, sus características fisicoquímicas limitan su uso: es muy volátil, poco soluble en agua y tiene un aroma característico que lo hace de difícil tolerancia y complicado manejo (Lemus-Soriano y Pérez-Aguilar, 2017; Bruneton, 2001). Ciertos estudios han mostrado que el timol presenta un amplio efecto bactericida y fungicida en el rango de $25 \mu\text{g mL}^{-1}$ a $100 \mu\text{g mL}^{-1}$ (Dias de Castro *et al.*, 2015; Numpaque *et al.*, 2011). Se le atribuyen “efectos membrana-tróficos”, perfora la membrana citoplasmática e induce a la fuga de material intracelular, fuga excesiva de iones potasio en primera instancia. Estos efectos sobre la potencial transmembrana desencadenan inhibición de los generadores de ATP (Kang y Sun, 2014; Shapiro y Guggenheim, 1995). Por otro lado, el timol sufre una biotransformación a iones y compuestos secundarios (Berrocal, 2014; Lambert *et al.*, 2001), esta biotransformación del timol en compuestos secundarios debido a la acción bioquímica de hongos y bacterias, lo hace no perjudicial ante hongos benéficos fundamentales en el proceso trófico, comparándolo con fungicidas tradicionales que no son bio-transformados tan fácilmente y perduran en el ambiente mucho tiempo contaminando y dañando el ecosistema (Barcenas, 2005).

El desarrollo de nanomateriales amigables con el medio ambiente y de bajo costo económico es un tema amplio para los investigadores que se dedican a dicha área, hay una amplia gama para elegir y contribuir al desarrollo de algún nanomaterial que brinde nobles beneficios al sector social y ambiental. En el sector agrícola el desarrollo de agroquímicos que sean amigables con el ambiente no solo está siendo impulsado por la ciencia y la industria, sino también a través de políticas gubernamentales que vienen avanzando a nivel internacional (Sabourin *et al.*, 2017). Además, existen tecnologías basadas en los nanomateriales como los hidróxidos dobles laminares (*HDL*), su estudio en la ciencia e industria relacionada con la genética, la medicina, el medio ambiente, los catalizadores, los adsorbentes, como aditivos en polímeros, entre otras. Estos materiales están teniendo aceptación debido a sus características favorables para su manejo y desarrollo de compuestos híbridos con acción bioquímica, al intercalar una molécula biológicamente activa (Martínez y Carbajal, 2012; Béjar, 2016; Feng y Dua, 1998). Estos *HDL* son matrices inorgánicas con una estructura general; $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x}\text{M}^{\text{III}}_x(\text{OH})_2 (\text{A}^{n-})_n/x] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Miyata 1975) donde M^{II} y M^{III} son cationes divalentes y trivalentes, respectivamente, A^{n-} es el anión que reside en la región interlaminar, los aniones situados en la región interlaminar son móviles y pueden intercambiarse por moléculas de naturaleza distinta algo así como ósmosis sintética, de tal manera que se aprovecha esta característica para introducir aniones orgánicos, inorgánicos o biomoléculas, tienen la capacidad de albergar en su región interlaminar moléculas orgánicas que a su vez les brindan protección y mejoran sus características. Estos *HDL*, además de tener una gran estabilidad ante la temperatura, tienen la capacidad de reconstruirse después de haber sufrido desnaturalización o rompimiento de su estructura laminar, lo cual se conoce como

efecto memoria e, incluso, tienen una característica de intercambio iónico que les da la posibilidad de desplazar moléculas en su región interlaminar por moléculas más afines (Béjar 2016). Los *HDL* han ido adquiriendo mayor impacto en la industria y en la investigación en los últimos años debido a su fácil y económica síntesis además de su gran beneficio en diversos sectores (Béjar, 2016; Damián, 2017; Bernardo *et al.*, 2018). Hay diversos métodos para la síntesis de los *HDL* y todos brindan distintas características en los nanomateriales dependiendo del enfoque que se les dé en la investigación o industria; por ejemplo, han utilizado el método sol-gel con irradiación de microondas para obtener un *HDL* capaz de remover cromo y remediar suelos, y también con el objetivo de buscar una constitución de partículas pequeñas (Ramos *et al.*, 1997; Benito *et al.*, 2009), otro método es el de irradiación de microondas, buscando un tamaño menor en cristales y acotar el tiempo de cristalización (Fetter *et al.*, 1997), también está el método por hidrólisis de urea que busca alta cristalización y buena propiedad de efecto memoria (Costantino *et al.*, 1998), y el método de emulsión en solución con variaciones de pH donde se busca un área superficial amplia (Jing He *et al.*, 2004), sin embargo; los métodos más empleados son los basados en la precipitación de sales, tales métodos son el de coprecipitación a baja y alta sobresaturación, más económicos y prácticos que los anteriores.

Para los fines de este trabajo se optó por el método de combustión, más reciente en la investigación, y que deriva de una solución con un compuesto que ejerza combustión al aplicar temperatura, buscando obtener óxidos mixtos facilitando su homogeneización y una directa síntesis de los nano híbridos (Kashinath *et al.*, 2002), este método puede ayudar en la eficacia de la intercalación o impregnación de los aniones o moléculas deseadas, pues al descomponer un *HDL* a óxidos mixtos todos sus aniones serán eliminados quedando libre la entrada en su reconstrucción para intercalar o absorber una nueva molécula sin necesidad de competir contra otros aniones. Aunque este método o ruta de solución en combustión es dirigido para la formación de *ZnO* y *AlO* para distintas aplicaciones de remediación o como semiconductores, por mencionar algunos (Rajeshwa y de Tacconi, 2009). Este método se dirigió hacia los *HDL* con *Zn* y *Al* en su estructura.

El método de combustión se basa en la propiedad de efecto memoria, o reconstrucción de la estructura de un *HDL*, este fenómeno se aprovecha para formar un nano híbrido con un anión orgánico deseable en su región interlaminar. Está basado en un proceso de desnaturalización/reconstrucción de la estructura laminar del *HDL* provocado por un tratamiento térmico generando sus óxidos mixtos de los metales puestos en tratamiento. Posteriormente, al poner estos óxidos mixtos en contacto con una solución alcalina que contenga aniones de interés, este recobrará su estructura laminar original y en la región interlaminar residirán los aniones contenidos en la solución o, en efecto, los aniones o moléculas se impregnarán sobre el área superficial a los 600 °C, que es la temperatura a la cual se observa el fenómeno de descomposición y formación de los óxidos mixtos; estos se llevan a una solución que contenga el anión

de interés a un pH de 9 a 10, y, al cabo de siete días el material híbrido estará formado. Esta ruta comparada entre moléculas orgánicas pequeñas y moléculas orgánicas de gran tamaño y elevado peso molecular es muy útil en la síntesis con las segundas para obtener nano híbridos, debido a una interacción más lenta conveniente por sus características fisicoquímicas que difieren entre moléculas (Jones y Newman, 1998). Las investigaciones dirigidas a híbridos con función biocida de manera general ya están comenzando a ser desarrolladas en los laboratorios de investigación, especialmente en el sector de salud pública contra bacterias. Observamos que el desarrollo de híbridos con actividad biocida dirigidos al sector agrícola y específicamente para mitigar problemas causados por hongos fitopatógenos es un asunto más reciente, listo para ser explorado. La génesis de híbridos comienza teniendo como bases teóricas y experimentales sobre compuestos orgánicos o compuestos biológicamente activos que ya hayan sido estudiados y que tengan ciertas características biocidas y el potencial de ser unidos a matrices con el objetivo de mejorar sus condiciones de uso y aumentar su resistencia a la degradación.

Antecedentes

Dentro de los estudios con extractos esenciales podemos citar un experimento con HDL a base de ZnAl impregnados con aceite de eucalipto como un eficiente nanomaterial híbrido contra bacterias multirresistentes, en este experimento utilizaron $ZnNO_3$ y $AlNO_3$ como cationes di y trivalentes y aceite esencial de eucalipto extraído de hojas de eucalipto, la síntesis del HDL fue formada a distintas relaciones molares (2, 3, 4) y distintos pH (7.5 y 10) donde la mejor síntesis de este híbrido resultó en una relación molar de 2 y un pH de 9. Las pruebas realizadas *in vitro* contra *Pseudomonas aeruginosa* y *Staphylococcus sp* dieron como resultados una inhibición de su desarrollo bacteriano a 4 mgmL^{-1} del material híbrido necesario en el medio, pero también ese material mostró efecto bactericida a 14 mgmL^{-1} . Se potencializa el extracto de eucalipto mediante la matriz HDL (Lobo-Sánchez *et al.*, 2018).

Un plaguicida ecológico bio nano híbrido con los mismos cationes intercambiando ácido nalidixico, antibiótico de bajo espectro (ZnAL-NADS), fue sintetizado para lidiar la enfermedad de la pudrición blanda en los huertos de papa (*Solanum tuberosum*), ocasionada por *Pectobacterium carotovorum*. Mediante este mecanismo se buscó reducir la contaminación ocasionada por los antibióticos en las aplicaciones que hacen los productores para controlar la pudrición de papa. Esto debido a un requerimiento menor en la concentración del antibiótico gracias a las propiedades de conservación del HDL y de liberación modulada del bio-nano híbrido. Lo concluyeron como una opción a un pesticida ecológico (Morales-Irigoyen *et al.*, 2018). Otros nano híbridos desarrollados a base de HDL y benzoato han demostrado también tener un gran poder bactericida, fungicida y un alto potencial como material para el desarrollo de filmes (Geetanjali *et al.*, 2018). Por estas razones, los HDL están siendo objeto de es-

tudio para mejorar sus cualidades y perfeccionar el desarrollo de biomateriales y nanomateriales híbridos con un alto valor en las tecnologías modernas.

Metodología

Síntesis del nanomaterial híbrido (HDL-T)

La síntesis de los materiales se llevó a cabo en el laboratorio II de la Facultad de Ingeniería Ambiental de la UMSNH. En el desarrollo de este *HDL-T* fue necesario partir de una mezcla de óxidos mixtos ($ZnAl-(O)$); los óxidos mixtos se obtuvieron: se mezclaron dos soluciones de $(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ y $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ en una proporción molar de 2 a 1 adicionando sacarosa como medio de combustible y la acción térmica fue efectuada en mufla a 450 °C durante 5 min., para eliminar los residuos carbonosos de la sacarosa, al final del proceso térmico se mantuvo en temperatura constante de 450 °C durante 12 h quedando un material blanco (figura 1) (Kashinath *et al.*, 2002).

Figura 1. Óxido mixto obtenido de la combustión.



Fuente: Elaboración de los autores.

Teniendo los óxidos mixtos $ZnAl-(O)$ como base, se prosiguió con la síntesis del nanomaterial híbrido en un sistema con poca interacción con el ambiente para evitar que las moléculas de CO_2 provenientes de la atmósfera interactuasen en forma de CO_3 debido a su alta afinidad por la región interlaminar de las estructuras *HDL* y evitar competencia entre CO_3 y la molécula de interés: timol. (Miyata, 1983; Béjar, 2016), a través de este proceso se efectuó el mecanismo de reconstrucción de la estructura laminar de los *HDL* (Jones y Newman, 1998), mediante la preparación de una solución donde se mezcló $ZnAl-(O)$ con timol en una relación estequiométrica de 2 a 1, respectivamente, para garantizar la intercalación y/o impregnación del timol (Santana, 2014). Los cristales de timol (Timol, N, E., J. T. Baker, 98% pureza) se diluyeron con 12 mL de H_2O desionizada y descarbonatada con 12 mL de alcohol etílico 96° G. L. Para facilitar la impregnación o intercalación del timol en la matriz *HDL* fue necesaria

una previa des protonación con NaOH 0.1M, procurando un pH entre 9 y 10, estando dentro del margen indicado por otros estudios (Gerhard *et al.*, 1990; Costantino *et al.*, 1999); no obstante, solo se logró una síntesis del HDL-T a un pH lo más cercano a valores de 10.5 y 11. El sistema se burbujeó con argón para eliminar CO₂ y se agregó la proporción de óxido mixto una vez purgado; el sistema se mantuvo lo más hermético posible para evitar la interacción de la solución con el CO₂ atmosférico y en agitación constante durante 7 días, pasado este tiempo se centrifugó para obtener el HDL-T y se lavó con agua desionizada hasta reducir el pH a 7, el nanomaterial HDL-T se secó en estufa durante 24 h a 60 °C para eliminar el excedente de agua (figura 2) y se almacenó.

Figura 2. Nanomaterial híbrido HDL-T.



Fuente: Elaboración de los autores.

Caracterización fisicoquímica

Difracción de rayos-X

La difracción de rayos-X (XRD) fue fundamental para corroborar la síntesis correcta mediante la identificación de su estructura cristalina; se realizó en un difractómetro D9 Advance, fabricado por Bruker, operado a 45 Kv y 40 mA, los rayos-X se produjeron a partir de un tubo de cobre con una longitud de onda de 1.5418 Å y se empleó una velocidad de barrido de 0.02° en tiempo de integración de 0.6 s/paso, y un intervalo de barrido de 2θ de 3.5 a 60°; el tiempo total de barrido por muestra fue de 28.5 min, mediante la técnica de Bragg Brentano. Por difracción de rayos-X se aplicó la ecuación de Scherrer para determinar el tamaño de partícula de ZnAl(O) y HDL-T.

$$D_{hkl} = \kappa \lambda_{Cu} / \beta \cos \theta_{hkl}$$

Donde κ es el factor de forma del cristal y depende de la geometría, usualmente el factor se atribuye a un valor de 0.9, que corresponde a esférica. λ es la longitud de onda característica del tipo de cátodo emisor de fo-

tones, normalmente es usado uno de cobre, $\lambda_{Cu} = 0.15406$ nm, θ es el ángulo de Bragg y β es el ancho de la reflexión medida a la mitad de la intensidad máxima en radianes (FWMH, por sus siglas en inglés) (Goyeneche, 2018).

Espectroscopía IR por transformada de Fourier

El estudio analítico para identificar compuestos orgánicos fue a través de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR); su análisis se efectuó en un espectrómetro Nicolet iS10 con un intervalo espectral de 4000-650 cm^{-1} a temperatura ambiente, mediante la técnica de ATR con una resolución de 4 cm^{-1} , velocidad de espejo de 0.4747 y cristal de diamante como detector (Santana 2014, Berrocal 2014).

Análisis termogravimétrico

Se realizó el análisis termogravimétrico de las muestras en un equipo Discovery TGA5500 marca TA Instruments® con una rampa de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre 0 a 800 $^{\circ}\text{C}$ y utilizando un flujo de nitrógeno de 25 mL/min como purga (Santana 2014).

Análisis morfológico por microscopía electrónica de barrido

Análisis biológicos

El efecto fungistático contra *C. gloeosporioides* y *B. cinerea* *in vitro* se determinó en cajas de Petri de 60 por 15 mm, empleando agar papa dextrosa como sustrato, los hongos fitopatógenos se adquirieron en el laboratorio de biotecnología de plantas U-3 de la UMSNH, las pruebas efectuadas se exponen en la tabla 1. La inoculación de los hongos fue instalando un disco de micelio de 5mm de diámetro en el centro de cada placa; la incubación fue en cámara de crecimiento a 25 $^{\circ}\text{C}$. Se empleó dimetilsulfóxido como disolvente.

Tabla 1. Pruebas realizadas contra los hongos fitopatógenos.

Muestra	Concentraciones por cuatuplicado
Control	
Blanco (ZnAl-(O))	50 $\mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$
Tímol puro	5, 25 y 50 $\mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$
HDL-T	5, 25 y 50 $\mu\text{g}/\text{mL}^{-1}$

Fuente: Elaboración de los autores.

El crecimiento radial de los hongos se midió una vez observada de manera subjetiva el crecimiento exponencial total del hongo al ser llenadas las cajas de Petri de los controles por micelio; para el caso de *C. gloeosporioides* el tiempo de incubación total fue de 96 h, y para *B. cinerea* finalizó a las 48 h.

Las pruebas *in vivo* se realizaron contra *B. cinerea*; se inocularon 16 frutos de fresa obtenidos del mercado Independencia de Morelia, Michoacán, con esporas del hongo. La recolección de esporas se realizó mediante raspado de micelio aéreo sobre una caja de Petri inoculada previamente, la cepa se obtuvo del Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas, Laboratorio de Biotecnología de Plantas de la UMSNH, la cual se dejó envejecer durante diez días en la caja de Petri para una mayor concentración de esporas, figura 3. Una vez obtenido el raspado se procedió a diluir con agua estéril y destilada; posteriormente, se filtró para eliminar micelio e impurezas pasando las esporas por una malla fina de tela. Se realizó el conteo de esporas en cámara de Neubauer, una vez teniendo un conteo de $1 \times 10^5 \text{ mL}^{-1}$ de esporas en la solución filtrada se procedió a inocular las distintas fresas por inmersión. Las fresas se seleccionaron con características similares, tanto su aspecto físico como de maduración: se les eliminó el pedúnculo y, más adelante, para desinfectarlas, se sumergieron en solución de hipoclorito de sodio al 2% v/v hundiéndolas durante 20 min, después se enjuagaron con agua esterilizada aplicando lo necesario para eliminar trazas de cloro. Finalmente, se introdujeron por 10 min en las distintas soluciones concentradas; para tener un menor error estadístico y afirmar su reproducibilidad se hicieron cuatro réplicas con cuatro fresas cada una. Las distintas soluciones fueron: solución de timol puro (Timol, N, F., J. T. Baker, 98% pureza) a $25 \mu\text{g mL}^{-1}$ en dimetilsulfóxido DMSO; solución del nano híbrido *HDL - T* a $25 \mu\text{g mL}^{-1}$ en DMSO, un blanco de DMSO puro a $25 \mu\text{g mL}^{-1}$ y como control se utilizó agua destilada. Se montó un sistema con cajas donde se pusieron las fresas separadas entre sí (figura 4), de tal manera que se sellaron para evitar corrientes de aire y aisladas de los rayos de luz; se llevaron a cámara de crecimiento a 25°C , observando su evolución y tomando medidas del crecimiento radial cada 24 h. Todo el procedimiento fue realizado en campana de flujo laminar. Esas mismas fresas se partieron a la mitad para medir el área interna dañada a causa del hongo una vez terminado el tiempo de incubación.

Figura 3. *B. cinerea*.



Figura 4. Sistema donde se incubaron las fresas.



Fuente: Elaboración de los autores.

Análisis de conservación de timol

Este análisis se realizó en el Instituto de Investigaciones Químico-Biológicas, Laboratorio de Biotecnología de Plantas de la UMSNH, y el experimento lo propuso el doctor Salvador Jesús López Bucio. La experimentación con cromatografía líquida de alta eficacia HPLC se realizó con un sistema de Water Alliance equipado con desgasificador de vacío, mezcla de solventes cuaternarios, muestreador automático y mezcla de matriz de diodos 2996 de agua. El espectro UV se recogió en el rango 200-900 nm, extrayendo 274 para cromatogramas. Se utilizó la columna ACE C18 (4.6 x 250 μm). La fase móvil fue una combinación isocrática de acetonitrilo y agua, (50:50), inyectando un volumen de 10 μl . Se prepararon dos soluciones, una para el HDL-T en DMSO 12,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, otra para timol puro en las mismas condiciones, estas se prepararon en cajas de Petri con pozos, las mezclas se realizaron con sustrato de agar papa dextrosa y se analizaron por triplicado, se comparó el estudio sin la acción bioquímica del hongo *B. cinerea* y en contraste con la acción del mismo inoculando los centros en los pozos de Petri con discos de 5 mm de diámetro de micelio del hongo previamente envejecido: el análisis constó de obtener alícuotas de 0.5 g de agar solidificado en los muestreos desde el tiempo cero, seguido del tiempo 1 a las 72 h de incubación y se finalizó con un muestreo a las 120 h, donde se observó el desarrollo total del hongo sobre el control (figura 5). Las muestras obtenidas se trituraron y mezclaron con 1 mL de metanol grado HPLC, posteriormente se centrifugó a 1500 rpm durante 5 min por dos ocasiones, el metanol obtenido de la separación de fases se analizó en el HPLC para comparar la disminución del área bajo la curva en función del tiempo correspondiente al pico de absorción UV de timol. La solución de timol puro para obtener la referencia o estándar del pico de absorción UV y del tiempo de retención en el HPLC se elaboró en dos distintas concentraciones: 1 $\mu\text{g mL}^{-1}$ y 0.2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ con metanol grado HPLC; el área bajo la curva es directamente proporcional a la concentración de timol por lo que el cambio en la derivada indicó una reducción en la concentración de este.

Figura 5. Cajas de Petri para los muestreos en el análisis de conservación de timol.



Fuente: Elaboración de los autores.

Análisis de resultados

Características fisicoquímicas

La reconstrucción del material se corroboró comparando los difractogramas entre $ZnAl(O)$ y $HDL-T$; la estructura cristalina del $HDL-T$ se identificó mediante los planos 003 característicos de estos materiales (JCPDS 022-0700) y el ángulo 2θ de incidencia en 11.63° (figura 6) indicó la presencia de CO_3 intercalado y no permitió la interposición de las moléculas de timol en la región interlamina (Bernardo *et al.*, 2018; Arizaga y Carbajal, 2016; Wan *et al.*, 2015). Por otra parte, la figura 7 corresponde al difractograma de $ZnAl(O)$, se reconoció el plano 110, característico de este tipo de compuestos $ZnAl$, asociado con el tamaño de partícula (Miao *et al.*, 2009). Utilizando la ecuación de Scherrer descrita en la metodología, se calculó un tamaño relativo del cristal de 3.97 nm para $ZnAl(O)$ y de 8.85 nm para $HDL-T$. Este aumento en el tamaño del cristal en el material $HDL-T$ se relaciona con su reconstrucción laminar donde las moléculas intercaladas y la cristalización tienen un papel importante en el tamaño (Santana, 2014).

Figura 6. Difractograma de $HDL-T$.

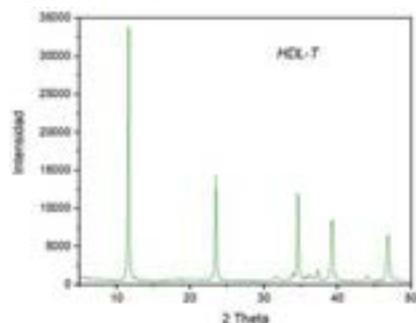
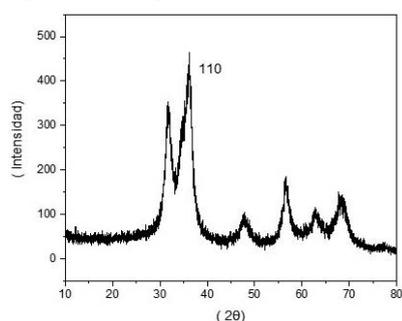


Figura 7. Difractograma para $HDL-T$.



Fuente: Elaboración de los autores.

En las figuras 8 y 9, correspondientes a los espectros IR de $HDL-T$ y del timol puro como un estándar; las moléculas orgánicas de timol presentes pudieron identificarse mediante la huella dactilar en las bandas de absorción desde 1450 a 1600 cm^{-1} que corresponden a $C=C$ del anillo bencénico del timol, también se pudieron identificar en el rango de 1650 y 1830 cm^{-1} vibraciones correspondientes a $C=O$ derivado de flavonoides (Bizuneh, 2014; Wu *et al.*, 2012; Bañuelos-Valenzuela *et al.*, 2018). Por otra parte, las bandas de absorción intensas en 1365 cm^{-1} o cercanas a las bandas de absorción en esa zona, corresponden a los aniones que conforman los HDL , en este caso CO_3 (Santana, 2014), afirmándose la correcta reconstrucción laminar. De esta manera se concluye que el timol se encuentra impregnado y no intercalado en la estructura laminar; sin embargo, se formó el nanomaterial híbrido $HDL-T$ deseado.

Figura 8. Espectro IR de HDL-T.

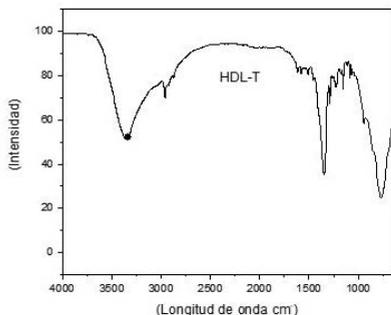
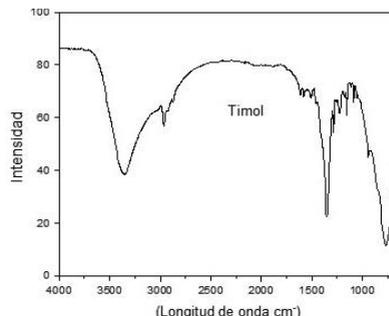


Figura 9. Espectro IR de timol.



Fuente: Elaboración de los autores.

El material $ZnAl(O)$ (figura 10) mostró una estabilidad térmica hasta los 735 °C: se observaron dos eventos con pérdidas importantes de masa; una de aproximadamente 5% a 100 °C, correspondiente a la pérdida del agua adsorbida en el sólido de óxido mixto ($ZnAl(O)$), y otra del 5% a 735 °C, que se asoció con la descomposición del material, rompimiento de sus enlaces. En la literatura se reporta la descomposición del óxido de zinc en aproximadamente 300 °C, por lo que se relaciona el incremento de su capacidad calorífica hasta los 735 °C a la adición de Al a esta solución sólida, lo cual indica que el Al le otorgó el doble de capacidad calorífica generando una gran estabilidad ante las temperaturas elevadas.

En la figura 11 se muestra el termograma del análisis TGA correspondiente a $HDL-T$, se manifestó una pérdida de peso de hasta un 30% aproximado en el rango de 100 °C a 230 °C, fue muy probable que esa pérdida haya sido debido al agua fisorbida en primera instancia y a la descomposición de las moléculas orgánicas del timol en la región cercana a 230 °C. El porcentaje en peso continuó disminuyendo de forma constante hasta llegar a una pérdida total por arriba del 10%; sin embargo, comparado con el termograma de $ZnAl(O)$ se demostró

Figura 10. Termograma de $ZnAl(O)$.

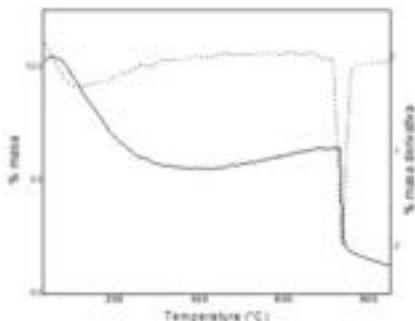
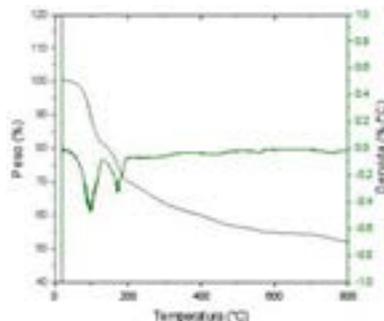


Figura 11. Termograma de $HDL-T$.



Fuente: Elaboración de los autores.

que el material reconstruido en su estructura laminar *HDL-T* perdió mayor porcentaje en peso cuando estuvo en el proceso térmico, esto debido a que por efectos de la temperatura el material vuelve a forma de óxido mixto ($ZnAl(O)$).

En la figura 12 se observa la morfología del *HDL-T*; su estructura cristalina se evidenció mediante la formación de sus láminas características, su aglomeración de estas fue notoria, sin embargo, se apreciaron de forma concisa las grandes láminas formadas. La coloración grisácea en algunas regiones de los cristales fue debido a los carbonos de las moléculas de timol impregnadas, con lo que se corrobora la presencia de estas moléculas orgánicas. La espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDS) permitió analizar la caracterización elemental del material *HDL-T*; se corroboró la presencia de carbono derivado de los compuestos orgánicos (timol) hasta en un 21.4%; sin embargo, parte de ese carbono perteneció a los carbonatos intercalados. Por otra parte, la relación Zn^{+2} y Al^{+3} presente fue de 1.5 : 1, la relación inicial en la síntesis de $ZnAl(O)$, fue de 2 : 1, la pérdida proporcional en la relación quizá fue debido al proceso de síntesis térmico y de reconstrucción donde se prestó para perder cierta cantidad de los elementos debido al rompimiento de la estructura cristalina y luego a su reconstrucción (figura 13).

Análisis fungistático *in vitro*

El crecimiento radial fue medido al observar el crecimiento exponencial de los hongos fitopatógenos sobre los controles; para el caso de *C. gloeosporioides* el tiempo máximo de incubación fue de 96 h para *B. cinerea* fue de 48 h.

La concentración mínima estudiada para ambos hongos fue de 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$, corroborando lo que marcan algunos estudios (Berrocal, 2014; Bogdan, *et al.*, 2015). Los datos obtenidos en la medición radial se presentan en las tablas 2 y 3; se observó el claro efecto fungistático del timol puro en contraste con el *HDL-T* a 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$; por otra parte, se observó de manera subjetiva que los hongos fitopatógenos mostraron inhibición en crecimiento de micelio aéreo,

Figura 12. MED de *HDL-T*.

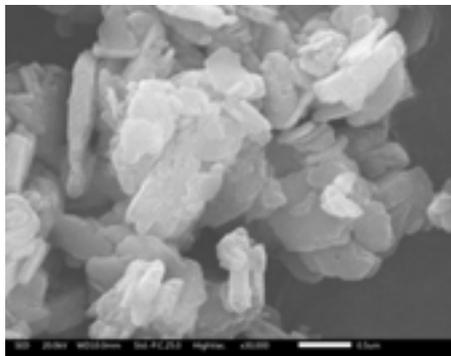
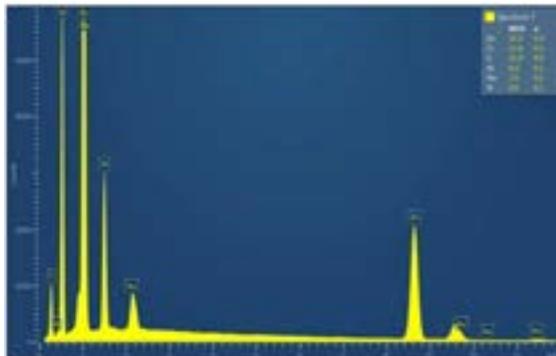


Figura 13. EDS de *HDL-T*.



Fuente: Elaboración de los autores.

se pigmentaron en menor cantidad y en el caso de *B. cinerea*, este buscó crecer hacia el fondo del agar (figuras 14 y 15). Por otra parte, a una concentración de timol o del HDL-T a 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$, generó un efecto fungicida.

Tabla 2. Inhibición de *C. gloeosporioides*.

Material	Concentración ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	\bar{X}_1	Crecimiento radial (mm)			
			\bar{X}_2	\bar{X}_3	\bar{X}_4	\bar{X}_T
Control	-	17	17.3	17	17	17
Blanco ZnAl-(O)	50	17.6	13	15	15	15.1
Timol puro	5	16.3	16.6	16.3	17.6	16.6
	25	9.6	6.6	5.6	3	6.2
	50	3.3	3	5.6	7	4.7
HDL-T	5	16	9	14	13	16.3
	25	2	2	4	3	2.7
	50	-	-	-	-	-

Fuente: Elaboración de los autores.

Tabla 3. Inhibición de *C. gloeosporioides*.

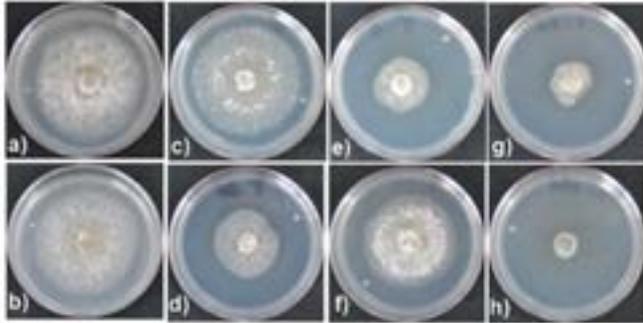
Material	Concentración ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	\bar{X}_1	Crecimiento radial (mm)			
			\bar{X}_2	\bar{X}_3	\bar{X}_4	\bar{X}_T
Control	-	17	17.3	17	17	17
Blanco ZnAl-(O)	50	17.6	13	15	15	15.1
Timol puro	5	16.3	16.6	16.3	17.6	16.6
	25	9.6	6.6	5.6	3	6.2
	50	3.3	3	5.6	7	4.7
HDL-T	5	16	9	14	13	16.3
	25	2	2	4	3	2.7
	50	-	-	-	-	-

Fuente: Elaboración de los autores.

Análisis fungistático *in vivo*

Al transcurrir 120 h de incubación de las fresas inoculadas con *B. cinerea* se observó el desarrollo completo de moho gris correspondiente a este, llenando por completo las fresas el control de micelio aéreo y la descomposición de materia orgánica de las fresas tornándose en una coloración oscura y emitiendo un aroma putrefacto (figura 16), se evidenció una protección a esa descomposición de materia orgánica y alargamiento de la vida de anaquel en

Figura 14. Inhibición de *C. gloeosporioides*. Pruebas *in vitro*: a) control; b) blanco; c), d) y e) efecto de inhibición del timol a 5, 25 y 50 $\mu\text{g/mL}$; f), g) y h) efecto de inhibición de HDL-T a 5, 25 y 50 $\mu\text{g/mL}$.



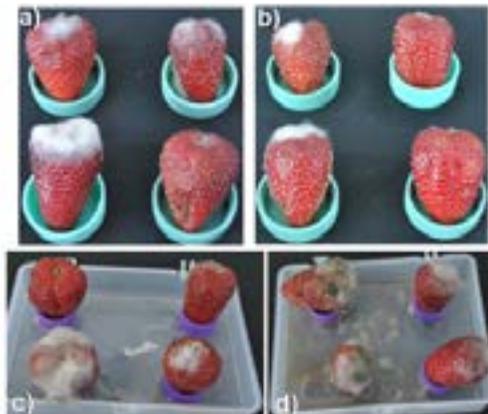
Fuente: Elaboración de los autores.

Figura 15. Inhibición de *B. cinerea*.



Fuente: Elaboración de los autores.

Figura 16. Análisis en fresas inoculadas con *B. cinerea* y tratadas. Fresas con sus distintos tratamientos: a) y b) con HDL-T, c) con la solución de timol, y, d) control.

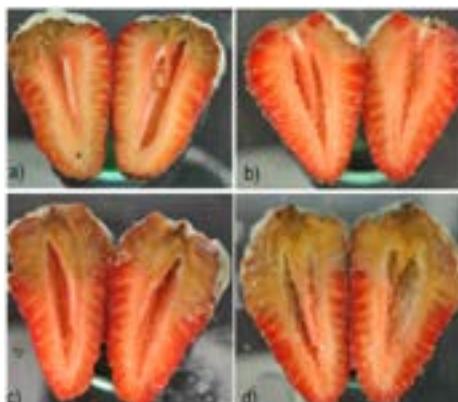


Fuente: Elaboración de los autores.

las fresas tratadas con *HDL-T* y en las tratadas con timol puro. Fue evidente la acción protectora del *HDL-T* contra *B. cinerea*, incluso ligeramente mayor que en las fresas tratadas con timol puro. La pigmentación excesiva del hongo en el control significa un envejecimiento y esporulación.

Al promediar las áreas dañadas se evidenció mediante los datos (figura 17 y tabla 4) un mayor control fitopatológico en las fresas tratadas con *HDL-T*, superando las tratadas con timol puro.

Figura 17. Daño interno en las fresas inoculadas con *B. cinerea*. Daño interno de las fresas causado por el hongo fitopatológico: a) y b) fresas tratadas con *HDL-T*, c) fresa tratada con timol puro, y, d) fresa control.



Fuente: Elaboración de los autores.

Tabla 4. Áreas dañadas internamente de las fresas.

	Áreas dañadas (mm)			
	Fresa 1	Fresa 2	Fresa 3	Promedio
Control	897	1,240	555	897
<i>HDL-T</i>	74.4	74	74	222
Timol puro	160	212	108	480

Fuente: Elaboración de los autores.

Análisis de conservación de timol en HPLC

Los datos arrojados por el HPLC fueron tomados directamente de PC del HPLC y están presentados en la tabla 5; el timol se descompone a compuestos secundarios por la acción bioquímica del hongo (Lambert, 2001; Palou-García y García-García, 2008; Berrocal, 2014), además de la pérdida de este por su característica volátil, el *HDL-T* conservó más tiempo al timol evitando en gran medida la pérdida debido a su característica volátil; sin embargo, cuando existe acción de *B. cinerea*, la descomposición del timol es similar si se encuentra solo o como nanomaterial híbrido: para las muestras de timol y

HDL-T pasadas 72 h (T_1) sin acción del hongo, hay una diferencia en pérdida del 19.3% de timol puro respecto al timol mantenido en *HDL-T*, indicando mayor estabilidad en el timol en forma de *HDL-T*, aunque se encontraba impregnado y no intercalado como se mostró en los resultados de difracción de rayos-X; sin embargo, no hay diferencia significativa en el área bajo la curva del pico correspondiente a la absorción UV del HPLC cuando la acción del hongo está presente, ambos se descompusieron en la misma proporción.

Tabla 5. Disminución del área bajo la curva en el análisis HPLC.

Muestra sin hongo	Área bajo la curva de absorción UV en T_0	Área bajo la curva de absorción UV en T_1	Área bajo la curva de absorción UV en T_2	Pérdida de timol %
Timol	153,941	93,533	53,256	65.4
<i>HDL-T</i>	200,592	160.652	133,829	33.28
Muestra con hongo				
Timol	153,941	104.295	8,518	94.4
<i>HDL-T</i>	200,592	102,657	12,916	93.5

Fuente: Elaboración de los autores.

Discusión

El análisis de resultados del experimento en HPLC mostró que la matriz *HDL* le brindó estabilidad a la molécula biológicamente activa timol disminuyendo su volatilidad, lo que hace a este nanomaterial híbrido *HDL-T* una alternativa al control de *B. cinerea* y *C. gloeosporioides* sin que el timol pierda su efecto tóxico en un menor tiempo comparando los efectos de inhibición con otros resultados (Berrocal, 2014; Bogdan *et al.*, 2015). Esto es importante para un futuro desarrollo de fungicidas orgánicos que mantengan moléculas orgánicas como el timol con una mayor estabilidad ante el ambiente. Los nanomateriales a base de *HDL ZnAl* son excelentes matrices para el desarrollo de nanohíbridos hacia su uso en el sector agrícola, lo cual queda demostrado en esta investigación; no solo brindan una alternativa en el sector agrícola, sino que también en el sector alimenticio pensando como un nanomaterial híbrido como conservador de alimentos y evitando hacer uso de conservadores dañinos a la salud como los nitritos.

Conclusiones

Con los resultados obtenidos se puede concluir que el nanomaterial sintetizado mostró capacidad de conservación de la molécula biológicamente acti-

va, timol, cuando no hay acción bioquímica de por medio, además se conserva procurando sus características de acción fungistática y fungicida; el aroma característico de timol se percibió notablemente disminuido lo que hace al nanomaterial híbrido mucho más manejable y aplicable que el timol puro, esto nos indica que disminuyó su volatilidad y abre la puerta a futuros desarrollos de nano biofungicidas con base en HDL y extractos esenciales para transitar a tecnologías más amigables con el entorno. Por otra parte, la descomposición de la molécula timol a la misma velocidad contrastándola en estado de híbrido ante la acción bioquímica de *B. cinerea* nos indica que no quedarían residuos de timol si se aplicara *in situ*, evitando contaminación por timol durante muchos años.

Referencias

- Bañuelos-Valenzuela, R. Delgadillo-Ruiz, L. Echavarría-Cháirez, F. Delgadillo-Ruiz, O. y Meza López, C. (2018). Composición química y FTIR de extractos etanólicos de *Larrea tridentata*, *Origanum vulgare*, *Artemisa ludoviciana* y *Ruta graveolens*. *Agrociencia*, 52: 309-321. ISSN 2521-9766.
- Barcnas, C. (2005). Química y ecotoxicología de los fungicidas. En J. Rendón von Osten, G. Gold-Bouchot y C. Agraz-Hernández A.V. Botello, *Golfo de México. Contaminación e impacto ambiental*. Coatzacoalcos: Universidad Autónoma de Campeche, 191-198.
- Benítez-Leite, S., Macchi, M. L., Fernández, V., Franco, D., Ferro, E. A., Mojoli, A., Cuevas, F., Alfonso, J. y Sales, L. (2010). Daño celular en una población infantil potencialmente expuesta a pesticidas. *Pediatr.* (Asunción), 37(2). Universidad Nacional de Asunción. <https://revistaspp.org/index.php/pediatria/article/view/202>.
- Benito, P., Labajos, F. y Rives, V. (2009). Microwaves and layered double hydroxides: A smooth understanding. *Pure and Applied Chemistry*, 81(8): 1459-1471. <https://doi.org/10.1351/PAC-CON-08-07-01>.
- Bernardo, M. P., Guimarães, G. F. Majaron, V. F. y Ribeiro, C. (2018). Controlled release of phosphate from layered double hydroxide structures: dynamics in soil and application as smart fertilizer. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 6: 5152-5161. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b04806>.
- Bizuneh, A. (2014). GC-MS and FT-IR analysis of constituents of essential oil from cinnamon bark growing in south-west of Ethiopia. *International Journal of Herbal Medicine*, 1, (6): 22-31.
- Bogdan, S., Deyá, C. y Romagnoli, R. (2015). Evaluación de timol para el control antifúngico sobre películas de pintura. *Matéria*, 20(3), sept.: 699-704. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620150003.0073>.
- Bruneton, J. (2001). *Farmacognosia, fitoquímica, plantas medicinales*. España: Acribia S. A. ISBN 978-84-200-0956-8.
- C. Patil, K. Aruna, S. T. y Mimani, T. (2002). Combustion synthesis: an update. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 6(6): 507-512. [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(02\)00123-7](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(02)00123-7).

- Costantino, U. Marmottini, F. Nocchetti, M. y Vivani, R. (1998). New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds – Characterisation and properties of the obtained materials. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1439-1446. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0682\(199810\)1998](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0682(199810)1998).
- Costantino, U., Coletti, N. y Nocchetti, M. (1999). Anion exchange of methyl orange into Zn-Al synthetic hydrotalcite and photophysical characterization of the intercalates obtained. *Langmuir*, 15(13): 4454-4460. <https://doi.org/10.1021/la981672u>.
- Damián G. (2017). *Síntesis y caracterización de hidróxidos dobles laminares (HDL) con adición de cationes M⁴⁺*. Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias químicas. México: Universidad Autónoma Metropolitana.
- Dean, R., A. L. Van Kan, J., A. Pretorius, Z., E. Hammon-Kosack, K., Di Pietro, A., D. Spanu, P., J. Rudd, J., Dickman, M., Kahmann, R., Ellis, J. y D. Foster, G. (2012). The top 10 fungal pathogens in molecular plant pathology. *Molecular Plant Pathology*, 13(4): 414-430. <https://doi.org/10.1111/j.1364-3703.2011.00783.x>.
- Dias de Castro, R., Pereira Andrade de Souza, T., Dornelas Bezerra, L., Lacet Silva Ferreira, G., Melo de Brito Costa, E., M. M. y Leite Cavalcanti, A. (2015). Antifungal activity and mode of action of thymol and its synergism with nystatin against *Candida* species involved with infections in the oral cavity: an *in vitro* study. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 15-417. <https://doi.org/10.1186/s12906-015-0947-2>.
- FAO. (2010). *Biopreparados para el manejo sostenible de plagas y enfermedades en la agricultura urbana y periurbana*. Lima, Perú: FAO-Oficina Sub Regional para América del Sur.
- Feng, L. y Xua, D. (1998). Applications of layered double hydroxides. *Proceedings of the IEEE International Conference on Transmission and Distribution Construction and Live Line Maintenance*, 119: 193-223. https://doi.org/1007/430_007.
- Fernández Béjar, M. (2016). *Síntesis de hidróxidos dobles laminares (HDL) y su aplicación a la eliminación de colorantes aniónicos en disoluciones acuosas*. Tesis de pregrado. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid.
- Fetter, G., Hernández F., Mauber, A. M. V. H., Lara, V. H. y Bosch, P. (1997). Microwave irradiation effect on hydrotalcite synthesis. *Journal of Porous Materials*, 4: 27-30. <https://doi.org/10.1023/A:1009619005529>.
- García-García, R. M. y Palou-García, E. (2008). Mecanismos de acción antimicrobiana de timol y carvacrol sobre microorganismos de interés en alimentos. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 2(2): 41-51.
- Geetanjali, M., Barsha, D., Sony, P., Diptipriya, S. y Chityal, K. (2018). Comparative evaluation of synthetic routes and antibacterial/antifungal properties of Zn-Al layered double hydroxides containing benzoate anion. *Environmental Engineering Science*, 35(3): 247-260. <https://doi.org/10.1089/ees.2017.0062>.
- He, J., Li, B., G. D. y Duan, D. (2004). Synthesis of layered double hydroxides in an emulsion solution. *Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Engineering Aspects*, 251: 191-196. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.09.032>.
- Huerta-Palacios, Holguín-Meléndez, F., Benítez-Camilo, F. y Toledo-Arreola, J. (2009).

- Epidemiología de la antracnosis [*Colletotrichum gloeosporioides*] (Penz.) Penz. and Sacc.] en Mango (*Mangifera indica* L.) cv. Ataulfo en el Soconusco, Chiapas, México. *Revista Mexicana de Fitopatología*, 27 (2): 93-105.
- Jáquez Matas, S., González, L. y Campuzano R. (2008). Instituto Politécnico Nacional. <https://www.repositoriodigital.ipn.mx/handle/123456789/16959> (Consultado, enero 3, 2022).
- Juárez-Becerra, G. P., Sosa-Morales, M. E. y López-Malo, A. (2010). Hongos fitopatógenos de alta importancia económica: descripción y métodos de control. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 4(2): 14-23.
- Kumar, Ch. A. y Chul Kang, S. (2014). Thymol disrupts the membrane integrity of *Salmonella ser. typhimurium* in vitro and recovers infected macrophages from oxidative stress in an ex vivo. *Research in Microbiology*: 165(7): 559-65. <https://doi.org/10.1016/j.resmic.2014.07.001>.
- Lambert, R. J. W., Skandamis, P. N., Coote, P. J. y Nychas, G. J. E. (2001). A study of the minimum inhibitory concentration and mode of action of oregano essential oil, thymol and carvacrol. *Journal of Applied Microbiology*, 91: 453-462. <https://doi.org/10.1046/j.1365-2672.2001.01428.x>.
- Lemus-Soriano, B. y Pérez-Aguilar, D. (2017). Manejo de la antracnosis del aguacate con biofungicidas. *Memorias del V Congreso Latinoamericano del Aguacate*, 4-7 de septiembre, 135-139. Cd. Guzmán, Jalisco, México.
- Lobo-Sánchez, M., Nájera-Meléndez, G., Luna, G., Segura-Pérez, V., Rivera, J. A. y Fetter, G. (2018). ZnAl layered double hydroxides impregnated with eucalyptus oil as efficient hybrid materials against multi-resistant bacteria. *Applied Clay Science*, 153: 61-69. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.017>.
- López Camacho, R. (2007). Productos forestales no maderables: importancia e impacto de su aprovechamiento. *Colombia Forestal*, 11: 215-231. <https://doi.org/10.14483/udistrital.jour.colomb.for.2008.1.a14>.
- Martínez Goyeneche, L. (2018). *Determination of particle size by X-Ray diffraction*. Trabajo para obtener el grado en física. Cantabria: Universidad de Cantabria.
- Martínez, D. y G Carbajal, G. (2012). Hidróxidos dobles laminares: arcillas sintéticas con aplicaciones en nanotecnología. *Revista de la UDLA, Avances en Química*, 7 (1): 87-99. <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=93322655011>.
- Meyn, M., Beneke, K. y Lagaly, G. (1990). Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorganic Chemistry*, 29: 5201-5207. <https://doi.org/10.1021/ic00351a013>.
- Miao, S., Naumann d'Alnoncourt, R., Reinecke, T., Kasatkin, I., Behrens, M., Schlögl, R. y Muhler, M. A. (2009). Study of the influence of composition on the microstructural properties of ZnO/Al₂O₃ mixed oxides. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 7: 910-921. <https://doi.org/10.1002/ejic.200800987>.
- Miyata, S. (1975). The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties: The systems Mg²⁺, Al³⁺, NO₃⁻, Mg²⁺, Al³⁺, Cl⁻, Mg²⁺, Al³⁺, Cl⁻. *Clays and Clay Minerals*, 23: 369-375. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1975.0230508>.
- Miyata, S. (1983). Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. *Clays and*

- Clay Minerals*, 31(4): 305-311. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1983.0310409>.
- Montoya Cadavid, G. de J. (2010). *Aceites esenciales. Una alternativa de diversificación para el Eje cafetero*. Colombia: Universidad Nacional de Colombia. ISBN 958-8280-26-4.
- Morales-Irigoyen, E., Gómez-y-Gómez, Y., Flores-Moreno, J. Franco-Hernández, M. (2018). A bionanohybrid ZnAl-NADS ecological pesticide as a treatment for soft rot disease in potato (*Solanum tuberosum L.*). *Environmental Science and Pollution Research*, 25 (22): 21439. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9875-7>.
- Newman, P. y Jones, W. (1998). Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New Journal of Chemistry*, 105-115. <https://doi.org/10.1039/A708319J>.
- Numpaqué, M., A. Oviedo, L., H. Gil, J., M. García, C. y L. Durango, D. (2011). Thymol and carvacrol: biotransformation and antifungal activity against the plant pathogenic fungi *Colletotrichum acutatum* and *Botryodiplodia*. *Tropical Plant Pathology*, 36(1): 003-013. <https://doi.org/10.1590/S1982-56762011000100001>.
- Oviedo Berrocal, L. (2014) Biotransformación de los sustratos timol y carvacrol mediante el hongo fitopatógeno *Colletotrichum acutatum*. Magister en ciencias-química. Medellín, Colombia: Universidad Nacional de Colombia. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/21049>.
- Rajeshwa, K. y R. de Tacconi, N. (2009). Solution combustion synthesis of oxide semiconductors for solar energy conversion and environmental remediation. *Chemical Society Reviews*, 1984-1988. <https://doi.org/10.1039/B811238J>.
- Ramos Ramírez, E., López Goeme, T. y Gómez, R. (1997). Thermal stability of sol-gel hydrotalcites. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8: 437-442. <https://doi.org/10.1007/BF02436879>.
- Sabourin, E., Mercedes Patrouilleau, M., François Le Coq, J., Vázquez, L. y Niederle, P. (2017). *Políticas públicas y desarrollo de la agroecología en América Latina y el Caribe*. FAO.
- Sánchez Jiménez, C. y Carbajal Arizaga, G. (2016). Sistema de síntesis de hidróxidos dobles laminares con nitrato para reducir contaminación con carbonato y monitoreo de intercambio de nitrato interlaminar. *Avances en Química*, 11(1): 11-16. Universidad de los Andes.
- Santana Cruz, A. (2014). *Materiales híbridos como bactericidas de Escherichia coli*. Tesis para obtener el grado de maestra en ciencias e ingeniería de materiales. México: Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Azcapotzalco.
- Shapiro, S. y Guggenheim, B. (1995). The action of thymol on oral bacteria. *Oral Microbiology and Immunology*, 10(4): 241-6. <https://doi.org/10.1111/j.1399-302x.1995.tb00149.x>.
- Simoniello, M., Kleinsorge, E. y Carballo, M. (2010). Evaluación bioquímica de trabajadores rurales expuestos a pesticidas. *Medicina (Buenos Aires)*, 70: 489-498. <https://www.researchgate.net/publication/262614558>.
- Wan, D., Liu, Y., Xiao, S., Chen, J. y Zhan, J. (2015). Uptake fluoride from water by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite: Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptive property. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering*

Aspects, 469: 307-314. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.01.045>.

Wu, Y., Luo, Y. y Wang, Q. (2012). Antioxidant and antimicrobial properties of essential oils encapsulated in zein nanoparticles prepared by liquid-liquid dispersion method. *LWT – Food Science and Technology*, 48: 283-290. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.03.027>.

Manejo de la cascarilla de arroz como residuo postcosecha y su conversión en nanocelulosa[◇]

Handling of rice husk as postharvest residue and its conversion into nanocellulose

Ricardo Hernández Pérez,^{*,†} Alfredo Olarte Paredes,^{**} René Salgado Delgado^{**}
Arelí Marlen Salgado Delgado,^{**} Atenas Salomé Medrano,^{***}
y Fryda R. Martínez Candia^{***}

ABSTRACT: The environmental lack awareness of agricultural producers and poor government policies for waste management is one of the challenges faced by agroindustrial companies. The nanobiocomposites production has been recognized recently with the obtaining of cellulose. Therefore, the objective of this work is the obtaining and characterization of nanocellulose from polluting residues of rice (*Oryza sativa* L.) Var. "Morelos A-2010", in the state of Morelos. The rice husk was sieved and processed by alkaline extraction, blanching, followed by an acid pretreatment. The cellulose was treated with acid hydrolysis (H_2SO_4) and sonication to produce nanocellulose. The samples at the end were processed by (FTIR), (DSC) and morphological visualization, by (SEM). The results showed potential yields of 29 to 41% cellulose and its subsequent process allowed the formation of nanocellulose with a length between 86-173 nm, thus proving that this waste can have a sustainable management and become a recyclable product.

KEYWORDS: cellulose, acid hydrolysis, agro-industrial waste, *Oryza sativa* L., nanocellulose.

RESUMEN: La falta de conciencia ambiental de los productores agrícolas y las pobres políticas gubernamentales para el manejo de residuos es uno de los retos que enfrenta la agroindustria. La producción de nanobiocompuestos ha sido reconocida recientemente con la obtención de celulosa. Este trabajo tiene como objetivo la obtención y caracterización de nanocelulosa a partir de cascarilla del arroz (*Oryza sativa* L.) Var. "Morelos A-2010", considerada como residuo contaminante producida en el estado de Morelos. La cascarilla de arroz fue tamizada, procesada mediante extracción alcalina, blanqueada y procesada por un pretratamiento ácido. A la celulosa obtenida se le realizó una hidrólisis ácida (H_2SO_4) y un tratamiento de sonicación para producir nanocelulosa. Al final, las muestras fueron procesadas por (FTIR), (DSC) y visualización morfológica, mediante (SEM). Se obtuvieron rendimientos de 29 a 41% de celulosa, con posterior conversión en nanocelulosa con cristales de 86 a 173 nm, concluyendo así, que este

Recibido: 25 de agosto, 2021.

Aceptado: 26 de octubre, 2021.

Publicado: 21 de abril, 2022.

[◇] Agradecemos al Conacyt por la beca otorgada para la estancia postdoctoral a través del proyecto Ref. 6401/2020, y a la Dirección General del Tecnológico Nacional de México / Instituto Tecnológico de Zacatepec, por el apoyo para la ejecución del proyecto. Al Dr. Apolonio Vargas Torres (UAEH/Instituto de Ciencias Agropecuarias, Tulancingo Hgo.) en la realización de los análisis térmicos.

* Tecnológico Nacional de México, estancia posdoctoral, Instituto Tecnológico de Zacatepec.

** Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Zacatepec.

*** Estudiantes de la maestría en ciencias de la ingeniería, Instituto Tecnológico de Zacatepec.

[†] Autor de correspondencia: santaclara57@yahoo.es



residuo puede tener un manejo sostenible y convertirse en un producto reciclable de alto potencial.

PALABRAS CLAVE: celulosa, hidrólisis ácida, residuos agroindustriales, *Oryza sativa* L., nanocelulosa.

Introducción

Según la FAO, existe una producción anual global de arroz de 741 millones de toneladas, la cual genera, aproximadamente, 148 millones de toneladas de cascarilla, que representan el 20% del peso del grano (Chandrasekhar *et al.*, 2003).

El estado de Morelos se ubica entre los siete mayores productores de arroz en México, con más de 13 mil toneladas en 2017 (Álvarez *et al.*, 2018). Siendo reconocida especialmente la región central, por la calidad de su arroz, con una mayor longitud que ronda los 10.8 mm, una anchura cercana a los 3.0 mm, y un espesor aproximado de 2.0 mm, con un peso mayor a los 36 g en mil semillas al 14% de humedad. Por otra parte, este grano tiene un color predominante del pericarpio, crema claro y sin olor, además de una alta calidad molinera y culinaria, conjugada con una gran adaptabilidad a las condiciones del territorio morelense. Tales atributos han permitido que las variedades de arroz Morelos A92, Morelos A98 y Morelos 2010, concentradas en los molinos de Cuautla, Jojutla y Puente de Ixtla, en Morelos, sean los únicos arroces cultivados, cosechados y envasados, incluidos en la Denominación de Origen, “Buenavista”, “Soberano” y “Perseverancia de Jojutla” (Salcedo *et al.*, 2012).

La cascarilla de arroz es una materia prima de biomasa con alto potencial para la fabricación de productos de valor agregado. Es precisamente uno de los residuos agrícolas, que se encuentra disponible en los arrozales en grandes cantidades y es un residuo industrial originado por la trilla del arroz y un contaminante ocasional (Ludueña *et al.*, 2011).

Dicha cáscara se considera un desperdicio, compuesto por aproximadamente 35% de celulosa, 25% de hemicelulosas, 20% de lignina, 17% de ceniza (principalmente 94% de sílice en peso) y 3% de cera (Bhardwaj *et al.*, 2014). La recolección y eliminación de la cáscara de arroz es difícil y generalmente bajo una agricultura sustentable, los pequeños productores prefieren su dispersión en campo junto a la paja, o simplemente lo queman como fuente de energía. Esta práctica, junto con otras acciones agropecuarias intensivas, como la cría de ganado y el uso de fertilizantes, emiten el mayor porcentaje de CH₄ provenientes de actividades antropogénicas (Sinha y Singh, 2020). En aquellos territorios con áreas intensivas, el arroz es llevado a molinar y la cascarilla se almacena a granel en grandes cantidades, con muy bajo peso específico (100 kg m⁻³), se convierte en un contaminante ambiental que por su composición y alto contenido de sílice (SiO₂), se hace indigerible para el consumo animal. Constituye un desecho agroindustrial liberado al medio ambiente en alrededor de nueve millones de toneladas por

año. Con un elevado costo, un impacto perjudicial para el medio ambiente y un contaminante de las fuentes de agua. Aunque a veces se ha manejado como combustible, es un material totalmente inadecuado para este uso, por su elevada resistencia al fuego, convirtiéndolo en basura (Tong *et al.*, 2018).

Durante el siglo XXI se le ha dado mucha importancia a los composites reforzados con fibras naturales, y han ganado atracción debido a su naturaleza ecológica y biodegradable. Teniendo como base la celulosa, polímero natural abundante, extraíble de plantas o de materiales vegetales, o de residuos agroindustriales, con buenas propiedades mecánicas como alta resistencia a la tracción y elasticidad (Phanthong *et al.*, 2018 y Kaur *et al.*, 2018).

La celulosa está constituida por hemicelulosa, lignina, pectina y cera, en la pared de la célula vegetal natural. La celulosa cristalina está incrustada con estas sustancias, que dificultan la obtención pura de este polisacárido (Rachanapun *et al.*, 2012). Actualmente, los residuos agrícolas celulósicos son materiales que pueden ser sostenibles, verdes y respetuosos con el medio ambiente (Maleki *et al.*, 2017), han sido ampliamente desarrollados para la extracción de nanocelulosa (Zhou *et al.*, 2013 y Johar *et al.*, 2012). Esta nanopartícula ha sido obtenida de diversas fuentes, desde fibras de madera, hasta desechos agroindustriales (Satyanarayana *et al.*, 2009 y Flauzino *et al.*, 2013), como también de la propia cáscara de arroz (Ludueña *et al.*, 2011; Rosa *et al.*, 2012). Para lograrlo se han utilizado varios procesos para extraer nanofibras altamente purificadas de materiales celulósicos. Estos métodos incluyen tratamientos mecánicos, como criotrituración (Chakraborty *et al.*, 2005), trituration (Abe *et al.* 2007) y homogeneización a alta presión (Nakagaito y Yano, 2004), tratamientos químicos, como la hidrólisis ácida (Araki *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2010), tratamientos biológicos, como la hidrólisis asistida por enzimas (Hayashi *et al.*, 2005; Henriksson *et al.*, 2007), oxidación mediada por TEMPO (Iwamoto *et al.*, 2010; Saito *et al.*, 2009) y métodos sintéticos y de electrohilado (Frenot *et al.*, 2007), así como por la combinación de varios de los métodos antes mencionados. Más recientemente, Rezanezha *et al.* (2013) mostraron evidencias de un ligero efecto sobre la descomposición térmica de la nanocelulosa con empleo de tratamiento ultrasónico.

Por lo anteriormente expuesto, el objetivo de este trabajo fue la obtención y caracterización de celulosa a partir de la cascarilla de arroz (*Oryza sativa* L.), Var. "Morelos A-2010", usando un tratamiento alcalino con NaOH, un blanqueamiento, un pretratamiento ácido con HCL y, por último, una hidrólisis ácida para la síntesis de nanocelulosa y tratamiento ultrasónico.

Materiales y métodos

Material vegetal

Se visitó el molino de arroz de Cuautla durante el 2020, el cual produce la marca 'Buena Vista', en el estado de Morelos; ahí se obtuvo la muestra de cascarilla de arroz variedad "Morelos A-2010", como materia prima para la síntesis.



La cáscara de arroz se lavó rigurosamente con agitación a temperatura de 65 °C durante 1.30 h, con agua destilada para eliminar materiales extraños. Acto seguido, se secó y se almacenó en un recipiente de cristal hermético para evitar contaminaciones de microorganismos. Para el ensayo, la cascarilla fue triturada convirtiéndola en partículas más finas, para lo cual se utilizó una licuadora común, y luego un tamizado con 5, 10, 30 y 50 mallas, conformándose cuatro tratamientos y tres replicas (Santos y Silva, 2019).

Caracterización de cascarilla

En la caracterización de la cascarilla de arroz se aplicaron diferentes fórmulas (tabla 1), las que posteriormente fueron comparadas con la literatura para verificar el contenido presente en el material de partida (Santos y Silva, 2019).

Tabla 1. Caracterización de cascarilla de arroz Var. “Morelos A-2010” procedente del molino de Cuautla, Morelos, con elementos, fórmulas y condiciones de los ensayos realizados.

Contenido	Fórmula para cálculo (%)	Condiciones del ensayo
Lignina	$\% \text{ Lignina} = \frac{(P_3 - P_2) * (\% \text{MOlig}) * (100)}{P_1 * (100 - \% \text{H})}$	1 g 15 mL H ₂ SO ₄ 72% 12 h (72%) al 3% 360 mL de agua destilada.
Hemicelulosa	$\% \text{ Hemicelulosa} = \% \text{ Holocelulosa} - \% \text{ Celulosa}$	Cálculo diferencial
Holocelulosa	$\% \text{ Holocelulosa} = \frac{(P_3 - P_2) * (100 - \% \text{Hholo}) * (\% \text{MOholo})}{P_1 * (100 - \% \text{H})}$	2 g 63 mL de clorito de sodio 0.94%, 7 gotas de ácido acético glacial, baño María a 80 °C
Ceniza	$\% \text{ Cenizas} = \frac{\text{Peso de ceniza}}{\text{Peso de la muestra}} * 100$	2 g mufla por 2 horas a 600 °C
Humedad	$\% \text{ Humedad} = \frac{ph - ps}{ph} * 100$	2 g 103° ± 2 °C
Sílice	$\% \text{ Sílice} = \frac{\text{Peso de residuos}}{\text{Peso de la muestra}} * 100$	10 ml de ácido clorhídrico (HCl) 4 N
Celulosa	$\% \text{ Celulosa} = \frac{(P_3 - P_2) * (\% \text{MOcel}) * (\% \text{Holocelulosa}) * (100)}{P_1 * (\% \text{MOholo}) * (100 - \% \text{Hholo})}$	1 g de holocelulosa 5 mL de NaOH 2.5 mL de hidróxido de sodio al 17.5%.

Fuente: Elaboración de los autores.

Cinética de la reacción del proceso de obtención de celulosa

Se partió de 30 g de cascarilla de arroz con 300 ml de NaOH al 5% de concentración, en una relación cascarilla/solución de 1/10, una vez iniciado el pro-

ceso de cocción, se retiró una muestra de la mezcla cada 20 minutos, hasta completar cinco muestras, a estas muestras obtenidas se les determinó el contenido de holocelulosa y, por consiguiente, el contenido de celulosa. Según cálculo diferencial (tabla 1), se dio seguimiento a la obtención y orden de la reacción (Santos y Silva, 2019). La cinética fue expresada en un gráfico, con velocidad instantánea respecto a la concentración y tiempo, donde la pendiente resultante correspondió al orden de la reacción, representando la regresión mediante una línea de ajuste y tendencia R^2 (Santos y Silva, 2019).

Extracción de celulosa

En esta primera etapa, se trabajó siguiendo un flujo previsto para la obtención de la celulosa, según protocolos descritos para tratamientos químicos alcalinos (NaOH 5%) (Hossain *et al.*, 2018), blanqueado (NaClO_2) al 1% (Kaur *et al.*, 2018) y pretratamiento ácido (HCl) al 0.65% (Jiang *et al.*, 2008).

Hidrólisis ácida

Una vez caracterizada la calidad de la celulosa, se procedió a realizar la hidrólisis ácida para lograr su reducción y obtención de nanocelulosa. Para el tratamiento de hidrólisis, se empleó ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 64%, con una relación celulosa/ácido de 1/10 (p/p) de concentración, con tiempo de reacción de 45 min a 45 °C de temperatura, y agitación constante (Santos y Silva, 2019). Esta mezcla fue transferida y tratada en un baño ultrasónico a 30 (KHZ) de amplitud, para lograr separar la parte cristalina de la amorfa (Rezanezhad *et al.*, 2013; Hossain *et al.*, 2018)

Caracterización y grupos funcionales

Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se realizó un análisis espectroscópico FTIR con transformada de Fourier sobre la fibra tratada para evidenciar el efecto de los tratamientos sobre la hemicelulosa y lignina contenida en la fibra. Se empleó un equipo de espectroscopía FTIR marca Perkin Elmer modelo spectrum two empleando 16 barridos en un rango de 600-3800 cm^{-1} .

Las muestras de celulosa obtenida en los tratamientos fueron comparadas con la celulosa cristalina comercial mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR).

Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó un análisis morfológico empleando microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo marca JEOL modelo JSM-6010 LA en la que las muestras se preparan al vacío recubiertas con oro para evitar la carga estática y operadas a 20 kV. El análisis morfológico se realizó tanto en la superficie como los finales de la fibra y de los nanocristales. Las condiciones de trabajo fueron descritas por Álvarez *et al.* (2014) y Santos y Silva (2019).



Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis térmico DSC fue llevado a cabo en colaboración de la Universidad Autónoma de Hidalgo (Instituto de Ciencias Agropecuarias, Tulancingo, Hgo.). El proceso de cristalización de estos materiales fue evaluado por DSC, las muestras se sellaron en cápsulas de aluminio de 40 mL, y fueron llevados de -40 a 180 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. (Álvarez *et al.*, 2014).

Resultados y discusión

Caracterización de cascarilla de arroz como material de partida

Mediante el procesamiento descrito en la figura 1, se realizó el análisis de cenizas y macromoleculares características del material de partida. Como se muestra en la tabla 2, los mayores porcentajes presentes en la cascarilla de arroz son la holocelulosa (53.8%) y el sílice (70.6%). Lo cual coincide con varios autores como Santos y Silva (2019), Vargas *et al.* (2013) y Peñaranda *et al.* (2017), mismos que hallaron hasta 91 y 96%, respectivamente.

Figura 1. Procedimiento llevado a cabo en el Dpto. DEPI del Instituto Tecnológico Zacatepec (ITZ), para caracterizar la cascarilla de arroz Var. "Morelos A-2010 con la que se obtuvo la celulosa.



Fuente: Elaboración de los autores.

Por otra parte, se observó que los componentes orgánicos de mayor interés como la lignina (7.68%) y la celulosa (36.82%) tienen porcentajes considerables y son similares a los de otros materiales lignocelulósicos utilizados en la formación de poliuretanos como se ha mencionado. Coincidieron, también, en que la cascarilla de arroz no está caracterizada, como el grano y que las variaciones en la composición dependen de los tipos de arroz y de las diferentes zonas geográficas originarias de los materiales utilizados (Vargas *et al.*, 2013). Detectándose que, en este caso, la cascarilla de arroz Var. "Morelos A-2010" tuvo un alto contenido de celulosa, lo cual representa un excelente material como residuo agroindustrial para la síntesis de nanocelulosa.

Tabla 2. Datos experimentales obtenidos en la caracterización de componentes importantes de la cascarilla Var. "Morelos A-2010" y comparados con la literatura.

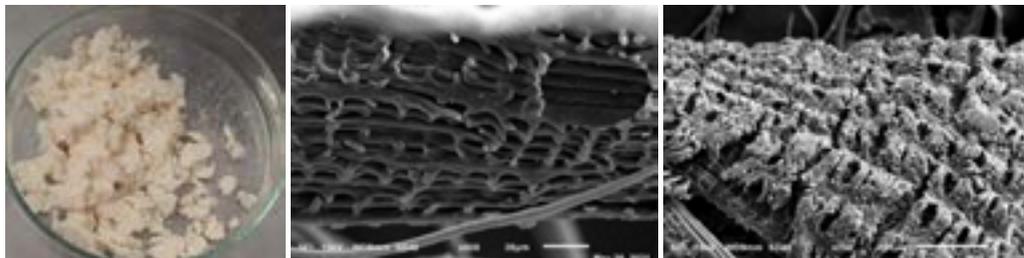
Componente	Experimentación	Reportado	Referencias
Lignina	7.68%	6.27-23%	(Johar <i>et al.</i> , 2012; Vargas <i>et al.</i> , 2013; Santos y Silva., 2019; Peñaranda <i>et al.</i> , 2017)
Hemicelulosa	16.98%	31-33%	(Johar <i>et al.</i> , 2012; Santos y Silva., 2019; Peñaranda <i>et al.</i> , 2017)
Holocelulosa	53.8%	56-91.14%	(Vargas <i>et al.</i> , 2013)
Ceniza	21.92%	21-25%	(Vargas <i>et al.</i> , 2013)
Humedad	5.72%	6-9%	(Vargas <i>et al.</i> , 2013)
Sílice	70.62%	86.9-92%	(Santos y Silva; 2019; Vargas <i>et al.</i> , 2013; Peñaranda <i>et al.</i> , 2017)
Celulosa	36.82%	19.3-36%	(Johar <i>et al.</i> , 2012; Vargas <i>et al.</i> , 2013; Santos y Silva., 2019; Peñaranda <i>et al.</i> , 2017; An <i>et al.</i> , 2020)

Fuente: Elaboración de los autores.

Obtención de celulosa

En la figura 2 se muestran imágenes con las características de la celulosa obtenida. El rendimiento estuvo en correspondencia con el tamaño del grano después de tamizar el material, donde se favoreció el rendimiento a favor del (T2) y (T3) con tamaño de partícula 10 y 30 mallas, respectivamente, los que se diferencian de los demás en las tres fases del proceso. Cuando el grano fue muy grueso como en (T1) o muy fino como en (T4), no favorece el porcentaje, el rendimiento promedio de celulosa estuvo entre 29-41%, coincidiendo con lo reportado por Peñaranda *et al.* (2017) en cascarilla de arroz con rendimientos de celulosa entre 28-36% (Khan *et al.*, 2020). Otros reportan que la composición química de la cáscara, la fibra de celulosa extraída y su desempeño permiten obtener de la celulosa rangos de hasta 52% con grano largo, 41% en grano medio, y, 39% con grano pequeño (Rashid y Duttab, 2020).

Figura 2. Procedimiento llevado a cabo en el Dpto. DEPI del Instituto Tecnológico Zacatepec (ITZ), para caracterizar la cascarilla de arroz Var. "Morelos A-2010 con la que se obtuvo la celulosa.



Nota: A la izquierda placa con celulosa. En el centro estructura filamentosa dentada mostrando deshidrado inicial (100x a 100µm), y, a la derecha, paquetes típicos (200x a 100µm) con estructuras estriadas en forma de cresta obtenidas de la cascarilla de arroz, después del pretratamiento con HCL 0.65%.
 Fuente: Elaboración de los autores.

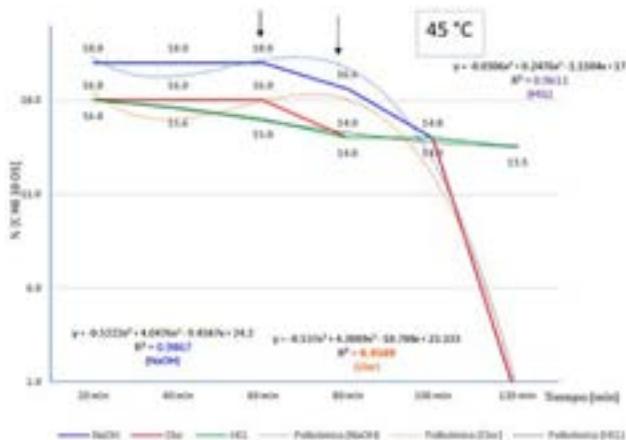
En la placa Petri, se mostró la calidad de la celulosa y su color blanco, indicativo de que se removieron los componentes no celulósicos como describieron algunos autores (Battezzore *et al.*, 2014).

Obsérvese que los paquetes de fibras de la cascarilla de arroz se separan en fibras individuales y reducen su diámetro considerablemente. Esto se debe al tratamiento previo, que hizo posible remover los componentes no celulósicos de la cascarilla de arroz. La eliminación de estos componentes permite que las fibras se aislen de manera individual, por la separación de la pared celular primaria, eliminándose fundamentalmente la hemicelulosa y lignina, lo cual coincide con varios autores cuando aplicaron el tratamiento alcalino con NaOH y luego el pretratamiento ácido con HCL (Johar *et al.*, 2012 y Onoja *et al.*, 2019). Otros autores aseguran que la epidermis interior de la cáscara de arroz tiene una superficie lisa, mientras que la superficie exterior de la cáscara de arroz es muy rugosa y presenta estructuras estriadas dispuestas en crestas lineales, puntuadas con cúpulas prominentes (Ludueña *et al.*, 2011), principalmente esta estructura se observó en la variedad de arroz “Morelos A-2010”, típica de grano muy largo y fino (Álvarez *et al.*, 2018).

Cinética de la reacción del proceso de obtención de celulosa

La cinética de la reacción, con la hidrólisis básica para la obtención de celulosa, siguiendo el método diferencial, permitió la obtención del orden de la reacción mediante la representación pendiente resultante (figura 3) a 45 °C. La

Figura 3. Cinética del proceso de obtención de celulosa por tratamiento alcalino con NaOH al 5% a 45 °C, blanqueado con hipoclorito de sodio (comercial) 1% y pre tratamiento con HCL a 0.64%.



Nota: La figura muestra la pendiente con línea de ajuste y tendencia polinómica grado 2. Aplicación de la fórmula: $(\ln m = \ln m_0 - kt)$, para un orden de reacción cercano ($n=1$). Las curvas representan la velocidad instantánea de reacción respecto a la concentración de cada reactante, donde la pendiente resultante correspondió al orden de la reacción que tuvo un desempeño óptimo entre los 60-80 min, con el mejor porcentaje de celulosa.

Fuente: Elaboración de los autores.

línea de ajuste y tendencia (0.9867), muy próximo a $n = 1$, implica una pendiente de descenso entre los 60-80 min, lo cual coincide en las tres etapas, cocción con NaOH, blanqueado (Clor), y pretratamiento con HCL. Lo anterior coincide con Santos y Silva (2019) en orden de reacción, difiriendo solo en que estos aplicaron una línea de tendencia exponencial, porque sus valores fueron constantes.

Caracterización de celulosa y grupos funcionales

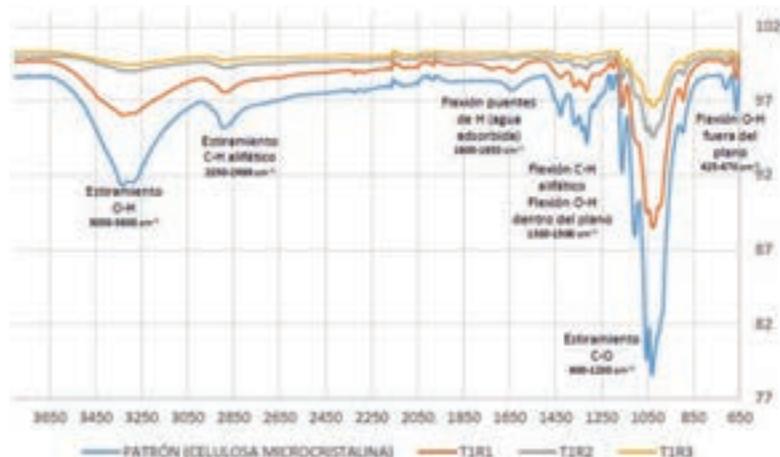
Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 4, se comparan algunas muestras de celulosa después de ser procesadas con tratamiento alcalino y pretratamiento ácido, visualizándose las señales emitidas en la espectroscopía con transformada de Fourier (FTIR). Estos componentes presentan principalmente alcanos, aromáticos, con diferentes grupos funcionales como éster, cetona y alcohol en sus estructuras.

En el estudio con celulosa, se observaron bandas desde 3450 cm^{-1} a 2900 cm^{-1} , tramos relacionados con los enlaces OAH y CAH, respectivamente (Halal *et al.*, 2015).

Algunos grupos funcionales presentes contienen oxígeno, estiramiento OH (3650 a 3200 cm^{-1}) y C = O hemicelulosas estiramiento (1732 cm^{-1}). También están presentes algunos picos característicos de celulosa a 1640 cm^{-1} (flexión OH del agua adsorbida), en 1420 cm^{-1} (deformación CH_2) y 1375 y 1270 cm^{-1} (flexión CH). Similares grupos funcionales han sido reportados por Rashid y Duttab (2020). Otros picos registrados a 897 cm^{-1} , C-H vibraciones

Figura 4. Comparación de celulosa extraída de cascarilla de arroz Var. "Morelos A-2010" mediante espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR).



Nota: Patrón de microcelulosa comercial y tres muestras de celulosa procesadas con tratamiento alcalino (NaOH) y luego pre tratamiento ácido (HCL).

Fuente: Elaboración de los autores.

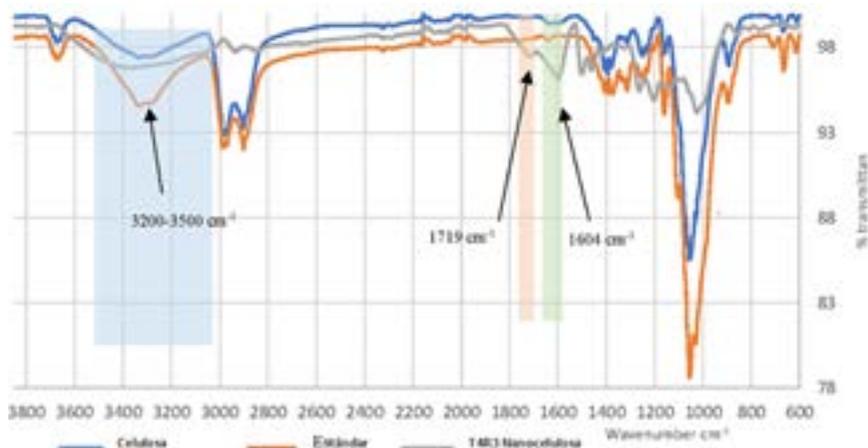
de flexión y vibraciones de estiramiento C-O-C de enlaces β -glicosídicos en celulosa, integridad cristalina en la estructura (Bano y Negi, 2017). Banda a 1028 cm^{-1} C-O-C anillo piranoso de celulosa. Banda a 1106 cm^{-1} C-O-C estiramiento del enlace éter glicosídico de celulosa (De Oliveira *et al.*, 2017; Ditzel *et al.*, 2017). Banda 1372 cm^{-1} , unión de H en celulosa, y banda 1432 cm^{-1} $-\text{CH}_2$ vibraciones de tijera integridad cristalina en la estructura de celulosa (Bano y Negi, 2017). Banda a los 1640 cm^{-1} , $-\text{OH}$ vibraciones en modo de flexión de agua en celulosa y también estiramiento $\text{C}=\text{C}$ de lignina y hemicelulosa (Ditzel *et al.*, 2017; Johar *et al.*, 2012; Wang *et al.*, 2017). Banda en 2897 cm^{-1} estiramiento C-H simétrico de hemicelulosa y lignina (Tang *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2016) y banda a 3326 cm^{-1} O-H vibraciones de estiramiento de enlaces de hidrógeno intra e intermoleculares de celulosa I (Leite *et al.*, 2017; Naduparambath *et al.*, 2018).

Caracterización de nanocelulosa, grupos funcionales

Los espectros FTIR correspondientes a nanocelulosa, celulosa de origen obtenida y patrón de celulosa cristalino se muestran en la figura 5. La banda ancha en la región de los $3500\text{--}3100\text{ cm}^{-1}$, indica la vibración de estiramiento de los grupos OH en moléculas de celulosa (Maiti *et al.*, 2013). Este incremento se puede atribuir a una cantidad mayor de grupos OH expuestos por el tratamiento en la obtención de la nanocelulosa (Maiti *et al.*, 2013).

Se observaron flexiones entre $1604\text{--}1632\text{ cm}^{-1}$ de los grupos OH del agua adsorbida (puentes de hidrógeno) como lo señalaron (Mandal y Chakraborty, 2011). Coincidiendo con el análisis anterior, los tratamientos 2 y 3 con

Figura 5. La figura representa una comparación mediante espectroscopía de infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR), de una muestra de nanocelulosa del tratamiento 4 después de hidrólisis ácida con H_2SO_4 , así como celulosa original, obtenida previamente a partir de la cascarilla de arroz Var. "Morelos A-2010", junto a un patrón estándar comercial de celulosa.



Fuente: Elaboración de los autores.

tamaño de grano intermedio, 10 y 30 mallas, respectivamente, y que también ofrecieron los mejores resultados en el rendimiento de celulosa, también tienen un mejor resultado de la hidrólisis con H_2SO_4 .

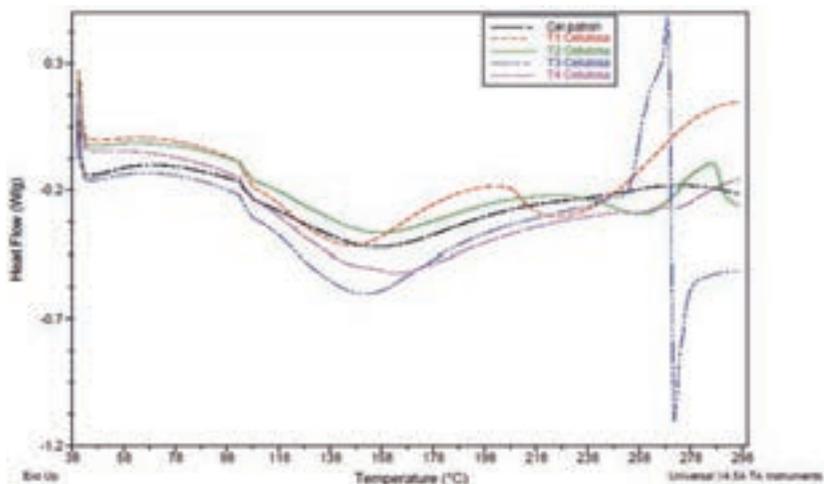
Comparación calorimetría diferencial de barrido (DSC) de nanocelulosa

En la figura 6, se muestran las propiedades del consumo de energía de los nanocristales de celulosa y sus precursores durante la pirólisis, medido en DSC entre rangos de 38 a 298 °C, donde se observa un punto de fusión para los tratamientos con celulosa y nanocelulosa, pero no para el patrón. Las muestras tratadas después de la hidrólisis con H_2SO_4 mostraron un comportamiento similar a las celulosas que sirvieron como materia prima en cada tratamiento para formar nanocelulosa (Soares *et al.*, 1995). Cuando la temperatura aumenta por encima de 200 °C se muestran los picos endotérmicos desde 226 a 273 °C (Morán *et al.*, 2008).

En el caso del tratamiento 1 (5 mallas), la cristalización ocurre desde los 226.49 °C con valores de (-0.3042 W/g) para celulosa y a los 240.93 °C para nanocelulosa con valor de (-0.0411 W/g).

En el tratamiento 2 (10 mallas), la celulosa tiene flexión a los 259.03 °C con valores de (-0.2938 W/g), en el tercer tratamiento (30 mallas), la celulosa tiene flexión a 271.36 °C con (-1.101 W/g) y la nanocelulosa a 238 °C (-0.26 W/g), mientras en el tratamiento 4 (50 mallas), el valor alcanzado por la celulosa fue de 257.5 °C con (-0.289 W/g), en la nanocelulosa a los 273.08 °C con valores de (-0.2675 W/g). Lo anterior demuestra que el procedimiento empleado con pretratamiento ácido logra que la celulosa co-

Figura 6. Resumen del análisis de los cuatro tratamientos procesados finalmente con hidrólisis ácida: muestran su comportamiento: nanocelulosa, celulosa de origen y patrón. Todos comparados y evaluados por calorimetría diferencial de barrido (DSC).



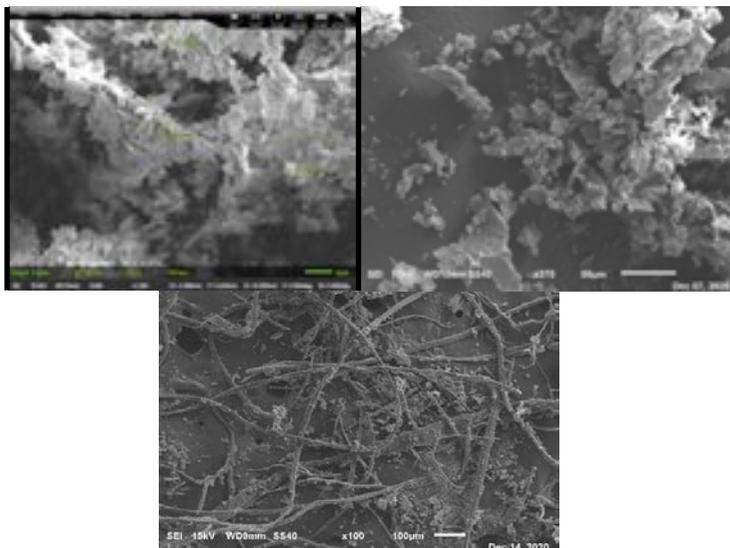
Fuente: Elaboración de los autores.

mience a cristalizar antes, para finalmente obtener nanocelulosa posterior al efecto ultrasónico y la hidrólisis ácida.

Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la figura 7, se aprecia la morfología y estructura de los nanocristales obtenidos mediante hidrólisis ácida (H_2SO_4) al 64%, adicional al efecto del tratamiento ultrasónico

Figura 7. Imágenes al microscopio electrónico de barrido (SEM) de nanocelulosa, extraída de cascarilla de arroz Var. "Morelos A-2010".



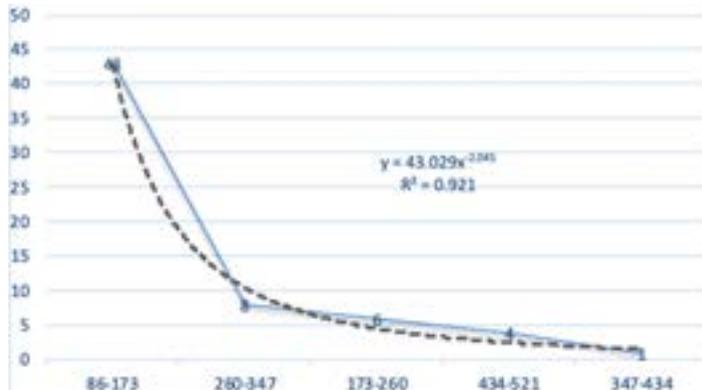
Nota: Estructura granular a la izquierda (1,200x a 10 μm), a la derecha nanopartículas (7000x a 2 μm) entre (100-300 nm), y, debajo, microtubos (1,200 x a 10 μm), obtenidos mediante hidrólisis ácida y tratamiento ultrasónico.

Fuente: Elaboración de los autores.

Las microfibras tubulares obtenidas también como subproducto presentan una morfología alargada y filiforme, con tamaño variable, se logran separar gracias al baño ultrasónico, y se diferencian en dos fases que separan la cristalina de la amorfa por completo, corroborándose lo informado por Santos y Silva (2019). Al respecto, Kargarzadeh *et al.* (2017) informaron de la formación de nanofibrillas de celulosa (CNF) con un diámetro entre 20-50 nm y una longitud entre los 500 a 2000 nm.

Las mediciones de partículas en (SEM) (figura 8) permiten diferenciar cinco tipos de longitudes, que van desde los 86 a 521 nm, prevaleciendo una longitud promedio entre 86-173 nm. La línea de tendencia mostrada con ($R^2 = 0.921$) indica el decrecimiento en el tamaño de las nanopartículas a partir de 260 nm.

Figura 8. Mediciones de nanopartículas al microscopio electrónico de barrido (SEM) muestran la longitud de estas, agrupadas en cinco clases de diferentes tamaños entre (86 a 521 nm).



Fuente: Elaboración de los autores.

Conclusiones

Se obtuvo celulosa con calidad aceptable, lo cual cumple con los requerimientos de pureza que son necesarios para procesar las muestras y poder continuar hacia la producción de nanocelulosa industrial. Los resultados obtenidos con un pretratamiento con HCL lograron rendimientos potenciales del 29 al 41% de celulosa, usando, preferiblemente, entre 10 y 30 mallas, con una pureza similar al patrón comercial de celulosa microcristalina. Se muestran flexiones de los grupos OH del agua adsorbida (puentes de hidrógeno) con picos entre 1604-1632 cm^{-1} , cristalización óptima 298 °C, y formación de nanocristales con longitud promedio entre 86-173 nm. Lo anterior evidencia la posibilidad de utilizar este subproducto agroindustrial del arroz Var. “Morelos A-2010”, como fuente para la obtención de nanocelulosa de calidad mediante hidrólisis ácida y asistencia ultrasónica.

Al reconocer la contaminación generada por este residuo en el estado de Morelos, México, se recomienda trabajar en función de comercializar este subproducto agroindustrial y establecer una planta piloto para el manejo del contaminante como fuente de ingresos, empleos y un producto final como la nanocelulosa.

Referencias

- Abe, K., Iwamoto, Sh. y Yano K. H. (2007). Obtaining cellulose nanofibers with a uniform width of 15 nm from wood. *Biomacromolecules*, 8(10): 3276-3278. <https://doi.org/10.1021/bm700624p>
- An, V. N., Chi N. H., Tap T. T. D, Tran D. V., Thanh T.T., Pham V. V., Le V. H. (2020). Extraction of high crystalline nanocellulose from biorenewable sources of viet-

- name agricultural wastes. *J. Polym Environ*, 28: 1465-1474. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01695-x>
- Araki J., Wada, M., Kuga Sh. y Okano T. (2000). Birefringent glassy phase of a cellulose microcrystal suspension. *Langmuir*, 16(6): 2413-2415. <https://doi.org/10.1021/la9911180>
- Álvarez-Hernández, J. C., Tapia-Vargas L. M., Hernández-Pérez A., Barrios-Gómez E. J. y Pardo-Melgarejo S. (2018). Estabilidad productiva de líneas avanzadas de arroz grano largo delgado en Michoacán, México. *Revista mexicana de ciencias agrícolas. Rev. Mexicana Cienc. Agric.*, 9: 629-637. <https://doi.org/10.29312/remexca.v9i3.606>
- Bano, S., y Negi. Y. S. (2017). Studies on cellulose nanocrystals isolated from groundnut shells. *Carbohydr. Polym.*, 157: 1041-1049. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.069>
- Battegazzore, D., Bocchini, S., Alongi, J., Frache, A., Marino, F. (2014). Cellulose extracted from rice husk as filler for poly(lactic acid): preparation and characterization. *Cellulose*, 2: 1813-1821. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0207-5>
- Bhardwaj, U., Dhar, P., Kumar, A., Katiyar, V. (2014). Polyhydroxyalkanoates (PHA)-cellulose based nanobiocomposites for food packaging. *J. Am. Chem. Soc.*, cap. 19. 1162, 10. 275-314. <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/bk-2014-1162.ch019>
- Chakraborty, A., Sain, M. y Kortschot, M. (2005). Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. *Holzforshung*, 59: 102-107 <https://doi.org/10.1515/HF.2005.016>
- Chandrasekhar, S., Satyanarayana, K. G., Pramada, P. N., Raghavan, P. y Gupta T. N. (2003). Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. *J. Mater. Sci.*, 38: 3159-3168. <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1025157114800>
- De Oliveira, J. P., Pinheiro, G. B., Oliveira, K. L., Mello, S. L., Halal El., Silveira da Rosa G., Guerra Dias, A. R., Da Rosa Zavareze, El. (2017). *Food Chemistry*, 221: 153-160. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.10.048>
- Ditzel, F. I., Prestes, E., Carvalho, B. M., Demiate, I. M., Pinheiro, L. A. (2017). Nanocrystalline cellulose extracted from pine wood and corncob. *Carbohydr. Polym.*, 157: 1577-1585. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.11.036>
- Flauzino, N. W. P., Alves, S. V., Oliveira, D. N., Pasquini, D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue – Soy hulls. *Industrial Crops and Products*, 42(1): 480-488. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>
- Frenot, A., Henriksson, M. W. y Walkenström, P. (2007). Electrospinning of cellulose-based nanofibers. *J Appl Polym Sci.*, 103: 1473-1482. <https://doi.org/10.1002/app.24912>
- Halal, S. L. M., Colussi, R., Deon, V. G., Pinto, V. Z., Villanova, F. A. y Carreño N. L. V. (2015). Films based on oxidized starch and cellulose from barley. *Carbohydr. Polym.*, 133: 644-653. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.024>
- Hayashi, N., Kondo, T. y Ishihara, M. (2005). Enzymatically produced nano-ordered

- short elements containing cellulose I β crystalline domains. *Carbohydr. Polym.*, 61: 191-197. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.04.018>
- Henriksson, M. W., Henriksson, G., Berglund, L. A. y Lindström, T. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *Europ. Polymer J.*, 43: 3434-3441. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038>
- Hossain, M. I., Zaman, H. y Rahman, T. (2018). Derivation of nanocellulose from native rice husk. *Chem. Eng. Res. Bull.*, 20: 19-22. <https://doi.org/10.3329/ceib.v20i1.36926>
- Iwamoto, S., Kai, W., Isogai, T., Saito, T., Isogai, A. y Iwata, T. (2010). Comparison study of TEMPO-analogous compounds on oxidation efficiency of wood cellulose for preparation of cellulose nanofibrils. *Polym Degrad Stab.*, 95: 1394-1398. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.01.017>
- Jiang, L., Morelius, E., Zhang, J., Wolcott, M., Holbery, J. (2008). Study of the poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/cellulose nanowhisker composites prepared by solution casting y melt processing. *J. Compos Mater.*, 42: 2629-2645. <https://doi.org/10.1177%2F0021998308096327>
- Johar, N., Ahmad, I., Dufresne, A. (2012). Extraction, preparation y characterization of cellulose fibres y nanocrystals from rice husk. *Ind. Crops Prod.*, 37: 93-99. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.12.016>
- Kargarzadeh, H., Ahmad, I., Thomas, S. y Dufresne, A. (2017). *E. Book. Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites*. ISBN: 978-3-527-33866-5. 2, 920. https://application.wiley-vch.de/books/sample/3527338667_c01.pdf
- Kaur, M., Kumari, S., y Sharma P. (2018). Chemically modified nanocellulose from rice husk: synthesis and characterization. *Advances in Research.*, 13(3): 1-11. <https://doi.org/10.9734/AIR/2018/38934>
- Khan, M. N., Rehman, N., Sharif, A., Ahmed, E., Farooqi, Z. H. y Din, M. I. (2020). Environmentally benign extraction of cellulose from dunchi fiber for nanocellulose fabrication. *Int. J. Biol. Macromol.*, 153: 72-78. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.333>
- Leite, A. L. M., Zanon, C. D., Menegalli, F. C. (2017). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings. *Carbohydr. Polym.*, 157: 962-970. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.048>
- Liu, H., Liu, D., Yao, F. y Wu, Q. (2010). Fabrication and properties of transparent polymethyl methacrylate/cellulose nanocrystals composites. *Bioresour. Technol.*, 101: 5685-5692. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.045>
- Ludueña, L., Fasce, D., Alvarez, V. A. y Stefani, I. P. M. (2011). Nanocellulose from rice husk following alkaline treatment to remove silica. *BioResources.*, 6: 1440-1453. <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/nanocellulose-from-rice-husk-following-alkaline-treatment-to-remove-silica/>
- Maiti, S., Jayaramudu, J., Das, K., Reddy, S. M., Sadiku, R., Ray, S. S., Liu, D. (2013). Preparation and characterization of nano-cellulose with new shape from different precursor. *Carbohydr Polym.*, 98: 562-567. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.06.029>

- Maleki, A., Movahed, H., Ravaghi, P. (2017). Magnetic cellulose/Ag as a novel eco-friendly nanobiocomposite to catalyze synthesis of chromene-linked nicotinonitriles. *Carbohydr. Polym.*, 156: 259-267. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.002>
- Mandal, A. y Chakraborty, D. (2011). Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. *Carbohydr. Polym.*, 86(3): 1291-1299 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.030>
- Morán, J. I., Alvarez, V. A., Cyras, V. A. y Vázquez, A. (2008). Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. *Cellulose*, 15: 149-159. <http://pubs.sciepub.com/nnr/4/1/2/index.html>
- Naduparambath, S., Jinitha, T. V., Shaniba, V., Sreejith, M. P., Balan, A. K. (2018). Solation and characterization of cellulose nanocrystals from sago seed shells. *Carbohydr. Polym.*, 15(180): 13-20. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.088>
- Nakagaito, A. N. y Yano, H. (2004). The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber-based composites. *Applied Physics A.*, 78: 547-552. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2453-5>
- Onoja, D. A., Ahemen, I., Iorfa, T. F. (2019). Synthesis and characterization of cellulose based nanofibres from rice husk. *J Appl Phys.*, 11: 80-87. <https://www.iosrjournals.org/iosr-jap/papers/Vol11-issue2/Series-3/G1102038087.pdf>
- Peñaranda, L. V., Abad, G. P., Montenegro, G. S. P. y Giraldo, A. P. (2017). Aprovechamiento de residuos agroindustriales en Colombia. *Rev. Investig. Agrar. Ambient.*, 8: 141-150 <https://hemeroteca.unad.edu.co/index.php/riaa/article/view/2040>
- Phanthong, P., Reubroycharoen, P., Hao, X., Xu, G., Abudula, A. Y Guan, G. (2018). Nanocellulose: extraction and application. *Carbon Resour. Conversa.*, 1: 32-43. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004>
- Rachtanapun, P., Luangkami, S., Tanprasert, K. y Suriyatem, R. (2012). Carboxymethyl cellulose film from durian rind. *Food Sci Technol.*, 48: 52-58. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.02.029>
- Rashid, S. Y Dutta, H. (2020). Characterization of nanocellulose extracted from short, medium and long grain rice husks. *Ind. Crops Prod.*, 154: 112627. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2020.112627>
- Rezanezhad, S., Nazanezhad, N. y Asadpur, G. (2013). Isolation of nanocellulose from rice waste via ultrasonication. *Lignocellulose*, 2: 282-291. http://lignocellulose.sbu.ac.ir/Issue%2004/Ligno74_Rezanezhad_2013_Nanocellulose%20from%20Rice%20Waste_282_291_MAH_FD.V.pdf
- Rosa, S. M. L., Rehman, N., de Miranda, M. I., Nachtigal, S. M. B. y Bica, C. I. D. (2012). Chlorine-free extraction of cellulose from rice husk and whisker isolation. *Carbohydr. Polym.*, 87(2): 1131-1138. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.084>
- Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L. y Isogai, A. (2009). Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules*, 10: 1992-1996. <https://doi.org/10.1021/bm900414t>
- Salcedo, A. J., Barrios, G. E. J., Salcedo, A. J. y Barrios, G. E. J. (2012). Morelos A-2010, nueva variedad de arroz para siembra directa para el Centro de Méxi-

- co. *Rev. Mexicana Cienc. Agric.*, 7: 1453-1458. <http://www.scielo.org.mx/pdf/remexca/v3n7/v3n7a15.pdf>
- Santos, L. J. J. y Silva, A. C. A. (2019). *Obtención de nanocelulosa a partir de la cascarilla de arroz mediante hidrólisis ácida*, tesis doctoral, Universidad de Guayaquil, Facultad de Ingeniería Química. <http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/re-dug/40057/1/401-1370%2020obten%20nanocelulosa%20a%20partir%20cascarilla%20arroz%20mediante%20hidr%C3%B3lisis%20%C3%A1cida.pdf>
- Satyanarayana, K. G., Arizaga, G. G. C. y Wypych, F. (2009). Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. *Prog Polym Sci.*, 34: 982-1021. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002>
- Sinha, S. y Singh, J. (2020). Effective technologies and lifestyle changes to reuse and control waste generation from natural and anthropogenic activities for sustainable future. *Int. Res. J. Environmental Sci.*, 9: 51-61.
- Soares, S., Camino, G., Levchik, S. (1995). Comparative study of the thermal decomposition of pure cellulose and pulp paper. *Polym Degrad Stab.*, 49: 275-283. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)87009-1](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)87009-1)
- Tang, Y., Shen, X., Zhang, J., Guo, D., Kong, F., Zhang, N., (2015). Extraction of cellulose nano-crystals from old corrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication. *Carbohydr. Polym.*, 125: 360-366. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.063>
- Tong, K. T., Vinai, R., Soutsos, M. N. (2018). Use of Vietnamese rice husk ash for the production of sodium silicate as the activator for alkali-activated binders. *J. Clean Prod.*, 201: 272-286. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.025>
- Vargas, J., Alvarado, P., Vega-Baudrit., J., Porras M. (2013). Caracterización del subproducto cascarillas de arroz en búsqueda de posibles aplicaciones como materia prima en procesos. *Rev. Científica. Universidad de Costa Rica, Laboratorio de Polímeros*, 23(1): 86-101. <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=5069938>
- Wang, Z., Yao, Z., Zhou, J., Zhang, Y. (2017). Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydr Polym.*, 157: 945-952. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.044>
- Zhang, K., Sun, P., Liu, H., Shang, S., Song, J., Wang, D. (2016). Extraction and comparison of carboxylated cellulose nanocrystals from bleached sugarcane bagasse pulp using two different oxidation methods. *Carbohydr. Polym.*, 138: 237-243. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.11.038>
- Zhou, Y., Fuentes-Hernández, C., Khan, T. M., Liu, J. C., Hsu, J., Shim, J. W., Dindar, A., Youngblood, J. P., Moon, R. J., Kippelen, B. (2013). Recyclable organic solar cells on cellulose nanocrystal substrates. *Sci Rep.*, 3: 1536. <https://doi.org/10.1038/srep01536>

Problematización de la investigación en nanotecnología agrícola y alimentaria en el marco de la nueva política de ciencia, tecnología e innovación en México[◇]

Problematization about agricultural and food nanotechnology research in the framework of the new science, technology and innovation policy in Mexico

Mónica Anzaldo Montoya*¹ y Luis Hernández-Adame**

ABSTRACT: Debates in the literature on science, technology and innovation (STI) policy argue the importance of reconciling the supply and demand of scientific knowledge to ameliorate social inequalities. In this paper, we problematize the supply and demand of scientific knowledge in the field of agricultural and food nanotechnology (NT) in the context of a change in the conception of STI policy that accompanies the arrival of the new federal government in 2018. To operationalize these dimensions, we first mapped the research projects approved by the National Council of Science and Technology in the period 2012-2019. Subsequently, we examine the research demands established by the council around agri-food systems. In doing so, we discuss the conditions of possibility that agricultural and food NT has to respond to such demands. We conclude that the changes in the conception of science mean new research priorities for the country's agri-food systems, among them, contributing to food sovereignty and the substitution of agrochemicals in the field; but moreover, they pose challenges to reflect on: How can we make agricultural and food NT contribute to achieve a fair agriculture with rural producers and be respectful with the environment?

KEYWORDS: nanotechnology, agri-food nanotechnology, science and technology policy, agri-food systems, Mexico.

RESUMEN: Los debates en la literatura sobre políticas de ciencia, tecnología e innovación (CTI) argumentan la importancia de reconciliar la oferta y la demanda de conocimientos para enfrentar las desigualdades sociales. En este trabajo, problematizamos la oferta y la demanda de conocimientos científicos en el campo de la nanotecnología (NT) agrícola y alimentaria, en el contexto de un cambio en la concepción de la política de CTI que acompaña la llegada del nuevo gobierno federal en el año 2018. Para operacionalizar estas dimensiones, primero realizamos un mapeo de los proyectos de investigación aprobados por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología en el periodo 2012-2019. Posteriormente, examinamos las demandas de investigación establecidas por el consejo en torno a los sistemas agroalimentarios. Con ello, discutimos las condiciones de posibilidad que tiene la NT agrícola y alimentaria para responder tales de-

Recibido: 2 de junio 2021.

Aceptado: 27 de octubre 2021.

Publicado: 21 de abril 2022.

* El Colegio de San Luis A. C., San Luis Potosí, México. La autora agradece al Proyecto Ciencia de Frontera No. 304320 el apoyo recibido.

** Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste, Conacyt (Cibnor). La Paz, B. C. S., México.

[◇] Autora de correspondencia: monica.anzaldo@colsan.edu.mx



mandas. Concluimos que los cambios en la concepción de ciencia significan nuevas prioridades de investigación para los sistemas agroalimentarios del país, entre ellos, contribuir a la soberanía alimentaria y la sustitución de agroquímicos en el campo; pero más aún, plantean retos para reflexionar sobre: ¿cómo podemos hacer para que la NT agrícola y alimentaria contribuya a alcanzar una agricultura justa con los productores rurales y respetuosa con el ambiente?

PALABRAS CLAVE: nanotecnología, nanotecnología agrícola y alimentaria, políticas de ciencia y tecnología, sistemas agroalimentarios, México.

Introducción

El debate acerca de la necesidad de que las políticas de ciencia y tecnología orienten la investigación a la solución de los problemas más acuciantes de la sociedad ha crecido en importancia, aunque no se trata de algo nuevo. En el campo de los estudios sociales de la ciencia y la tecnología (CyT), esta problemática se ha abordado desde diferentes perspectivas, sin embargo, hay que reconocer que, aunque en términos globales la humanidad ha logrado construir sistemas científicos altamente productivos y complejos, es necesario seguir indagando la cuestión de cómo hacer que la ciencia se fortalezca como un bien público y contribuya a reducir las desigualdades sociales.

En la literatura de políticas de ciencia, tecnología e innovación (CTI), esta problemática ha sido planteada en términos de una persistente brecha entre la producción de conocimiento y su uso social para la toma de decisiones (Kreimer y Zabala, 2006; Lemos, Kirchhoff y Ramprasad, 2012). Sarewitz y Pielke (2007) lo denominan como una falla en la reconciliación entre las agendas de investigación y las necesidades sociales, debido a la falta de políticas de CyT adecuadas para alinear la *oferta* y *demanda* de conocimiento. Esta es justamente la problemática que se ha tenido en México, en donde existen dificultades para que la investigación científica se entrelace de mejor manera con las demandas sociales y se amplíe el aporte de la ciencia.

Teniendo en cuenta lo anterior, el objetivo de este artículo es problematizar la producción de conocimientos científicos en nanotecnología (NT) agrícola y alimentaria a la luz del cambio de concepción¹ de la política de CTI, que acompaña la llegada del nuevo gobierno federal en 2018. Por su parte, en el área agrícola, la agronotecnología se pronostica como una de las disciplinas con mayor crecimiento; su rápido desarrollo ha permitido crear nuevos productos y sistemas que pretenden combatir los problemas relacionados con la disponibilidad del agua, cambio climático, aridez, degradación de los ecosistemas, control de plagas y patógenos, entre otras muchas cosas. Por otro lado, estos beneficios tienen como contraparte un incremento en la exposición a los riesgos de algunos nanomateriales, pues los nuevos productos desarrollados para el sector

¹ Tomamos la noción de concepción de la socióloga Rosalba Casas, quien ha desarrollado un marco analítico para analizar las políticas de CTI a partir de este concepto. Por concepción de ciencia entendemos el “conjunto de ideas que expresa la visión de actores sociales específicos con respecto a la política de ciencia y tecnología” (Casas y Dettmer, 2003: 198), la cual orienta las acciones del Estado con respecto a estas actividades.

agrícola (por ejemplo, fertilizantes o pesticidas) abren nuevas posibilidades de integración a los ecosistemas y al cuerpo humano (Kah *et al.*, 2018; Lacey, 2017).

Si asumimos que la política de CTI es uno de los principales instrumentos con que cuenta el Estado para establecer las prioridades de investigación nacionales y con ello modificar las agendas de investigación de los científicos,² resulta importante preguntarnos ¿cuáles son esas prioridades de investigación nacionales?, ¿qué concepción de ciencia las orientan?, y, ¿qué retos supone para la investigación en el campo de la NT agrícola y alimentaria, en términos de su avance como campo científico y en lo relacionado con la comprensión, evaluación, comunicación y control de los potenciales riesgos a la salud humana y al ambiente?

La perspectiva analítica que adoptamos en esta investigación es la noción de “oferta y demanda de conocimiento” de Daniel Sarewitz y Roger A. Pielke (2007). Así, los autores “conceptualizan la ciencia en términos de la “oferta” de conocimientos, los resultados sociales en términos de una función de “demanda” que busca aplicar el conocimiento para alcanzar objetivos sociales específicos; la relación entre las dos como “reconciliada” a través del proceso de toma de decisiones de política científica” (Sarewitz y Pielke, 2007: 6).

En términos operacionales, para este estudio consideramos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) como el agente que establece un conjunto de demandas o prioridades de investigación a la comunidad científica nacional, para atender los problemas del sistema agroalimentario del país. Más concretamente, bajo esta conceptualización entendemos como demanda de conocimiento los temas de investigación establecidos por la política de ciencia, tecnología e innovación relacionada con los sistemas agroalimentarios y la nanotecnología agrícola y alimentaria de México. El sistema agroalimentario comprende el conjunto de procesos económicos, sociales, políticos y territoriales asociados con la producción, distribución, comercialización y consumo de los alimentos.

El artículo se divide en los siguientes apartados: el primero explica el marco analítico de la investigación, seguido de los aspectos metodológicos. El tercer apartado ubica la NT agroalimentaria en el contexto del mercado global. El cuarto, presenta la discusión y resultados de la investigación y, finalmente, las conclusiones generales.

Marco analítico

Una definición tradicional de política científica es la de Jean-Jaques Salomon, pionero en este tema, quien la define como “las medidas colectivas que toma un gobierno para fomentar el desarrollo de la investigación científica y tecno-

² Las agendas de investigación son dependientes de diferentes factores, entre ellos, el tipo de gobernanza científica, la dinámica interna del campo de investigación, las tendencias internacionales, el entorno social, histórico y cultural donde se genera el conocimiento, y las trayectorias personales (subjetividades) de los investigadores.

lógica, con el propósito de utilizar los resultados de la investigación para objetivos políticos generales” (Salomon, 1977: 45-46, citado por Elzinga y Jamison, 1996: 2). Por su parte, Beatriz Ruivo la define como “los instrumentos de política que se formulan para el uso y regulación del sistema de investigación (Ruivo, 1994: 157). Para esta autora, regular el sistema de investigación significa ajustar los insumos (entradas) y los productos (salidas) de dicho sistema, es decir, recursos económicos, dotación de infraestructura, a cambio de nuevos investigadores y productividad científica. Con un entendimiento similar del tema, Sanz-Menéndez señala que son las “acciones gubernamentales que apoyan las actividades incluidas en la ciencia y tecnología y, al mismo tiempo, de políticas que canalizan estas actividades científico-técnicas hacia el cumplimiento de los fines del Estado” (Sanz-Menéndez, 1997: 19).

Con base en lo anterior, cuando hablamos de política de ciencia y tecnología nos ubicamos en la manera en que los gobiernos plantean un fin y un propósito para la ciencia, y diseñan instrumentos y programas específicos para orientar las actividades asociadas a ella. Teóricamente, la forma en que operan las políticas de CyT expresan una relación de delegación entre el Estado, como principal, y el consejo o agencia gubernamental que brinda el apoyo, como su agente, quien cumple la función asignada por el Estado, a través de los científicos, quienes, a su vez, tienen una relación de principal-agente con los consejos de ciencia.³ En consecuencia, como afirma la literatura sobre el tema, esta característica delegativa de la política científica le permite a los tomadores de decisión, vincular la asignación de recursos a criterios específicos con la calidad o el contenido de la investigación, lo que la convierte en uno de los principales instrumentos para que los gobiernos dirijan los sistemas de ciencia e innovación (Geuna, 2001, citado en Cocos y Lepori, 2020: 2).

A pesar de los avances en el estudio y diseño de políticas de CyT, se reconoce que es un largo camino el que se requiere transitar desde que el conocimiento se genera hasta que este se moviliza para atender problemas sociales. Por ello, para nuestro análisis acudimos al planteamiento que hacen Daniel Sarewitz y Roger A. Pielke (2007) sobre la reconciliación entre las prioridades de investigación (oferta de conocimiento) y las necesidades sociales (demanda de conocimiento) a través de las políticas de CTI.

Sarewitz se pregunta, cómo a través de las políticas de CTI es posible mejorar el valor social de la ciencia, cómo sabemos si estamos haciendo la ciencia correcta, particularmente en estos tiempos en los que hay más científicos que nunca, se publican millones de artículos y la ciencia está más di-

³ La teoría del principal-agente explica una relación en la que un actor llamado principal, acuerda con otro, llamado agente, que realice una tarea a cambio de una compensación, de tal suerte que exista un beneficio para ambos. No obstante, esta relación social no es perfecta, de ella derivan diversas situaciones como la asimetría de información, el riesgo moral y muchas incertidumbres que influyen negativamente en el cumplimiento de la tarea delegada. Sobre la teoría del agente-principal aplicada a la política de CTI véase Dietmar Braun y David H. Guston (2003). Para una revisión del tema en español, Remo Fernández-Carro (2009).

versificada y especializada que en cualquier otro momento de la historia (Sarewitz, 2007). Sin negar la multiplicidad de dimensiones implicadas en estas preguntas, los autores sugieren mirar la situación como un problema de reconciliación entre la oferta y la demanda de conocimientos, y lo plantea de la siguiente manera:

la ciencia en términos de “oferta” de conocimientos e información; los resultados sociales, en términos de una función de “demanda” que busca aplicar el conocimiento para alcanzar objetivos sociales específicos, y la toma de decisiones de política científica como un proceso dirigido a reconciliar la relación dinámica entre oferta y demanda. (Sarewitz y Pielke, 2007: 6).

Esta conceptualización forma parte del proyecto teórico de Daniel Sarewitz quien busca entender la compleja dinámica que existe entre la formulación de políticas de ciencia, las agendas de investigación y el valor público de los resultados de la ciencia. Dicha conceptualización ayuda a plantear preguntas acerca del papel que adquieren las políticas de CTI no solo para orientar la investigación científica sino también para examinar en qué medida reconcilian los esfuerzos de investigación (oferta de conocimiento) con las necesidades sociales (demandas de conocimiento).

Para examinar los desajustes entre oferta y demanda de conocimientos, los autores plantean diversos abordajes metodológicos, pero, en general, la evaluación de la oferta comprende el examen de los actores que producen el conocimiento, la intensidad en la producción, las prioridades de las agendas de investigación, el tipo y nivel de financiamiento, la articulación con los usuarios del conocimiento, entre otros aspectos. Todo ello puede incluir el análisis bibliométrico, de contenido de los artículos, grupos focales, entre otros. Sin embargo, el análisis de los fondos competidos y la orientación del financiamiento a la ciencia, sigue siendo una buena forma de analizar el funcionamiento de las políticas de CTI (Cocos y Lepori, 2020). En esta investigación optamos por esta vía, la de mapear los proyectos de investigación financiados a miembros de la comunidad científica nacional en el marco de este tipo de fondos. La razón principal de esta decisión metodológica es porque los proyectos seleccionados por fondos competidos son los que precisamente responden a una demanda de investigación priorizada por el agente que otorga los fondos, lo que no sucede necesariamente con los artículos científicos, en caso de que se tomara la vía del estudio bibliométrico.

En la evaluación de la demanda se sugiere caracterizar a los actores usuarios del conocimiento (productores, funcionarios, políticos, empresas); los mecanismos de distribución del conocimiento sobre el tema específico y el impacto del conocimiento sobre los usuarios o sus instituciones (Sarewitz y Pielke, 2007: 12). Se trata, en última instancia, de obtener un mapa amplio del tipo de usuarios, sus capacidades de apropiación del conocimiento, el contexto sociopolítico, por mencionar algunas características.

La evaluación de las demandas de investigación comprende una mayor complejidad, pues se trata de indagar primero quiénes son los actores relevantes en un tema o problema social, qué aspectos de estos merecen ser investigados primero y cuáles requieren mayor financiamiento. De tal suerte que, como analistas, nos introduce en el terreno de los valores, de las preferencias políticas e ideologías.

Como señalamos en la introducción, en este trabajo adoptamos la conceptualización de “oferta y demanda de conocimiento” para analizar el desarrollo de la nanotecnología agrícola y alimentaria a la luz de los cambios en la concepción de ciencia que subyacen a la actual política de CTI. Por un lado, el Conacyt ha establecido un conjunto de prioridades de investigación, las cuales ha dado a conocer a través del *Programa institucional 2020-2024*, el proyecto de nueva Ley de CyT, los programas de financiamiento a proyectos y sus convocatorias, entre otros documentos, lo cual, para nosotros, conforma las demandas de investigación; por otro lado, los proyectos de investigación financiados por este Consejo se constituyen en este modelo en la oferta de conocimientos ante la actual política, permitiéndonos, así, discutir los retos de este campo de investigación ante la introducción de nuevas reglas del juego en el marco institucional y, en general, en la concepción del para qué del conocimiento científico.

Aspectos metodológicos

Para mapear la oferta de conocimientos relacionada con la (NT) agrícola y alimentaria tomamos como fuente de información los proyectos de investigación financiados por el Conacyt. Se optó por esta estrategia porque los proyectos aprobados por este Consejo son una fuente directa para conocer los más recientes temas de investigación que aborda la comunidad científica del país. Esta vía tiene sus limitaciones porque estamos tomando únicamente los proyectos aprobados por programas con recursos muy reducidos, sin embargo, también ha mostrado ser una forma adecuada para hacer un mapeo de las investigaciones en tecnologías emergentes como las NT. Por otra parte, hay que decir que en México se carece de información sistematizada y consultable, sobre proyectos, artículos, patentes y productos comerciales que utilicen nanotecnología, más allá de la que los interesados en el tema han logrado construir.

A partir de lo anterior, construimos una base de datos de proyectos de investigación relacionados con NT aplicadas a la agricultura y a la alimentación financiados por el Conacyt. La búsqueda arrojó una compilación de 22 proyectos aprobados entre los años 2013 a 2019 a través de los siguientes instrumentos: Proyectos de Desarrollo Científico para Atender Problemas Nacionales, Convocatoria de Investigación en Fronteras de la Ciencia, Fondos Mixtos y Ciencia de Fronteras (antes Convocatoria de Investigación Científica Básica). En este trabajo se excluyeron los proyectos del Programa de Estímulos a la Innovación (PEI) de Conacyt, programa de la pasada administración que estaba dirigido ex-

clusivamente a estimular la innovación en las empresas. Estos se excluyeron porque nuestro interés es conocer la agenda de investigación de las instituciones académicas y sus comunidades, y no las agendas de investigación del sector industrial privado. Los resultados del mapeo de proyectos se presentan más adelante en la tabla 2 de esta investigación.

La problematización de la oferta y demanda de conocimientos en torno a nuestro objeto de estudio incluyó también el análisis de los aspectos discursivos de la política nacional de CTI. Para ello, acudimos a la revisión de los siguientes documentos de política: el Programa institucional Conacyt 2020-2024, la Convocatoria 2021 Propuestas para el desarrollo de proyectos nacionales de investigación e incidencia para la soberanía alimentaria y sus anexos.

Panorama global del mercado de la nanotecnología agrícola y alimentaria⁴

Esta sección tiene el objetivo de brindar un panorama del mercado de la nanotecnología aplicada a los sectores agrícola y alimentario. Conocer el desempeño comercial de la nanotecnología es todo un reto incluso para las autoridades gubernamentales. Esto debido a la falta de registros, inventarios, etiquetados y demás regulaciones que obliguen a las empresas a informar sobre los niveles de uso de nanomateriales, así como la comercialización de los mismos al interior y exterior de las fronteras. No obstante, algunos datos disponibles, que citaremos a continuación, son útiles como marco de referencia.

De acuerdo con la plataforma de información Nanotechnology Products Database (NPD), circulan en el mercado aproximadamente 9,000 productos con nanotecnología y poco más de dos mil empresas (StatNano, 2020). El 60% de los productos se encuentra en los sectores electrónico, farmacéutico, construcción, cosméticos y textiles.

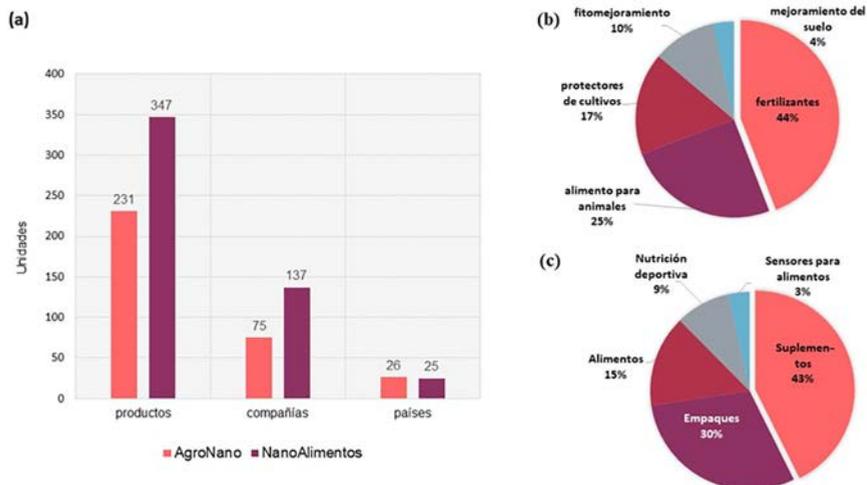
Estados Unidos de América (EUA) sigue siendo el país que más innovaciones nanotecnológicas genera, le sigue China, Alemania y Suiza. No obstante, es muy probable que este escenario se modifique en el mediano plazo en favor del gigante asiático, ya que ese país ha superado la producción científica de EUA. En 2020, de acuerdo con los datos del año 2020 reportados por el ISI Indexed Nano-articles Indicator, la producción científica global fue de 210,309 artículos científicos, de estos China publicó 85,480 artículos, lo cual significa el 40.6% del total de artículos en nanotecnología publicados en esa base de datos, le siguen EUA (27,330), India (18,939) e Irán (12,357). En este rubro México ocupa el lugar 28 con 1,915 artículos (StatNano, 2021).

Ahora bien, en lo que respecta a los sectores agroindustrial y alimentario, los datos disponibles muestran que es mayor la oferta de productos de

⁴ Se entiende por nanoalimentación cuando se utilizan nanopartículas, técnicas o herramientas de la nanotecnología durante el cultivo, la producción, el procesamiento o el envasado de los alimentos (Ranjan *et al.*, 2014).

consumo para el sector alimentario, principalmente suplementos (43%) y empaques para alimentos (30%), en comparación con los productos para el sector agroindustrial, dentro de los cuales destacan los fertilizantes (44%) y el alimento para animales (25%) (figura 1).

FIGURA 1. Mercado mundial de las nanotecnologías en la agroindustria y alimentos. a) Distribución del mercado por sector; b) principales aplicaciones en el sector agro-nano; c) principales aplicaciones en el sector nanoalimentos.



Fuente: Elaboración propia con datos de Nanotechnology Products Database (NPD), disponible en <https://product.statnano.com/>.

El desempeño de la NT en estos sectores parece estar presentándose de manera desigual y al mismo tiempo singular (tabla 1). Por ejemplo, mientras los países occidentales hegemónicos como EUA, Reino Unido y Alemania continúan apareciendo como los principales países fabricantes de productos con nanotecnología en el sector alimentario, otros países como Vietnam, India e Irán ocupan un lugar cada vez más destacado en el mercado de los nanoprodutos. Otro aspecto a mencionar es la existencia de varias organizaciones certificadoras de la calidad y seguridad de los productos en los países que compiten por el mercado de los nanoalimentos. Al final de la tabla 1 se muestran estas organizaciones, las cuales, a nivel de Estados, pueden exigir el cumplimiento de ciertas regulaciones (estándares y certificaciones técnicas). Sin embargo, al ser regulaciones voluntarias se entiende que la idea es no obstaculizar demasiado los mercados.

Es interesante el caso de India que además de especializarse en fabricar materiales como la coenzima Q10 (Vitamina C y E) muy demandada en el mercado de los cosméticos, también ha desarrollado nanomateriales con base en la curcumina, uno de los ingredientes tradicionales de su gastronomía. México, por su parte, registra en este inventario solo cuatro productos en los sectores

TABLA 1. Características del mercado global de la nanotecnología agroindustrial y alimentaria.

	Agricultura	Alimentación
Productos	231	347
Sub-sector	Fertilizantes (102)* Fitomejoradores (24) Protectores de cultivos (39) Alimento para animales (58) Mejoramiento del suelo (8)	Suplementos (148) Empaque (104) Alimentos (52) Nutrición deportiva (31) Sensores para alimentos (12)
Empresas	75 Neufarm GmbH (Turquia) Nano Agro Science Co-operative Society Ltd (India) Plant vitality Ltd (Reino Unido) APA United Nano Technology Co. LTD (Vietnam)	137 Advanced Sports Nutrition BioPharma Científica, Dose of Nature, NanoGreens, NanoSynergy Worldwide, Purest Colloids Inc.
Países	26 India, Alemania, EUA, Reino Unido, Vietnam	25 EUA, Australia, Irán, China, Rusia
Aplicaciones	Se comercializan más de ochenta tipos de aplicaciones principalmente para plantas, cereales, acuicultura, floricultura.	Se comercializan más de un centenar de aplicaciones, principalmente para empaques alimentarios, insumos para la industria alimentaria, productos para atletas, fortalecimiento de huesos, corazón y piel.
Nanomateriales	Plata (nanopartícula/nanopolvo) Dióxido de silicio (nanopartícula/nanopolvo) Potasio Calcio	Arcilla (nanopartícula/nanopolvo) Plata (nanopartícula/nanopolvo) Dióxido de titanio (nanopartícula/nanopolvo) Óxido de zinc Q10 (vitamina C y E)
Tipo de nanomaterial	Nanopartículas/nanopolvos Nano-cápsulas Nanoporoso	Nanopartículas/nanopolvos Nanolíposomas Nanocápsulas
Certificadores	5 certificaciones disponibles (obligatorias o voluntarias): ✓ FDA – EUA – Obligatoria ✓ Nano Scale – Iran Nanotechnology Innovation Council – Voluntaria ✓ Nano Certifica – Rusia – Voluntaria ✓ Nanohealth – Iran Food and Drug Administration – Obligatoria ✓ NANOVerify a cargo del Ministerio de Ciencia y Tecnología e Innovación de Malasia – Voluntaria	

* Los números entre paréntesis se refieren a la cantidad de productos.
 Fuente: Elaboración propia con datos de <https://statnano.com/> (Consultado el 20 de marzo de 2021).

agroalimentarios: tres tipos de fertilizante marca Nubiotek de la empresa Bio-teska que utiliza nanomateriales de hierro, calcio y magnesio, y un aceite de cáñamo como suplemento alimenticio que contiene extractos de aceite puro de semillas de hemp (un miembro de la familia *Cannabis sativa*) y aceite de coco orgánico (*Cocos nucifera* L.), manufacturado por la empresa HempMeds.

Resultados y discusión

Mapeo de la oferta de conocimientos en nanotecnología agrícola y alimentaria

En esta sección presentamos la agenda de investigación pública en el tema que estamos estudiando, y que construimos con base en la metodología descrita.

El mapeo de los proyectos de investigación aprobados por el Conacyt dio como resultado 22 proyectos asociados con aplicaciones de las NT al sector agroalimentario de 2013 al 2019 (tabla 2). De estos, 7 fueron aprobados en la convocatoria de Proyectos para el Desarrollo Científico para Atender Problemas Nacionales, 5 en la convocatoria de apoyo a la Investigación Científica Básica del Fondo Sectorial de Investigación en Educación (FSIE), 7 en la Convocatoria Fronteras de la Ciencia, 2 en la Convocatoria Ciencia de Frontera y 1 en el Fondo Mixto del Estado de Zacatecas. El monto asignado para estos proyectos fue de \$31,374,303 teniendo en cuenta que no contamos con la información del monto aprobado de seis proyectos; en promedio, cada proyecto recibió \$1.4 millones de pesos.

Al clasificar los proyectos según la temática que atienden, el análisis muestra que el 64% son investigaciones orientadas a problemas del sector agrícola, 23% al de alimentos y 14% acuicultura. En relación con las instituciones, encontramos que las investigaciones se llevan a cabo en catorce centros de investigación y universidades, todos ellos públicos, destacando el Centro de Asistencia de Investigación y Diseño Tecnológico del Estado de Jalisco (CIATEJ) y el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA). Por otra parte, llama la atención que no encontramos ningún proyecto de las grandes universidades públicas del país como la UNAM o la UAM, instituciones que por su importancia nacional y experiencia científica se esperaría tuvieran algún proyecto. Tampoco se encontraron proyectos del INIFAP, centro de investigación especializado en tecnologías para el sector agropecuario.

En cuanto a la distribución geográfica de los proyectos en el territorio nacional, encontramos que estos se esparcen en tan solo diez entidades, especialmente en el centro y noreste del país más Jalisco. La distribución geográfica coincide con lo reportado en otras investigaciones que abordan las capacidades de investigación en NT, las cuales muestran que es el centro y el noreste del país donde se encuentran las instituciones que concentran infraestructura y grupos de investigación equipados (como, por ejemplo, CIMAV, UANL, CIQA, UASLP, UNAM).

Por otra parte, de entre los temas de investigación aprobados para los tres principales sectores identificados, destacan tres temas para el sector agrícola, que pueden dividirse en: 1) el desarrollo de agentes para el control de insectos y microorganismos patógenos; 2) desarrollo de nanofertilizantes para incrementar la calidad y cantidad de productos, y, 3) el desarrollo sustentable de la agricultura. Del mismo modo, para el sector de alimentos se observan proyectos relacionados con: 1) desarrollo de sistemas antimicrobianos, y, 2) desarrollo de sistemas catalíticos para la generación de subproductos. Por último, para el sector de acuicultura, se observan dos principales líneas: 1) desarrollo de vehículos de transporte para fármacos y biomoléculas, y, 2) desarrollo de nanofertilizantes y promotores de crecimiento.

TABLA 2. Proyectos de investigación en NT agrícola y alimentaria financiados por el Conacyt en el periodo de 2013-2019.

Año	Investigador Responsable	Institución	Entidad	Título	Área de orientación	Aplicación	Monto Aprobado
Ciencia de Frontera							
2019	Vicente Rodríguez González	IPICYT	SLP	Nanomateriales activos en aplicaciones de agricultura sustentable.	Agricultura	Nanomateriales para agricultura sustentable.	\$500,000
2019	-	C(ATEJ)	JAL	Hidrogeles nanocompuestos para aplicaciones en acuicultura .	Acuicultura	Nanocompuestos para acuicultura.	-
Desarrollo Científico para Atender Problemas Nacionales							
2013	Sadasivan Shaji	UANL	NL	Desarrollo de sistemas antimicrobianos a base de nanopartículas para incrementar la vida útil de frutas y vegetales .	Alimentos	Antimicrobianos para frutas y verduras.	\$1,000,000
2013	Anna Ilina	UADEC	COAH	Alternativas nanobiotecnológicas para el aprovechamiento de residuos agroalimentarios para la obtención de biocombustibles de segunda generación.	Alimentos	Producción de biocombustibles.	\$1,000,000
2014	Claudia Anahi Pérez Torres	INECOL	VER	Fertilizantes nanoencapsulados. Una estrategia para garantizar la seguridad alimentaria y mitigar el impacto de la escasez de fósforo.	Agricultura	Fertilizantes nanoencapsulados.	\$4,000,000
2015	Gabriel Rincón Enríquez	C(ATEJ)	JAL	Nanobiocontrol inteligente de bacterias fitopatógenas (xanthomonas) de solanáceas de importancia agrícola en México.	Agricultura	Bactericidas (control biológico) chile y jitomate.	\$2,000,000
2015	Jorge Alberto García Fajardo	C(ATEJ)	NL	Nanoestructuras autoensambladas a base de biopolímeros naturales y su evaluación estabilizante de hierro para atender la desnutrición infantil .	Alimentos	Absorción de hierro en infantes.	\$1,200,000
2016	J. Gabriel Luna Bárcenas	CINVESTAV-QRO	QRO	Desarrollo de un insecticida nanotecnológico con alto valor agregado para contrarrestar altas pérdidas de poscosecha de frutos de guanábana (<i>Annona muricata</i> L.).	Agricultura	Insecticida para proteger plantas de guanábana.	\$4,000,000
2017	Erika Padilla Ortega	UASLP	SLP	Formulación de plaguicidas basados en tebuconazole y diuron empleando nanocápsulas de materiales biohíbridos de arcillas y biopolímeros.	Agricultura	Plaguicidas nanoencapsulados.	\$1,500,000

Continúa ▼

TABLA 2. Proyectos de investigación en NT agrícola y alimentaria financiados por el Conacyt en el periodo de 2013-2019 (continuación).

Año	Investigador Responsable	Institución	Entidad	Título	Área de orientación	Aplicación	Monto Aprobado
FOMIX-ZAC							
2013	Gabriel Rincón Enríquez	CIATEJ	JAL	Nanobiocontrol de tizón tardío y del halo para una producción sustentable de frijol en Zacatecas.	Agricultura	Control de enfermedades en el cultivo del frijol.	\$630,000
Investigación Científica Básica del Fondo Sectorial de Investigación para la Educación (SEP-Conacyt)							
2015	María Cristina Chávez Sánchez	CIAD	SON	Estudio del efecto de nanopartículas de plata en virus, bacterias y parásitos de organismos acuáticos.	Acuicultura	Virus de camarón y parásitos de peces y moluscos.	\$2,705,000
2016	Fabián Fernández Luqueño	CINVESTAV-Saltílo	COAH	Mecanismos físicos, químicos y biológicos a través de los cuales las nanopartículas de Fe ₂ O ₃ , ZnO y TiO ₂ alteran la germinación, el crecimiento, desarrollo y rendimiento de maíz, frijol y girasol.	Agricultura	Evaluación de efectos del uso de nanopartículas en maíz, frijol y girasol.	\$2,000,000
2016	Mona Kasseem	CIQA	COAH	Rendimiento fotosintético y expresión genética de proteínas involucradas en la ruta de biosíntesis de hule en plántulas de guayule dopadas con nanotubos de carbono.	Agricultura	Aplicaciones de nanotubos de carbono en plantas de guayule.	\$1,250,000
2017	Hortensia Ortega Ortiz	CIQA	COAH	Síntesis de complejos de nanopartículas de quitosán yodados y su evaluación como biofortificante, promotores del crecimiento y de la tolerancia al estrés de plantas.	Agricultura	Promotores de crecimiento para lechuga y tomate.	\$1,425,000
2017	Eber Addi Quintana Obregón	CIAD	SON	Respuestas transcriptómicas de complejos de <i>Colletotrichum</i> expuestos a nanopartículas de quitosano en un modelo <i>in vitro</i> (aplicaciones en mango).	Agricultura	Nanopartículas de quitosano con complejos fúngicos para enfermedades que atacan el mango.	\$1,481,000

Continúa ▼

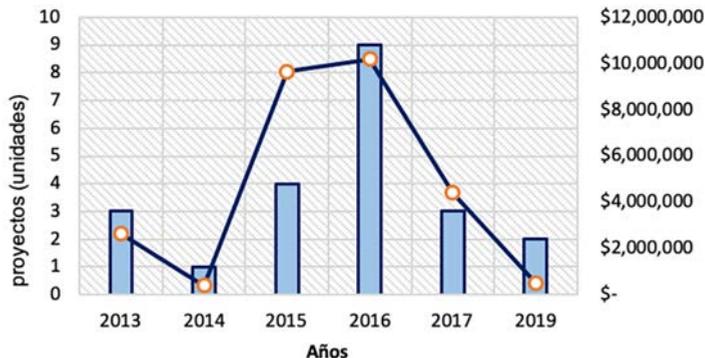
TABLA 2. Proyectos de investigación en NT agrícola y alimentaria financiados por el Conacyt en el periodo de 2013-2019 (continuación).

Año	Investigador Responsable	Institución	Entidad	Título	Área de orientación	Aplicación	Monto Aprobado
Fronteras de la ciencia							
2015	Ricardo Hugo Lira Saldivar	CIQA	COAH	Nanofertilizantes y promotores del crecimiento de plantas para una agricultura sustentable usando nanopartículas metálicas y grafenos.	Agricultura	Fertilizantes y promotores de crecimiento.	\$3,750,000
2016	Carlos Eliud Angulo Valadez	CIBNOR	BCS	Inmunomodulación funcional y comparada de las mucosas por nano vacunas orales en crustáceos, peces y mamíferos .	Acuicultura	Nanovacunas orales en especies modelo de crustáceos, peces y mamíferos.	\$2,933,303
2016	Patricia Isabel Torres Chávez	UNISON	SON	Prolaminas de maíz y sorgo, estructura-funcionalidad en alimentos y materiales nanoestructurados	Alimentos	Aplicación no definida.	-
2016	Marlon Rojas López	IPN	CDMX	Diseño y desarrollo de nanoinmunosensores fluorescentes para la detección rápida de toxinas, patógenos y parásitos en agua y alimentos.	Inocuidad	Nanoinmunosensores para detección de toxinas y patógenos.	-
2016	Rosa Isela Ventura Aguilar	IPN	CDMX	Diseño de un sensor nanoestructurado para la determinación de índices de cosecha en frutas con potencial de exportación .	Agricultura	Sensor nanoestructurado para mejorar la cosecha de frutas.	-
2016	Gregorio Cadenas Pliego	CIQA	COAH	Síntesis de nanopartículas metálicas y estudio de sus aplicaciones en pinturas antimicrobianas de uso doméstico, tintas conductoras y mejoramiento de cultivos agrícolas.	Agricultura	Pinturas antimicrobianas para el mejoramiento de cultivos.	-
2016	Luis Manuel Carrillo López	UACH	CHI	Ultrasonido como tecnología asistida para la incorporación de nanopartículas metálicas en alimentos de origen animal.	Alimentos	Nanopartículas metálicas en alimentos de origen animal.	-

Fuente: Elaboración de los autores.

La figura 2 presenta la distribución de los proyectos de investigación y montos aprobados por año. Se observa una tendencia a la baja tanto en el número de proyectos, como en el monto económico otorgado. El pico de aprobación fue en 2016, y es probable que dada la escasez de recursos debido a la pandemia del virus SARS-COV-2 la aprobación de nuevos proyectos no logre recuperarse en el corto plazo.

FIGURA 2. Proyectos de investigación en nanotecnología agrícola y alimentaria.



Fuente: Elaboración propia con datos de Conacyt.

La nanotecnología agrícola y alimentaria en el marco de la política de ciencia, tecnología e innovación en México (las demandas de investigación)

En la política de CTI de las últimas décadas, la nanotecnología ha sido considerada un área estratégica, junto con otras tecnologías como la biotecnología, las tecnologías de la información, la genómica, entre otras. Particularmente, se le concibió como “una tecnología transversal con la capacidad de contribuir con el desarrollo tecnológico a través del desarrollo de materiales avanzados, nanomateriales y nanotecnología para incrementar el valor agregado en las industrias” (Conacyt, 2014).

Los analistas de esta tecnología han señalado reiteradamente la ausencia de un programa específico para esta tecnología; un programa que oriente los esfuerzos de investigación nacionales hacia áreas o sectores específicos (por ejemplo, nanomedicina, electrónicos, etc.), lo cierto es que el hecho de que la NT fuera considerada una prioridad en la política de CTI, favoreció la asignación de recursos y el que otros actores del sistema de investigación también la concibieran de esa manera, y la integraran en sus agendas institucionales.

Por una parte, las universidades crearon programas educativos de licenciatura y posgrado en nanotecnología, lo cual aumentó el acervo de científicos en el área; varios centros de investigación públicos se volcaron a la in-

vestigación en materiales, por ejemplo, el CIMAV y CIQA. Por su parte, la UNAM creó en Ensenada, Baja California, el Centro de Nanociencias y Nanotecnología, fortaleciendo la infraestructura científica, los laboratorios y las redes; la Sociedad Mexicana de Física creó un apartado para la difusión de esta tecnología, entre otras muchas acciones.

Por otra parte, el sector privado, generalmente en asociación con universidades y centros de investigación, se subió al tren de la NT. Se crearon nuevas empresas y parques de innovación y clústers, los cuales proporcionaban espacios para la incubación de empresas e infraestructura nanotecnológica para facilitar la adopción de la tecnología por parte de las empresas. En 2012, el INEGI y el Conacyt crearon el apartado para la nanotecnología en la Encuesta sobre Investigación y Desarrollo Tecnológico (ESIDET).

En suma, en México ha habido un despliegue y una institucionalización académica de las NT. Actualmente, el país ocupa el segundo lugar después de Brasil en el número de publicaciones científicas y en la generación de patentes. Ciertamente, lo que ha faltado es una planeación prospectiva que permita elaborar un mapa de ruta que integre la transversalidad en la política de CTI, es decir, que se conecte con otras políticas públicas (agricultura, salud, energía) y la descentralización territorial de las necesidades, es decir, que en el establecimiento de las demandas de investigación se involucre al sector público y privado de los estados. Lo especial en este mapa de ruta es que se defina qué tipo de nanotecnología queremos y a quiénes beneficia.

Ahora bien, las NT no son cualquier tecnología, son una tecnociencia,⁵ caracterizada por la complejidad, la incertidumbre y la ambigüedad en diversos frentes de la vida social (Renn y Grobe, 2010; Hermans *et al.*, 2012). Diversos estudios científicos provenientes tanto de la academia como de organizaciones ambientalistas han documentado ampliamente los riesgos a la salud humana y al ambiente que caracterizan a esta tecnología (Lacey, 2017; Kah, Kookana, Gogos y Bucheli, 2018; Pérez-Moreno *et al.*, 2021). De forma particular, hay que mencionar el informe de la Agencia Europea para el Ambiente (EEA, por sus siglas en inglés) de 2013 (European Environmental Agency), *Late lessons from early warnings: science, precaution, innovation*, el cual clasifica las NT como un riesgo emergente, y advierte la necesidad de utilizar el enfoque precautorio. Otro informe es el titulado *Risk governance of nanotechnology applications in food and cosmetics* del Consejo Internacional de Gobernanza del Riesgo (IRG, por sus siglas en inglés) que, en 2008, publicó un análisis de riesgo sobre el uso de nanomateriales en los alimentos y cosméticos (Grobe, Renn y Jäger, 2008).

⁵ En términos breves y siguiendo a Javier Echeverría, las tecnociencias son proyectos de innovación en los que la ciencia trabaja para fines industriales y comerciales. La finalidad última es producir tecnologías útiles para la expansión global capitalista. Por su carácter multiactoral, la tecnociencia genera controversias éticas y políticas y efectos impredecibles en la naturaleza y la sociedad (Echeverría, 2003, citado en Linares Salgado, 2007).

En suma, la bioseguridad y riesgos por el uso de los nanomateriales en el sector agrícola y alimentario son temas muy importantes y complejos. Las regulaciones internacionales son todavía muy débiles y no permiten controlar su uso, este hecho se debe principalmente a la falta de estudios dirigidos en la bioseguridad. En palabras de Jorge Linares Salgado, especialista en filosofía de la tecnología, “los riesgos que genera la tecnociencia contemporánea no resultan solo de “errores humanos” o de fallos en los diseños, sino de la creciente complejidad de efectos encadenados entre las acciones humanas y los fenómenos naturales” (Linares Salgado, 2007: 61).

Tal situación de complejidad y potencial de efectos adversos no ha sido reconocida en la política nacional de ciencia, pues en esta ha predominado una visión universalista, apolítica y autónoma de la ciencia, más adelante retomaremos este tema.

Demandas de investigación para la nanotecnología agrícola y alimentaria

La llegada de un nuevo gobierno en México en 2018 significó cambios en la concepción de ciencia que prevalecía en gobiernos anteriores. La actual política de CTI ha sido plasmada en el Programa Institucional Conacyt 2020-2024 bajo los siguientes principios (Conacyt, 2020):

- a) Orientar el fortalecimiento de la comunidad científica y la generación de conocimiento a la búsqueda de soluciones a los grandes problemas nacionales, para contribuir al bienestar general de la población, al estricto cuidado del ambiente, al mantenimiento de la riqueza biocultural y la protección de los bienes comunes.
- b) Orientar la investigación hacia problemas nacionales concretos que, por su importancia y gravedad, requieren de una atención urgente y de una solución profunda y amplia, basada en el avance de las ciencias, en la integración de conocimientos y en la investigación.
- c) Generar las condiciones para la articulación de colectivos de investigación e incidencia interdisciplinarios, interinstitucionales y transectoriales, cuya labor permita identificar y comprender los problemas fundamentales que padece México, partiendo de enfoques territoriales, multiescalares, intergeneracionales, interculturales y de género.

Los principios que se acaban de mencionar es lo que se conoce en la literatura como *política científica explícita* (Herrera, 1995),⁶ y corresponde a las

⁶ Amílcar Herrera propuso las nociones de política explícita e implícita, la primera se expresa en la normatividad que planifica la ciencia de un país y en los discursos gubernamentales; la segunda es la que realmente determina el papel de la ciencia en la sociedad, es difícil de identificar, porque carece de estructuración formal. En países periféricos son más grandes las contradicciones y las tensiones entre una y otra política (Herrera, 1995).

ideas que expresan la visión que tiene el gobierno respecto a la función social de la ciencia, misma que se expresa en los documentos normativos, en su narrativa discursiva y, en este caso, en los temas prioritarios que el Conacyt establece en sus convocatorias. No nos abocaremos a discutir estas nuevas ideas, sino en revisar los retos que tiene la nanotecnología agrícola y alimentaria para responder a las demandas de investigación planteadas. La figura 3 presenta de manera sintética las demandas de investigación para atender los problemas de los sistemas agroalimentarios del país. En la figura integramos los objetivos de la política, enfatizamos las concepciones e identificamos los instrumentos y los temas que pueden o podrían ser atendidas por la NT agrícola y alimentaria.⁷

Como puede observarse, la NT ofrece enormes posibilidades para el desarrollo de la agricultura y sector alimentario. Desde un punto de vista científico y tecnológico, la NT permite desarrollar novedosos dispositivos utilizados como biosensores, nanofertilizantes, nanopesticidas, nanoplaguicidas, empaques inteligentes para conservar alimentos, formulación de tratamientos postcosecha o el impulso a una agricultura sustentable, entre otras muchas aplicaciones, que sin duda alguna, podrían ser las herramientas que podrían permitirnos reducir o eliminar el uso de agroquímicos nocivos del sector agropecuario, el desarrollo de novedosos marcadores moleculares, el saneamiento de suelos agrícolas o el desarrollo de dispositivos para modificar genéticamente las plantas y frutos e incrementar sus nutrientes. Todo esto, coincide con los productos que se necesitan para atender las demandas del sistema agroalimentario. Sin embargo, uno de los retos más importantes, es la vinculación entre el sector productivo y la academia. Estos dos actores son muy importantes, y debido a la naturaleza misma de cada uno, existe una brecha considerable de interacción que necesita ser reducida para abordar los problemas de manera local o regional, y con esto, dar soluciones reales a los problemas del sector agrícola. Este tema parece ser abordado en las nuevas convocatorias de Conacyt que incluyen dentro de los requisitos para las propuestas de investigación, que estas deben articularse con los pequeños productores rurales, en lugar de las grandes empresas; y que la investigación debe plantearse con ellos desde etapas tempranas.

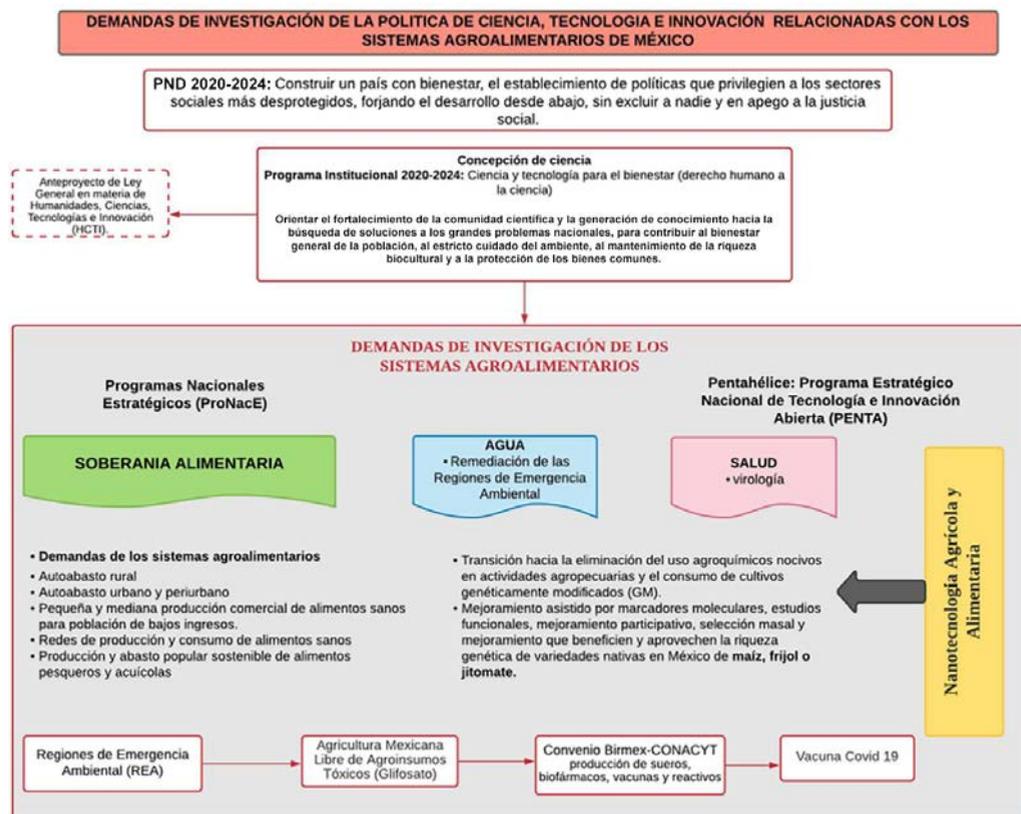
Otro importante reto de la agronanotecnología es la articulación de su multidisciplinariedad con los conocimientos tradicionales del campo, es decir, su aplicación y aceptación por los campesinos. Anteriormente, se han dado algunos acercamientos con los productores del campo, quienes esperan a corto plazo, la solución de problemas o incremento en la cantidad o calidad

⁷ Tales demandas fueron identificadas a partir de la revisión de los instrumentos de política publicados por el Consejo, de las convocatorias que se han publicado desde el inicio de la administración hasta la fecha y de los documentos normativos, principalmente convocatoria publicada por el Conacyt para apoyar proyectos de investigación e incidencia para la soberanía alimentaria.

de sus productos. Desafortunadamente, muchos de estos intentos no han arrojado rápidas soluciones, por lo que el descontento y desconfianza entre el sector académico y productivo se han extendido de manera considerable.

Por otra parte, las universidades y centros públicos de investigación tendrían también que hacer un esfuerzo y actualizar sus programas de investigación para que impacten de manera directa en la formación de recursos humanos especializados en agronanotecnología. Paralelamente, se requiere que los programas de posgrado en áreas científicas y tecnológicas actualicen sus programas de estudio con materias que traten las implicaciones éticas, sociales y ambientales de las tecnologías. Este hecho aportará conocimiento desde áreas como la física, química, biología, ciencia de materiales, métodos de simulación, toxicología, biotecnología y ciencias sociales, entre muchas otras áreas. Sus beneficios pueden ser mayores y se han visto por ejemplo en

FIGURA 3. Demandas de investigación de la política de ciencia, tecnología e innovación relacionada con los sistemas agroalimentarios y la nanotecnología agrícola y alimentaria.



Fuente: Elaboración propia con base en los siguientes documentos: Programa Institucional del Conacyt 2020-2024; convocatorias emitidas por el Conacyt a partir de 2019.

el desarrollo de otras líneas de investigación como han sido la electrónica y recientemente la biomedicina.

Finalmente, una dimensión que ha estado ausente en la política de CTI es la evaluación de la seguridad de los nanomateriales y su regulación. La Unión Europea y Estados Unidos, por mencionar algunos, tienen políticas de ciencia e innovación que explícitamente consideran el análisis de riesgos a la salud humana y al ambiente de los nanomateriales, así como el estudio de la percepción social de las aplicaciones.⁸ El financiamiento que se dedica a este tema suele ser menor que el que se dedica al impulso de la tecnología, pero es un tipo de investigación que se ha integrado debido a experiencias previas de rechazo del público a nuevas tecnologías. Por el contrario, en México el tema ha permanecido rezagado. En este sentido, es necesario que la actual política de CTI incorpore la evaluación y la regulación de los nanomateriales en el país. En esta dirección, para poder presentar una regulación en el tema, hay que, primeramente, evaluar sus riesgos. Estos involucran diferentes aristas: 1) el personal que desarrolla la nanotecnología y está expuesto; 2) los consumidores, y, 3) los ecosistemas y medio ambiente. Se ha demostrado que la naturaleza química de los nanomateriales, su forma, tamaño, y química superficial, son factores clave que determinan la interacción con las células y sistemas biológicos (Tian *et al.*, 2020). Estos factores han sido clave en el éxito y desarrollo de la nanotecnología en otras áreas, por ejemplo, el área biomédica, donde se han utilizado nanomateriales como vehículos de transporte para nutrientes, biomoléculas e incluso fármacos, como fue demostrado en la reciente vacuna contra el COVID-19 producida por la compañía Pfizer (Polack *et al.*, 2020). Para el área de la agronanotecnología, también es importante reconocer algunos reportes que alertan sobre la citotoxicidad de los nanomateriales, debido a que estos son capaces de traspasar las barreras biológicas y tener amplia movilidad dentro del cuerpo humano, interactuar con diferentes células, alterar su función biológica e inducir citotoxicidad. Incluso se ha demostrado que algunas nanopartículas presentan citotoxicidad en animales, que probablemente también puedan llegar a ser tóxicos para los humanos y limitar su uso en la agroindustria (Sun *et al.*, 2019).

La política actual de CTI podría comenzar con fortalecer una iniciativa académica ya existente, el Sistema Nacional de Evaluación Nanotoxicológica (Sinanotox), propuesta por toxicólogos y nanotecnólogos en el marco de la extinta Red de Nanociencia y Nanotecnología (RNyN) del Conacyt. El Sinanotox busca conformar una plataforma de referencia nacional para la evaluación de la inocuidad en la salud y ambiente de los NMs, así como el establecimiento de protocolos y pruebas de toxicidad (Vázquez, 2017, citado en Saldívar-Tanaka, 2019).

⁸ La National Nanotechnology Initiative establece como meta número cuatro involucrar al público y ampliar la fuerza de trabajo en nanotecnología, y, como meta cinco, asegurar el desarrollo responsable de las nanotecnologías con su respectivo presupuesto (<https://www.nano.gov/about-nni/what/vision-goals>).

Bajo este mismo contexto, una comunicación ética y adecuada es vital para la aceptación de la nanotecnología en el sector agrícola y alimentario. Su beneficio puede ser mayor que los riesgos. Los reportes y divulgación deben ser adecuados e incluir los aspectos positivos y negativos de su uso, además de presentar evidencia científica de su bioseguridad en la agroindustria con rigurosas evaluaciones de citotoxicidad, biodistribución, degradación, acumulación e impacto ambiental. Esto nos permitiría, finalmente, evaluar su uso y potenciales riesgos para implementar la regulación y futuro impacto.

Conclusiones generales

En la presente investigación abordamos un problema que es común en los sistemas de investigación de países emergentes: la escasa reconciliación entre la producción de conocimiento científico y su uso social. Para ello, acudimos a la conceptualización de oferta y demanda de conocimiento (Sarewitz y Pielke, 2007) como forma de analizar las brechas entre las prioridades de investigación (oferta de conocimiento) y las necesidades sociales (demanda de conocimiento) en un tema o campo de investigación específico. El abordaje utilizó los proyectos de investigación seleccionados por fondos competidos y generamos un mapeo de la oferta de conocimientos asociados con la NT agrícola y alimentaria, de entre los cuales destacan tres temas para el sector agrícola: el desarrollo de nanomateriales para el control de plagas y microorganismos patógenos; la innovación en nanofertilizantes, y, la agricultura sustentable. Para el sector de alimentos la visión de los temas va en dirección del desarrollo de compuestos con efecto antimicrobiano y sistemas catalíticos.

Con el análisis comparativo que hicimos de las concepciones y narrativas dominantes de la política de CTI de los últimos gobiernos, operacionalizamos la demanda de conocimientos del sector agroalimentario, en este caso, la establecida por el Estado a través del Conacyt, como institución rectora de la CyT en México. En este sentido, las demandas de investigación para el sistema agroalimentario ponen al centro los siguientes ejes problemáticos: la seguridad alimentaria (acceso adecuado a alimentos inocuos, saludables y nutritivos); la soberanía alimentaria (derecho de los pueblos a cultivar y comer alimentos coincidentes con su cultura); promover el uso de semillas nativas y aquellas libres de transgénicos; la transición agroecológica de la producción de alimentos, en donde se inserta la necesidad de innovaciones que sustituyan agroquímicos altamente contaminantes. Tales demandas son consistentes con los planteamientos que han venido haciendo los estudiosos del sector rural en México desde hace al menos una década;⁹ así como con la agenda de organismos internacionales especializados en ali-

⁹ Véanse, por ejemplo, las declaratorias de la Asociación Mexicana de Estudios Rurales A. C.

mentación. Un ejemplo, son los temas tratados en la Pre-cumbre sobre los Sistemas Alimentarios de la Organización de las Naciones Unidas llevada a cabo el pasado mes de julio (<https://www.un.org/es/food-systems-summit>). En esta reunión se señala la urgencia global de garantizar un modelo agroalimentario que garantice el derecho a la alimentación de todas las personas, el equilibrio con los ecosistemas y la interlocución entre la ciencia y los saberes agrícolas de los pueblos originarios.

En definitiva, los cambios en el marco institucional y en la concepción de ciencia propuestos en la política de CTI en México establecen como demandas de investigación nuevos tópicos y nuevas formas de aproximación metodológica y epistemológica a los problemas sociales y cognitivos. No solo las demandas de investigación son distintas, sino también las formas de hacer ciencia y el tipo de interlocutores con quienes se puede generar conocimiento. Por ello, es importante problematizar la situación actual, pues, como señalan Casas, Corona y Rivera (2014), las posibilidades de éxito de una política de CTI orientada a la inclusión social van a depender de la visión que tengan los miembros de la comunidad científica con respecto a esta idea, y al papel que tengan otras comunidades epistémicas en la demarcación de las prioridades de investigación.

La coyuntura actual remite a reflexionar interdisciplinariamente: ¿qué podemos hacer para que la nanotecnología agrícola y alimentaria pueda contribuir a una agricultura justa con los productores rurales y respetuosa con el ambiente? Sin duda alguna, más de una respuesta a esta pregunta hará converger la multidisciplinariedad de la ciencia básica, la ciencia aplicada y el compromiso de los actores de las políticas públicas y quehacer científico. Podríamos empezar sosteniendo que la comunicación y divulgación de la información en agronotecnología debe hacerse de manera ética y adecuada para dejar que la sociedad decida sobre la aceptación de esta rama de las ciencias. Los materiales utilizados en el sector agrícola y alimentario deben ser acompañados por estudios toxicológicos y de impacto ambiental, aspecto ausente en el mapeo de la agenda de investigación que realizamos. Sin embargo, los principales retos están en promover una estrecha vinculación y colaboración entre el sector productivo, el sector académico y el sector social.

Referencias

- Braun, D. y Guston, D. H. (2003). Principal-agent theory and research policy: an introduction. *Science and Public Policy*, 30(5): 302-308. <https://doi.org/10.3152/147154303781780290>
- Casas, R. y Dettmer, J. A. (2003). Hacia la definición de un paradigma. En María Josefa Santos Corral (ed.), *Perspectivas y desafíos de la educación, la ciencia y la tecnología*. Ciudad de México: Instituto de Investigaciones Sociales de la Universidad Nacional Autónoma de México, 197-270.
- Casas, R., Corona, J. M. y Rivera, R. (2014). Políticas de ciencia, tecnología e innova-

- ción en América Latina: entre la competitividad y la inclusión social. En Pablo Kreimer, Léa Velho, Hebe Vessuri y Antonio Arellano (coords.), *Perspectivas latinoamericanas en el estudio social de la ciencia, la tecnología y el conocimiento*. Ciudad de México: Red CYTED/Foro Consultivo Científico y Tecnológico/Siglo XXI Editores.
- Cocos, M. y B., Lepori. (2020). What we know about research policy mix. *Science and Public Policy*, 47(2): 235-245. <https://doi.org/10.1093/scipol/scz061>
- Conacyt. (2014). *Programa especial de ciencia, tecnología e innovación*. Ciudad de México: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología. <https://www.siicyt.gob.mx/index.php/normatividad/nacional/programa-especial-de-ciencia-tecnologia-e-innovacion-peciti/2014-programa-especial-de-ciencia-tecnologia-e-innovacion>
- Conacyt. (2020). *Programa Institucional Conacyt 2020-2024*. Ciudad de México: Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.
- Conacyt. (2021). Anexo 3. Lineamientos de la Convocatoria 2021 Propuestas para el Desarrollo de Proyectos Nacionales de Investigación e Incidencia para la Soberanía Alimentaria. <https://www.conacyt.gob.mx/PDF/Convocatorias/Programas-Nacionales-Estrategicos/Soberania-alimentaria-propuesta/ANEXO%203.%20LINEAMIENTOS%20DE%20LA%20CONVOCATORIA.pdf>
- Elzinga, A. y Jamison, A. (1996). El cambio de las agendas políticas en ciencia y tecnología. *Zona Abierta*, 75-76: 1-22. http://docs.politicasciti.net/documents/Teoricos/ELZINGA_JAMISON.pdf
- European Environmental Agency (EEA). (2013). *Late lessons from early warnings: science, precaution, innovation*. Copenhagen, Dinamarca: European Environment Agency (EEA Report No. 1/2013). <https://www.eea.europa.eu/publications/late-lessons-2/late-lessons-2-full-report/late-lessons-from-early-warnings/view>
- Fernández-Carro, R. (2009). La teoría de principal-agente en los estudios sobre ciencia y tecnología. *Arbor*, 185(738): 809-824. <https://doi.org/103989/arbor.2009.738n1054>
- Herrera, A. (1995). Los determinantes sociales de la política científica en América Latina. Política científica explícita y política científica implícita. *Revista Redes*, 5: 115.
- Grobe, A., Ortwin, R. y Jäger, A. (2008). *Risk governance of nanotechnology applications in food and cosmetics*. Ginebra, Suiza: International Risk Management Council. [https://nanotech.law.asu.edu/Documents/2009/07/Michael%20Vincent%20IRGC%20\(2008\),%20Food%20and%20Cosmetics_162_4517.pdf](https://nanotech.law.asu.edu/Documents/2009/07/Michael%20Vincent%20IRGC%20(2008),%20Food%20and%20Cosmetics_162_4517.pdf)
- Hermans, M. A., Fox y Van Asselt, M. (2012). Risk governance. En Sabine Roeser, Rafaela Hillerbrand, Per Sandin y Martin Peterson (eds.), *Handbook of risk theory. Epistemology, decision theory, ethics, and social implications of risk*. Berlín, Alemania: Springer, 1093-1118.
- Kah, M., Kookana, R. S., Gogos, A. y Bucheli, T. D. (2018). A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues. *Nature Nanotechnology*, 13(8): 677-684. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0131-1>
- Kreimer, P. y Zabala, J. P. (2006). ¿Qué conocimiento y para quién? Problemas sociales, producción y uso social de conocimientos científicos sobre la enfermedad de

- Chagas en Argentina. *Redes*, 12(23): 49-78. <https://ridaa.unq.edu.ar/bitstream/handle/20.500.11807/612/02-R2006v12n23.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Lacey, J. (2017). Bioavailability of nanomaterials and interaction with cells. En R. Busquets (ed.), *Emerging nanotechnologies in food science*. Oxford, United Kingdom: Elsevier, 81-96.
- Lemos, M. C., Kirchhoff, Ch. J. y Ramprasad, V. (2012). Narrowing the climate information usability gap. *Nature Climate Change*, 2(11): 789-794. <https://doi.org/10.1038/NCLIMATE1614>
- Linares, Salgado, J. E. (2007). Controversias tecnocientíficas y valoración global del riesgo. *Anuario de Filosofía*, 1: 61-69. <http://www.journals.unam.mx/index.php/afil/article/view/31432/29066>
- Pérez-Moreno, A., Fernández-Luqueño, F., Pérez-Hernández, H., Vázquez-Núñez, E., Vera-Reyes, I., Amir, A. (2021). Nanoscience and nanotechnology regarding food packaging and nanomaterials to extending the postharvest life and the shelf life of foods. En *Food losses, sustainable postharvest and food technologies*. Elsevier, 313-384.
- Polack, F. P., Thomas, S. J., Kitchin, N., Absalon, J., Gurtman, A., Lockhart, S., ... y Gruber, W. C. (2020). Safety and efficacy of the BNT162b2 mRNA Covid-19 vaccine. *The New England Journal of Medicine*, 383: 2603-2615. <https://doi.org/10.1056/NEJMoa2034577>
- Ranjan, S., Dasgupta, N., Chakraborty, A. R., Samuel, S. M., Ramalingam, C., Shanker, R., y Kumar, A. (2014). Nanoscience and nanotechnologies in food industries: opportunities and research trends. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(6): 2464-2487. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2464-5>
- Renn, O. y Grobe, A. (2010). Risk governance in the field of nanotechnologies: core challenges of an integrative approach. En Graeme A. Hodge, Diana M. Bowman y A. D. Maynard (eds.), *International handbook on regulating nanotechnologies*. Inglaterra, Reino Unido: Edward Elgar Publishing, 484-507.
- Ruivo, B. (1994). "Phases" or "paradigms" of science policy? *Science and Public Policy*, 21(3): 157-164. <https://doi.org/10.1093/spp/21.3.157>
- Saldívar-Tanaka, L. (2019). Regulando la nanotecnología. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 12(22): 1-21. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2019.22.63140>
- Sanz-Menéndez, L. (1997). *Estado, ciencia y tecnología en España, 1939-1997*. Madrid, España: Alianza Editorial.
- Sarewitz, D. y Pielke, R. A. (2007). The neglected heart of science policy: reconciling supply of and demand for science. *Environmental Science & Policy*, 10(1): 5-16. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2006.10.001>
- Sun, H., Jiang C., Wu L, Bai X. y Zhai S., (2019). Cytotoxicity-related bioeffects induced by nanoparticles: The role of surface chemistry. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 414(7). <https://doi.org/10.3389/fbioe.2019.00414>
- StatNano. (2020). Indicator: Nanotechnology publications (article). Description: Number of nanotechnology-related articles indexed in Web of Science (WoS). <https://statnano.com/report/s29#ixzz6pFU2bsFf>

Tian, T., Chong, Y. y Ge, C. (2020). Understanding the nano–bio interactions and the corresponding biological responses. *Frontiers in chemistry*, 8: 446. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00446>

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.

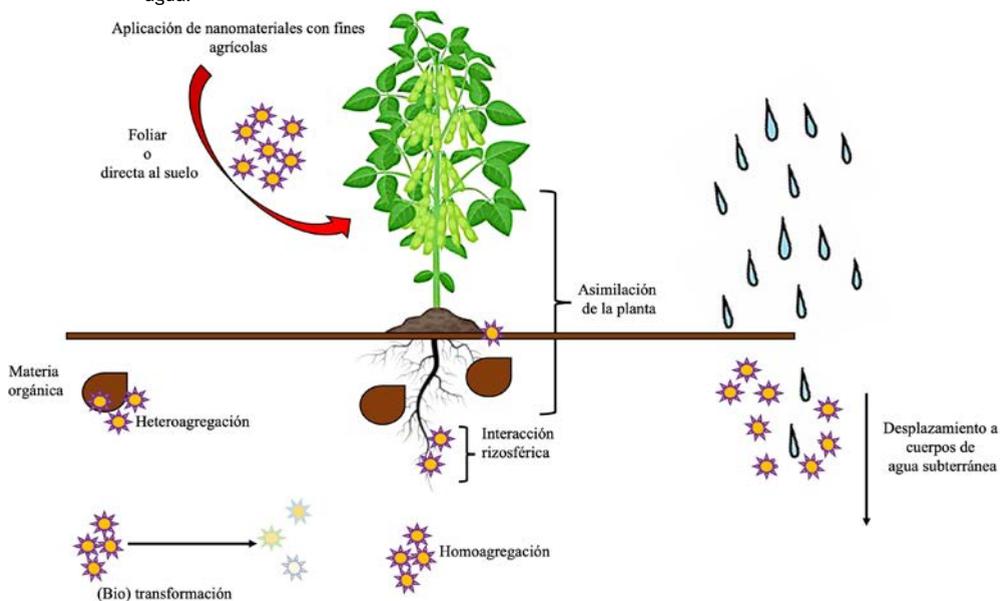
Existen dos formas de agregación: homoagregación (interacción entre NMs) y heteroagregación (interacción entre NMs y otras partículas presentes en el ambiente). La heteroagregación es más recurrente en el suelo que la homoagregación y se ve favorecida especialmente en la región del pH entre el punto 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 en 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 (*Streptomyetaceae*), lo cual indica consecuencias potenciales en procesos ecológicos a mayor escala.

Aplicación de nanoformulaciones en la agricultura: nanofertilizantes y nanoplaguicidas

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 nanoplaguicidas (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 físico-químicas, 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 nanoplaguicidas.

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 nano-plaguicidas (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 peroxidásas, 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.	Zarebyaneh 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 nanoceína 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. *Biomass 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.envpol.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>.

A review of advanced microscopy techniques for the development of nanotechnology in agriculture, food, and the environment

Una revisión de las técnicas de microscopía avanzada para el desarrollo de la nanotecnología en la agricultura, alimentos y medio ambiente

Susana Dianey Gallegos-Cerda,* Josué David Hernández-Varela,*
Benjamín Arredondo-Tamayo,* José Jorge Chanona Pérez*[†]

ABSTRACT: Microscopy techniques are essential for understanding the structure of materials of interest in agriculture, food, and the environment. These techniques can be classified according to their operating principles, such as fluorescence, electron, and probe scanning. Their complementary techniques provide specific advantages in the characterization of materials in the above mentioned fields. These approaches facilitate the characterization of the structure and morphology at nanometric and atomic scales of different materials through high-resolution images, as well as the analysis of important characteristics related to the composition and distribution of specific components. In this work, detailed descriptions are given of the operation principles of light microscopy (LM), confocal laser scanning microscopy (CLSM), superresolution microscopy (SRM), scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM), and transmission electron microscopy (TEM). A compilation of operating principles is presented along with examples obtained with advanced microscopy techniques applied to the aforementioned areas. In addition, the preparation of the samples to obtain the final images is described in order to explain the interaction of the sample with the modes of operation for each technique. This review provides an overview of microscopy techniques used in various fields of nanotechnology, including agriculture, food, and the environment.

KEYWORDS: microscopic techniques, microstructure, characterization, nanometric resolution.

RESUMEN: Las técnicas de microscopía son herramientas indispensables para comprender la estructura de materiales de interés en la agricultura, los alimentos y el medio ambiente. Estas técnicas pueden clasificarse de acuerdo con sus principios de funcionamiento: de fluorescencia, de electrones y de barrido de sonda. Sus técnicas complementarias proporcionan ventajas específicas en la caracterización de materiales en los campos mencionados. Estas posibilitan caracterizar la estructura y la morfología a escalas nanométricas y atómicas de diferentes materiales a través de imágenes de alta resolución, permitiendo analizar características importantes relacionadas con la composición y distribución de componentes específicos. En este trabajo, describimos los principios de operación fundamentales de la microscopía de luz, microscopía confocal de barrido láser, microscopía de superresolución, microscopía de barrido de electrones, microscopía de fuerza atómica y de la microscopía de transmisión de electrones. Presen-

Received: January 21, 2021.

Accepted: May 2, 2022.

Published: August 22, 2022.

* Instituto Politécnico Nacional, Departamento de Ingeniería Bioquímica, Escuela Nacional de Ciencias Biológicas, CDMX, México.

[†] Corresponding author: jchanona@ipn.mx



tamos una compilación de los principios de funcionamiento y algunos ejemplos obtenidos con técnicas de microscopía avanzada aplicadas a las áreas anteriormente mencionadas. Además, para explicar la interacción de la muestra con los modos de operación de cada técnica, se describe la preparación de la muestra para obtener las imágenes finales. Esta revisión proporciona una visión global de las técnicas de microscopía usadas en diversos campos de la nanotecnología, incluidos el de la agricultura, el de los alimentos y el ambiental.

PALABRAS CLAVE: técnicas de microscopía, microestructura, caracterización, resolución nanométrica.

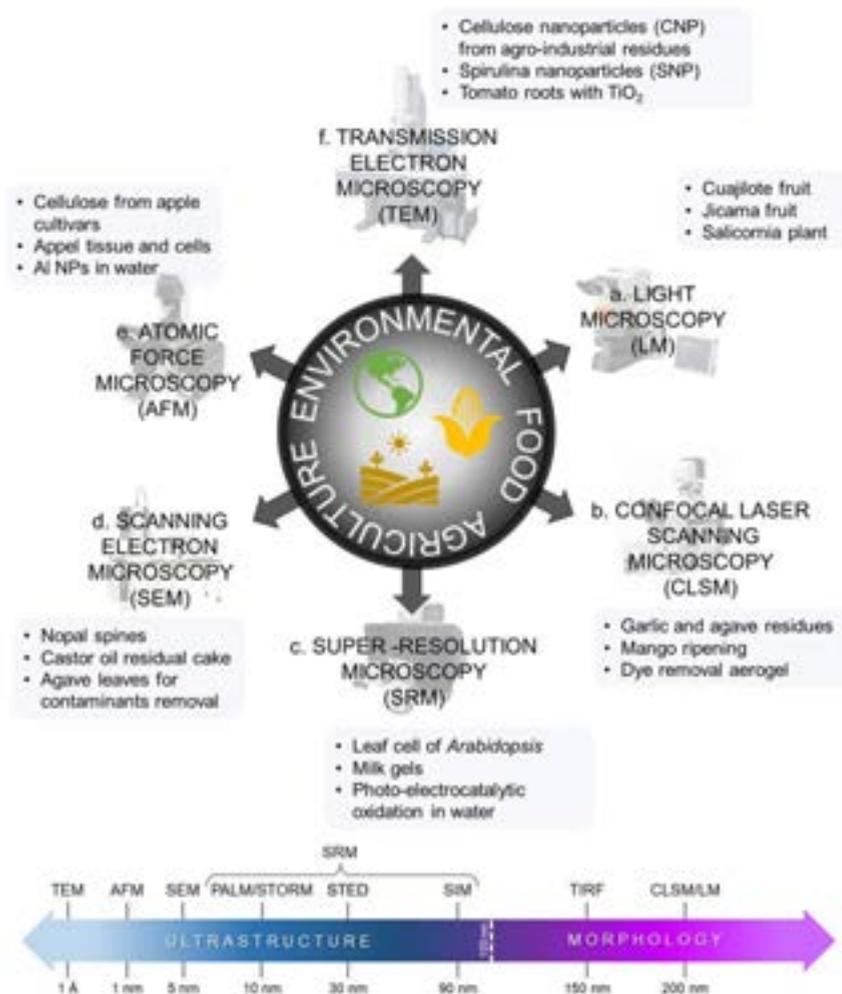
Introduction

Microscopy has been used as an essential tool in characterizing the general properties of samples based on the image formation related to the source interaction and the samples (Hawkes & Spence, 2019). After light microscopy (LM), technological advances in microscopy have improved their analytical capabilities and helped to develop other innovative characterization techniques (Verma *et al.*, 2018). These improvements have made it possible to analyze the composition and behavior of several samples in great detail and the obtention of nanometric resolutions and high-quality images (figure 1). Historically, the term “resolution” has been defined by Ernst Abbe (1873) and Lord Rayleigh (1896) as the power of a microscope system to discriminate two objects with a certain level of distinction (Cremer & Masters, 2013). This definition of resolution allows the scientific community to resolve problems depending on the microscope used and also based on the sample studied. For example, confocal laser scanning microscopy (CLSM) and superresolution microscopy (SRM) use the availability of fluorescent molecules in a sample to form images from hundreds of micrometers or a few nanometers in the case of SRM (Hernández-Varela *et al.*, 2021a; Pujals *et al.*, 2019). However, other techniques in addition to light microscopy have facilitated the study of samples in a straightforward manner, including transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy (SEM). The latter involves electron beams interacting with the sample’s surface to obtain high-resolution images, through interference or incoherent scattering phenomena (Goldstein *et al.*, 2018; Verma *et al.*, 2018; Williams & Carter, 2009). Similarly, atomic force microscopy (AFM) is an approach in which a cantilever is used to perform scanning with a possibility of a wide range of techniques. This method can be performed with the same microscope, with only the operation principle varying, producing atomic resolutions and nanomechanical properties (Cárdenas-Pérez *et al.*, 2016). Although these microscopic techniques have been extensively used in biological and inorganic materials, their potential applications in agriculture, food, and environmental technology have not been widely studied yet (figure 1). Meanwhile, these techniques have presented different resolutions (see resolution scale in figure 1) which can be implemented depending on the objectives in the investigation. Firstly, for a more detailed study of the ultrastructure below 100 nm

and secondly, for a more general observation of the samples' morphology above 100 nm. However, our research group has studied a wide range of techniques and the samples are explained below. For LM (figure 1a), some examples include fruits such as *cuajilote* (Vicente-Flores *et al.*, 2020) and *jicama* (González-Lemus *et al.*, 2018) for agricultural and food fields, respectively. Furthermore, plants such as *Salicornia* (Cárdenas-Pérez *et al.*, 2020) were used in the solution of environmental problems related to salinity soils. Moreover, CLSM (figure 1b) shows some interesting examples based on the study of agro-industrial residues of garlic and agave (Hernández-Varela *et al.*, 2021a), some *mango* ripening processes (Cárdenas-Pérez *et al.*, 2018), and studies on dye removal from aerogels based on cellulose nanoparticles (Hernández-Varela *et al.*, 2022). Since SRM presents a revolution in the study of samples in the nanometric scale using fluorescent techniques, some examples (figure 1c) could be found in the study of RNA polymerase II in plant nuclei (Schubert & Weissart, 2015), the spatial correlation of fat and protein in milk gels (Glover *et al.*, 2019), as well as a non-fluorescent surface reaction that follows single photo-electrocatalysis in water decontamination (Mao *et al.*, 2019). Furthermore, electron microscopies such as SEM and TEM (figures 1d and 1f, respectively) are the most common techniques used in agriculture, food, and environmental fields, offering a higher number of examples in these research items. For example, structural characterization of nopal spines by SEM (Marin-Bustamante *et al.*, 2018) and analysis of cellulose nanoparticles (CNP) from agricultural wastes by TEM were found for agricultural research. In other investigations for food analysis by SEM and TEM, the study of cellulosic components of castor oil residual cake (López-Ordaz *et al.*, 2019) and the analysis of the size and lattice spacing of *Spirulina* nanoparticles (Neri-Torres *et al.*, 2016), were also carried out. Finally, a study of agave leaves for removing contaminants by SEM (Hernández-Botello *et al.*, 2020) and the analysis of TiO₂ nanoparticles in tomato roots by TEM (Álvarez *et al.*, 2021) were also published in the environmental field. Recently, an extensive study of samples through AFM (figure 1e) reveals noteworthy results in biopolymers (cellulose) presented in four different apple cultivars (Rojas-Candelas *et al.*, 2021), changes in the mechanical properties of tissue and isolated cells from apples (Cárdenas-Pérez *et al.*, 2016), and aluminum nanoparticles (Al NPs) after bioaccumulation in common carp (García-Medina *et al.*, 2022).

For this reason, the fundamental basis of microscopic techniques (LM, CLSM, SRM, SEM, AFM; TEM) used in agricultural, food, and environmental research fields and some examples of interest materials in each one are explained in this review. A brief summary of instrumental configuration and techniques performed for each microscope, advances, and experimental examples are provided to describe the fundamental conditions for obtaining and describing appropriate image interpretation for further analysis in scientific materials for agricultural, food, and environmental studies.

FIGURE 1. Schematic representation of the microscopy techniques that contribute to the characterization of materials in agriculture, food, and environment fields. A resolution scale in which techniques are the group for ultrastructure (TEM, AFM, SRM) and morphology (TIRF, CLSM, LM) is presented.



Source: Author's elaboration.

Operating principles and studies on microscopy techniques in agricultural, food, and environmental areas

Light microscopy

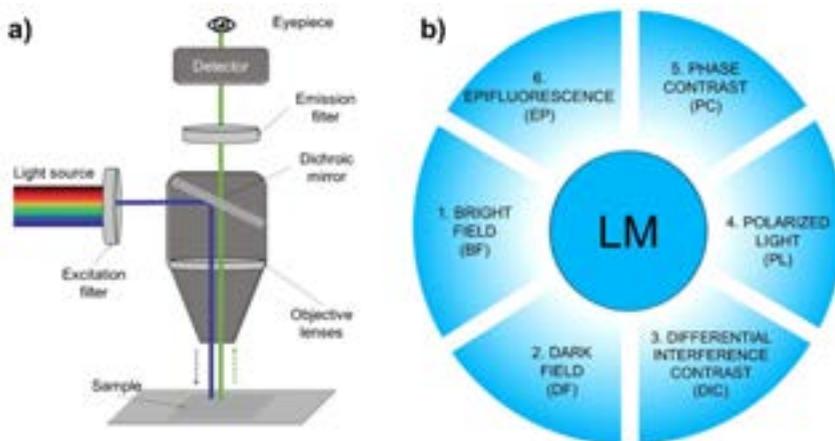
Light microscopy (LM) is a technique that uses visible light to detect and magnify very small objects and enlarge them. It uses lenses to focus the light on the sample, magnifying it and thus producing an image. The sample is

usually placed close to the objective lens of the microscope. The lateral resolution in an ideal optical microscope is limited to about 200 nm, while the axial resolution is about 500 nm. The magnification of the microscope varies according to the type and number of lenses that comprise the microscope. An example of this is shown in figure 2a, corresponding to an epifluorescence light microscope, a technique that will be explained in detail further on in this paper. There are two types of microscopes depending on the number of lenses: the simple optical microscope (low magnification, has a single lens) and the compound optical microscope (higher magnification, has at least two sets of lenses, an objective lens, and an eyepiece). The lenses are aligned so that they can deflect light to achieve effective image magnification (Huszka & Gijs, 2019). The operation of the optical microscope is based on its ability to focus a beam of light through a sample (very small and transparent) to produce an image. The image is then passed through one or two lenses to magnify it for viewing. The transparency of the sample allows easy and rapid penetration of light (Friedrich, 2003; Hawkes & Spence, 2019).

The use of certain elements placed in the condenser and/or objectives, which interpose themselves to the light beam filtering or obstructing it, gives rise to the different types of optical microscopy. This type of device practically manipulates the light beam in a physical way, selecting part of the waves of which the beam is composed, thereby causing a contrasted image to have a clearer and more detailed interpretation depending on the sample (Herman & Lemasters, 1992). Therefore, it is possible to define the following types of optical microscopy which are shown schematically in figure 2b. In bright field (BF), a daylight filter (blue color) is used which simply modifies the color temperature of the illumination coming from a conventional lamp making it cooler (blue) and thus more natural and less disconcerting to the eye (figure 2b1) (Lacey, 1999; Lawlor, 2019). In dark field (DF), an opaque device is interposed between the light beam and the sample, allowing only the peripheral rays to pass through, and the objective receives the rays scattered by the sample. This technique shows an image with very sharp boundaries on a dark background, and is very useful for samples that cannot be stained as well as live preparations (figure 2b2) (Hayden, 2002; Lawlor, 2019). Differential interference contrast (DIC) uses polarizing filters and prisms that produce images with three-dimensionality, although the relief obtained is not real as the passage of light through the prisms produces birefringence. In addition, the polarization of the light produces a higher image acuity at the edges of the sample. This type of microscopy helps to discern surface details and internal structures (Davidson & Abramowitz, 2002; Lacey, 1999). In addition, the use of prisms allows bright-colored images to be obtained without the need for staining protocols or sample preparation (figure 2b3). Polarized light (PL) uses two polarizers or filters, one between the condenser and the sample and the other between the sample and the observer to let only the light waves that are vibrating in a specific plane to pass

through to analyze the samples' optical properties. This light produces light or darkness in the microscope field (figure 2b4) (Davidson & Abramowitz, 2002; Herman & Lemasters, 1992). Phase contrast (PC) is used when the internal structures of the samples and the surrounding medium have different refractive indices.

FIGURE 2. Schematic representation of (a) the paths followed by a beam of light from an epifluorescence microscope and (b) common techniques used in light microscopy (LM): bright field (BF), dark field (DF), differential interference contrast (DIC), polarized light (PL), phase contrast (PC) and epifluorescence (EP).



Source: Author's elaboration.

Part of the light beam is selected, which affects both the beam before passing through the sample and the beams that have already passed through the sample. Therefore, a condenser and a phase objective are used to display a gray background where the sample is highly contrasted and the interior with different shades of gray (Bradbury & Evannett, 2019; Davidson & Abramowitz, 2002). This approach is useful for samples that cannot be stained, in vivo samples, or samples that have a lot of detail (figure 2b5). In epifluorescence (EP), fluorescence (the ability of some samples to emit light at a certain wavelength, either naturally or induced) is exploited by using filters to control the wavelength of light emitted by a given sample (figure 2a). Generally, the sample is treated with fluorescent markers or fluorochromes (substances capable of emitting light at a certain wavelength), so that the type of fluorescence to be observed can be controlled and related to the marked structure (figure 2b6) (Chiarini-García & Melo, 2011; Mondal & Diaspro, 2014).

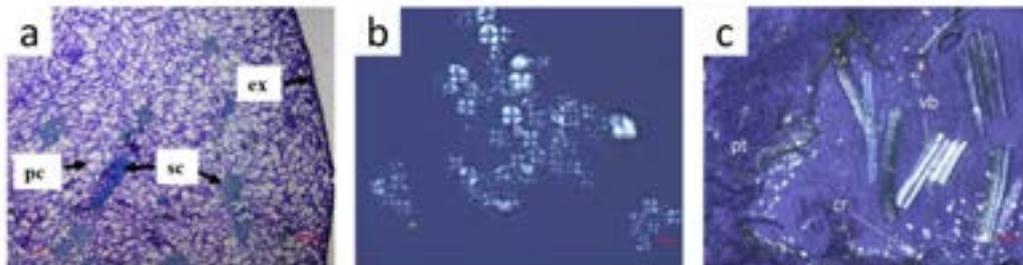
Within the fields of agriculture, food, and environment, LM has been very useful for studying microstructure biological materials. For example, Vicente-Flores *et al.* (2020) performed a study of *cuajilote* (*Parmentiera edulis* D.C.) fruits collected from trees in unripen and ripe stages. The exocarp, me-

socarp and endocarp regions were histologically sectioned transversely and longitudinally and then stained with specific dyes to study the content of polysaccharides and lignocellulosic components where (ex) is exocarp, (sc) are sclerenchyma fibers, and (pc) parenchymal cells. As a result, the structure of the *cuajilote* samples was differentiated by shape and size using image analysis at different maturity stages as shown in figure 3a. In this way, it is possible to have a selection criterion of fruits according to their maturity stage, in which cellulose or lignin can be extracted with greater benefits from their fibers for future uses.

In another food study carried out by González-Lemus *et al.* (2018), it was possible to observe starch from the frozen roots of *jicama* (*P. erosus*). Samples were placed on a slide, and a drop of 50% glycerol solution was added. Different zones on the slide were observed with polarized light to analyze the crystalline structure and morphology of the starch granule, where the appearance was not modified after different sonication exposure time. For example, figure 3b shows sonication at 90 min.

In another study, Cárdenas-Pérez *et al.* (2020) studied the microstructure of the stems of *Salicornia bigelovii* plants under saline stress conditions, demonstrating the plant's capacity to tolerate high concentrations of NaCl. Samples were cut into thin slices with a blade, fixed in a cryostat, and visualized in an Eclipse Ti-U microscope (Nikon, Japan), where not only structural details were observed. However, through the use of polarized light, it was evident that there was an abundance of (cr) NaCl crystals along with (pt) palisade tissue and (vb) vascular bundles (figure 3c). Therefore, these examples confirm that with the use of microscopy and its different forms of illumination, it is possible to see and locate important areas without the need for specialized microscopes, thereby facilitating biological analyses.

FIGURE 3. Light microscopy (LM) images of (a) Cross-section of *cuajilote* (*Parmentiera edulis*) fruit in ripe stage where (ex) is exocarp, (sc) are sclerenchyma fibers, and (pc) parenchymal cells. (b) Frozen *jicama* (*P. erosus*) starch sonicated at 90 min, viewed with a polarized light filter. (c) *Salicornia bigelovii* stems where polarized light evidenced the abundance of (cr) NaCl crystals, (pt) are palisade tissue and (vb) are vascular bundles.



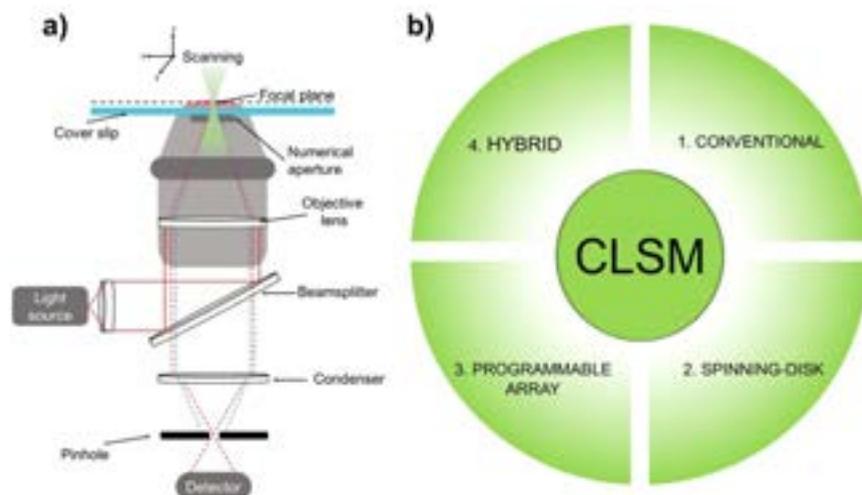
Source: a): Adapted from (Vicente-Flores *et al.*, 2020); b): adapted from (González-Lemus *et al.*, 2018); c): adapted from (Cárdenas-Pérez *et al.*, 2020).

Confocal laser scanning microscopy

As an improvement in conventional microscopic techniques, confocal laser scanning microscopy (CLSM) has emerged as a technique for resolving the structure of many samples through the internalization of fluorescent molecules (Olivier & Moine, 2013). CLSM microscopy (figure 4a) is a technique that conjugates focal planes of specimens between objective lens and detectors to sample visualization. The main feature of a CLSM microscope is the use of an aperture diaphragm or pinhole that limits the photon collection from different focal planes, allowing optical sectioning to occur. In conventional CLSM samples are scanned using a point of light or excitation laser that moves around the x and y coordinates of the specimen in short pattern distances through its modulation, once it has passed through the specimen and pinhole (Abdel-Hafez *et al.*, 2018). Signals are registered by a photoelectric cell that amplifies the current which allows for the beam intensity to be regulated through a long persistence cathode ray and tuning forks. The contrast produced between the sample and its background facilitates the creation of a focal plane, thereby producing the required image (Mikami *et al.*, 2018). In the case of conventional CLSM (figure 4b1), samples are scanned in the x, y, and z axes which leads to the construction of a 3D image. The visualization of internal fluorophores is used to label specific analytes in the sample by carrying out different depth measurements (Hawkes & Spence, 2019), obtaining resolutions near 200 nm laterally and 500 nm axially. These resolutions are related to the dye configuration, sample, as well as the spherical aberrations that may occur for the refractive index mismatches.

Moreover, CLSM has the potential to obtain internal and surface images in conventional mode, through establishing specific experimental excitation lines and bandpass filters, hybrid techniques can be reached which are related to the microscope configuration (Jonkman *et al.*, 2020; Splinter, 2010). For example, figure 4b shows some of the confocal microscope configurations, including a dual-spinning disk confocal additament (figure 4b2), that interchanges bandpass filters and many pinholes that synchronize with the electron multiplication cameras (EMCCD) automatically. This technique can be employed to capture data rapidly reducing the photodamage in samples (Hawkes & Spence, 2019; Splinter, 2010). Furthermore, hybrid dual systems have been developed to enhance the capabilities of CLSM (figure 4b3). For example, a CLSM module attached to a superresolution module can acquire images taking advantage of both systems, in which images can be resolved with better resolution. In addition, with the use of a programmable array system (figure 4b4), a digital micromirror can act as a Nipkov disk to change the pinhole size and separation and to control the light intensity on a mirror that can simultaneously illuminate many discrete points at high-speed. Laser light passes through the pinholes and illuminates the whole specimen simultaneously (Klar *et al.*, 2000).

FIGURE 4. (a) Schematic description of the functioning of a confocal laser scanning microscope (CLSM) showing its basic configuration, which includes a light source, a beam-splitter, objective lenses, and a pinhole. (b) Complementary techniques on CLSM include conventional, spinning-disk, programmable array, and hybrid configurations.



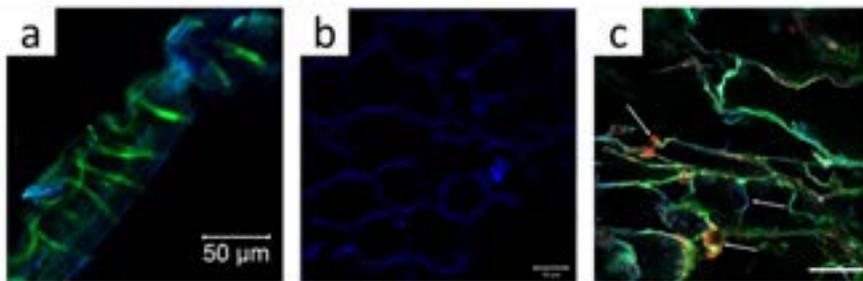
Source: Author's elaboration.

As an experimental example using CLSM in the agricultural field (Hernández-Varela *et al.*, 2021a) studied garlic and agave wastes which were subjected to different extractive processes to obtain crystalline cellulose, including alkali and a bleaching process. In this study, lignocellulosic samples (figure 5a) were labeled with calcofluor white (blue) and then visualized in the CLSM using the autofluorescence of lignin (green). Results show that CLSM is capable of observing the morphology of samples during the cellulose extractive process. Information relating to the identification of components such as calcium oxalate crystals were obtained due to the contrast of the fluorescence, which assisted with the undertaking of appropriate staining, fiber measurements, and process differentiation.

With the confocal microscope's numerous applications, its use in food science presents an opportunity to study the structural interaction of fruits during maturation processes. One example is a study by (Cárdenas-Pérez *et al.*, 2018) which, through the use of CLSM images, analyzed the structural changes of pectin and cellulose along the ripening process in mango slices (figure 5b). The microscopic capacities can observe the changes in isodiametric cells, and in this study, samples were stained with calcofluor for its selective interaction with mango cellulose. This visualization leads to the conclusion that the presence of hemicellulose acts as support material for the first day up until day 8 where the CLSM images showed amorphous structures due to the increase of soluble pectin's that generate agglomerates. As a result, an increase in the fluorescence of CLSM images was registered.

Finally, in environmental science, the removal of pollutants in water effluents is studied with the creation of aerogels based on biopolymers. The fabrication and characterization through CLSM of an aerogel based on crystalline cellulose, alginate, and chitosan were made by (Hernández-Varela *et al.*, 2022). This investigation shows that the composition of the aerogel, and in particular the content of cellulose and chitosan, explain the structure and mechanical properties of the aerogel. The hierarchical structure and the distribution of the aerogel's components were observed by a selective labeling strategy and visualization in the CLSM images using conventional dyes (figure 5c). In the study concerned, fluorescein 5-isothiocyanate (FITC) was used for selective recognition of chitosan (green), calcofluor white to stain cellulose (blue), and alginate (red) dye with rhodamine B. The use of CLSM makes it possible to observe the distribution of the structural biopolymers in the aerogel matrix, and this approach can be considered versatile and useful for structural analysis in environmental science.

FIGURE 5. Confocal laser scanning microscopy (CLSM) images of a) garlic skin in cellulose alkali extraction and bleaching process, lignin content appears in green and cellulose in blue. b) CLSM image of Tommy Atkins mango cellulose during the ripening process. c) Structural distribution of chitosan (green), alginate (red), and nanocellulose (blue), in aerogel to dye removal.



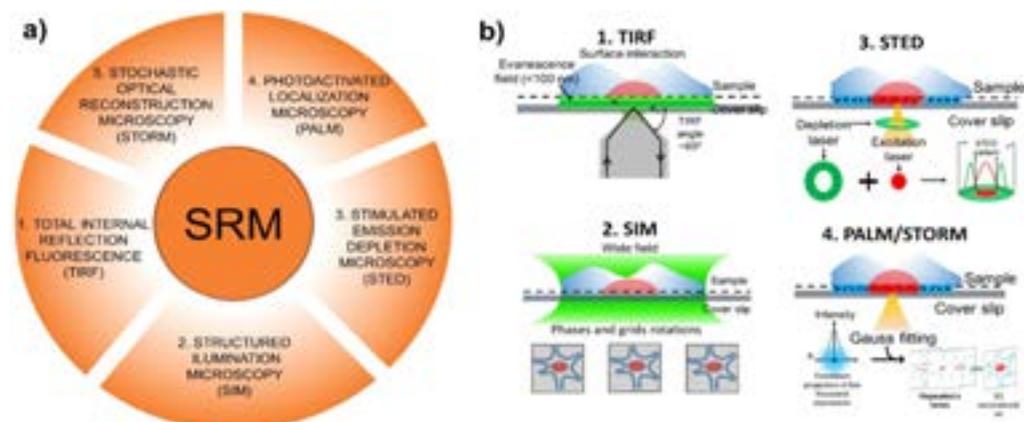
Source: Adapted from: a) (Hernández-Varela *et al.*, 2021a); b) adapted from (Cárdenas-Pérez *et al.*, 2018); c) adapted from (Hernández-Varela *et al.*, 2022). Scale bar 200 µm.

Superresolution microscopy

In the last few years, superresolution microscopy (SRM) has emerged as a technique that improves the resolution of fluorescence-based microscopes such as the confocal type. These techniques, shown in figure 6a, include a complementary technique in the SRM known as total internal reflection fluorescence microscopy (TIRF) (Kudalkar *et al.*, 2016), and the SRM techniques such as structured illumination microscopy (SIM) (Villegas-Hernández *et al.*, 2020), photo-activated localization microscopy (PALM) (Manley *et al.*, 2008), stochastic optical reconstruction microscopy (STORM) (Coltharp & Xiao, 2012), and stimulated emission depletion microscopy (STED) (Kozma & Kele, 2019) that breaks the Abbe's diffraction limit (< 200 nm), allowing the resolved images to surpass the resolution limit imposed by Abbe's

diffraction Law. These innovative techniques present resolutions related to their configuration and operating mode, and in the case of TIRF microscopy, the resolution reached is between 100 and 150 nm. This resolution is dependent of the light incident angle and the evanescent wave that is created through the different refractive indexes of samples (Oheim *et al.*, 2019). On the other hand, the resolution of the SRM techniques (SIM, STED, PALM/STORM) is dependent on the fluorescent molecules that are used for the specific label. For example, PALM and STORM use photoactivable and photoconvertible fluorochromes that are in the range of 20 to 40 nm in size, providing 104-106 photons per localization, meaning that resolutions of 10 nm are possible. Furthermore, the number of frames detected improves image resolution for the image reconstruction (Dempsey *et al.*, 2011; Vaughan *et al.*, 2012). Finally, STED obtains resolutions of < 50 nm, as this technique uses a pulsed and continuous-wave laser illumination to create a convolution operation to improve the resolution by a factor of 3 (Dumbović *et al.*, 2021; Hein *et al.*, 2008).

FIGURE 6. a) Common techniques used in the superresolution microscopy (SRM): total internal reflection fluorescence microscopy (TIRF), structured illumination microscopy (SIM), stimulated emission depletion microscopy (STED), photo-activated localization microscopy (PALM), stochastic optical reconstruction microscopy (STORM). b) Basis of the operation of the SRM techniques: (b1) TIRF is based on the surface interaction of the light source with the sample to create an evanescence wave. (b2) SIM is based on the grid pattern rotations to fit excessive fluorescence, (b3) STED uses an excitation and a depletion laser to reduce the fluorescence of a fluorescence spot, and (b4) PALM/STORM is based on the pointillism detection of fluorophores with on/off behavior for image reconstruction.



Source: Author's elaboration.

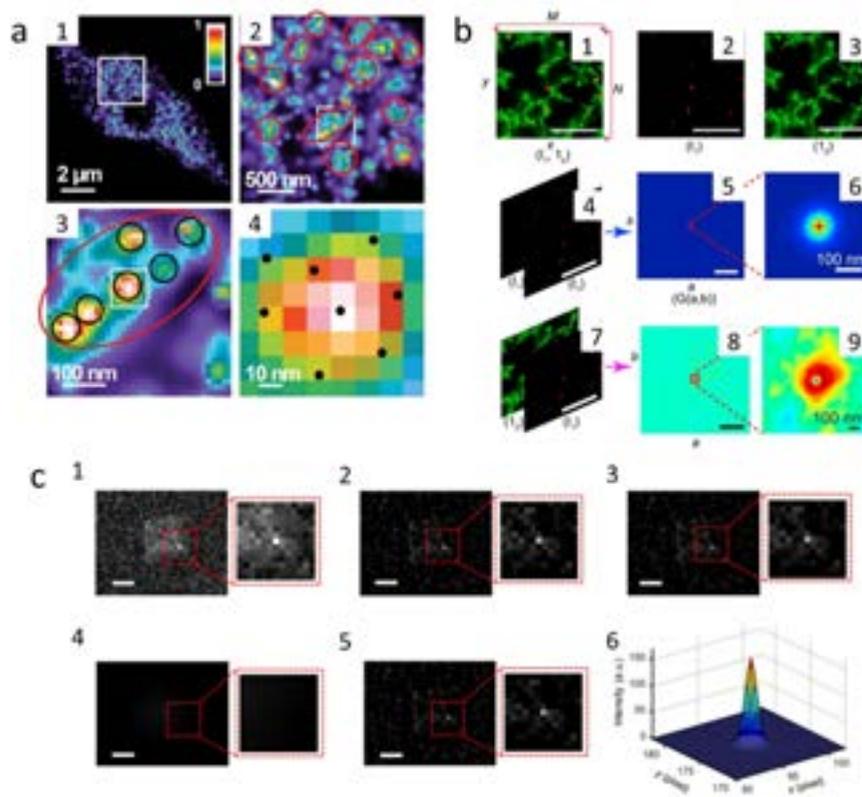
Figure 6b shows the super-resolution microscopy techniques fundamentals, in which figure 6b1 refers to the total internal reflection microscopy (TIRF). It is well known that this technique takes advantage of epi-illumination and the deviation angle of the laser (TIRF angle) to create an evanescent wave and different refraction indexes. Superficial analyses can be undertaken to reduce the

damage in samples (Oheim *et al.*, 2019), reaching high magnification texture details that are not visible in CLSM. One example is an investigation by (Hernández-Varela *et al.*, 2021b) that compares the cellular details in garlic cells obtained in CLSM and TIRF microscopy, which can yield a high detail level in the cell wall of samples. On the other hand, figure 6b2 shows structured illumination microscopy or SIM, which is a technique that uses wide illumination in samples. However, this approach uses grid patterns and their rotation to fit and reduce the excess excitation signal of fluorescent molecules, reaching up to 100 nm in resolution (Jost & Heintzmann, 2013) (Heintzmann & Huser, 2017). The STED technique (figure 6b3) uses two lasers (excitation laser and depletion laser) to fit the emission of a fluorescent spot in the sample to their detection. The reduction of the point spread function (PSF) emission by STED laser enhances the image, and once the PSF diameter is smaller, the diffraction limit images are produced with a resolution of around 30 nm. Additionally, as the STED laser is near the infrared region, samples suffer minimal damage (Yang *et al.*, 2016). Figure 6b4 shows the PALM and STORM techniques commonly classified as pointillism reconstructions. In both techniques, the on/off behavior of fluorescent molecules is used for image reconstruction. With this approach, numerous images are captured during an analysis, short pulses of an activation laser turn on or turn off certain fluorescent molecules in the sample while others are deactivated, and n-images are detected to create a detailed reconstruction with a resolution close to 10 nm (Almada *et al.*, 2015). In PALM, photoactivatable fluorophores are preferable for reaching high-resolution images, while in STORM, photoconvertible probes are used.

In SRM, the image resolution is related to the size of the PSF that determines the position of emitters, defining the level of detail in images (Huff, 2015). Due to the high-resolution level and the ability of the software used in SRM, the determination of active sites of RNA polymerase II was analyzed (Schubert & Weisshart, 2015) using *Arabidopsis thaliana* nuclei and PALM microscopy as shown in figure 7a, where a heat map representation shows the distribution and aggregation of RNAPII. This technique uses specific photoactivatable fluorochromes for the sample visualization, and as a result, figure 7a1 shows a PALM image of the distribution of a 110 nm slice of plant cells using the Alexa488 goatanti-mouse-Cy5 to stain RNAPII. Figure 7a2 shows an enlarged image of figure 7a1, where aggregation of RNAPII is shown in red. In contrast, figure 7a3 is an enlarged image of 7a2 where a particular zone was selected to show in extensive circles and small clusters. Finally, 7a4 shows black dots that represent the single-molecule distribution of 8 nuclei. This microscopic analysis allows researchers to discriminate between the density and number of RNAPII molecules along with their distribution and aggregation sites through accurate localization in plant cells through a 3D reconstruction based on the nuclei localization. More specifications for this sample's preparation and microscope configuration are shown in table 1.

On the other hand, SRM and CLSM are correlated techniques that are useful for food science studies. For example, STED and CLSM have been applied to register and differentiate the distribution of fat and proteins in fresh milk gels (Glover *et al.*, 2019). The quantitative measurements are helpful for texture, structure, and functionality related to a better product design. In this research, two-channel images were acquired and compared to a 2D correlative analysis, in which proteins were labeled using Alexa488 and Nile red for fat distribution, as shown in figure 7b and table 2.

FIGURE 7. Examples of super-resolution microscopy (SRM) applied in the analysis of samples from agricultural, food, and environmental samples. a) PALM images of *Arabidopsis* leaf to RNAPII distribution: (a1) 110 nm slice of *Arabidopsis cell* and an enlarged image from a white square (a2). (a3) shows large and small clusters, and (a4) shows a representation of single molecules with black dots as adapted from (Schubert & Weisshart, 2015). b) SRM images of milk gels: (b-1) shows the merging of two colors for a CLSM image, (b2) and (b3) show the separate channel CLSM image; (b4-9) STED images used to obtain the autocorrelation image adapted from (Glover *et al.*, 2019). c) Images of BiVO₄ photocatalyst in the hydroquinolines degradation. c1) fluorescence image of catalyst; c2) photoluminescence subtract image; c3) Gaussian smoothed image; (c4) and (c5) non-uniform background image of single-molecule localization and c6) 3D-PSF fitting of a selected area of a single particle.



Source: a1-4): Adapted from (Schubert & Weisshart, 2015); b1-9): adapted from (Glover *et al.*, 2019); c1-6): adapted from (Mao *et al.*, 2019).

Figure 7b1 shows the two-channel image of fat and proteins in whole milk gels (red and green, respectively). This image was separated into two channels for further processing (figures 7b2 and 7b3). The autocorrelation image is included in figure 7b4–9 where the correlation image was produced from the fat and protein channel, which establishes the specific fat and protein distribution in the samples.

Until now, it has been shown that SRM registers the fluorescent signals of molecules in many processes. However, recent advances such as competition-enabled imaging enable quantitative imaging of non-fluorescent processes. For instance, Mao *et al.* (2019) study the catalytic process of BiVO_4 for the degradation of hydroxyquinolines, using only the autofluorescence behavior of nanoparticles. Figure 7c1 shows a fluorescent image of a catalyst, where active sites are present and are dependent on the crystalline phase. Figures 7c2 and 7c3 show the photoluminescence and Gaussian-smoothed image of BiVO_4 . Figures 7c4 and 7c5 show the non-uniform background image estimated from figure 7c3, which is useful for single-molecule localization. Finally, figure 7c6 shows a three-dimensional Gaussian PSF fitting of a 13×13 pixel² area of a single molecule localization, which leads to the conclusion that catalytic sites can be noticed and without labelling with fluorescent molecules for its visualization in SRM as table 3 reported.

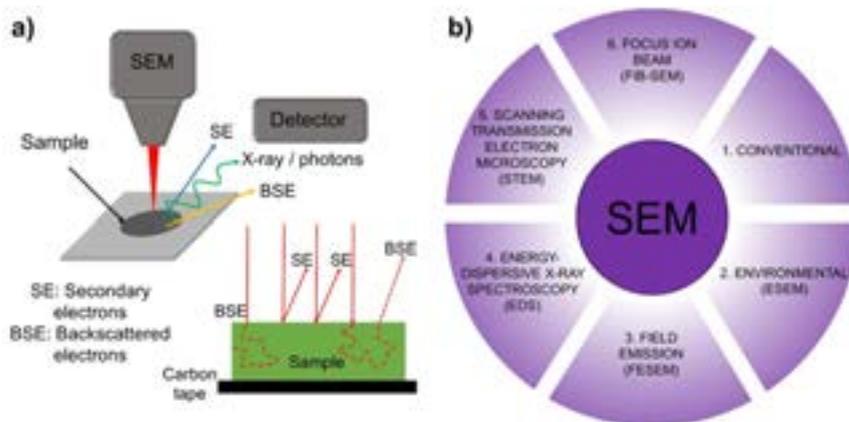
Scanning electron microscopy

In the 1950s and 1960s, some groups started the development of scanning electron microscopes (SEM) to directly study the surfaces of solid objects (Oatley, 1982). Figure 8a shows that SEM microscopes produce images by scanning the surface of a sample using electrons from a focused beam (Goldstein *et al.*, 2018).

Several signals can be detected from the interaction between the electrons and atoms in the sample, depending on the depths. Some of the produced signals include secondary electrons (SE), backscattered electrons (BSE), characteristic X-rays and light (cathodoluminescence), absorbed current (specimen current), and transmitted electrons (Hawkes & Spence, 2019; Kulkarni, 2015). In all cases, the electron beam is scanned in a raster scan pattern, and the position of the beam is combined with the intensity of the detected signal to produce an image as shown in figure 8a (McMullan, 1995). The accelerating voltage of the electron beam (kV and tens kV) is used to converge the electron beams in the lenses to reach a resolution of 5 nm (Lenthe *et al.*, 2018). However, several applied techniques can be used depending on the sample in the study (figure 8b). For example, with the conventional SEM (figure 8b1) inorganic and organic samples can be used; however, the organic samples need a gold-coated sample for a better surface characterization (Benini *et al.*, 2018).

With conventional SEM, it is possible to find the field emission (FE) coupled with SEM. This is an electronic beam generation technique that can be

FIGURE 8. a) Basis of scanning electron microscopy (SEM). A focused beam interacts with the surface of a sample at different depths producing a distinctive signal such as secondary electrons (SE), backscattered electrons (BSE), and X-rays or photons, which can be detected depending on the instrument. b) Typical techniques employed in SEM: conventional, environmental scanning electron microscope (ESEM), field emission scanning electron microscope (FESEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), scanning transmission electron microscope (STEM) and focused ion beam (FIB) coupled with SEM.



Source: Author's elaboration.

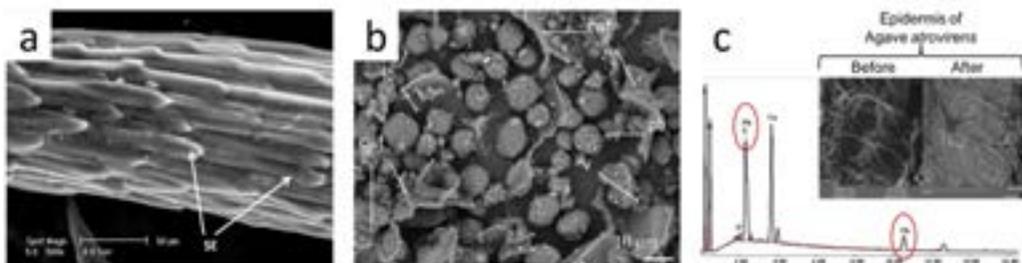
installed as an electron cannon in both SEM and TEM to improve in the resolution of samples (figure 8b2), thereby becoming a coupled scanning-transmission technique which will be discussed later. In the case of non-metallic and organic samples, environmental scanning electron microscope (ESEM), as shown in figure 8b3, is useful due to the low pressure and higher humidity performed in this equipment (Cárdenas-Pérez *et al.*, 2017).

Moreover, unknown samples can be analyzed to find the samples' chemical composition when the energy of the photons emitted from the specimen can be measured. Some examples of this coupled SEM are the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) detectors (figure 8b4) used in elemental analysis and cathodoluminescence microscope systems that analyze the intensity and spectrum of electron-induced luminescence (Kulkarni, 2015). Furthermore, when samples are thin enough, and an under detector is included, a transmission mode known as scanning transmission electron microscope (STEM) can be achieved (figure 8b5). This allows for the analysis of samples on a nanometric scale by using only a grid as support. Finally, a focused ion beam (FIB) is a tool in which integrated circuits can cut the sample enabling high-resolution imaging of the results of the process (figure 8b6). However, it is important to clarify that FIB is widely used as a sample preparation technique enabling high-performance materials to be used in other techniques such as tips for AFM or cross-section of samples for microfabrication (Goldstein *et al.*, 2018; Hawkes & Spence, 2019; Kulkarni, 2015).

Therefore, SEM images are valuable for the microstructural characterization of samples from agricultural, food, and environmental fields, with some

examples explained in this section and compiled in tables 1-3. Marin-Bustamante *et al.* (2018) applied this technique in the characterization of spines from nopal waste, the nopal being a common plant in Mexico (figure 9a). The authors used transversal and longitudinal sections of nopal spines with ESEM and reported an overall structure of these samples that had been scarce in the agricultural field of research. These images were acquired with SE at 25 kV accelerating voltage at a work distance of 11 mm. The authors claim that the spines lack stomas, a condition produced by the evolution of the cactus responsible for the loss of their photosynthetic functions.

FIGURE 9. Examples of SEM application in agricultural, food, and environmental samples. a) Spines from nopal waste observed in a longitudinal section with secondary electrons in ESEM. b) Residual cake after oil extraction in castor beans by the Soxhlet method showing cell wall fragments (cwf), lipid bodies (lb), protein bodies (pb), and voids (v). c) uses of epidermis from agave leaves (*A. atrovirens*) obtained from wastes after the elaboration of *pulque*.



Source: a): Adapted from Marin-Bustamante *et al.* (2018); b): adapted from López-Ordaz *et al.* (2019); c): adapted from Hernández-Botello *et al.* (2020).

In a different study, López-Ordaz *et al.* (2019) used castor beans for oil extraction using thermosonication extraction (TS) in a modified Soxhlet system, and later, the residual cake was coated with cathodic sputtering and studied under FESEM (figure 9b). The authors found changes in the cell wall (cw), lipid bodies (lb), protein bodies (pb), and voids (v) of the residual cake, and explained backscattered electrons (BSE) opened the study of cellulosic compounds from residues. Finally, Hernández-Botello *et al.* (2020) analyzed the advantages of plant-based material for the removal of contaminants in water. In this case, the authors presented the uses of epidermis from agave leaves (*A. atrovirens*) obtained from wastes after the elaboration of *pulque*. The SEM images were used to elucidate and corroborate the affinity capacity of the *A. atrovirens* epidermis for the removal of lead and copper.

Atomic force microscopy

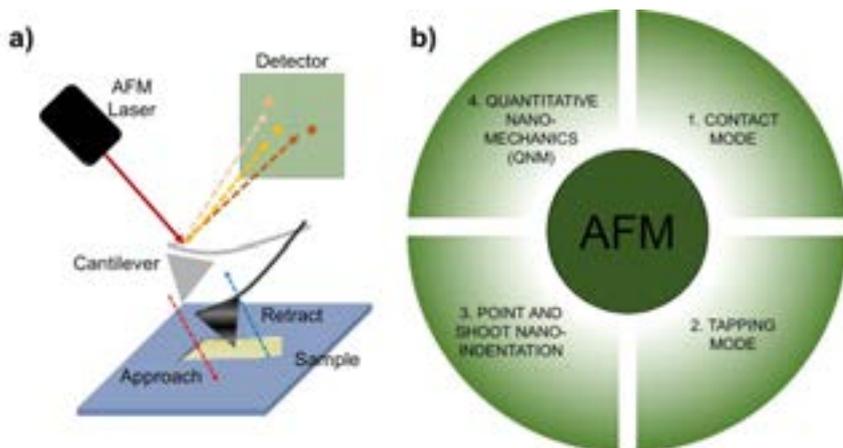
Atomic force microscopes (AFM) are near-field scanning instruments for nanoscale research. Instead of using light or electron beams as within other microscopes, this method uses a cantilever tip to detect its deflection when samples are scanned (figure 10a). Since the radius of curvature of the tip is

nanometer-sized, under the best conditions AFM can achieve sub-nanometer spatial resolution (Binnig & Quate, 1986; Hawkes & Spence, 2019). The probe is a cantilever with a pyramid-shaped sharp tip, 3-6 μm in height with an end radius of 15-40 nm. Although AFM has a low lateral resolution ($\sim 30\text{nm}$) due to convolution, the vertical resolution can be up to 0.1 nm. The probe then travels extremely close to the sample surface to detect surface features, causing cantilever deflections and hence, laser deflections to the data register.

During the measurement, the AFM records the attractive and repulsive forces on the sample through deflection of the cantilever tip, which is systematically scanned across the sample surface by moving a laser reflected from the top of the cantilever towards a quadratic photosensitive photodiode, as illustrated in figure 10a. The tip is selected based on size, geometry, stiffness composition, type of interaction with a surface, and interaction zone (Butt *et al.*, 2005; Dufrière, 2008).

The most important applications of AFM for the study of nanoscale samples can be classified into two categories: imaging to visualize sample topography and force spectroscopy. Imaging is further divided into two modes: contact and dynamic (see figures 10b1 and 10b2, respectively). The contact mode is the basis of all AFM techniques and is the most used imaging mode, in which the tip and the sample surface maintain contact during scanning (raster scans) (Jalili & Laxminarayana, 2004). In contrast, the dynamic mode includes the intermittent mode, also known as the tapping mode and adaptable for air or liquid environments. The AFM tip oscillates near or slightly above its resonant frequency during scanning (García & Pérez, 2002; Kim & Chelikowsky, 2014). The force spectroscopy technique measures the interaction strength and nanomechanical properties of samples by generating force curves, while certain microscope models can measure multiple force curves as an array of points. This indentation method is known as “point and shoot” (figure 10bc), through which a valuable collection of force curves can be obtained semi-automatically as an array or canvas of force data, thereby enabling the acquisition of several high-precision force measurements (Cárdenas-Pérez *et al.*, 2016, 2017; Gava, 2016; Rojas-Candelas *et al.*, 2021). In addition, an optimized mode called peakforce quantitative nanomechanics (QNM) creates maps of various nanomechanical parameters (Young’s modulus, adhesion, dissipation, deformation, among others) while simultaneously collecting sample topography automatically with nanometer-scale resolution (figure 10b4), from extremely soft materials ($\sim 1\text{ kPa}$) to hard materials (100 GPa) (Kwaśniewska *et al.*, 2021; Ortega-Toro *et al.*, 2015; Smolyakov *et al.*, 2016; Torres-Ventura *et al.*, 2022). Changes in topography usually involve changes in Young’s modulus (E), also known as the modulus of deformability, which is a physicochemical parameter that evaluates the stiffness of a material (Cárdenas-Pérez *et al.*, 2016).

FIGURE 10. a) Basis of the atomic force microscopy (AFM) showing the main parts: laser, cantilever, and detector. b) A condensation of the four most applicable techniques in AFM: contact mode, tapping mode, point and shoot nano-indentation, and quantitative nano-mechanics.

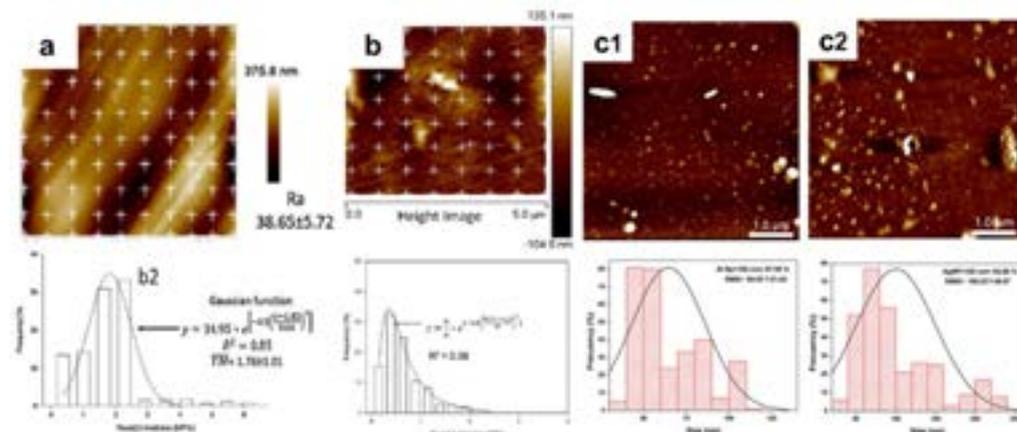


Source: Author's elaboration.

Thus, the AFM technique has become an important tool for researchers in various biological disciplines, such as in the agricultural, food, and environmental sectors, providing detailed information as explained in the following examples (table 1-3). Rojas-Candelas *et al.* (2021) evaluated firmness differences among four apple cultivars (Golden Delicious, Granny Smith, Gala, and Red Delicious). They observed mesocarp sections ($10 \times 10 \times 0.5$ mm) and indented eight \times eight matrices with the “point and shoot” method for each variety (five \times five μm^2 images). In this work, 640 force curves were obtained from 10 different apple cells and their Young’s modulus was obtained. With this technique, it was confirmed that the stiffness and cell wall topography of isolated biopolymers (Young’s modulus and roughness) has a strong correlation with the macroscopic firmness of each apple variety. It was also found that some cultivars share similar characteristics, and figure 11a shows the results of the Granny Smith cultivar. Furthermore, Cárdenas-Pérez *et al.* (2016) performed indentations on ten different isolated cells and apple tissue regions within an area of $5 \mu\text{m}$ in an 8×8 matrix while also using the “point and shoot” method, generating 64 indentation points for each region of interest (as shown in figure 11b). Young’s moduli were obtained for each curve, while values for the cells in the tissue were higher than that of individual isolated cells due to the loss of structural stiffness caused by the alkaline isolation method that mainly hydrolyzes cell wall polysaccharides such as pectin. In addition, García-Medina *et al.* (2022) used AFM to evaluate the size of aluminum nanoparticles (AlNP) used in the bioaccumulation of fishes in controlled environments. One sample was dispersed in distilled water ($\text{pH} = 7$), and the second sample was dispersed in reconstituted water (NaHCO_3 ,

MgSO₄, KCl, CaSO₄, 2H₂O at pH = 7.8). In contact mode, height and deflection images were obtained. It was found that for AlNP with distilled water there was a distribution of 87.95 % < 100 nm and numerical mean size (NMS) of 64.65 ± 21.43 nm. AlNP in reconstituted water presented a lower distribution of nanoparticles < 100 nm (65.66 %), observing several aggregates, with the NMS measured at 100.23 ± 49.67 nm. These studies highlight the importance of the nanometer range for performing this type of environmental analysis with the AFM (figures 11c1 and 11c2).

FIGURE 11. Some examples of atomic force microscopy (AFM). a) In agriculture, a section of the meso-carp of the cultivated Granny Smith apple was observed to evaluate its stiffness using the point and shoot method. b) For food, isolated cells and regions of apple tissue were evaluated for stiffness analysis using the point and shoot method. c) An environmental study was undertaken with the size of aluminum nanoparticles (AlNP) used in fish bioaccumulation evaluated in two controlled environments: c1) in distilled water, and, c2) in reconstituted water (NaHCO₃, MgSO₄, KCl, CaSO₄, 2H₂O).



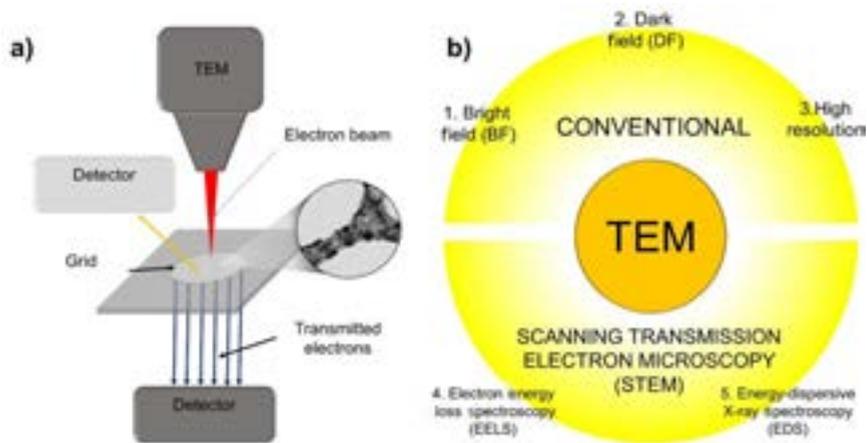
Source: a): Adapted from Rojas-Candelas *et al.* (2021); b): adapted from Cárdenas-Pérez *et al.* (2016); c1-2): adapted from García-Medina *et al.* (2022).

Transmission electron microscopy

At the nanometric and atomic scale, transmission electron microscopy (TEM) emerges as a powerful technique in which two variants (TEM and STEM) can be used for analysis in material science. In conventional TEM, a high-energy electron beam is positioned through a very thin sample that registers the interactions between electrons and atoms, resulting in observing features such as size, shape, and crystalline structure (figure 12a). In order to achieve the nanometric and atomic scale, the TEM operates in a similar manner to that light of microscopy. As with SEM, the generated beam is created from electrons instead of light, where the wavelength of electrons is smaller than light. The resolution reached in TEM is better than the light microscope in various magnitude orders (Williams & Carter, 2009). State-of-the-art spatial (spot) resolution has been limited to ~0.15 nm. However, this value is still decrea-

sing due to continuous improvements in microscope design and computer processing (Pyrz & Buttrey, 2008). The most common high-resolution TEMs have a spatial resolution of 0.17 nm (1.7 Å), whereas general-purpose TEMs have spatial resolutions of just over 0.2 nm (2 Å). Therefore, TEM configuration can reveal smaller structures and internal behaviors such as individual atoms and crystalline phases (Kulkarni, 2015).

FIGURE 12. a) Typical diagram of the transmission electron microscope (TEM), and, b) the most useful techniques used for sample analysis: bright field, dark field, and high resolution for conventional TEM and electron energy loss spectroscopy (EELS) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) for scanning electron transmission microscopy (STEM).



Source: Author's elaboration.

The fundamentals of TEM are based on the electron gun that is focused into a small, thin, coherent beam of electrons (Winey *et al.*, 2014). When the beam traverses the specimen, parts of electrons can be analyzed in two ways (Hawkes & Spence, 2019): one approach depends on the thickness and electron transparency of the specimen (conventional TEM mode), and the second approach on the scan over the sample parallel to the optical axis performed by the electron beam (STEM mode) (figure 12b). Based on the TEM fundamentals, some analysis can be performed, enabling chemical study, morphological, compositional, and physicochemical interactions. In both cases, bright field (BF), darkfield (DF), and the high-resolution analysis reached (figure 12b1, 12b2, and 12b3, respectively) can be used to analyze the quality, shape, size, and density at the atomic scale (Verma *et al.*, 2018; Williams & Carter, 2009). It is important to highlight that high resolution opens the possibility of using electron diffraction, with TEM becoming an important tool for solving crystallographic problems in related fields such as agriculture, food, or the environment that were not assessed until now (Bendersky & Gayle, 2001). Moreover, the electron transmitted portion in TEM is focused through the sample,

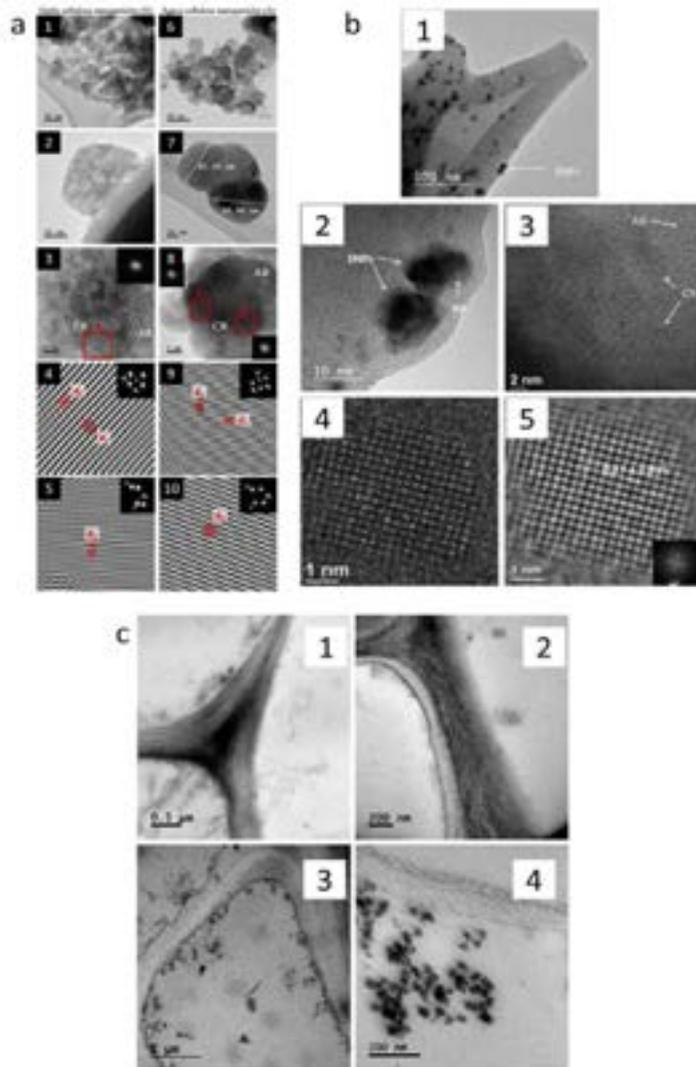
and the electron energy loss is detected by the STEM mode based on the use of an electron spectrometer. This technique is also known as electron energy loss spectroscopy (EELS), where the emitted atoms of the sample can be detected using an electron spectrometer (figure 12b4) (Hawkes & Spence, 2019; Kulkarni, 2015). Furthermore, another technique named energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) (Verma *et al.*, 2018), based on the characteristic X-rays emitted by each element atom in the sample, can be detected using an X-ray spectrometer, which provides elemental information about the composition of samples (figure 12b5).

TEM has been used in different fields of research, such as agriculture, food, and the environment, and some examples are collected in tables 1-3. In the agricultural field, Hernández-Varela *et al.* (2021a) studied the crystalline structure of cellulose nanoparticles obtained by ball milling using the d-spacing and angles obtained from a conventional TEM image (figure 13a). The results indicate that TEM analysis of the samples from agro-food wastes is a new field of research that needs further study to understand the triclinic and monoclinic structures, which depend on the initial microstructure and origin of the cellulose source. The authors used TEM images depicting cellulose nanoparticles of garlic (figures 13a1 and 13a2) and agave (figures 13a6 and 13a7). Then, crystalline lattices (figures 13a3 and 13a8) were obtained from a high resolution in the focus plane of the sample and used to produce a Fast Fourier Transform (FFT, insets). This facilitates a crystallographic analysis producing a masked FFT and finally an inverse Fast Fourier Transform (IFFT) with their corresponding masks (insets) for garlic (figures 13a4 and 13a5) and agave (figures 13a9 and 13a10). These IFFT were used for measuring d-spacings (d_1 , d_2 , d_3) along with angles (α , β , γ) and presented the possibility of the elucidation of the monoclinic and triclinic crystalline structure for this cellulose obtained from agro-wastes.

Furthermore, in food science, Neri-Torres *et al.* (2016) used *Spirulina* (*Arthrospira maxima*) nanoparticles (SNP) obtained by high-impact mechanical milling and determined their size and lattice spacing as well as SNP composition using high-resolution TEM and STEM. This study revealed the crystalline zones that facilitate the wall material study where nanoparticles were disposed of, and also the lattice-plane spacings normally based on maltodextrin chains shown in figure 13b. The authors used TEM images of *Spirulina* nanoparticles after three h of mechanical milling (figure 13b1), which showed single *Spirulina* nanoparticles (figure 13b2) for a completed molecular structure and molecular lattice analysis of a crystalline region in a *Spirulina* nanoparticle (figures 13b3 and 13b4, respectively). Finally, an exit wave reconstruction phase image obtained from 40 images with different defocus settings was analyzed (figure 13b5), within which was found a spacing in the of 0.270 ± 0.015 nm nanoparticle, which was previously reported for nanosized starch hydrolysates.

As another application of conventional TEM, TiO_2 nanoparticles in the cell walls of tomato root were studied by Nicolás-Álvarez *et al.* (2021). As a result, figure 13c shows the agglomerates of TiO_2 disposed near the cell wall.

FIGURE 13. Examples of TEM application in agricultural, food, and environmental samples. a) TEM images of cellulose nanoparticles of garlic (1 and 2) and agave (6 and 7). Crystalline lattices (3 and 8) obtained from a high-resolution in-focus plan of the sample were used to produce a Fast Fourier Transform (FFT, inset), which enables a crystallographic analysis to be carried out, producing a masked FFT and finally an inverse Fast Fourier Transform (IFFT) with their corresponding masks (insets) for garlic (4 and 5) and agave (9 and 10). These IFFT were used for measuring d-spacings (d_1 , d_2 , d_3) and angles (α , β , γ). CR: crystalline regions; AR: amorphous regions. b) TEM images of Spirulina nanoparticles after three h of mechanical milling (1) which show single Spirulina nanoparticles (2); (3 and 4) molecular structure and molecular lattice of a crystalline region in a Spirulina nanoparticle; (5) exit wave reconstruction phase image obtained from 40 images with different defocus settings. SNPs, Spirulina's nanoparticle; CR, crystalline region; AR, amorphous region. c) Ultrastructure of tomato root by TEM of cell walls without TiO₂ nanoparticles (1 and 2) and cell walls with TiO₂ nanoparticles (3 and 4).



Source: a1-10): Adapted from (Hernández-Varela *et al.*, 2021a); b1-5): adapted from (Neri-Torres *et al.*, 2016); c1-4): adapted from (Nicolás-Álvarez *et al.*, 2021).

This analysis was implemented to perform the changes in the morphology of vegetal tissues when exposed to environmental contaminants. In particular, after 21 days of exposure to 20 mg/L TiO₂ NPs, tomato root cells showed TiO₂ NPs inside the cells near the cell wall (figures 13c3 and 13c4), which are less observable in the cells before exposition (figures 13c1 and 13c2). These results can be clearly observed by TEM image analysis.

To summarize every technique (LM: Photonic microscopy; CLSM: Confocal laser scanning microscopy; SRM: Super-resolution microscopy; SEM: Scanning electron microscopy; AFM: Atomic force microscopy; TEM: Transmission electron microscopy) and each field of investigation selected for this review (agriculture, food, and environment), tables 1, 2 and 3, were created for ease of understanding. Each table reports the type of samples, their preparation, and equipment used in the experimental part of the investigation. The most noteworthy results found in the investigation are reported to facilitate understanding each technique in a selected sample.

TABLE 1. Some examples of agricultural research using each microscopy technique mentioned in this review.

Microscopy Techniques	Samples	Sample preparation and equipment	Noteworthy results	References
LM	Cuajilote fruits (<i>Parmentiera edulis</i> D.C.).	Samples were subject to histological sectioning. They were placed in a water bath with histological gelatin, stained with Schiff's reagent and toluidine blue for polysaccharides and lignocellulosic compounds, then mounted on slides with a drop of Entellan mounting medium. Eclipse Ti-U, Nikon, Japan.	The difference between the cells of each region that comprise the fruit structure during the immature and mature stages was shown. It is possible to have a fruit selection criterion based on maturity, in which cellulose or lignin can be extracted with greater benefits from their fibers.	(Vicente-Flores et al., 2020)
CLSM	Garlic and agave cellulose were isolated by using a sequential extractive process.	Isolated cellulose was labeled with calcofluor white M2R, and lignocellulose was observed by autofluorescence. LSM 710, Zeiss, Germany.	CLSM enables the monitoring of the cellulose extraction; images confirm the gradual delignification of AF and the removal of external cells during alkaline and bleaching treatments.	(Hernández-Varela et al., 2021a)
SRM	RNA polymerase in <i>Arabidopsis thaliana</i> nuclei.	Leaves were fixed in formaldehyde /buffer to suspend nuclei; then Polymerase II was stained with goat anti-mouse Alexa488 and goat antimouse-Cy5 were visualized in a Carl-Zeiss Elyra microscope PS-1, Germany.	Distribution and aggregation of RNAPII were achieved with PALM and SIM in plant cells.	(Schubert & Weisshart, 2015)
SEM	Nopal spines were removed from nopal waste after 30 and 110 days of growth.	Transversal and longitudinal sections of nopal spines were cut and mounted in aluminum stubs with double-sided carbon adhesive tape ESEM, XL-30, Phillips, USA.	Environmental scanning electron microscopy (ESEM) helped characterize the overall structure of nopal spines.	(Marín-Bustamante et al., 2018)
AFM	Four apple cultivars (Golden Delicious, Granny Smith, Gala, and Red Delicious).	Tissues of each apple variety were placed on a glass slide fixation system, and pectin and cellulose were prepared with a 0.1 w % solution with ultrapure water, and 0.1 ml was placed on a glass slide and dried in a desiccator. Bioscope Catalyst, Bruker, USA (NP-10 probe).	It was confirmed that the stiffness and cell wall topography of isolated biopolymers (Young's modulus and roughness) has a strong correlation with the macroscopic firmness of each apple variety.	(Rojas-Candelas et al., 2021)
TEM	Cellulose nanoparticles (CNP) obtained by ball milling from garlic skin and agave fibers.	CNP after 2 h of milling dispersed in water and ultrasonic bath JEM2100 F, Jeol Ltd., Japan.	Crystalline structure, d-spacing, and angles obtained from triclinic and monoclinic structures of cellulose nanoparticles.	Hernández-Varela et al., 2021a)

LM: Photonic microscopy; CLSM: Confocal laser scanning microscopy; SRM: Super-resolution microscopy; SEM: Scanning electron microscopy; AFM: Atomic force microscopy; TEM: Transmission electron microscopy.
Source: Author's elaboration.

TABLE 2. Some examples of food research using each microscopy technique mentioned in this review.

Microscopy Techniques	Samples	Sample preparation and equipment	Noteworthy results	References
LM	Starch from frozen <i>jicama</i> (<i>P. erosus</i>) roots.	The samples were placed on a slide, and a drop of 50% glycerol solution was added; different zones on the slide were observed at 60X with a polarized light filter in an Eclipse Ti, Nikon, Japan.	It was shown that the crystalline structure and morphology of the starch granules are unchanged regardless of the pretreatment exposure time. Birefringence is also maintained.	(González-Lemus et al., 2018)
CLSM	Cellulose and pectin change during mango ripening.	Pectin and cellulose were isolated from the mango cell wall in different treatments; calcofluor was used to stain cellulose and was observed using a 60X objective and excitation line 405 nm.	Changes in visualization occurred in the mango cell wall structure during maturation; the extraction of cellulose is more convenient in the advanced ripening stage.	(Cárdenas-Pérez et al., 2018)
SRM	Fat and proteins in daily milk gels.	Fresh milk samples were homogenized under different pressure conditions, then milk fat was stained with Nile Red and Alexa488 for proteins Leica TSC SP8 STED microscope, Germany.	Proper identification of fat and proteins in food materials was acquired in STED.	(Glover et al., 2019)
SEM	Residual cake from castor beans after oil extraction using thermosonication extraction (TS) in a modified Soxhlet system.	Powders were placed in aluminum holders adhered with carbon tape and coated with cathodic sputtering JEOL JSM-7800 F, Japan.	Characterization of residual cake after TS extraction using backscattered electrons (BSE) presents the possibility of studying cellulosic compounds from residues.	(López-Ordaz et al., 2019)
AFM	Tissue and isolated cells from apple.	The tissue was cut and held between two slides. For the isolated cells, a glass slide was covered with a histological fixator solution of 40%. A drop of the single-cell solution was deposited on the glass. Bioscope Catalyst, Bruker, USA (NP-10 probe).	To measure local mechanical properties, the "point and shoot" method was used to perform a better indentation. The Young's modulus obtained for the cells in tissue was higher than that of the isolated cells due to the loss of structural rigidity caused by the alkaline method of isolation.	(Cárdenas-Pérez et al., 2016)
TEM	Spirulina (<i>Arthrospira maxima</i>) nanoparticles (SNP) by high-impact mechanical milling.	SNP, after three h of milling were vortexed for 5 min in water JEM-ARM 200CF, Jeol Ltd., Japan TEAM 0.5 microscope, FEI, USA.	High-resolution transmission electron microscopy of <i>Spirulina</i> nanoparticles showing their size and lattice spacing.	(Neri-Torres et al., 2016)

LM: Photonic microscopy; CLSM: Confocal laser scanning microscopy; SRM: Super-resolution microscopy; SEM: Scanning electron microscopy; AFM: Atomic force microscopy; TEM: Transmission electron microscopy. Source: Author's elaboration.

TABLE 3. Some examples of environmental research using each microscopy technique mentioned in this review.

Microscopy Techniques	Samples	Sample preparation and equipment	Noteworthy results	References
LM	<i>Salicornia bigelovii</i> stems.	The samples were cut into thin slices with a blade and a cryostat. The slices were stained with safranin (red), and fast green to observe the lignin (green) and cellulose (blue) of the cell wall. Eclipse Ti-U, Nikon, Japan.	It was possible to observe the distribution of NaCl crystals (cr) in the cross-section of the stem, and the abundance of NaCl crystals, located mainly in the parenchyma cells and vascular bundles (vb), was evident.	(Cárdenas-Pérez, Piernik, et al., 2020)
CLSM	Cellulose aerogels with garlic nanoparticle waste in a chitosan/alginate matrix.	Cellulose nanoparticles, chitosan, and alginate were specifically stained with Calcofluor white, Fluorescein 5-isothiocyanate (FITC), and rhodamine B, respectively; samples were excited by 405 nm, 488 nm, and 561 nm lasers.	Structural and mechanical conformation were evaluated, the identification of components along the sample was observed and labeled specifically with conventional dyes.	(Hernández-Varela et al., 2022)
SRM	BIVO ₄ photocatalyst.	BIVO ₄ particles with tunable truncated bipyramid morphology was assembled into a three-electrode photoelectrochemical microfluidic cell to reactions.	The electrocatalytic photoreaction in the surface of BIVO ₄ for the degradation of hydroquinone was monitored by SRM.	(Mao et al., 2019)
SEM	Epidermis from agave leaves (<i>A. atrovirens</i>) was obtained from waste after the elaboration of a local beverage (pulque).	Samples without cuticles were washed, dried, milled, and sieved. ESEM, TESCA Company, Czech Republic.	The microscopy technique was used to elucidate and corroborate the affinity capacity of the <i>A. atrovirens</i> epidermis for the removal of lead and copper.	(Hernández-Botello et al., 2020)
AFM	Aluminum nanoparticles (Al-NP).	Samples were dispersed in distilled and reconstituted water and sonicated, centrifuged at 6000 RPM for 5 min and the supernatant was subtracted and deposited in glass slides and then mounted onto an AFM. Innova, Veeco Instruments Inc, USA..	By AFM in contact mode, the size distribution of Al-NP was determined, dispersing in distilled water (87.95% <100 nm), with a numerical mean size (NMS) of 64.65 ± 21.43 nm and in reconstituted water (65.66% <100 nm), the NMS was 100.23 ± 49.67 nm.	(García-Medina et al., 2022)
TEM	TiO ₂ nanoparticles in cell walls of tomato root.	Fixed samples were cut in ultrathin slices and contrasted with uranyl acetate and lead citrate JEM-2100, Jeol Ltd., Japan.	TEM analysis inside the cells shows that TiO ₂ NPs are in the form of agglomerates very close to the wall of the cells.	(Nicolás-Álvarez et al., 2021)

LM: Photonic microscopy; CLSM: Confocal laser scanning microscopy; SRM: Super-resolution microscopy; SEM: Scanning electron microscopy; AFM: Atomic force microscopy; TEM: Transmission electron microscopy.
Source: Author's elaboration.

Conclusion

This review presented the main results obtained from microscopy techniques applied for agricultural, food, and environmental materials, based on their ultrastructure or morphology, depending on the microscopy technique used in the analysis. The resulting revision reveals that microscopy has a great potential for research in the growth of nanotechnology applied to less developed areas. It can become a relevant field of study involving nanotechnology for further and new projects to develop exciting and novel research. These ideas were clarified decades ago, although microscopy techniques cover several fields. A compilation of the types, capacities, and uses is needed for an in-depth understanding of these approaches, together with multidisciplinary work between researchers of different fields to increase the opportunities of using these techniques in more complex and difficult samples. Finally, this review presented a detailed and accurate guideline for students and researchers of nanoscience in biological fields and other areas of study which focus on plant-based, food, and eco-friendly technologies, as many researchers focus on cell biology, ignoring this field which has a significant impact on improving people's lives and the environment.

References

- Abbe, E. (1873). Beitrage zur Theorie des Mikroskops und der mikroskopischen Wahrnehmung. *Arch. Mikroskop.*, X: 413-420.
- Abdel-Hafez, S. M., Hathout, R. M. & Sammour, O. A. (2018). Tracking the transdermal penetration pathways of optimized curcumin-loaded chitosan nanoparticles via confocal laser scanning microscopy. *International Journal of Biological Macromolecules*, 108: 753-764. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.10.170>.
- Almada, P., Culley, S. & Henriques, R. (2015). PALM and STORM: Into large fields and high-throughput microscopy with sCMOS detectors. *Methods*, 88: 109-121. <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2015.06.004>.
- Bendersky, L. A. & Gayle, F. W. (2001). Electron diffraction using transmission electron microscopy. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 106(6): 997-1012. <https://doi.org/10.6028/jres.106.051>.
- Benini, K. C. C. de C., Voorwald, H. J. C., Cioffi, M. O. H., Rezende, M. C. & Arantes, V. (2018). Preparation of nanocellulose from *Imperata brasiliensis* grass using Taguchi method. *Carbohydrate Polymers*, 192(March): 337-346. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.055>.
- Binnig, G. & Quate, C. F. (1986). Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9): 930-933. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>.
- Bradbury, S. & Evennett, P. J. (2019). *Contrast techniques in light microscopy*. CRC press LLC.
- Butt, H. J., Cappella, B. & Kappl, M. (2005). Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science*

- Reports*, 59(1-6): 1-152. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2005.08.003>.
- Cárdenas-Pérez, S., Chanona-Pérez, J. J., De Jesús Perea-Flores, M., Calderón, H., Piernik, A., López-Soto, K. D. & García González, C. B. (2020). Microstructure of *Salicornia bigelovii* stems under photonic and electron microscopy. *Microscopy and Microanalysis*, 26(S2): 360-362. <https://doi.org/10.1017/S1431927620014385>.
- Cárdenas-Pérez, S., Chanona-Pérez, J. J., Güemes-Vera, N., Cybulska, J., Szymanska-Chargot, M., Chylinska, M., Koziół, A., Gawkowska, D., Pieczywek, P. M. & Zdunek, A. (2018). Structural, mechanical and enzymatic study of pectin and cellulose during mango ripening. *Carbohydrate Polymers*, 196(May): 313-321. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.05.044>.
- Cárdenas-Pérez, S., Chanona-Pérez, J. J., Méndez-Méndez, J. V., Calderón-Domínguez, G., López-Santiago, R. & Arzate-Vázquez, I. (2016). Nanoindentation study on apple tissue and isolated cells by atomic force microscopy, image and fractal analysis. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 34: 234-242. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.02.004>.
- Cárdenas-Pérez, S., Méndez-Méndez, J. V., Chanona-Pérez, J. J., Zdunek, A., Güemes-Vera, N., Calderón-Domínguez, G. & Rodríguez-González, F. (2017). Prediction of the nanomechanical properties of apple tissue during its ripening process from its firmness, color and microstructural parameters. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 39: 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2016.11.004>.
- Cárdenas-Pérez, S., Piernik, A., Ludwiczak, A., Duszyn, M., Szmidsztajn, A. & Chanona-Pérez, J. J. (2020). Image and fractal analysis as a tool for evaluating salinity growth response between two *Salicornia europaea* populations. *BMC Plant Biology*, 20(1): 1-14. <https://doi.org/10.1186/s12870-020-02633-8>.
- Chiarini-Garcia, H. & Melo, R. (2011). *Light microscopy*, Hélio Chiarini-García & R. C. N. Melo (eds.), vol. 689. Humana Press. <https://doi.org/10.1007/978-1-60761-950-5>.
- Coltharp, C. & Xiao, J. (2012). Superresolution microscopy for microbiology. *Cellular Microbiology*, 14(12): 1808-1818. <https://doi.org/10.1111/cmi.12024>.
- Cremer, C. & Masters, B. R. (2013). Resolution enhancement techniques in microscopy. *European Physical Journal H*, 38(3): 281-344. <https://doi.org/10.1140/epjh/e2012-20060-1>.
- Davidson, M. W., & Abramowitz, M. (2002). Optical microscopy. In *Encyclopedia of imaging science and technology*, 2(120): 1106–1141.
- Dempsey, G. T., Vaughan, J. C., Chen, K. H., Bates, M. & Zhuang, X. (2011). Evaluation of fluorophores for optimal performance in localization-based superresolution imaging. *Analysis*, 1st ed., 8(12). <https://doi.org/10.1083/jcb.201002018>.
- Dufrêne, Y. F. (2008). AFM for nanoscale microbe analysis. *Analyst*, 133(3): 297-301. <https://doi.org/10.1039/b716646j>.
- Dumbović, G., Sanjuan, X., Perucho, M. & Forcales, S. V. (2021). Stimulated emission depletion (STED) super resolution imaging of RNA- and protein-containing domains in fixed cells. *Methods*, 187(February 2020): 68-76. <https://doi.org/10.1016/j.meth.2020.04.009>.

- Friedrich, M. (2003). *Microscopy techniques for neuroscience*. Wiley, 212(2). <https://doi.org/10.1046/j.1365-2818.2003.01241.x>.
- García-Medina, S., Galar-Martínez, M., Cano-Viveros, S., Ruiz-Lara, K., Gómez-Oliván, L. M., Islas-Flores, H., Gasca-Pérez, E., Pérez-Pastén-Borja, R., Arredondo-Tamayo, B., Hernández-Varela, J. & Chanona-Pérez, J. J. (2022). Bioaccumulation and oxidative stress caused by aluminium nanoparticles and the integrated biomarker responses in the common carp (*Cyprinus carpio*). *Chemosphere*, 288(132462): 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132462>.
- García, R. & Pérez, R. (2002). Dynamic atomic force microscopy methods. *Surface Science Reports*, 47(6-8). [https://doi.org/10.1016/s0167-5729\(02\)00077-8](https://doi.org/10.1016/s0167-5729(02)00077-8).
- Gavara, N. (2016). Combined strategies for optimal detection of the contact point in AFM force-indentation curves obtained on thin samples and adherent cells. *Scientific Reports*, 6(February): 1-13. <https://doi.org/10.1038/srep21267>.
- Glover, Z. J., Bisgaard, A. H., Andersen, U., Povey, M. J., Brewer, J. R. & Simonsen, A. C. (2019). Cross-correlation analysis to quantify relative spatial distributions of fat and protein in superresolution microscopy images of dairy gels. *Food Hydrocolloids*, 97(July): 105225. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105225>.
- Goldstein, J., Newbury, D., Michael, J., Ritchie, N., Scott, J. & Joy, D. (2018). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis (Fourth)*. Springer. <https://doi.org/10.1080/09553006114550601>.
- González-Lemus, L. B., Calderón-Domínguez, G., De la Paz Salgado-Cruz, M., Díaz-Ramírez, M., Ramírez-Miranda, M., Chanona-Pérez, J. J., Güemes-Vera, N. & Farrera-Rebollo, R. R. (2018). Ultrasound-assisted extraction of starch from frozen jicama (*P. erosus*) roots: Effect on yield, structural characteristics and thermal properties. *CYTA – Journal of Food*, 16(1): 738-746. <https://doi.org/10.1080/19476337.2018.1462852>.
- Hawkes, P. & Spence, J. (eds.) (2019). *Handbook microscopy*. Springer.
- Hayden, J. E. (2002). Adventures on the dark side: An introduction to darkfield microscopy. *BioTechniques*, 32(4): 756-761. <https://doi.org/10.2144/02324bi01>.
- Hein, B., Willig, K. I. & Hell, S. W. (2008). Stimulated emission depletion (STED) nanoscopy of a fluorescent protein-labeled organelle inside a living cell. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105(38): 14271-14276. <https://doi.org/10.1073/pnas.0807705105>.
- Heintzmann, R. & Huser, T. (2017). Super-resolution structured illumination microscopy. *Chemical Reviews*, 117(23): 13890-13908. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00218>.
- Herman, B. & Lemasters, J. (1992). Optical microscopy: emerging methods and applications. *Methods in Molecular Biology*. Academic Press, Inc.
- Hernández-Botello, M. T., Barriada-Pereira, J. L., de Vicente, M. E. S., Mendoza-Pérez, J. A., Chanona-Pérez, J. J., López-Cortez, M. S. & Tellez-Medina, D. I. (2020). Determination of biosorption mechanism in biomass of agave, using spectroscopic and microscopic techniques for the purification of contaminated water. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 19(1): 215-226. <https://doi.org/10.24275/rmiq/IA501>.

- Hernández-Varela, J., Chanona-Pérez, J., Calderón-Benavides, H., Cervantes-Sodi, F. & Vicente-Flores, M. (2021a). Effect of ball milling on cellulose nanoparticles structure obtained from garlic and agave waste. *Carbohydrate Polymers*, 255(117347): 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117347>.
- Hernández-Varela, J. D., Chanona-Pérez, J. J., Calderón Benavides, H. A., Gallegos Cerda, S. D., Gonzalez Victoriano, L., Perea Flores, M. de J., Campos López, M., Rojas Candelas, L. E., & Arrendondo Tamayo, B. (2021b). CLSM and TIRF images from lignocellulosic materials: garlic skin and agave fibers study. *Microscopy and Microanalysis*, 27(S1): 1730-1734. <https://doi.org/10.1017/s1431927621006334>.
- Hernández-Varela, J., Villaseñor-Altamirano, S., Chanona-Pérez, J., González Victoriano, L., Perea Flores, M., Calderón Benavides, H., Cervantes Sodi, F., Martínez-Mercado, E. & Morgado Aucar, P. (2022). Effect of cellulose nanoparticles from garlic waste on the structural, mechanical, thermal and dye removal properties of chitosan/alginate aerogel. *Journal of Polymer Research*, 29(133): 1-16. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-02926-6>.
- Huszka, G. & Gijs, M. A. M. (2019). Superresolution optical imaging: A comparison. *Micro and Nano Engineering*, 2: 7-28. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mne.2018.11.005>.
- Jalili, N. & Laxminarayana, K. (2004). A review of atomic force microscopy imaging systems: Application to molecular metrology and biological sciences. *Mechatronics*, 14(8): 907-945. <https://doi.org/10.1016/j.mechatronics.2004.04.005>.
- Jonkman, J., Brown, C. M., Wright, G. D., Anderson, K. I. & North, A. J. (2020). Tutorial: guidance for quantitative confocal microscopy. *Nature Protocols*, 15(5): 1585-1611. <https://doi.org/10.1038/s41596-020-0313-9>.
- Jost, A. & Heintzmann, R. (2013). *Superresolution multidimensional imaging with structured illumination microscopy keynote topic*. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-071312-121648>.
- Kim, M. & Chelikowsky, J. R. (2014). Simulated non-contact atomic force microscopy for GaAs surfaces based on real-space pseudopotentials. *Applied Surface Science*, 303: 163-167. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.02.127>.
- Klar, T. A., Jakobs, S., Dyba, M., Egner, A. & Hell, S. W. (2000). Fluorescence microscopy with diffraction resolution barrier broken by stimulated emission. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 97(15): 8206-8210. <https://doi.org/10.1073/pnas.97.15.8206>.
- Kozma, E. & Kele, P. (2019). Fluorogenic probes for superresolution microscopy. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 17(2): 215-233. <https://doi.org/10.1039/c8ob02711k>.
- Kudalkar, E. M., Davis, T. N. & Asbury, C. L. (2016). Single-molecule total internal reflection fluorescence microscopy. *Cold Spring Harbor Protocols*, 2016(5): 435-438. <https://doi.org/10.1101/pdb.top077800>.
- Kulkarni, S. K. (2015). *Nanotechnology – Principles and Practices*. Springer.
- Kwaśniewska, A., Świetlicki, M., Prószyński, A. & Gładyszewski, G. (2021). The quantitative nanomechanical mapping of starch/kaolin film surfaces by peak force afm. *Polymers*, 13(2): 1-11. <https://doi.org/10.3390/polym13020244>.

- Lacey, A. J. (1999). *Light microscopy in biology: A practical approach* (Secod). Oxford University Press.
- Lawlor, D. (2019). *Introduction to light microscopy*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-05393-2>.
- Lenthe, W. C., Stinville, J. C., Echlin, M. P., Chen, Z., Daly, S. & Pollock, T. M. (2018). Advanced detector signal acquisition and electron beam scanning for high resolution SEM imaging. *Ultramicroscopy*, 195(September): 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2018.08.025>.
- López-Ordaz, P., Chanona-Pérez, J. J., Perea-Flores, M. J., Sánchez-Sources, C. E., Mendoza-Pérez, J. A., Arzate-Vázquez, I., Yáñez-Fernández, J. & Torres-Ventura, H. H. (2019). Effect of the extraction by thermosonication on castor oil quality and the microstructure of its residual cake. *Industrial Crops and Products*, 141: 111760. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111760>.
- Manley, S., Gillette, J. M., Patterson, G. H., Shroff, H., Hess, H. F., Betzig, E. & Lipincott-Schwartz, J. (2008). High-density mapping of single-molecule trajectories with photoactivated localization microscopy. *Nature Methods*, 5(2): 155-157. <https://doi.org/10.1038/nmeth.1176>.
- Mao, X., Liu, C., Hesari, M., Zou, N. & Chen, P. (2019). Superresolution imaging of non-fluorescent reactions via competition. *Nature Chemistry*, 11(8): 687-694. <https://doi.org/10.1038/s41557-019-0288-8>.
- Marin-Bustamante, M. Q., Chanona-Pérez, J. J., Güemes-Vera, N., Arzate-Vázquez, I., Perea-Flores, M. J., Mendoza-Pérez, J. A., Calderón-Domínguez, G., & Casarez-Santiago, R. G. (2018). Evaluation of physical, chemical, microstructural and micromechanical properties of nopal spines (*Opuntia ficus-indica*). *Industrial Crops and Products*, 123: 707-718. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.07.030>.
- McMullan, D. (1995). Scanning electron microscopy 1928-1965. *Scanning*, 17(3): 175-185. <https://doi.org/10.1002/sca.4950170309>.
- Mikami, H., Harmon, J., Kobayashi, H., Hamad, S., Wang, Y., Iwata, O., Suzuki, K., Ito, T., Aisaka, Y., Kutsuna, N., Nagasawa, K., Watarai, H., Ozeki, Y. & Goda, K. (2018). Ultrafast confocal fluorescence microscopy beyond the fluorescence lifetime limit. *Optica*, 5(2): 117. <https://doi.org/10.1364/optica.5.000117>.
- Mondal, P. P. & Diaspro, A. (2014). *Fundamentals of fluorescence microscopy*. In *Fluorescence Microscopy*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-7545-9>.
- Neri-Torres, E. E., Chanona-Pérez, J. J., Calderón, H. A., Torres-Figueroa, N., Chamorro-Cevallos, G., Calderón-Domínguez, G. & Velasco-Bedrán, H. (2016). Structural and physicochemical characterization of Spirulina (*Arthrospira maxima*) nanoparticles by high-resolution electron microscopic techniques. *Microscopy and Microanalysis*, 22(4): 887-901. <https://doi.org/10.1017/S1431927616011442>.
- Nicolás-Álvarez, D. E., Andraca-Adame, J. A., Chanona-Pérez, J. J., Méndez-Méndez, J. V., Borja-Urby, R., Cayetano-Castro, N., Martínez-Gutiérrez, H. & López-Salazar, P. (2021). Effects of TiO₂ nanoparticles incorporation into cells of tomato roots. *Nanomaterials*, 11(5): 1-14. <https://doi.org/10.3390/nano11051127>.
- Oatley, C. W. (1982). The early history of the scanning electron microscope. *Journal*

- of *Applied Physics*, 53(2). <https://doi.org/10.1063/1.331666>.
- Oheim, M., Salomon, A., Weissman, A., Brunstein, M. & Becherer, U. (2019). Calibrating evanescent-wave penetration depths for biological TIRF microscopy. *Bio-physical Journal*, 117(5): 795-809. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2019.07.048>.
- Olivier, T. & Moine, B. (2013). Confocal laser scanning microscopy. *Optics in Instruments*, 1-77. <https://doi.org/10.1002/9781118574386.ch1>.
- Ortega-Toro, R., Contreras, J., Talens, P. & Chiralt, A. (2015). Physical and structural properties and thermal behaviour of starch-poly(ϵ -caprolactone) blend films for food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 5: 10-20. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2015.04.001>.
- Pujals, S., Feiner-Gracia, N., Delcanale, P., Voets, I. & Albertazzi, L. (2019). Super-resolution microscopy as a powerful tool to study complex synthetic materials. *Nature Reviews Chemistry*, 3(2): 68-84. <https://doi.org/10.1038/s41570-018-0070-2>.
- Pyrz, W. D. & Buttrey, D. J. (2008). Particle size determination using TEM: A discussion of image acquisition and analysis for the novice microscopist. *Langmuir*, 24(20): 11350-11360. <https://doi.org/10.1021/la801367j>.
- Rayleigh, L. (1896). On the theory of optical images, with special reference to the microscope. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 42(255): 167-195. <https://doi.org/10.1080/14786449608620902>.
- Rojas-Candelas, L. E., Chanona-Pérez, J. J., Méndez Méndez, J. V., Perea-Flores, M. J., Cervantes-Sodi, F., Hernández-Hernández, H. M. & Marin-Bustamante, M. Q. (2021). Physicochemical, structural and nanomechanical study elucidating the differences in firmness among four apple cultivars. *Postharvest Biology and Technology*, 171:111342. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2020.111342>.
- Schubert, V. & Weisshart, K. (2015). Abundance and distribution of RNA polymerase II in *Arabidopsis* interphase nuclei. *Journal of Experimental Botany*, 66(6): 1687-1698. <https://doi.org/10.1093/jxb/erv091>.
- Smolyakov, G., Pruvost, S., Cardoso, L., Alonso, B., Belamie, E. & Duchet-Rumeau, J. (2016). AFM PeakForce QNM mode: Evidencing nanometre-scale mechanical properties of chitin-silica hybrid nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, 151: 373-380. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.042>.
- Splinter, R. (2010). Confocal microscopy. *Handbook of physics in medicine and biology*. March 2012, 27-1-27-5. <https://doi.org/10.1201/9781420075250>.
- Torres-Ventura, H. H., Chanona-Pérez, J. J., Dorantes-Álvarez, L., Cauich-Sánchez, P. I., Méndez-Méndez, J. V., Aparicio-Ozores, G. & López-Ordaz, P. (2022). Effect of pepper extracts on the viability kinetics, topography and quantitative nanomechanics (QNM) of *Campylobacter jejuni* evaluated with AFM. *Micron*, 152(November 2021). <https://doi.org/10.1016/j.micron.2021.103183>.
- Vaughan, J. C., Jia, S. & Zhuang, X. (2012). Ultrabright photoactivatable fluorophores created by reductive caging. *Nature Methods*, 9(12): 1181-1184. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2214>.
- Verma, D. S., Khan, L. U., Kumar, S. & Khan, S. B. (2018). *Handbook of materials characterization*. S. Sharma (ed.). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_3.

- Vicente-Flores, M., Güemes-Vera, N., Chanona-Pérez, J. J., Perea-Flores, M. de J., Arzate-Vázquez, I., Sánchez-Sources, C. E. & Quintero-Lira, A. (2020). Study of cellular architecture and micromechanical properties of *cuajilote* fruits (*Parmentiera edulis* D. C.) using different microscopy techniques. *Microscopy Research and Technique*, 84(1): 1-16. <https://doi.org/10.1002/jemt.23559>.
- Villegas-Hernández, L. E., Nystad, M., Ströhl, F., Basnet, P., Acharya, G. & Ahluwalia, B. S. (2020). Visualizing ultrastructural details of placental tissue with super-resolution structured illumination microscopy. *Placenta*, 97: 42-45. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.placenta.2020.06.007>.
- Williams, D. B. & Carter, C. B. (2009). *Transmission electron microscopy*. D. B. Williams & C. B. Carter (eds.). Bull Acad Sci USSR Phys Ser (Columbia Tech Transl), 32(6). Springer.
- Winey, M., Meehl, J. B., O'Toole, E. T. & Giddings, T. H. (2014). Conventional transmission electron microscopy. *Molecular Biology of the Cell*, 25(3): 319-323. <https://doi.org/10.1091/mbc.E12-12-0863>.
- Yang, Z., Sharma, A., Qi, J., Peng, X., Lee, D. Y., Hu, R., Lin, D., Qu, J. & Kim, J. S. (2016). Superresolution fluorescent materials: An insight into design and bio-imaging applications. *Chemical Society Reviews*, 45(17): 4651-4667. <https://doi.org/10.1039/c5cs00875a>.

Utilización de nanopartículas de plata en la micropropagación de plantas

Use of silver nanoparticles in plant micropropagation

Jericó Jabín Bello-Bello*[†] y José Luis Spinoso-Castillo*

ABSTRACT: Micropropagation or *in vitro* propagation is the asexual propagation of plants using plant tissue culture (PTC) techniques. Despite the advantages of these techniques, the explants contamination, the asepsis in culture medium and the *in vitro* accumulation of ethylene in some species, have been a problem that affects the micropropagation. The recent application of silver nanoparticles (NPsAg) in micropropagation has become an effective tool for solving these issues. In addition, in laboratory studies it has been showed that NPsAg, at low concentrations, have a dose-respond effect on plant development, define as hormesis. In this article we reviewed the NPsAg effects on contamination reduction, inhibition of ethylene effects and development stimulation during micropropagation. Besides, they are an alternative to others applications in PTC and modern agriculture.

KEYWORDS: nanotechnology, silver nanoparticles, plant biotechnology, *in vitro* culture, hormesis.

RESUMEN: La micropropagación o propagación *in vitro* es la propagación asexual de plantas utilizando técnicas de cultivo de tejidos vegetales (CTV). A pesar de las ventajas de estas técnicas, la contaminación de explantes, la asepsia del medio de cultivo y la acumulación de etileno en algunas especies han sido un problema que afecta la micropropagación. La reciente aplicación de las nanopartículas de plata (NPsAg) en la micropropagación se ha convertido en una alternativa eficiente para la solución a estos inconvenientes. Además, en estudios de laboratorio se ha demostrado que las NPsAg, a bajas concentraciones, tiene un efecto dosis-respuesta sobre el desarrollo vegetal, conocido como hormesis. En este artículo revisamos los efectos de las NPsAg sobre la reducción de la contaminación, inhibir los efectos de etileno y promover el desarrollo durante la micropropagación. Además, son una alternativa para otras aplicaciones en el CTV y en la agricultura moderna.

PALABRAS CLAVE: nanotecnología, nanopartículas de plata, biotecnología vegetal, cultivo *in vitro*, hormesis.

Introducción

La micropropagación se refiere a la propagación asexual o clonación *in vitro* de plantas, utilizando técnicas de cultivo *in vitro* de CTV. Estas técnicas son una herramienta de la biotecnología vegetal que permite la conservación, manipulación, saneamiento y clonación de plantas bajo condiciones artificiales, controladas y asépticas (Ramírez-Mosqueda *et al.*, 2020). La clona-

Recibido: 27 de julio, 2021.

Aceptado: 5 de julio, 2022.

Publicado: 22 de agosto, 2022.

* Colegio de Postgraduados Campus Córdoba, Amatlán de los Reyes, Veracruz, México.

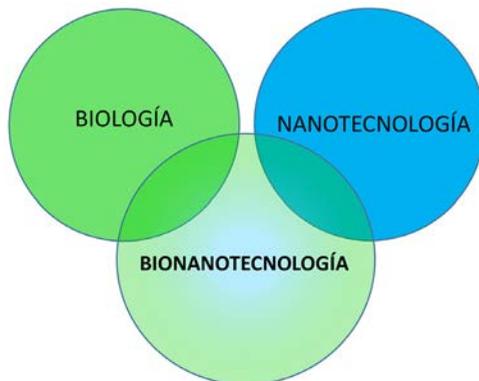
[†] Autor de correspondencia: jericobello@gmail.com



ción *in vitro* es una alternativa para la producción de plantas genéticamente homogéneas, vigorizadas, libres de plagas y enfermedades. Esto se logra cultivando los tejidos en un medio artificial rico en nutrientes y compuestos orgánicos para su multiplicación en condiciones de laboratorio.

En la actualidad, la micropropagación de plantas cuenta con un gran potencial productivo; siendo explotada en laboratorios comerciales y de investigación, principalmente para la propagación de plantas ornamentales, de importancia agroalimentaria y forestal. Sin embargo, durante las etapas de la micropropagación pueden ocurrir problemas asociados con la contaminación y problemas relacionados con la acumulación de etileno en los recipientes de cultivo (Aragón *et al.*, 2014; Bello-Bello *et al.*, 2021). Una alternativa para la solución a estos problemas es mediante el uso de bionanotecnología. La bionanotecnología es una ciencia que integra la biología y la nanotecnología para la producción, transformación y/o conservación desde biomoléculas hasta organismos utilizando nanomateriales (figura 1).

FIGURA 1. Bionanotecnología: integración de la biología y la nanotecnología.



Fuente: Elaboración de los autores.

La bionanotecnología ha permitido la aplicación de diferentes materiales a escala nanométrica (0-10 nm) como las nanopartículas de plata (NPsAg). Las NPsAg tienen aplicación para la eliminación de agentes microbianos contaminantes como los hongos y bacterias (Vázquez-Muñoz *et al.*, 2017; Acharya y Pal, 2020; Crisan *et al.*, 2021; Villarreal-Gómez *et al.*, 2021) y para disminuir los efectos de acumulación de etileno en los cultivos *in vitro* (Manh-Cuong *et al.*, 2021; Tung *et al.*, 2021a y 2021b). El uso de NPsAg en el CTV es parte del desarrollo de la bionanotecnología (Castro-González *et al.*, 2019; Salama *et al.*, 2021). Las NPsAg tienen las ventajas de poseer un amplio espectro microbicida, no generan resistencia antimicrobiana, son fáciles de adquirir, no son tóxicas a concentraciones adecuadas y son económicas en comparación con otros productos. Además, las NPsAg se han utilizado en

plantas para inducir la germinación, aumentar el rendimiento de los cultivos y promover el desarrollo de los cultivos *in vitro* (Spinoso-Castillo *et al.*, 2017; Castro-González *et al.*, 2019; Manh-Cuong *et al.*, 2021; Salama *et al.*, 2021; Tung *et al.*, 2021b). Sin embargo, una de las desventajas es que debe evaluarse la concentración de las NPsAg para cada modelo de estudio, así como la citotoxicidad en diferentes organismos y su posible afectación a microorganismos benéficos en el ambiente.

Algunos estudios en plantas se han enfocado en descubrir los efectos de las NPsAg sobre la actividad microbicida (Sarmast y Salehi, 2016; Spinoso-Castillo *et al.*, 2017; Kale *et al.*, 2021), inhibición de etileno e inducción de hormesis bajo condiciones *in vitro* (Bello-Bello *et al.*, 2017; Ramírez-Mosqueda *et al.*, 2020; Hu y Xianyu, 2021; Manh-Cuong *et al.*, 2021; Tung *et al.*, 2021a). La hormesis se caracteriza por estimular el desarrollo por bajas concentraciones e inhibición por concentraciones elevadas (Calabrese, 2008; Calabrese y Mattson, 2011; Calabrese *et al.*, 2021). Debido a la importancia que tiene la micropropagación, es importante estudiar los efectos que tienen las NPsAg para este sistema de producción *in vitro* de plantas. En esta revisión se describe el uso de las NPsAg como agente microbicida, inhibidor de efectos de etileno y como estimulador del desarrollo de las plantas en laboratorio.

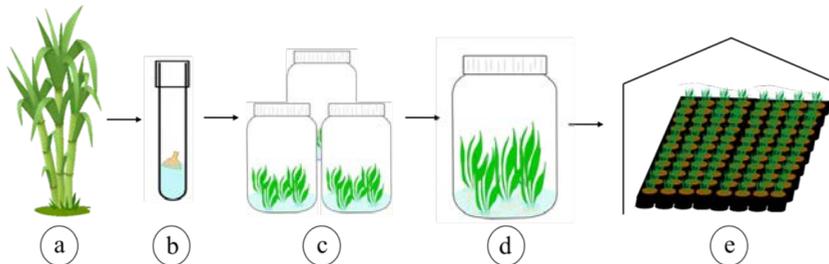
Metodología para la sección bibliográfica

La búsqueda sistemática para esta revisión se realizó considerando artículos publicados en texto completo y en idioma inglés. También se consideraron artículos con estudios en plantas *in vitro* sobre actividad antimicrobiana de NPsAg. Se incluyeron artículos de información científica en bases de datos como: Science Direct, PubMed y Web of Science. Las palabras clave utilizadas fueron: nanotecnología, nanopartículas de plata, biotecnología vegetal, cultivo *in vitro* y hormesis. Para la selección de artículos adecuados al tema, se revisaron los títulos y después la información que aporta el resumen, así como en los criterios de inclusión. La concentración de nanopartículas empleada en otros estudios fue utilizada para comparar la efectividad antimicrobiana y el efecto hormético en la micropropagación de plantas. Adicionalmente, se incluyeron artículos científicos, de divulgación y comunicaciones personales de los autores para interpretar de manera clara la difusión de este artículo.

Micropropagación de plantas

Para comprender las diferentes aplicaciones de las NPsAg durante la micropropagación de plantas es importante conocer las diferentes etapas de esta técnica de producción de plantas. La micropropagación es un proceso que consta de cinco fases o etapas básicas: 0) selección de la planta madre, 1) establecimiento, 2) multiplicación, 3) elongación y enraizamiento, y, 4) aclimatación (figura 2). A continuación, se describen cada una de estas:

FIGURA 2. Etapas de la micropropagación: a) selección de la planta madre, b) establecimiento, c) multiplicación, d) elongación y enraizamiento y e) aclimatización.



Fuente: Elaboración de los autores.

Fase 0: Selección de la planta madre. En esta etapa se incluyen dos aspectos fundamentales: la selección adecuada de la especie y pretratamientos de la planta madre. La selección consiste en la identificación taxonómica correcta de la especie, accesión, cultivo o variedad que se necesita para su establecimiento. El material vegetal de partida se llama explante, que puede ser cualquier parte de la planta, y proviene de una planta élite seleccionada. El pretratamiento de la planta madre consiste en el crecimiento de la planta en cuarentena bajo condiciones estrictas de sanidad para reducir los riesgos de contaminación.

Fase I: Establecimiento. El comienzo de los cultivos *in vitro* consiste en la selección del explante y asepsia del mismo para iniciar el cultivo aséptico en un medio de cultivo artificial. En esta etapa se requiere del uso de agentes químicos que garanticen la asepsia de los explantes como son: alcohol, hipoclorito de sodio, cloruro de mercurio, peróxido de hidrógeno, NPsAg, entre otros. El objetivo de esta etapa es establecer cultivos limpios y fisiológicamente viables para, posteriormente, iniciar el proceso de multiplicación.

Fase II: Multiplicación. El objetivo de esta fase es la producción del mayor número posible de brotes a partir de los propágulos establecidos. Los brotes deben multiplicarse durante un número definido de subcultivos para evitar posibles mutaciones y mantener un coeficiente de multiplicación estable a través del tiempo. En la fase de multiplicación, las NPsAg pueden tener un efecto hormético que promueva un mayor número de brotes por explante.

Fase III: Elongación y enraizamiento. En esta fase, los brotes obtenidos durante la etapa de multiplicación crecen hasta desarrollar un sistema radical y una altura adecuada que les permite ser transferidos a un sustrato en condiciones de invernadero para su aclimatización. Las NpsAg, también pueden inducir un desarrollo durante esta etapa.

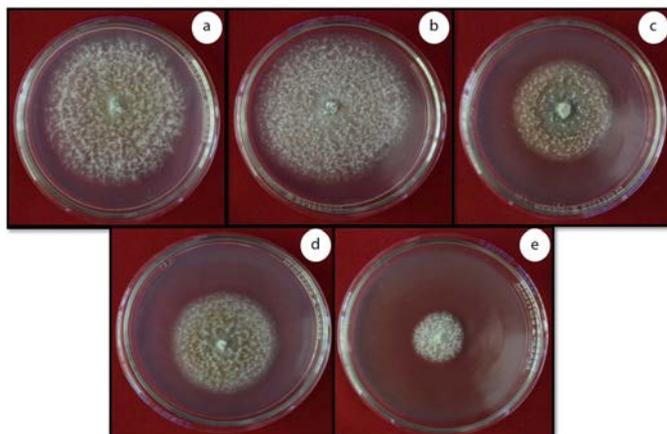
Fase IV: Aclimatización. Los objetivos de esta fase son lograr la supervivencia de las plantas al momento del trasplante y el inicio del crecimiento bajo condiciones de invernadero. La aclimatización es importante para la rentabilidad de un sistema de micropropagación. Esto debido a que si las plantas no sobreviven se pueden llegar a tener cuantiosas pérdidas económicas.

Efecto microbicida de las NPsAg

La contaminación en la micropropagación de plantas puede deberse a microorganismos endófitos (habitan entre los tejidos de la planta), manipulación, tolerancia de microorganismos a la esterilización por calor en autoclave, resistencia a antibióticos y fungicidas. Los contaminantes *in vitro* pueden afectar el crecimiento de los explantes compitiendo por agua, luz, espacio y nutrientes. La contaminación es un problema grave durante la micropropagación, ya sea a pequeña escala o de manera comercial. Una alternativa para eliminar los contaminantes son la utilización de NPsAg, las cuales en adecuadas concentraciones tienen la capacidad de eliminar hongos, bacterias y virus, sin ocasionar efectos que limiten el desarrollo de los explantes. Existen diferentes mecanismos de acción de NPsAg sobre los contaminantes: 1) la liberación de iones Ag^+ genera estrés oxidativo y más adelante apoptosis o muerte celular; 2) el contacto directo de las NPsAg con las paredes celulares de los microorganismos ocasionando la destrucción de la integridad celular; 3) la generación de especies reactivas de oxígeno ocasiona daños en la estructura del ADN de los microorganismos (Juárez-Moreno *et al.*, 2016; Guo *et al.*, 2020; Hu y Xianyu, 2021) e inhibe la replicación en virus (Almanza-Reyes *et al.*, 2021). Debido a su mecanismo de acción sobre algunos microorganismos, las NPsAg no generan resistencia a bactericidas y fungicidas, esta característica las convierte en una de las mejores alternativas para el control de la contaminación durante la micropropagación (Borrego *et al.*, 2016; Vázquez-Muñoz *et al.*, 2017; Villarreal-Gómez *et al.*, 2021). Las NPsAg pueden ser aplicadas de dos formas: durante la desinfección de explantes en una solución acuosa y/o agregadas al medio de cultivo. En la micropropagación, las NPsAg se han utilizado para disminuir la contaminación en pino (*Araucaria excelsa* R. Br.) var. *Glauca*, vainilla (*Vanilla planifolia* Jacks. ex Andrews), almendro x melocotonero (*Prunus amygdalus* L. x *Prunus pérsica* L.) y clavel (*Dianthus caryophyllus* L.) (Sarmast *et al.*, 2011; Arab *et al.*, 2014; Ahmadian *et al.*, 2015; Pastelín-Solano *et al.*, 2020). Además, las NPsAg han tenido diversas aplicaciones, han sido utilizadas para la eliminación del virus causante de la fiebre del valle del rift (Rift Valley Fever Virus, RVFV) con una concentración de $12 \mu\text{g mL}^{-1}$, inhibición de bacterias Gram negativas y Gram positivas como *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus* a una concentración mínima inhibitoria de $12 \mu\text{g mL}^{-1}$, eliminación de *Candida albicans* con una concentración de $18 \mu\text{g mL}^{-1}$, inhibición del crecimiento de microalgas (*Rhodomonas* sp.) con una concentración de $4 \mu\text{g mL}^{-1}$ y de igual manera para líneas de células animal y líneas de células de cáncer en humano a concentraciones que van desde los 7.5 a $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ (HeLa: MDA-MB-231) (Vázquez-Muñoz *et al.*, 2014 y 2017; Borrego *et al.*, 2016; Castañeda-Yslas *et al.*, 2021).

En la figura 3 se puede observar la inhibición del crecimiento del hongo *Sordaria tomento-alba* en PDA (agar papa y dextrosa) suplementado con diferentes concentraciones de NPsAg.

FIGURA 3. Inhibición del crecimiento del hongo *Sordaria tomento-alba* en agar papa y dextrosa (PDA) suplementado con diferentes concentraciones de NPsAg después de 21 días de incubación: a) 0, b) 25, c) 50, d) 100 y e) 200 mg L⁻¹ de NPsAg.



Fuente: Elaboración de los autores.

Reducción de efectos de etileno en los cultivos *in vitro*

El etileno (C₂H₄) es una hormona vegetal que se encuentra en estado gaseoso con actividad biológica a bajas concentraciones (Manh-Cuong *et al.*, 2021). En el CTV, en algunas especies, el etileno afecta el crecimiento y diferenciación de las células, tejidos y órganos durante la micropropagación (figura 4).

FIGURA 4. Efectos del etileno *in vitro* sobre el tallo de estevia (*Stevia rebaudiana* B.); a) formación de callo en la base del tallo, b) abscisión de hojas hasta defoliación completa en plantas *in vitro*, c) formación de callo a lo largo del tallo y d) formación de callo en hoja.

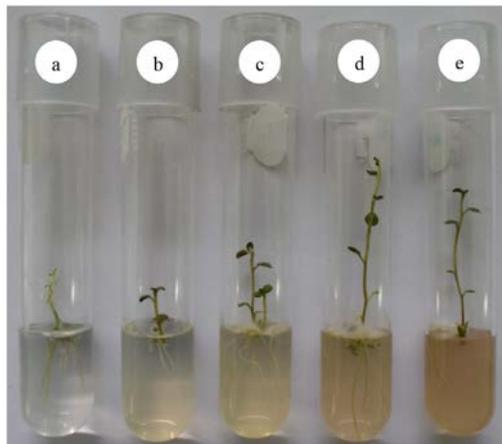


Fuente: Elaboración de los autores.

El papel del etileno en el CTV no está completamente dilucidado. En algunas especies como el arroz (*Oriza sativa* L.), rosa (*Rosa hybrida* L.) y ginseng (*Panax vietnamensis* Ha et Grushv), el etileno *in vitro* promueve la regeneración de plantas (Da Costa y Sharma, 2016; Ngan *et al.*, 2020; Manh-Cuong *et al.*, 2021). Sin embargo, especies como papa (*Solanum tuberosum* L.), estevia (*Stevia rebaudiana* B.), todas las especies de chile y algunos forestales, presentan alta sensibilidad a este gas. La adición de compuestos como cloruro de cobalto (CoCl_2) o nitrato de plata (AgNO_3), pueden inhibir la síntesis o percepción de etileno, respectivamente (Giridhar *et al.*, 2004). El AgNO_3 ha sido utilizado para contrarrestar los síntomas de etileno en plantas (Cardoso, 2019; Manh-Cuong *et al.*, 2021). En el CTV, se ha utilizado AgNO_3 para inhibir los efectos de este gas durante la embriogénesis somática (Fuentes *et al.*, 2000; Giridhar *et al.*, 2004), inducción de brotes (Cardoso, 2019) y enraizamiento *in vitro* (Steinitz *et al.*, 2010). Sin embargo, las NPsAg son una alternativa para inhibir la percepción de etileno durante el cultivo de tejidos vegetales en algunas especies (Thao *et al.*, 2015). El modo de acción mediante el cual las NPsAg reducen los efectos del etileno en cultivos *in vitro* se debe a la liberación de iones de plata que se unen a los receptores a etileno a través de la competencia con el ion de cobre (Cu^+), el cual funciona como cofactor y que normalmente interactúa con el etileno en el citosol alrededor de las membranas externas del retículo endoplásmico para formar un complejo de etileno-cofactor (Rodríguez *et al.*, 1999; Taiz *et al.*, 2015; Park *et al.*, 2016; Manh-Cuong *et al.*, 2021). Este cofactor de Cu^+ es fundamental, al permitir la unión del complejo etileno-cofactor con el dímero de histidina quinasa del gen *ETHYLENE RECEPTOR 1 (ETR1)*, el cual funciona como receptor primario de etileno y se encuentra incrustado en la membrana del retículo endoplásmico (Rodríguez *et al.*, 1999; Taiz *et al.*, 2015; Sarmast y Salehi, 2021). Por lo tanto, esto permitiría el desarrollo de los explantes o plántulas dentro de los contenedores de cultivo sin presentar síntomas de etileno. Además, se ha demostrado que las NPsAg pueden ser agregadas al medio de cultivo sin requerir esterilización en autoclave (Tung *et al.*, 2021b). Esto permite la reducción de costos de energía ocasionados por esterilización. En la figura 5 se observa el efecto de las NPsAg sobre el desarrollo *in vitro* de papa.

Además de las NPsAg, algunas nanoestructuras y nanopartículas como el dióxido de silicio (SiO_2 -NPs), cobre (Cu-NPs) y nanotubos de carbono (CNTs) pueden llegar a tener un efecto favorable sobre el desarrollo en plantas, también conocido como efecto hormético (Iavicoli *et al.*, 2018; Acharya y Pal, 2020; Jalal *et al.*, 2021; Sorcia-Morales *et al.*, 2021). Las plantas, para su óptimo desarrollo requieren pequeñas cantidades de metales esenciales (Fe, Mn, Zn, Cu, Mg, Mo y Ni) y no esenciales (Cd, Sb, Cr, Se), muchos de estos iones actúan como cofactores, que son necesarios para la acción de una enzima; sin embargo, la presencia en exceso puede conducir a una reducción o inhibición del crecimiento en plantas. La hormesis en las plantas puede ser inducida por factores físicos o químicos como irradiación, temperatura, gases, iones metálicos y herbicidas (Agathokleous *et al.*, 2019; Jalal *et al.*, 2021).

FIGURA 5. Efecto de las nanopartículas de plata sobre el desarrollo *in vitro* de papa después de cuatro semanas de cultivo. a) 0, b) 25, c) 50, d) 100 y e) 200 mg L⁻¹ de NPsAg.



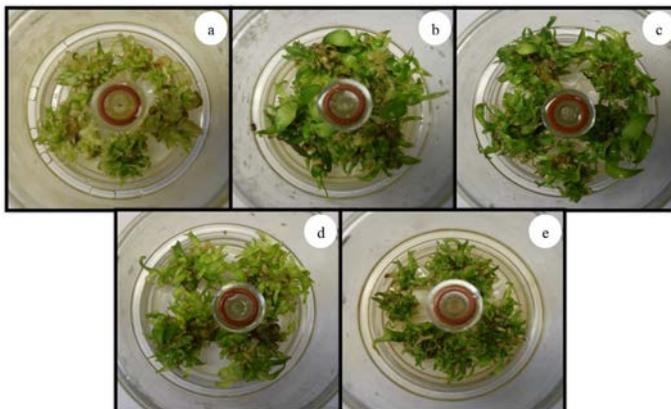
Fuente: Elaboración de los autores.

Efecto hormético de las NPsAg durante la micropropagación

Además de sus propiedades antimicrobianas e inhibición de los síntomas de etileno, recientemente se ha demostrado que las NPsAg tienen gran influencia en la germinación, crecimiento y desarrollo de las plantas (Ma *et al.*, 2010; Spinoso-Castillo *et al.*, 2017; Hu y Xianyu, 2021; Tung *et al.*, 2021b). El efecto hormético o también llamado hormesis se caracteriza por estimular el desarrollo a concentraciones bajas e inhibición a concentraciones altas. El estímulo sobre el desarrollo depende de las características fisicoquímicas de las nanopartículas a utilizar como el tamaño, forma, agente estabilizante (recubrimiento) y concentración del metal (Agathokleous *et al.*, 2020; Jalal *et al.*, 2021). Además, cada tipo de nanopartícula debe ser evaluada para cada especie de planta. Esto debido a que no se puede generalizar un efecto esperado de las nanopartículas a una concentración determinada. Se ha reportado que algunos tipos de nanopartículas pueden inducir hormesis en plantas (Spinoso-Castillo *et al.*, 2017). En trabajos previos a través de técnicas de CTV, se ha demostrado el efecto hormético en un rango de concentraciones de 25-200 mg L⁻¹ de NPsAg en especies como vainilla (*V. planifolia*), caña de azúcar (*Saccharum* spp.) y estevia (*S. rebaudiana*) (Spinoso-Castillo *et al.*, 2017; Bello-Bello *et al.*, 2017; Castro-González *et al.*, 2019). El efecto para estimular el desarrollo en estas especies se encontró en concentraciones de 25 a 50 mg L⁻¹ de NPsAg; mientras que el efecto de inhibición del desarrollo ocurrió en un rango de 100 a 200 mg L⁻¹ de NPsAg. En otras especies, concentraciones menores a 25 mg L⁻¹ de NPsAg han aumentado el crecimiento y diferenciación *in vitro* de pasto

chino (*Pennisetum alopecuroides* L.), suculenta (*Caralluma tuberculata* R.Br.) y rosa (*Rosa hybrida* L.) var. Baby Love (Parzymies *et al.*, 2019; Ali *et al.*, 2019; Ngan *et al.*, 2020). En la figura 6 se muestra el efecto de las NPsAg sobre la multiplicación *in vitro* de vainilla (*V. planifolia*).

FIGURA 6. Efecto de las NPsAg sobre la multiplicación *in vitro* de vainilla (*V. planifolia*) después de 30 días de cultivo en un sistema de inmersión temporal cada 6 h. a) 0, b) 25, c) 50, d) 100 y e) 200 mg L⁻¹ de NPsAg.



Fuente: Elaboración de los autores.

Discusión

El uso de la bionanotecnología contribuye a la solución de problemas relacionados con la producción, transformación y conservación de productos en la agricultura (Castro-González *et al.*, 2019; Acharya y Pal, 2020; Hu y Xianyu, 2021). De manera general, las NPsAg poseen un gran potencial para su uso en la agricultura; sin embargo, debemos considerar que el tamaño de partícula, forma, agente de recubrimiento, el tiempo de exposición, los niveles de agregación y la concentración de plata podría ocasionar efectos diferentes en plantas (Castro-González *et al.*, 2019; Shaikhaldein *et al.*, 2020; Jalal *et al.*, 2021). Además, es importante realizar la caracterización de las NPsAg utilizadas y estudiar los mecanismos de acción fisiológicos, bioquímicos y genéticos a nivel de nanopartículas en plantas. Así como analizar los posibles efectos genotóxico y citotóxico en plantas, debido a que las NPsAg de menor tamaño se internalizan en las células con efectos sobre la división y reparación celular (Panda *et al.*, 2016; Bello-Bello *et al.*, 2018; Castro-González *et al.*, 2019). Esto contribuye a determinar sus futuras aplicaciones para la elaboración de nanopesticidas, nanofertilizantes, nanorreguladores del crecimiento, y nanomateriales para mejorar la producción en la agricultura actual (Shang *et al.*, 2019; García-Sánchez *et al.*, 2021). La utilización de las NPsAg

tiene gran potencial en el CTV para la sanidad vegetal, conservación *in vitro* de germoplasma, producción de metabolitos, mejoramiento genético biotecnológico y la micropropagación.

Conclusiones

Las NPsAg tienen aplicaciones en la micropropagación para reducir la contaminación de los cultivos *in vitro*, inhibir los efectos de etileno ocasionados por el cierre hermético de los recipientes de cultivo y promover el desarrollo durante la micropropagación, también conocido como hormesis. Además, las NPsAg tienen una aplicación potencial en agricultura para la eliminación de enfermedades causadas por virus, hongos y bacterias. Sin embargo, se requieren estudios sobre sus efectos genotóxico y citotóxico en plantas cuando son aplicadas a concentraciones elevadas y sus posibles efectos en microorganismos benéficos que habitan en el medio ambiente. Por último, el uso de las NPsAg podría tener aplicaciones futuras al medio ambiente sobre la reducción de la contaminación del agua y suelo.

Referencias

- Acharya, A. y Pal, P. K. (2020). Agriculture nanotechnology: translating research outcome to field applications by influencing environmental sustainability. *Nanoimpact*, 19: 100232.
- Agathokleous, E., Feng, Z. y Peñuelas, J. (2020). Chlorophyll hormesis: are chlorophylls major components of stress biology in higher plants? *Sci Total Environ*, 1: 38637. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.138637>.
- Agathokleous, E., Kitao, M. y Calabrese, E. J. (2019). Hormesis: a compelling platform for sophisticated plant science. *Trends Plant Sci*, 4: 318-327. <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2019.01.004>.
- Ahmadian, M., Babaei, A. R., Shokri, S., Hessami, S. y Arab, M. M. (2015). Controlling the *in vitro* contamination of carnation (*Dianthus caryophyllus* L.) single nodes explant by Nano-silver. *International Journal of Agriculture and Biosciences*, 4: 167-170.
- Ali, A., Mohammad, S., Khan, M. A., Raja, N. I., Arif, M., Kamil, A. y Mashwani. Z. U. R. (2019). Silver nanoparticles elicited *in vitro* callus cultures for accumulation of biomass and secondary metabolites in *Caralluma tuberculata*. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 47(1): 715-724. <https://doi.org/10.1080/21691401.2019.1577884>.
- Almanza-Reyes, H., Moreno, S., Plascencia-López, I. Alvarado-Vera, M., Patrón-Romero, L., Borrego, B. *et al.* (2021). Evaluation of silver nanoparticles for the prevention of SARS-CoV-2 infection in health workers: *In vitro* and *in vivo*. *PLoS ONE*, 16(8): e0256401. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0256401>.
- Arab, M. M., Yadollahi, A., Hosseini-Mazinani, M. y Bagheri, S. (2014). Effects of antimicrobial activity of silver nanoparticles on *in vitro* establishment of GN15

- (hybrid of almond peach) rootstock. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 12: 103-110.
- Aragón, C. E., Sánchez, C., González-Olmedo, J., Escalona, M., Carvalho, L. y Amâncio, S. (2014). Comparison of plantain plantlets propagated in temporary immersion bioreactors and gelled medium during *in vitro* growth and acclimatization. *Biol Plant*, 58: 29-38. <https://doi.org/10.1007/s10535-013-0381-6>.
- Bello-Bello, J. J., Schettino-Salomón, S., Ortega-Espinoza, J. *et al.* (2021). A temporary immersion system for mass micropropagation of pitahaya (*Hylocereus undatus*). *3 Biotech*, 11: 437. <https://doi.org/10.1007/s13205-021-02984-5>.
- Bello-Bello, J. J., Chávez-Santoscoy, R. A., Lecona-Guzmán, C. A. *et al.* (2017). Hormetic response by silver nanoparticles on *in vitro* multiplication of sugarcane (*Saccharum* spp. Cv. Mex 69-290) using a temporary immersion system. *Dose-Response*, <https://doi.org/10.1177/1559325817744945>.
- Bello-Bello, J. J., Spinoso-Castillo, J. L., Arano-Ávalos, S., Martínez-Estrada, E., Arellano-García, M. E., Pestryakov, A., Toledano-Magaña, Y., García-Ramos, J. C. y Bogdanchikova, N. (2018). Cytotoxic, genotoxic, and polymorphism effects on *Vanilla planifolia* Jacks. ex Andrews after long-term exposure to Argovit® silver nanoparticles. *Nanomaterials*, 8, 754. <https://doi.org/10.3390/nano8100754>.
- Borrego, B., Lorenzo, G., Mota-Morales, J. D., Almanza-Reyes, H., Mateos, F., y López-Gil, E. *et al.* (2016). Potential application of silver nanoparticles to control the infectivity of Rift Valley fever virus *in vitro* and *in vivo*. *Nanomedicine Nanotechnology Biol Med*, 12. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2016.01.021>.
- Calabrese, E. J. (2008). Converging concepts: adaptive response, preconditioning, and the Yerkes–Dodson law are manifestations of hormesis. *J Ageing Res Rev*, 7: 8-20.
- Calabrese, E. J. y Mattson, M. P. (2011). Hormesis provides a generalized quantitative estimate of biological plasticity. *J Cell Commun Signal*, 5: 25-38. <https://doi.org/10.1007/s12079-011-0119-1>.
- Calabrese, E. J., Agathokleous, E., Kapoor, R., Dhawan, G. y Calabrese, V. (2021). Luteolin and hormesis. *Mechanisms of Ageing and Development*, 199: 111559.
- Cardoso, J. C. (2019). Silver nitrate enhances *in vitro* development and quality of shoots of *Anthurium andraeanum*. *Scientia Horticulturae*, 253: 358-363.
- Castañeda-Yslas, I. Y., Torres-Bugarín, O., García-Ramos, J. C., Toledano-Magaña, Y., Radilla-Chávez, P., Bogdanchikova, N., Pestryakov, A., Ruiz-Ruiz, B. y Arellano-García, M. E. (2021). AgNPs Argovit™ modulates cyclophosphamide-induced genotoxicity on peripheral blood erythrocytes *in vivo*. *Nanomaterials*, 11: 2096. <https://doi.org/10.3390/nano11082096>.
- Castro-González, C. G., Sánchez-Segura, L., Gómez-Merino, F. C. y Bello-Bello, J. J. (2019). Exposure of stevia (*Stevia rebaudiana* B) to silver nanoparticles *in vitro*: transport and accumulation. *Scientific Reports*, 9: 10372. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46828-y>.
- Crisan, C. M., Mocan, T., Manolea, M., Lasca, L. I., Tabaran, F. A. y Mocan, L. (2021). Review on silver nanoparticles as a novel class of antibacterial solutions. *Applied Sciences*, 11: 1120. <https://doi.org/10.3390/app11031120>.

- Da Costa, M. V. J., y Sharma, P. K. (2016). Effect of copper oxide nanoparticles on growth, morphology, photosynthesis, and antioxidant response in *Oriza sativa*. *Photosynthetica*, 54(1): 110-119. <https://doi.org/10.1007/s11099-015-0167-5>.
- Fuentes, S. R. L., Calheiros, M. B. P., Manetti-Filho, J. y Vieira, L. G. E. (2000). The effects of silver nitrate and different carbohydrate sources on somatic embryogenesis in *Coffea canephora*. *Plant Cell Tiss Org Cult*, 60(1): 5-13.
- García-Sánchez, S., Gala, M. y Žoldák, G. (2021). Nanoimpact in plants: Lessons from the transcriptome. *Plants*, 10: 751. <https://doi.org/10.3390/plants10040751>.
- Giridhar, P., Indu, E. P., Vinod, K., Chandrashekar, A. y Ravishankar, G. A. (2004). Direct somatic embryogenesis from *Coffea arabica* L. and *Coffea canephora* P ex Fr. under the influence of ethylene action inhibitor-silver nitrate. *Acta Physiologiae Plantarum*, 26(3): 299-305.
- Guo, W., Liu, W., Xu, L., Feng, P., Zhang, Y. R., Yang, W. J. y Shuai, C. J. (2020). Halloysite nanotubes loaded with nano silver for the sustained-release of antibacterial polymer nanocomposite scaffolds, *J. Mater. Sci. Technol*, 46: 237-247. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.11.019>.
- Hu, J., y Xianyu Y. (2021). When nano meets plants: A review on the interplay between nanoparticles and plants. *Nano Today*, 38: 101143. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2021.101143>.
- Jalal, A., Oliveira Junior, J. C., Ribeiro, J. S., Fernandes, G. C., Mariano, G. G., Trindade, V. y Reis, A. (2021). Hormesis in plants: Physiological and biochemical responses. *Ecotoxicology and environmental safety*, 207: 111225. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111225>.
- Juárez-Moreno, K. O., González, E. B., Giron-Vázquez, N., Chávez, A., Mota-Morales, J. D., Pérez-Mozqueda, L. L., García-García, M. R., Pestryakov, A., Bogdan-chikova, N. (2016). Comparison of cytotoxicity and genotoxicity effects of silver nanoparticles on human cervix and breast cancer cell lines. *Human Exper Toxicol*, 36(9): 031-948. <https://doi.org/10.1177/0960327116675206>.
- Kale, S., Parishwad, G.V., Husainy, A. S. N. y Patil, A. S. (2021). Emerging agriculture applications of silver nanoparticles. *Engineered Science Food and Agroforestry*, 3: 17-22. <https://dx.doi.org/10.30919/esfaf438>.
- Iavicoli, I., Leso, V., Fontana, L. y Calabrese, E. J. (2018). Nanoparticle exposure and hormetic dose-responses: An update. *Int. J. Mol. Sci*, 19: 805. <https://doi.org/10.3390/ijms19030805>.
- Ma, Y., Kuang, L., He, X., Bai, W., Ding, Y., Zhang, Z., Zhao, Y. y Chai, Z. (2010). Effects of rare earth oxide nanoparticles on root elongation of plants. *Chemosphere*, 78: 273-279.
- Manh-Cuong, D., Cong Du, P., Tung, H. T. et al. (2021). Silver nanoparticles as an effective stimulant in micropropagation of *Panax vietnamensis* – a valuable medicinal plant. *Plant Cell Tissue and Organ Culture*. <https://doi.org/10.1007/s11240-021-02095-2>.
- Ngan, H. T. M., Cuong, D. M., Tung, H. T., Nghiep, N. D., Le, B. V. y Nhut, D. T. (2020). The effect of cobalt and silver nanoparticles on overcoming leaf abscission and enhanced growth of rose (*Rosa hybrid* L. ‘Baby Love’) plantlets cultu-

- red *in vitro*. *Plant Cell Tissue and Organ Culture*, 141(2): 393-405. <https://doi.org/10.1007/s11240-020-01796-4>.
- Panda, K. K., Achary, V. M. M., Phaomie, G., Sahu, H. K., Parinandi, N. L. y Panda, B. B. (2016). Polyvinyl polypyrrolidone attenuates genotoxicity of silver nanoparticles synthesized via green route, tested in *Lathyrus sativus* L. root bioassay. *Mutat. Res. Genet. Toxicol. Environ. Mutagen.*, 806: 11-23.
- Park, J. S., Naing, A. H. y Kim, C. K. (2016). Effects of ethylene on shoot initiation, leaf yellowing, and shoot tip necrosis in roses. *Plant Cell Tiss Organ Cult*, 127: 425-431. <https://doi.org/10.1007/s11240-016-1066-6>.
- Parzymies, M., Pudelska, K. y Poniewozik, M. (2019). The use of nano-silver for disinfection of *Pennisetum alopecuroides* plant material for tissue culture. *Acta Scientiarum Polonorum Hortorum Cultus*, 18(3): 127-135. <https://doi.org/10.24326/asphc.2019.3.12>.
- Pastelín-Solano, M. C., Ramírez-Mosqueda, M. A., Bogdanchikova, N., Castro-González, C. G. y Bello-Bello, J. J. (2020). Las nanopartículas de plata afectan la micropropagación de vainilla (*Vanilla planifolia* Jacks. ex Andrews). *Agrociencia*, 54: 1-13.
- Ramírez-Mosqueda, M. A., Sánchez-Segura, L., Hernández-Valladolid, S. L. et al. (2020). Influence of silver nanoparticles on a common contaminant isolated during the establishment of *Stevia rebaudiana* Bertoni culture. *Plant Cell Tissue and Organ Culture*, 143: 609-618. <https://doi.org/10.1007/s11240-020-01945-9>.
- Rodríguez, F. I., Esch, J. J., Hall, A. E., Binder, B. M., Schaller, G. E. y Bleecker, A. B. (1999). A copper cofactor for the ethylene receptor *ETR1* from *Arabidopsis*. *Science*, 283: 996-998.
- Salama, D. M., Abd El-Aziz, M. E., Rizk, F. A. y Abd Elwahed, M. S. A. (2021). Applications of nanotechnology on vegetable crops. *Chemosphere*, 266: 129026.
- Sarmast, M. K., Salehi, H. y Khosh-Khui, M. (2011). Nano silver treatment is effective in reducing bacterial contaminations of *Araucaria excelsa* R. Br. var. *Glauca* explants. *Acta Biologica Hungarica*, 62: 477-484.
- Sarmast, M. K. y Salehi, H. (2016). Silver nanoparticles: An influential element in plant nanobiotechnology. *Mol Biotechnol*, 58: 441-449. <https://doi.org/10.1007/s12033-016-9943-0>.
- Sarmast, M. K. y Salehi, H. (2021). Sub-lethal concentrations of silver nanoparticles mediate a phytostimulatory response in tobacco via the suppression of ethylene biosynthetic genes and the ethylene signaling pathway. *In Vitro Cell. Dev. Biol.-Plant*. <https://doi.org/10.1007/s11627-021-10193-1>.
- Shaikhaldain, H.O., Al-Qurainy, F., Nadeem, M. et al. (2020). Biosynthesis and characterization of silver nanoparticles using *Ochradenus arabicus* and their physiological effect on *Maerua oblongifolia* raised *in vitro*. *Sci Rep*, 10: 17569. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74675-9>.
- Shang, Y., Hasan, M. K., Ahammed, G. J., Li, M., Yin, H. y Zhou, J. (2019). Applications of nanotechnology in plant growth and crop protection: A review. *Molecules*, 24: 2558. <https://doi.org/10.3390/molecules24142558>.
- Sorcía-Morales, M., Gómez-Merino, F. C., Sánchez-Segura, L., Spinoso-Castillo, J. L. y

- Bello-Bello, J. J. (2021). Multi-walled carbon nanotubes improved development during *in vitro* multiplication of sugarcane (*Saccharum* spp.) in a semi-automated bioreactor. *Plants*, 10: 2015. <https://doi.org/10.3390/plants10102015>.
- Spinoso-Castillo, J. L., Chávez-Santoscoy, R. A., Bogdanchikova, N., Pérez-Sato, J. A., Morales-Ramos, V. y Bello-Bello, J. J. (2017). Antimicrobial and hormetic effects of silver nanoparticles on *in vitro* regeneration of vanilla (*Vanilla planifolia* Jacks. ex Andrews) using a temporary immersion system. *Plant Cell Tissue and Organ Culture*, 129: 195-207. <https://doi.org/10.1007/s11240-017-1169-8>.
- Steinitz, B., Barr, N., Tabib, Y., Vaknin, Y. y Bernstein, N. (2010). Control of *in vitro* rooting and plant development in *Corymbia maculata* by silver nitrate, silver thiosulfate and thiosulfate ion. *Plant Cell Rep*, 29(11): 1315-1323.
- Taiz, L., Zeiger, E., Møller, I. M. y Murphy, A. (2015). *Plant physiology and development*. Sinauer Associates, Inc., 761.
- Thao, N. P., Khan, M. I. R., Thu, N. B. A., Hoang, X. L. T., Asgher, M., Khan, N. A. y Tran, L. S. P. (2015). Role of ethylene and its cross talk with other signaling molecules in plant responses to heavy metal stress. *Plant Physiology*, 169(1): 73-84.
- Tung, H. T., Bao, H. G., Cuong, D. M. *et al.* (2021b). Silver nanoparticles as the sterilant in large-scale micropropagation of chrysanthemum. *In Vitro Cellular & Developmental Biology – Plant*, <https://doi.org/10.1007/s11627-021-10163-7>.
- Tung, H. T., Thuong, T. T., Cuong, D. M. *et al.* (2021a). Silver nanoparticles improved explant disinfection, *in vitro* growth, runner formation and limited ethylene accumulation during micropropagation of strawberry (*Fragaria × ananassa*). *Plant Cell Tissue and Organ Culture*, 145: 393-403. <https://doi.org/10.1007/s11240-021-02015-4>.
- Vázquez-Muñoz, R., Ávalos-Borja, M. y Castro-Longoria, E. (2014). Ultrastructural analysis of *Candida albicans* when exposed to silver nanoparticles. *PLoS ONE*, 9: e108876. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0108876>.
- Vázquez-Muñoz, R., Borrego, B., Juárez-Moreno, K., García-García, M., Mota Morales, J. D., Bogdanchikova, N. y Huerta-Saquero, A. (2017). Toxicity of silver nanoparticles in biological systems: Does the complexity of biological systems matter? *Toxicology letters*, 276: 11-20. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2017.05.007>.
- Villarreal-Gómez, L. J., Pérez-González, G. L., Bogdanchikova, N., Pestryakov, A., Nimaev, V., Soloveva, A., Cornejo-Bravo, J. M., y Toledano-Magaña, Y. (2021). Antimicrobial effect of electrospun nanofibers loaded with silver nanoparticles: Influence of Ag incorporation method. *Journal of Nanomaterials*. <https://doi.org/10.1155/2021/9920755>.

Nanopartículas de silicio como vehículos de transporte para moléculas de interés agrícola[◇]

Silicon nanoparticles as bio-carriers for molecules of agricultural interest

Eduardo Alberto Tejeda Villagómez,* Luis Hernández-Adame,**[†]
Francisco Nieto Navarro,* Mónica Anzaldo Montoya***

ABSTRACT: Silicon nanoparticles (SiNPs) have intrinsic properties that confer biocompatibility, high chemical-thermal stability, and a large surface area. This last allows it to anchor many molecules to its surface, in which nucleotides, proteins, and a diversity of chemical compounds with potential use in agriculture have been included. In this sense, this work describes fundamental aspects of SiNPs and presents a compilation of the latest works related to the use of SiNPs in agriculture. Finally, an overview of the status and the scientific resources related to nanotechnological innovation focused on the agricultural sector in Mexico is placed into perspective.

KEYWORDS: nanoparticles, silicon, agronanotechnology, biocarriers.

RESUMEN: Las nanopartículas de silicio (SiNPs) tienen características intrínsecas que le confieren biocompatibilidad, alta estabilidad química-térmica y amplia área superficial. Esta última cualidad le permite anclar una gran cantidad de moléculas en su superficie, en las cuales se han incluido nucleótidos, proteínas y una diversidad de compuestos químicos con potencial uso en la agricultura. En este contexto, este trabajo describe brevemente aspectos fundamentales sobre las SiNPs, además de presentar una compilación de los últimos trabajos relacionados con el uso de SiNPs y su efecto en diferentes cultivos. Finalmente, se pone en perspectiva un análisis del panorama actual y las capacidades científicas relacionadas con la innovación nanotecnológica enfocadas al sector agrícola del país.

PALABRAS CLAVE: nanopartículas, silicio, agronanotecnología, bioacarreadores.

Introducción

El silicio (Si) es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre y es un componente normal en las plantas que varía del 0.1 a 10.0%. Su principal función involucra el fortalecimiento de las paredes celulares, además de reducir la acumulación de metales en las plantas (Aryadeep, 2020). Según el nivel de Si, las especies de plantas se clasifican en tres grupos: 1) acumulado-

Recibido: 21 de febrero, 2022. Aceptado: 9 de agosto 2022. Publicado: 13 de octubre, 2022.

[◇] Agradecimientos: Luis Hernández Adame agradece al proyecto Conacyt 316934. Mónica Anzaldo Montoya reconoce al Proyecto Ciencia de Frontera Conacyt No. 304320.

* Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de La Paz. La Paz, BCS, México.

** Conacyt-Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste (CIBNOR). Instituto Politécnico Nacional. La Paz, BCS 23090, México.

*** Conacyt-El Colegio de San Luis A. C., San Luis Potosí, SLP, México.

[†] Autor de correspondencia: ladame@cibnor.mx



ras de Si (mayor al 1.0%); 2) tipos intermedios (entre 0.5 y 1.0%), y, 3) excluidoras de Si (inferior al 0.5%). Tal diferencia en su contenido y biodistribución se atribuye principalmente a los mecanismos de absorción que involucran respuestas genotípicas reguladas a través de transportadores propios de cada tipo de planta (Asgari *et al.*, 2018).

Aun a pesar de que el Si es considerado un elemento no esencial para el crecimiento de las plantas, estudios relacionados con su administración y biodistribución han reportado notables efectos benéficos en hortalizas, cereales y frutos; observando que, por ejemplo, el tomate (*Solanum lycopersicum*) sea considerado un fruto excluidor de Si debido a que absorbe menos del 0.5%. Además, al parecer, la absorción de Si por este cultivo mejora las concentraciones de calcio en hojas y frutos, reduce la aparición de podredumbre de extremo de la flor, altera el metabolismo de las hojas expuestas a estrés salino, aumenta el número total de frutas y la productividad (Cao *et al.*, 2015). En cuanto a plagas y enfermedades, la aplicación de Si reduce en aproximadamente un 50% el número de lesiones causadas por *Frankliniella schultzei* y en un 56.2% la incidencia de *Ralstonia solanacearum* (Dannon y Wydra, 2004; Stamatakis *et al.*, 2003). En arroz (*Oryza sativa*) las concentraciones de Si van generalmente de 0.1-0.6 milimoles (mM). Su absorción se lleva a cabo vía radicular mediante las raíces laterales y su traslocación ayuda a la planta a mantener sus hojas firmes, minimizar la transpiración e incrementar la resistencia de la planta contra enfermedades fúngicas y plagas de insectos (Guntamukkala y Pusarla, 2017). Con la avena (*Avena sativa*) se ha observado que el Si ayuda a estimular el crecimiento del cultivo y su productividad al aumentar la disponibilidad de diferentes elementos como el P, Ca, K, etc. (Borda *et al.*, 2007). Asimismo, se ha demostrado que el Si puede ayudar a reducir el estrés salino de plantas herbáceas como el clavel (*Dianthus caryophyllus*) (Soundararajan *et al.*, 2015), así como aumentar la resistencia a plagas en plantas de maíz para evitar la muerte de los cultivos por *Rhopalosiphum maidis* (Moraes *et al.*, 2005).

En relación con las rutas de administración, el Si es dispuesto en las plantas mediante métodos de pulverización vía foliar o por vía radicular en fertirrigación. Sin embargo, con ayuda de la nanotecnología, hoy en día se está estudiando el uso de nanopartículas¹ (NPs) como un novedoso método de administración (Angulo *et al.*, 2021). Esta técnica consiste en utilizar NPs en polvo o en solución, con el objetivo de eficientizar la administración de nutrientes, reducir el uso excesivo de agroquímicos y conservar la integridad de los ecosistemas en la producción agrícola. Es en este sentido que las nanopartículas de silicio (SiNPs) han ganado especial interés. Su integración multifuncional al sector agrícola ha permitido utilizarlas de manera eficaz para realzar la entrega específica de biomoléculas en las plantas, como nutriente,

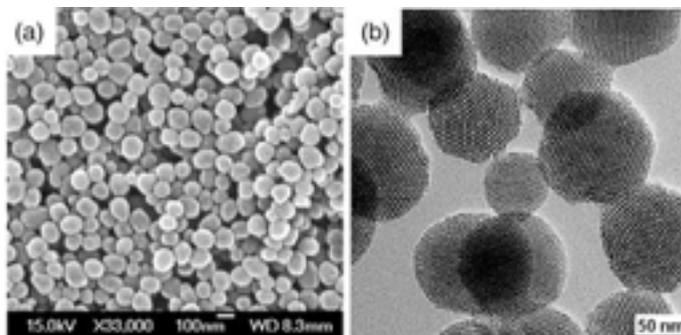
¹ Las nanopartículas son partículas muy pequeñas con tamaños en el orden de 1 a 100 nanómetros (nm), en donde, un nanómetro equivale a la milmillonésima parte de un metro (10⁻⁹ m).

bioestimulante y agente de control hídrico (Siddiqui y Al-Whaibi, 2014), entre otras aplicaciones. Debido a que los reportes de su uso se han incrementado notablemente, una revisión sistemática y actualizada de esta información podrá permitirnos analizar los alcances, riesgos y beneficios a corto y mediano plazo del uso de SiNPs en el sector agrícola. En este contexto, este trabajo pretende establecer un estudio selectivo que logre integrar la información en la frontera del conocimiento sobre el uso de SiNPs en la agricultura. Se describirán brevemente aspectos fundamentales de las SiNPs, destacando su uso como acarreadores de moléculas activas y su potencial beneficio en plantas de interés agrícola. Del mismo modo, se plantea una breve discusión del panorama actual y las capacidades científicas relacionadas con la innovación nanotecnológica enfocadas al sector agropecuario del país.

Nanopartículas de silicio (SiNPs)

Una nanopartícula es una partícula extremadamente pequeña, en la cual, al menos una de sus dimensiones se encuentra en la nanoescala² (Angel-Olarte *et al.*, 2019). Las SiNPs son nanomateriales con interesantes propiedades ópticas, biocompatibles, con gran área superficial y alta capacidad para poder transportar y liberar sustancias de forma biológicamente activa. Las SiNPs pueden clasificarse de acuerdo con su tamaño y forma (simétrica y asimétrica) pero, además, en el caso de las porosas, también lo hacen dependiendo del tamaño de poro, esto es: en microporosa (poros menores de 2 nm); mesoporosa (poros de 2 a 50 nm), y, macroporosa (poros mayores a 50 nm) (Asgari *et al.*, 2018). Un par de micrografías que muestran SiNPs de forma esférica se presentan en la figura 1.

Figura 1. Micrografías de nanopartículas de silicio (SiNPs): a) imagen a baja magnificación que muestra SiNPs de forma esférica y tamaños homogéneos; b) micrografía a alta magnificación en donde es posible observar el poro de SiNPs mesoporosas y su estructura.



Fuente: Imágenes tomadas con permiso de Li, Z. *et al.* (2021).

² La nanoescala es una región que comprende de 1 a 100 nm.

Al igual que con la mayoría de los sistemas de nanopartículas, las características físicas tales como la forma de la partícula, su tamaño y energía superficial son factores que afectan la interacción NPs-planta. Estas interacciones pueden inducir respuestas positivas o negativas en diferentes cultivos. Habiéndose observado, por ejemplo, en plantas de algodón, que SiNPs mesoporosas con un tamaño de 30 nm y forma esférica inducen efectos tóxicos en la germinación de la planta (Le *et al.*, 2014); mientras que, en plantas de tomate, estas mismas NPs pero con 12 nm de diámetro inducen un incremento en la germinación de su semilla (Siddiqui y Al-Whaibi, 2014).

Métodos de síntesis de SiNPs más utilizados

Las SiNPs son producidas principalmente por métodos de síntesis química. Algunas de estas rutas se describen a continuación:

Síntesis de SiNPs por ataque electroquímico

Probablemente la mejor técnica para generar nanopartículas de Si estables y pasivadas con hidrógeno (H) sea mediante el grabado electroquímico. Este consiste en el grabado de una oblea de Si seguido de la separación de partículas mediante fracturación ultrasónica. Este método produce una suspensión coloidal de partículas porosas en disolventes orgánicos, como por ejemplo el ácido fluorhídrico (HF). Químicamente, esta técnica de grabado es un proceso interfacial que involucra una transferencia de dos electrones a través de una reacción electroquímica en HF. La especie de Si divalente formada en la superficie de la oblea, se oxida a iones de Si tetravalente para formar ácido hexafluorosilícico (SiF_6) a través de una reacción redox. La pasivación de H resultante de la superficie es muy útil, ya que minimiza la contaminación por óxido de silicio (SiO_2) y otras impurezas. A diferencia de la preparación en fase gaseosa de partículas coloidales, la técnica de grabado electroquímico es más conveniente, ya que se puede modular de manera adecuada el tamaño de poro y grado de porosidad en las NPs, además de que el proceso puede comenzar utilizando obleas de Si de grado semiconductor de alta pureza que son comúnmente utilizadas en la electrónica para la fabricación de microchips o circuitos integrados (Kang *et al.*, 2011).

Síntesis de SiNPs utilizando residuos orgánicos

Se han reportado otras formas de sintetizar SiNPs utilizando el bagazo de remolacha o cáscara de arroz. Para la síntesis utilizando bagazo, el proceso consiste en calcinar el bagazo de remolacha a 500 °C durante 12 horas, tras lo cual, la ceniza se somete a hidrólisis ácida con ácido clorhídrico y ácido nítrico a 35 °C durante un par de horas, para, posteriormente, secarlo en un horno. La alcalinización ulterior del extracto acuoso se hace por 12 hr con hidróxido de sodio concentrado, seguida de la neutralización del ácido y filtración, la cual, finalmente, separará la solución de nanopartículas de las fibras (San *et al.*, 2014).

Otro método para sintetizar SiNPs es mediante el uso de la cáscara de arroz, que contiene un 60% de sílice. Este método consiste en hervir la cáscara de arroz en HCl durante dos horas para lavarla después con agua desionizada, se seca a 100 °C durante 24 hr y luego se piroliza a 700 °C durante 2 hr más. Las NPs formadas en este proceso se someten a ultrasonido por 1 hora en una solución de nitrato de potasio. La solución se filtra y se seca a 105 °C durante 4 hr. La muestra filtrada ya seca se piroliza de nuevo a 800 °C durante 4 hr, lo que da como resultado una nanopartícula de sílice porosa semicristalina (Wang *et al.*, 2012).

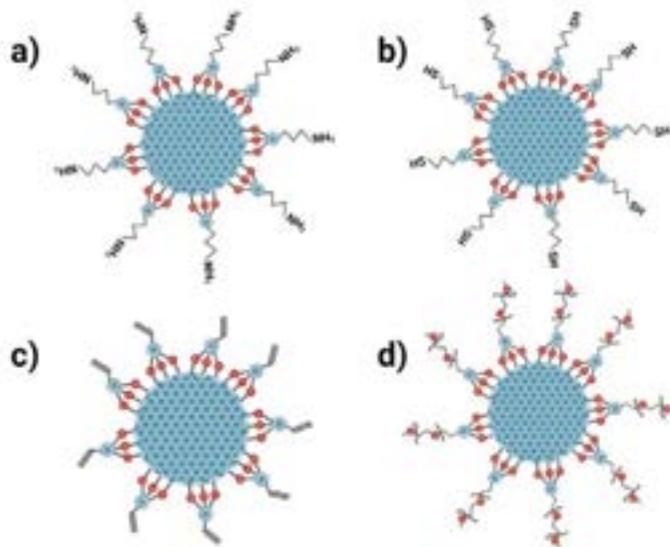
Estrategias de funcionalización

La funcionalización de una NP consiste en recubrir su superficie con una molécula orgánica o compuesto polimérico con el fin de conferirle estabilidad, solubilidad, y, en algunos casos, la capacidad para anclar compuestos y/o moléculas de interés químico o biológico sobre la misma NP (Hernández-Adame *et al.*, 2019). En el caso de las SiNPs, estas poseen en su superficie una gran cantidad de grupos silanol (Si-OH) y Si-Si que pueden ser manipulados químicamente. Este hecho ha permitido que las SiNPs sean funcionalizadas con una gran cantidad de compuestos como el 1-butilamina, 1-penteno, ácidos carboxílicos, grupos tiol, etc. (Sweryda-Krawiec *et al.*, 1999). Esta estrategia se lleva a cabo para incrementar las propiedades intrínsecas de las SiNPs. Las rutas más utilizadas son métodos químicos de funcionalización llevados a cabo por reacciones redox durante la síntesis en fase líquida utilizando compuestos de Si molecular a través de enlaces Si-C o Si-N. Por ejemplo, la aminización de partículas se logra mediante un enlace Si-N. El penteno reacciona con nanopartículas de Si a través de un enlace Si-C. Los grupos carboxílicos se forman en la superficie de pequeñas nanopartículas de Si pasivadas con H a través de la reacción con derivados de ácidos orgánicos por medio de un enlace Si-C (Kang *et al.*, 2011). Un diagrama esquemático que representa algunas de las rutas de funcionalización del SiNPs se muestra en la figura 2. Aquí, se observan los grupos funcionales expuestos sobre la superficie al utilizar (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES), Vinyltriethoxysilane (VTES), (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) y Metoxi-PEG-Silano como ligandos o moléculas conectoras.

Aplicación e interacción de SiNPs en plantas

Las SiNPs han sido aplicadas normalmente a los cultivos mediante diferentes modos: 1) en modo hidropónico: aquí las SiNPs se agregan en polvo a la solución nutritiva utilizando concentraciones apropiadas y la absorción es mediada por las raíces de las plantas sumergidas en la solución nutritiva; 2) método de suplementación directa del suelo con SiNPs: el éxito de la técnica depende aquí de ciertas características con las que cuenta el suelo, las cuales incluyen la textura, pH, el contenido de sal y la duración de la liberación de agroquímicos

Figura 2. Diagrama esquemático que representa las estrategias de funcionalización en SiNPs utilizando: a) (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES); b) (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS); c) Vinyltriethoxysilane (VTES), y, d) Metoxi-PEG-Silano.



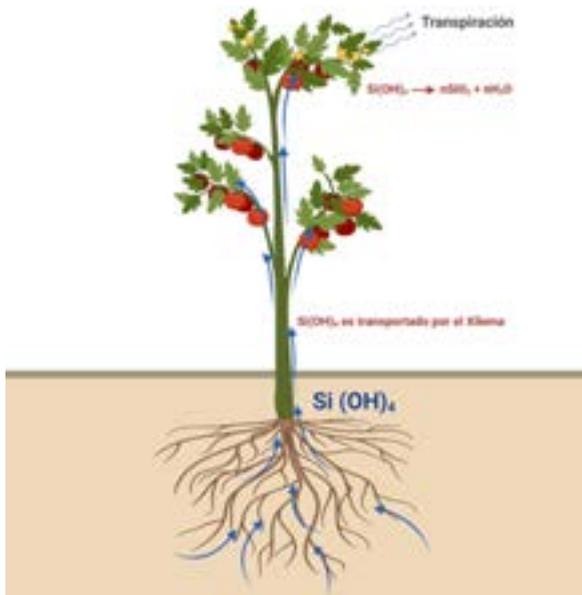
Fuente: Elaboración de los autores.

por las NPs; 3) aplicación foliar: este método constituye otra ruta en la cual las SiNPs se rocían en solución sobre la superficie de las hojas y la absorción se produce por las estomas o las células epidérmicas de las hojas. Cabe mencionar que los factores que rigen la absorción, translocación y acumulación de las SiNPs incluyen el tipo de especie vegetal, edad y entorno de crecimiento. Además, el tamaño y la forma de las SiNPs son un factor importante, al deber ser este menor al diámetro de los poros de la pared celular (5-20 nm) para una correcta absorción por la planta y evitar que puedan quedar atrapadas en los mismos (Aryadeep, 2020). Un esquema representativo del proceso de absorción, distribución y eliminación del Si en las plantas se presenta en la figura 3.

Referente al mecanismo de absorción de Si por las plantas, este incluye varias etapas. En la primera, el Si es tomado del suelo por las raíces de las plantas y se absorbe en forma de ácido monosilícico (Si(OH)_4). Posteriormente, se transporta por la xilema mediante los transportadores LSi1, LSi2 y LSi6 para ser depositado en la pared epidérmica y el tejido vascular del tallo, la hoja y la vaina de las plantas. Se ha reportado que tanto LSi1 como LSi2 están localizados en la exodermis y endodermis, pero LSi1 está en el lado distal y Lsi2 está en el lado proximal (figura 4) (Rastogi *et al.*, 2019).

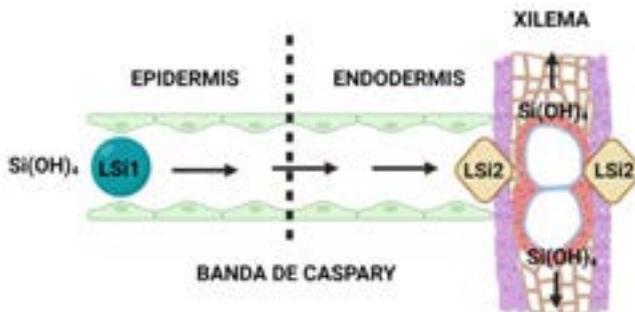
Después de la captación y transporte a los brotes de la planta, el Si se concentra y polimeriza en gel de sílice coloidal ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) principalmente debido al proceso de transpiración (Mandlik *et al.*, 2020). Sin embargo, si la acumulación de Si es elevada, esta comienza a degradar la calidad de los cultivos

Figura 3. Representación esquemática del proceso de absorción, distribución y eliminación del Si en plantas.



Fuente: Elaboración de los autores.

Figura 4. Representación esquemática de la absorción de silicio en plantas.



Fuente: Imagen modificada de Mitani (2005).

disminuyendo la tasa de germinación de las semillas, la biomasa fresca y seca, así como la longitud de raíces y brotes. Estos hechos alteran el proceso de fotosíntesis, reducen la tasa de transpiración, pierden la regulación ascendente y descendente de varios genes relacionados con el estrés, inducen daño del ADN y, por último, la apoptosis de las plantas (Mandlik *et al.*, 2020). Referente al proceso de eliminación, se ha reportado que las SiNPs son eliminadas mediante el proceso de transpiración natural de la planta (Siddiqui *et al.*, 2020).

SiNPs como acarreadores de compuestos activos de interés agrícola

La absorción e impacto positivo, como potencialmente negativo de varias NPs en el crecimiento, desarrollo y proceso bioquímico de las plantas varían de manera diversa entre las distintas especies de estas. Sin embargo, el uso de SiNPs proporciona una nueva perspectiva sobre el uso seguro de esta nueva tecnología para mejorar la variedad y el rendimiento de los cultivos. Las SiNPs son biocompatibles y biodegradables, poseen estructuras químicas que les permiten obtener alta estabilidad térmica y mecánica, además de excelentes propiedades ópticas. En el caso de las SiNPs porosas, tienen, asimismo, capacidad para modular adecuadamente el tamaño de poro, lo cual permite incrementar exponencialmente el área superficial para poder anclar moléculas de interés químico o biológico. Estas cualidades hacen que las SiNPs sean superiores a otros sistemas de NPs para administrar compuestos químicos activos, genes y pesticidas contra fitopatógenos en cultivos agrícolas (Rastogi *et al.*, 2019).

Las SiNPs son el vector más utilizado para entregar material genético dentro de células vegetales (Karupannan *et al.*, 2020). Estos nanomateriales presentan muchas ventajas en comparación con los métodos convencionales de administración de genes, los cuales incluyen una mayor integridad del ADN transferido, disminución de daño celular, amplio rango de uso en especies de plantas y baja toxicidad, debido a lo cual, las nanopartículas diseñadas proporcionan un nuevo vehículo para la transferencia de ácidos nucleicos y proteínas dentro de las células vegetales (Gad *et al.*, 2020). En este sentido, la tabla 1 muestra como antecedentes una compilación del uso de SiNPs como bioacarreadores de proteínas y nucleótidos administrados en sistemas vegetales.

Tabla 1. Uso de SiNPs como vehículo de transporte para proteínas y nucleótidos.

Nanopartícula	Tamaño de NP (nm)	Tamaño de poro (nm)	Tipo de proteína o nucleótido	Resultados más sobresalientes	Cita
SiNPs Mesoporosa	100	2.3	DNA	Demostó que las SiNPs pueden funcionar como agentes de suministro de DNA para células vegetales.	Torney <i>et al.</i> (2007).
SiNPs Mesoporosa	100	50	siRNA y DNA	Permitió la entrega segura de construcciones de siRNA y DNA.	Xia <i>et al.</i> (2009).
SiNPs Mesoporosa	600	10	Proteína Cre	Exploró la entrega directa de proteína Cre a células vegetales utilizando SiNPs mesoporosas.	Martin-Ortigosa <i>et al.</i> (2014).

Fuente: Elaboración de los autores.

Hoy en día, las SiNPs están siendo ampliamente utilizadas como bioacarreadores de compuestos químicos, tales como pesticidas y herbicidas, de los cuales, los resultados más prometedores están enfocados en el desarrollo de pesticidas, al conferir resistencia a plagas de insectos y hongos sin afectar el crecimiento de la planta y sin tener efectos tóxicos que puedan afectar la salud del consumidor. En este sentido, una compilación reciente del uso de SiNPs como bioacarreador de compuestos químicos se muestra en la tabla 2, donde se describe el tamaño de partícula, el de poro, el compuesto químico de interés, el cultivo blanco y los resultados más sobresalientes.

Tabla 2. Uso de SiNPs como vehículos de transporte para compuestos químicos usados en agricultura.

SiNPs	Tamaño de NP (nm)	Tamaño de poro (nm)	Compuesto químico anclado	Planta o cultivo	Aplicación	Resultados más sobresalientes	Cita
Mesoporosa	110	3.7	Piraclostrobina	<i>Asparagus officinalis</i>	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Phomopsis asparagi</i> .	Cao et al. (2016).
Mesoporosa	410	4	Piraclostrobina	<i>Asparagus officinalis</i>	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Phomopsis asparagi</i> .	Cao et al. (2016).
Mesoporosa	200	20	Procloraz	<i>Cucumis sativus</i>	Pesticida	Aumentó su actividad fungicida en plantas de pepino.	Zhao et al. (2018a).
Mesoporosa	140	2.74	Azoxistrobina	<i>Oryza sativa</i>	Pesticida	Aumentó su actividad fungicida contra <i>Pyricularia oryzae</i> .	Xu et al. (2020).
Mesoporosa	222	3.2	Azoxistrobina	<i>Solanum lycopersicum</i>	Pesticida	Aumentó su actividad fungicida contra <i>Phytophthora infestans</i> en plantas de tomate.	Xu et al. (2018).
Mesoporosa	70.89	20	Procloraz	<i>Oryza sativa</i>	Pesticida	Aumentó su actividad fungicida contra <i>Magnaporthe oryzae</i> en plantas de arroz.	Abdelrahman et al. (2021).
Mesoporosa	190.1	1.81	Abamectina	<i>Oryza sativa</i>	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Cnaphalocrocis medinalis</i> en plantas de arroz.	Gao et al. (2019).
Mesoporosa	200	2.9	Geranodil	Sin datos	Pesticida	Funcionó como un excelente nanoportador de pesticidas.	Plohl, Gyergyek y Zemljič (2021).
Mesoporosa	142	2	Diquat	<i>Datura stramonium</i>	Herbicida	Mostró una actividad herbicida excelente contra <i>Datura stramonium</i> .	Shan et al. (2019).
Mesoporosa	170	5	Tiametoxam	<i>Oryza sativa</i>	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Nilaparvata lugens</i> .	Gao et al. (2020b).
Mesoporosa	200	20	Pirimetanil	<i>Cucumis sativus</i>	Pesticida	Aumentó su actividad fungicida.	Zhao et al. (2017).
Mesoporosa	258.1	5	Fenoxanil	<i>Oryza sativa</i>	Pesticida	Aumentó su actividad de pesticida en plantas de arroz.	Zhu et al. (2018).
Mesoporosa	15,100,200	3	Piraoxistrobina	<i>Cucumis sativus</i>	Pesticida	Demostró la importancia del tamaño de la nanopartícula para la entrega de pesticidas en plantas de pepino.	Xu et al. (2021).

Continúa ►

Tabla 2. Uso de SiNPs como vehículos de transporte para compuestos químicos usados en agricultura. (Continuación)

SiNPs	Tamaño de NP (nm)	Tamaño de poro (nm)	Compuesto químico anclado	Planta o cultivo	Aplicación	Resultados más sobresalientes	Cita
Mesoporosa	423	2.54	Trimetilamina	Sin datos	Pesticida	Mostró buena bioactividad en la planta sin efectos adversos sobre su crecimiento.	Cao <i>et al.</i> (2017).
Mesoporosa	200	9.97	Abamectina	<i>Brassica oleracea</i>	Pesticida	Aumentó su actividad contra <i>Plutella xylostella</i> .	Feng <i>et al.</i> (2021).
Mesoporosa	200	5	Espirotetramato	<i>Cucumis sativus</i>	Pesticida	Reguló satisfactoriamente la dosificación y efecto del pesticida en plantas de pepino.	Zhao <i>et al.</i> (2018b).
Mesoporosa	100	3.78	Clorpirifós	Sin datos	Pesticida	Comprobó el efecto del ion de cobre para la mayor absorción del pesticida.	Chen <i>et al.</i> (2016).
Mesoporosa	178	2.5	Indoxacarb	<i>Brassica oleracea</i>	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Plutella xylostella</i> .	Bilal <i>et al.</i> (2020).
Mesoporosa	701	3.4	Metil eugenol	Sin datos	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Bactrocera dorsalis</i> .	Chen <i>et al.</i> (2020).
Mesoporosa	139	2.7	Protiocanazol	<i>Triticum aestivum</i>	Pesticida	Aumentó su actividad fungicida en las plantas de trigo.	Chunli <i>et al.</i> (2020).
Mesoporosa	260	7.61	Abamectina	Sin datos	Pesticida	Demostró excelentes propiedades toxicológicas contra <i>Plutella xylostella</i> .	Feng <i>et al.</i> (2020).
Mesoporosa	65	2.3	Procloraz	<i>Brassica napus</i>	Pesticida	Ofreció protección contra <i>Sclerotinia sclerotiorum</i> .	Gao <i>et al.</i> (2020a).
Mesoporosa	891.7	75	Tiametoxam	<i>Prunus persica</i>	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Myzus persicae</i> .	Li <i>et al.</i> (2021).
Mesoporosa	177	2.897	Avermectina	Sin datos	Pesticida	Aumentó su capacidad de absorción y descarga del pesticida.	Shen <i>et al.</i> (2019).
Mesoporosa	35	6	Quitosano	<i>Citrullus lanatus</i>	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Fusarium oxysporum</i> .	Buchman <i>et al.</i> (2019).

Fuente: Elaboración de los autores.

Panorama actual de la producción científica relacionada con la nanotecnología agrícola en México

Es pertinente hacer un breve análisis de la producción científica en el país, relacionada con la agronotecnología. Esto con la finalidad de señalar su importancia y la relevancia de continuar fortaleciendo el desarrollo de esta línea de investigación en México.

Desde inicios del presente siglo, la política nacional de ciencia, tecnología e innovación considera las nanotecnologías como un área estratégica para el desarrollo de innovaciones, así como también, el soporte fundamental que permite el avance de otras disciplinas científicas. A lo largo del país, existen grupos académicos y centros de investigación con capacidades científicas destacadas na-

cional e internacionalmente. Algunos de estos grupos e instituciones, como es el caso del Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste (CIBNOR) o el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), al noroeste y centro de México, han logrado la creación de programas de posgrado que ofrecen la especialidad en agronotecnología o temas afines, haciendo que poco a poco comience a consolidarse como un tema relevante y línea de investigación estratégica.

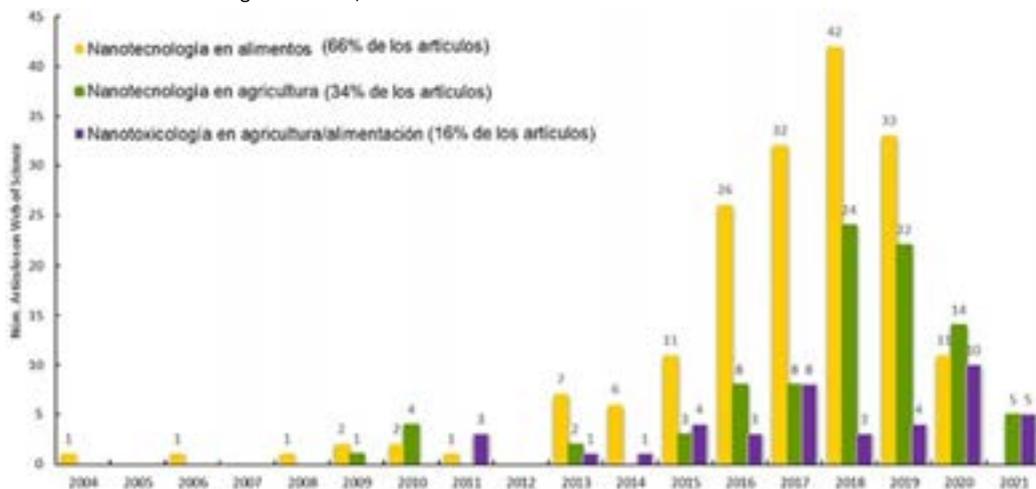
En cuanto a la producción científica en la región latinoamericana y que tiene relación con los diferentes temas de las nanotecnologías, México es uno de los países que más aporta al conocimiento en este campo. Para darnos una idea, entre 2004 y 2021, México publicó un promedio de 900 artículos al año (StatNano, 2022), siendo que, solo en 2020 se publicaron casi dos mil artículos entre todos los países de la región (StatNano, 2022). Dada la diversidad de sectores económicos en los que la nanotecnología puede ser utilizada, es importante conocer y considerar las capacidades científicas instaladas en nuestro país, la infraestructura disponible y el tipo de temas de investigación que se abordan en cada centro o región, esto con el fin de tener elementos para planear estrategias y rutas de desarrollo regional y nacional. En el caso de la nanotecnología aplicada a la agricultura y a la alimentación, son muy escasos los trabajos que tratan estos aspectos en el país (Hernández y Anzaldo, 2020), es por ello que, sin pretender profundizar en estos aspectos, en seguida se presenta un panorama de la producción científica en nanotecnología agrícola y alimentaria en México.

La figura 5 muestra el número de artículos científicos relacionados con nanotecnología agrícola y alimentaria publicados por autores con adscripción en alguna institución académica en México. La fuente es Web of Science y la información corresponde al periodo de 2004 a 2021. La metodología utilizada para recuperar las publicaciones también arrojó trabajos en nanotoxicología, esto es, el análisis de la bioseguridad y los efectos de los nanomateriales en la salud humana, otros seres vivos y el ambiente. Como puede verse, durante el periodo se publicaron un total de 267 artículos, de estos, el 66% corresponde a investigaciones en alimentos, 34% en agricultura y el 16% en nanotoxicología. Además, se observa que la producción científica en estos temas tuvo una tendencia creciente de 2005 a 2018, año en que comenzó a descender. En la gráfica, resulta importante señalar que, aparentemente, existe un mayor interés por las aplicaciones en el sector de alimentos que en el agrícola. De ahí, que sea significativo intensificar los trabajos de difusión que destaquen el potencial de la agronotecnología para atender los problemas actuales de los sistemas agroalimentarios.

El número de trabajos en nanotoxicología es bajo, no obstante, resulta uno de los temas de mayor relevancia, pues esto significa que se están generando capacidades básicas para evaluar potenciales riesgos de los nanomateriales, lo cual es imprescindible para apoyar la toma de decisiones de los reguladores en políticas públicas. Asimismo, es fundamental señalar que el escaso apoyo a la investigación relacionada con riesgos a la salud humana y ambiental es un mal común de las políticas de CyT de muchos gobiernos, al ser estos, por lo general, más propensos a destinar recursos a la investigación básica, al desa-

rollo de aplicaciones, e infraestructura, que a la evaluación de potenciales peligros de una tecnología que está en el laboratorio. De la misma manera, el análisis de las implicaciones sociales, económicas y legales continúa siendo poco valorado. A modo de ejemplo, solo el 3% del presupuesto del programa de investigación de la National Nanotechnology Initiative de 2021 correspondió a seguridad para la salud y ambiente.³

Figura 5. Producción científica relacionada con la nanotecnología en agricultura, alimentación y nanotoxicología en México, 2004-2021.



Fuente: Elaboración de los autores con datos de Web of Science.

El debate sobre los riesgos a la salud humana y al ambiente de las nanotecnologías tiene su antecedente principal en el reporte de la Royal Society y la Royal Academy of Engineering (RS&RAE) titulado “Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties”, publicado en 2004. Este reporte representó el consenso académico acerca de la necesidad de evaluar los riesgos de los nanomateriales dadas sus características singulares; la incertidumbre y más aún la ignorancia de lo que no se sabe, enfatizaron la importancia de generar conocimientos sobre la toxicidad de los nanomateriales, con la finalidad de que las expectativas de esta tecnología se acompañaran de elementos precautorios que mantuvieran la confianza de los actores interesados en su desarrollo, en gobiernos y consumidores, y fue la piedra de toque para que los gobiernos comenzaran a desarrollar instrumentos regulatorios. A partir de entonces, la actividad investigativa en nanotoxicología creció en importancia, y surge, en 2007, la revista *Nanotoxicology* con miras a comunicar los resultados de las investigaciones relacionadas con los peligros y riesgos asociados con el uso y desarrollo de materiales nanoes-

³ <https://www.nano.gov/2021BudgetSupplement>.

estructurados. El análisis de los riesgos de los nanomateriales ha sido de interés de organismos internacionales y académicos (p.e., OCDE, 2015, Hansen *et al.*, 2013; Clausen y Hansen, 2018); las preocupaciones sobre los efectos en el sector agroalimentario también están siendo analizadas (Kah *et al.*, 2018).

En México, la actividad regulatoria en materia de nanotecnología se ha dado fundamentalmente en el terreno de los estándares técnicos de carácter voluntario, y no existe otro tipo de normatividad obligatoria en la materia. En 2013, el gobierno mexicano creó el Comité Técnico Nacional de Normalización en Nanotecnologías (CTNNN) bajo la coordinación del Centro Nacional de Metrología (Cenam) y la Dirección General de Normas (DGN) de la Secretaría de Economía. El CTNNN tiene la función de elaborar estándares técnicos para las nanotecnologías, y se rige por la Ley de la Infraestructura de la Calidad, publicada en julio de 2020, este se integra por representantes del sector académico, organismos públicos como el Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria (SENASICA) o el Instituto Mexicano del Petróleo, empresas y asociaciones relacionadas con procesos de certificación como la ANCE (Asociación de Normalización y Certificación A. C.) (Tanaka, 2022).

La creación del CTNNN es un indicativo del interés que tuvo el gobierno mexicano por incentivar el desarrollo de esta tecnología al considerarla estratégica para la competitividad, sin embargo, esta acción también está relacionada con los compromisos que tiene el país al formar parte de organizaciones internacionales y tratados de libre comercio que favorecen las normas voluntarias o lo que se conoce como autorregulación, pues su interés es la armonización internacional de estándares para no generar barreras al comercio. En este caso, México es miembro de la Organización Internacional de Estándares (ISO, por sus siglas en inglés) —que estableció en 2005 el Comité Técnico ISO TC 229, dedicado a producir estándares internacionales para las nanotecnologías—, y de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) que cuenta, desde 2006, con el Grupo de Trabajo en Nanomateriales Manufacturados, el cual coordina la elaboración de guías y recomendaciones para evaluar aspectos de seguridad, salud humana y ambiental de los nanomateriales manufacturados (Anzaldo y Chauvet, 2016).

En suma, por el momento, en México solo existe un esquema de normas voluntario para las nanotecnologías del cual se han emitido diecinueve estándares técnicos en aspectos como terminología, mediciones y caracterización, especificaciones de los materiales y riesgos para la salud humana. Los estándares para la gestión de riesgos son los siguientes:⁴

1. NMX-R-13830-SCFI-2020 Guía para el etiquetado de nano-objetos manufacturados y de productos que contengan nano-objetos manufacturados.

⁴ Los estándares pueden consultarse en: <https://www.sinec.gob.mx/SINEC/Vista/Normalizacion/BusquedaNormas.xhtml>.

2. NMX-R-12901-1-SCFI-2020 Gestión de riesgo ocupacional aplicado a nanomateriales manufacturados. Parte 1: principios y enfoques.
3. NMX-R-13121-SCFI-2019 Evaluación de riesgos en nanomateriales.
4. NMX-R-16197-SCFI-2018 Compendio y descripción de métodos toxicológicos y ecotoxicológicos de detección para nanomateriales manufacturados.
5. NMX-R-12901-2-SCFI-2016 Gestión de riesgo ocupacional aplicado a nanomateriales manufacturados. Parte 2: uso del enfoque de control por bandas.

Con respecto a la existencia de empresas y productos nanotecnológicos en México, existen algunos estudios e inventarios que señalan un aproximado de entre 100 y 150 empresas en todo el país (Záyago *et al.*, 2013; ESIDET-INEGI, 2017; y el inventario de la Red Latinoamericana de Nanotecnología y Sociedad).⁵ Los estudios indican que las empresas que utilizan nanomateriales en México son principalmente el sector químico, componentes eléctricos, plástico y hule, construcción, entre otros (Záyago *et al.*, 2013). En este sentido, es prioritario que en el país se lleve a cabo un registro obligatorio de productos que contienen nanomateriales, ya sea importados o fabricados, pues su ausencia genera un espacio de incertidumbre para todos aquellos interesados en el desarrollo de esta tecnología y para los consumidores y población en general.

Conclusiones

La aplicación de la nanotecnología en el sector agrícola es un área muy prometedora. Esta ciencia, conduce el desarrollo de una gama de novedosas aplicaciones y productos en beneficio de la agricultura. Para el caso de las SiNPs, estas parecen ser una excelente alternativa para reducir el uso de agroquímicos, además de ser sistemas eficaces para administrar nutrientes y compuestos químicos en plantas y cultivos de interés agrícola.

En relación con la innovación nanotecnológica e infraestructura en México, existen las capacidades científicas suficientes para que esta tecnología contribuya a resolver algunos de los problemas que aquejan a los sistemas agroalimentarios del país. Esto será posible en la medida en que la investigación que se desarrolla en universidades y centros de investigación públicos se oriente a responder las necesidades de las unidades de producción de pequeña escala, que es el 85% de los agricultores del país (FAO, 2021); que desde etapas tempranas de la investigación involucre las preocupaciones de los productores y otros actores interesados; que se promueva la

⁵ El registro de empresas de ReLANS puede consultarse en: <https://relans.org/empresas-nano-en-mexico>.

investigación interdisciplinaria con las ciencias sociales a fin de evitar los errores y omisiones cometidos por la biotecnología agrícola al no considerar seriamente los aspectos socioculturales y que decantó en la pérdida de confianza y rechazo total a algunas aplicaciones. Esta situación implicó la pérdida de esfuerzos de investigación en las instituciones de investigación del país.

Referencias

- Abdelrahman, T., Qin, X., Li, D., Senosy, I., Mmby, M. y Wan, H. (2021). Pectinase-responsive carriers based on mesoporous silica nanoparticles for improving the translocation and fungicidal activity of prochloraz in rice plants. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126440. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126440>.
- Angel-Olarte, C., Hernández-Adame, L., Méndez-Blas, A., Palestino, G. (2019). Eu³⁺/Yb³⁺ co-doped gadolinium oxysulfide upconverting nanorods: Morphological, physicochemical and optical evaluation. *Journal of Alloys and Compounds*, 787: 1032-1043. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.113>.
- Angulo, C., Tello-Olea, M., Reyes-Becerril, M., Monreal-Escalante, E., Hernández-Adame, L., Angulo, M., Mazon-Suastegui, J. M. (2021). Developing oral nanovaccines for fish: A modern trend to fight infectious diseases. *Reviews in Aquaculture*, 13(3): 1172-1192. <https://doi.org/10.1111/raq.12518>.
- Anzaldo, M. y Chauvet, M. (2016). Technical standards in nanotechnology as an instrument of subordinated governance: Mexico case study. *Journal of responsible innovation*. 3(2): 135-153. <https://doi.org/10.1080/23299460.2016.1196098>.
- Aryadeep, R. (2020). Silicon-nanoparticles in crop improvement and agriculture. *International Journal on Recent Advancement in Biotechnology & Nanotechnology*, 3(1): 54-65.
- Asgari, F., Majd, A., Jonoubi, P., Najafi, F. (2018). Effects of silicon nanoparticles on molecular, chemical, structural and ultrastructural characteristics of oat (*Avena sativa L.*). *Plant Physiology and Biochemistry*, 127: 152-160. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.03.021>.
- Bilal, M., Xu, C., Cao, L., Zhao, P., Cao, C., Li, F., Huang, Q. (2020). Indoxacarb-loaded fluorescent mesoporous silica nanoparticles for effective control of *Plutella xylostella L.* with decreased detoxification enzymes activities. *Pest Management Science*, 76(11): 3749-3758. <https://doi.org/10.1002/ps.5924>.
- Borda, O., Barón, F., Gómez, M. (2007). Silicon as a beneficial element in forage oat (*Avena sativa L.*): physiological responses of growth and management. *Agronomía Colombiana*, 25(2): 273-279.
- Buchman, J., Elmer, W., Ma, C., Landy, K., White, J., Haynes, C. (2019). Chitosan-coated mesoporous silica nanoparticle treatment of *Citrullus lanatus* (watermelon): Enhanced fungal disease suppression and modulated expression of stress-related genes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(24): 19649-19659. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04800>.
- Cao, B., Ma, Q., Zhao, Q., Wang, L., Xu, K. (2015). Effects of silicon on absorbed light

- allocation, antioxidant enzymes and ultrastructure of chloroplasts in tomato leaves under simulated drought stress. *Scientia Horticulturae*, 194: 53-62. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.07.037>.
- Cao, L., Zhang, H., Cao, C., Zhang, J., Li, F., Huang, Q. (2016). Quaternized chitosan-capped mesoporous silica nanoparticles as nanocarriers for controlled pesticide release. *Nanomaterials*, 6(7): 126. <https://doi.org/10.3390/nano6070126>.
- Cao, L., Zhang, H., Zhou, Z., Xu, C., Shan, Y., Lin, Y., Huang, Q. (2018). Fluorophore-free luminescent double-shelled hollow mesoporous silica nanoparticles as pesticide delivery vehicles. *Nanoscale*, 10(43): 20354-20365. <https://doi.org/10.1039/C8NR04626C>.
- Cao, L., Zhou, Z., Niu, S., Cao, C., Li, X., Shan, Y., Huang, Q. (2017). Positive-charge functionalized mesoporous silica nanoparticles as nanocarriers for controlled 2,4-dichlorophenoxy acetic acid sodium salt release. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(26): 6594-6603. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01957>.
- Chen, H., Chen, L., Shen, Z., Zhou, H., Hao, L., Xu, H., Zhou, X. (2020). Synthesis of mesoporous silica post-loaded by methyl eugenol as an environment-friendly slow-release bio pesticide. *Scientific Reports*, 10(1): 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63015-6>.
- Chen, H., Lin, Y., Zhou, H., Zhou, X., Gong, S., Xu, H. (2016). Synthesis and characterization of chlorpyrifos/copper(II) schiff base mesoporous silica with pH sensitivity for pesticide sustained release. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(43): 8095-8102. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b03262>.
- Chunli, X., Bilal, M., Bo, X., Gangchao, R., Pengyue, Z., Chong, C., Fengmin, L., Lidong, C., Qiliang, H. (2020). Preparation and characterization of prothioconazole-loaded fluorescent mesoporous silica nanoparticles. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 22(2): 214-224. <https://doi.org/10.16801/J.ISSN.1008-7303.2020.0046>.
- Clausen, L. P. W. y Hansen, S. F (2018). The ten decrees of nanomaterials regulations. *Nature Nanotech*, 13: 766-768. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0256-2>.
- Dannon, E., Wydra, K. (2004). Interaction between silicon amendment, bacterial wilt development and phenotype of *Ralstonia solanacearum* in tomato genotypes. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 64(5): 233-243. <https://doi.org/10.1016/j.pmpp.2004.09.006>.
- Food and Agriculture Organization, FAO (2022). *México en una Mirada*. <https://www.fao.org/mexico/fao-en-mexico/mexico-en-una-mirada/es/>.
- Feng, J., Chen, W., Shen, Y., Chen, Q., Yang, J., Zhang, M. *et al.* (2020). Fabrication of abamectin-loaded mesoporous silica nanoparticles by emulsion-solvent evaporation to improve photolysis stability and extend insecticidal activity. *Nanotechnology*, 31(34): 345705. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab91f0>.
- Feng, J., Yang, J., Shen, Y., Deng, W., Chen, W., Ma, Y. (2021). Mesoporous silica nanoparticles prepared via a one-pot method for controlled release of abamectin: Properties and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 311, 110688. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110688>.

- Gad, M., Li, M., Ahmed, F., Almoammar, H. (2020). Nanomaterials for gene delivery and editing in plants: Challenges and future perspective. *Multifunctional Hybrid Nanomaterials for Sustainable Agri-Food and Ecosystems*, 135-153. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821354-4.00006-6>.
- Gao, Y., Liang, Y., Dong, H., Niu, J., Tang, J., Yang, J. *et al.* (2020a). A bioresponsive system based on mesoporous organosilica nanoparticles for smart delivery of fungicide in response to pathogen presence. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(14): 5716-5723. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00649>.
- Gao, Y., Xiao, Y., Mao, K., Qin, X., Zhang, Y., Li, D. *et al.* (2020b). Thermoresponsive polymer-encapsulated hollow mesoporous silica nanoparticles and their application in insecticide delivery. *Chemical Engineering Journal*, 383, 123169. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123169>.
- Gao, Y., Zhang, Y., He, S., Xiao, Y., Qin, X., Zhang, Y., Li, D., Ma, H., You, H., Li, J. (2019). Fabrication of a hollow mesoporous silica hybrid to improve the targeting of a pesticide. *Chemical Engineering Journal*, 364: 361-369. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.105>.
- Guntamukkala, B. y Pusarla, S. (2017). Silicon uptake, transportation and accumulation in Rice. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 6(6): 290-293.
- Hansen S. F., Maynard A., Baun A., Tickner, J. A. y Bowman D. M. (2013). Nanotechnology — Early lessons from early warnings. En EEA “*Late lessons from early warnings: science, precaution, innovation*”. EEA Report No 1/2013: 530-559. <https://doi.org/10.2800/70069>.
- Hernández-Adame, L., Angulo, C., García-Silva, I., Palestino, G., Rosales-Mendoza S. (2019). An overview of nanogel-based vaccines. *Expert Review of Vaccines*, 18(9): 951-968. <https://doi.org/10.1080/14760584.2019.1647783>.
- Hernández-García, Y. I., Anzaldo Montoya, M. (2021). Flow of ideas in the study of communication channels and references in publications on nanotechnology applied to food and agriculture in Mexico. *Scientometrics*, 126: 995-1017. <https://doi.org/10.1007/s11192-020-03793-y>.
- INEGI-Conacyt. (2017). *Encuesta sobre investigación y desarrollo tecnológico (ESIDET), indicadores sobre nanotecnología y biotecnología*. <https://www.inegi.org.mx/programas/esidet/2017/default.html#Tabulados>.
- Kah, M., Kookana, R. S., Gogos, A. y Bucheli, T. D. (2018). A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues. *Nature nanotechnology*, 13(8): 677-684. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0131-1>.
- Kang, Z., Liu, Y., Lee, S. (2011). Small-sized silicon nanoparticles: new nanolights and nanocatalysts. *Nanoscale*, 3(3): 777-791. <https://doi.org/10.1039/C0NR00559B>.
- Karupannan, S., Dowlath, M., Arunachalam, K. (2020). Phytonanotechnology: Challenges and future perspectives. *Phytonanotechnology*, 303-322. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822348-2.00015-2>.
- Le, V., Rui, Y., Gui, X., Li, X., Liu, S., Han, Y. (2014). Uptake, transport, distribution and bio-effects of SiO₂ nanoparticles in Bt-transgenic cotton. *Journal of Nanobiotechnology*, 12(1). <https://doi.org/10.1186/s12951-014-0050-8>.

- Li, W., Wang, Q., Zhang, F., Shang, H., Bai, S., Sun, J. (2021). pH-sensitive thiamethoxam nanoparticles based on bimodal mesoporous silica for improving insecticidal efficiency. *Royal Society Open Science*, 8(2). <https://doi.org/10.1098/rsos.201967>.
- Li, Z., Yingwen, M., Cheng, P., Martin, F., Hua, S., Zhongjun, D. (2021). Understanding the mechanisms of silica nanoparticles for nanomedicine. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology* 13 (1): 1658. <https://doi.org/10.1002/wnan.1658>.
- Mandlik, R., Thakral, V., Raturi, G., Shinde, S., Nikolić, M., Tripathi, D. (2020). Significance of silicon uptake, transport, and deposition in plants. *Journal of Experimental Botany*, 71(21): 6703-6718. <https://doi.org/10.1093/jxb/eraa301>.
- Martin-Ortigosa, S., Peterson, D., Valenstein, J., Lin, V., Trewyn, B., Lyznik, L., Wang, K. (2013). Mesoporous silica nanoparticle-mediated intracellular Cre protein delivery for maize genome editing via loxP site excision. *Plant Physiology*, 164(2): 537-547. <https://doi.org/10.1104/pp.113.233650>.
- Mitani, N. (2005). Uptake system of silicon in different plant species. *Journal of Experimental Botany*, 56(414): 1255-1261. <https://doi.org/10.1093/jxb/eri121>.
- Moraes, J., Goussain, M., Carvalho, G., Costa, R. (2005). Feeding non-preference of the corn leaf aphid *Rhopalosiphum maidis* (Fitch, 1856) (Hemiptera: Aphididae) to corn plants (*Zea mays* L.) treated with silicon. *Ciência E Agrotecnologia*, 29(4): 761-766.
- OCDE (2015). Developments in delegations on the safety of manufactured nanomaterials. Tour de table. *Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials*, 61. ENV/JM/MONO.
- Plohl, O., Gyergyek, S., Zemljič, L. (2021). Mesoporous silica nanoparticles modified with N-rich polymer as a potentially environmentally-friendly delivery system for pesticides. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310: 110663. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110663>.
- Rastogi, A., Tripathi, D., Yadav, S., Chauhan, D., Živčák, M., Ghorbanpour, M. (2019). Application of silicon nanoparticles in agriculture. *3 Biotech*, 9(3). <https://doi.org/10.1007/s13205-019-1626-7>.
- Royal Society & Royal Academy of Engineering. (2004). *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. Cardiff, UK: Clyvedon Press.
- San, N., Kurşungöz, C., Tümtaş, Y., Yaşa, Ö., Ortaç, B., Tekinay, T. (2014). Novel one-step synthesis of silica nanoparticles from sugarbeet bagasse by laser ablation and their effects on the growth of freshwater algae culture. *Particuology*, 17: 29-35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2013.11.003>.
- Shan, Y., Cao, L., Xu, C., Zhao, P., Cao, C., Li, F. (2019). Sulfonate-functionalized mesoporous silica nanoparticles as carriers for controlled herbicide diquat dibromide release through electrostatic interaction. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(6): 1330. <https://doi.org/10.3390/ijms20061330>.
- Shen, Z., Wen, H., Zhou, H., Hao, L., Chen, H., Zhou, X. (2019). Coordination bonding-based polydopamine-modified mesoporous silica for sustained avermectin release. *Materials Science and Engineering, C*, 105, 110073. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110073>.

- Siddiqui, H., Ahmed, K., Sami, F., Hayat, S. (2020). Silicon nanoparticles and plants: current knowledge and future perspectives. *Sustainable Agriculture Reviews*, 41: 129-142. https://doi.org/10.1007/978-3-030-33996-8_7.
- Siddiqui, M., Al-Whaibi, M. (2014). Role of nano-SiO₂ in germination of tomato (*Lycopersicon esculentum* seeds Mill.). *Saudi Journal of Biological Sciences*, 21(1): 13-17. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2013.04.005>.
- Soundararajan, P., Manivannan, A., Park, Y., Muneer, S., Jeong, B. (2015). Silicon alleviates salt stress by modulating antioxidant enzyme activities in *Dianthus caryophyllus* 'Tula'. *Horticulture, Environment, and Biotechnology*, 56(2): 233-239. <https://doi.org/10.1007/s13580-015-0111-4>.
- Stamatakis, A., Papadantonakis, N., Savvas, D., Lydakakis-Simantiris, N., Kefalas, P. (2003). Effects of silicon and salinity on fruit yield and quality of tomato grown hydroponically. *Acta Horticulturae*, (609): 141-147. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2003.609.18>.
- StatNano. (2022). *Nanotechnology publications* (article). <https://statnano.com/report/s29>. (Consultado, mayo 28, 2022).
- Sweryda-Krawiec, B., Cassagneau, T., Fendler, J. (1999). Surface modification of silicon nanocrystallites by alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(44): 9524-9529. <https://doi.org/10.1021/jp992298p>.
- Tanaka, L. (2022). Recomendaciones de política pública de nanociencias y nanotecnología en México: privilegiar el bienestar humano y ambiental. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 15(28): 1e-23e. <https://doi.org/10.22201/ceiach.24485691e.2022.28.69655>.
- Torney, F., Trewyn, B., Lin, V., Wang, K. (2007). Mesoporous silica nanoparticles deliver DNA and chemicals into plants. *Nature Nanotechnology*, 2(5): 295-300. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.108>.
- Wang, W., Martin, J., Fan, X., Han, A., Luo, Z., Sun, L. (2012). Silica nanoparticles and frameworks from rice husk biomass. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(2): 977-981. <https://doi.org/10.1021/am201619u>.
- Xia, T., Kovochich, M., Liong, M., Meng, H., Kabehie, S., George, S. (2009). Polyethyleneimine coating enhances the cellular uptake of mesoporous silica nanoparticles and allows safe delivery of siRNA and DNA constructs. *ACS Nano*, 3(10): 3273-3286. <https://doi.org/10.1021/nn900918w>.
- Xu, C., Cao, L., Zhao, P., Zhou, Z., Cao, C., Li, F., Huang, Q. (2018). Emulsion-based synchronous pesticide encapsulation and surface modification of mesoporous silica nanoparticles with carboxymethyl chitosan for controlled azoxystrobin release. *Chemical Engineering Journal*, 348: 244-254. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.008>.
- Xu, C., Shan, Y., Bilal, M., Xu, B., Cao, L., Huang, Q. (2020). Copper ions chelated mesoporous silica nanoparticles via dopamine chemistry for controlled pesticide release regulated by coordination bonding. *Chemical Engineering Journal*, 395, 125093. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125093>.
- Xu, Y., Xu, C., Huang, Q., Cao, L., Teng, F., Zhao, P., Jia, M. (2021). Size effect of mesoporous silica nanoparticles on pesticide loading, release, and delivery in cucum-

- ber plants. *Applied Sciences*, 11(2): 575. <https://doi.org/10.3390/app11020575>.
- Záyago, E., Foladori, G., Appelbaum, R. P. y Arteaga, E. R. (2013). Empresas nanotecnológicas en México: hacia un primer inventario. *Estudios sociales (Hermosillo, Son.)*, 21(42): 9-25.
- Zhao, P., Cao, L., Ma, D., Zhou, Z., Huang, Q., Pan, C. (2017). Synthesis of pyrimethanil-loaded mesoporous silica nanoparticles and its distribution and dissipation in cucumber plants. *Molecules*, 22(5): 817. <https://doi.org/10.3390/molecules22050817>.
- Zhao, P., Cao, L., Ma, D., Zhou, Z., Huang, Q., Pan, C. (2018). Translocation, distribution and degradation of prochloraz-loaded mesoporous silica nanoparticles in cucumber plants. *Nanoscale*, 10(4): 1798-1806. <https://doi.org/10.1039/C7NR08107C>.
- Zhao, P., Yuan, W., Xu, C., Li, F., Cao, L., Huang, Q. (2018). Enhancement of spirotetramat transfer in cucumber plant using mesoporous silica nanoparticles as carriers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(44): 11592-11600. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b04415>.
- Zhu, F., Liu, X., Cao, L., Cao, C., Li, F., Chen, C. (2018). Uptake and distribution of fenoxanil-loaded mesoporous silica nanoparticles in rice plants. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(10): 2854. <https://doi.org/10.3390/ijms19102854>.

Nanopartículas de silicio como vehículos de transporte para moléculas de interés agrícola[◇]

Silicon nanoparticles as bio-carriers for molecules of agricultural interest

Eduardo Alberto Tejeda Villagómez,* Luis Hernández-Adame,**[†]
Francisco Nieto Navarro,* Mónica Anzaldo Montoya***

ABSTRACT: Silicon nanoparticles (SiNPs) have intrinsic properties that confer biocompatibility, high chemical-thermal stability, and a large surface area. This last allows it to anchor many molecules to its surface, in which nucleotides, proteins, and a diversity of chemical compounds with potential use in agriculture have been included. In this sense, this work describes fundamental aspects of SiNPs and presents a compilation of the latest works related to the use of SiNPs in agriculture. Finally, an overview of the status and the scientific resources related to nanotechnological innovation focused on the agricultural sector in Mexico is placed into perspective.

KEYWORDS: nanoparticles, silicon, agronanotechnology, biocarriers.

RESUMEN: Las nanopartículas de silicio (SiNPs) tienen características intrínsecas que le confieren biocompatibilidad, alta estabilidad química-térmica y amplia área superficial. Esta última cualidad le permite anclar una gran cantidad de moléculas en su superficie, en las cuales se han incluido nucleótidos, proteínas y una diversidad de compuestos químicos con potencial uso en la agricultura. En este contexto, este trabajo describe brevemente aspectos fundamentales sobre las SiNPs, además de presentar una compilación de los últimos trabajos relacionados con el uso de SiNPs y su efecto en diferentes cultivos. Finalmente, se pone en perspectiva un análisis del panorama actual y las capacidades científicas relacionadas con la innovación nanotecnológica enfocadas al sector agrícola del país.

PALABRAS CLAVE: nanopartículas, silicio, agronanotecnología, bioacarreadores.

Introducción

El silicio (Si) es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre y es un componente normal en las plantas que varía del 0.1 a 10.0%. Su principal función involucra el fortalecimiento de las paredes celulares, además de reducir la acumulación de metales en las plantas (Aryadeep, 2020). Según el nivel de Si, las especies de plantas se clasifican en tres grupos: 1) acumulado-

Recibido: 21 de febrero, 2022. Aceptado: 9 de agosto 2022. Publicado: 13 de octubre, 2022.

[◇] Agradecimientos: Luis Hernández Adame agradece al proyecto Conacyt 316934. Mónica Anzaldo Montoya reconoce al Proyecto Ciencia de Frontera Conacyt No. 304320.

* Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de La Paz. La Paz, BCS, México.

** Conacyt-Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste (CIBNOR). Instituto Politécnico Nacional. La Paz, BCS 23090, México.

*** Conacyt-El Colegio de San Luis A. C., San Luis Potosí, SLP, México.

[†] Autor de correspondencia: ladame@cibnor.mx



ras de Si (mayor al 1.0%); 2) tipos intermedios (entre 0.5 y 1.0%), y, 3) excluidoras de Si (inferior al 0.5%). Tal diferencia en su contenido y biodistribución se atribuye principalmente a los mecanismos de absorción que involucran respuestas genotípicas reguladas a través de transportadores propios de cada tipo de planta (Asgari *et al.*, 2018).

Aun a pesar de que el Si es considerado un elemento no esencial para el crecimiento de las plantas, estudios relacionados con su administración y biodistribución han reportado notables efectos benéficos en hortalizas, cereales y frutos; observando que, por ejemplo, el tomate (*Solanum lycopersicum*) sea considerado un fruto excluidor de Si debido a que absorbe menos del 0.5%. Además, al parecer, la absorción de Si por este cultivo mejora las concentraciones de calcio en hojas y frutos, reduce la aparición de podredumbre de extremo de la flor, altera el metabolismo de las hojas expuestas a estrés salino, aumenta el número total de frutas y la productividad (Cao *et al.*, 2015). En cuanto a plagas y enfermedades, la aplicación de Si reduce en aproximadamente un 50% el número de lesiones causadas por *Frankliniella schultzei* y en un 56.2% la incidencia de *Ralstonia solanacearum* (Dannon y Wydra, 2004; Stamatakis *et al.*, 2003). En arroz (*Oryza sativa*) las concentraciones de Si van generalmente de 0.1-0.6 milimoles (mM). Su absorción se lleva a cabo vía radicular mediante las raíces laterales y su traslocación ayuda a la planta a mantener sus hojas firmes, minimizar la transpiración e incrementar la resistencia de la planta contra enfermedades fúngicas y plagas de insectos (Guntamukkala y Pusarla, 2017). Con la avena (*Avena sativa*) se ha observado que el Si ayuda a estimular el crecimiento del cultivo y su productividad al aumentar la disponibilidad de diferentes elementos como el P, Ca, K, etc. (Borda *et al.*, 2007). Asimismo, se ha demostrado que el Si puede ayudar a reducir el estrés salino de plantas herbáceas como el clavel (*Dianthus caryophyllus*) (Soundararajan *et al.*, 2015), así como aumentar la resistencia a plagas en plantas de maíz para evitar la muerte de los cultivos por *Rhopalosiphum maidis* (Moraes *et al.*, 2005).

En relación con las rutas de administración, el Si es dispuesto en las plantas mediante métodos de pulverización vía foliar o por vía radicular en fertirrigación. Sin embargo, con ayuda de la nanotecnología, hoy en día se está estudiando el uso de nanopartículas¹ (NPs) como un novedoso método de administración (Angulo *et al.*, 2021). Esta técnica consiste en utilizar NPs en polvo o en solución, con el objetivo de eficientizar la administración de nutrientes, reducir el uso excesivo de agroquímicos y conservar la integridad de los ecosistemas en la producción agrícola. Es en este sentido que las nanopartículas de silicio (SiNPs) han ganado especial interés. Su integración multifuncional al sector agrícola ha permitido utilizarlas de manera eficaz para realzar la entrega específica de biomoléculas en las plantas, como nutriente,

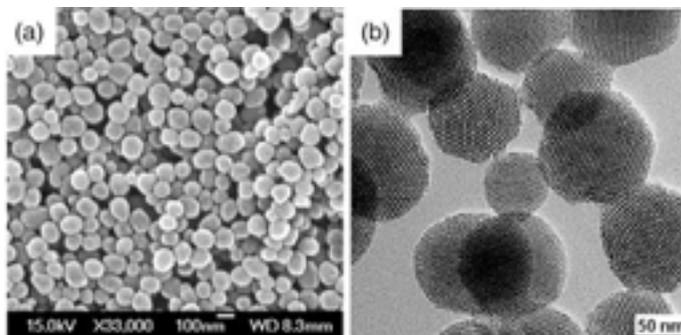
¹ Las nanopartículas son partículas muy pequeñas con tamaños en el orden de 1 a 100 nanómetros (nm), en donde, un nanómetro equivale a la milmillonésima parte de un metro (10⁻⁹ m).

bioestimulante y agente de control hídrico (Siddiqui y Al-Whaibi, 2014), entre otras aplicaciones. Debido a que los reportes de su uso se han incrementado notablemente, una revisión sistemática y actualizada de esta información podrá permitirnos analizar los alcances, riesgos y beneficios a corto y mediano plazo del uso de SiNPs en el sector agrícola. En este contexto, este trabajo pretende establecer un estudio selectivo que logre integrar la información en la frontera del conocimiento sobre el uso de SiNPs en la agricultura. Se describirán brevemente aspectos fundamentales de las SiNPs, destacando su uso como acarreadores de moléculas activas y su potencial beneficio en plantas de interés agrícola. Del mismo modo, se plantea una breve discusión del panorama actual y las capacidades científicas relacionadas con la innovación nanotecnológica enfocadas al sector agropecuario del país.

Nanopartículas de silicio (SiNPs)

Una nanopartícula es una partícula extremadamente pequeña, en la cual, al menos una de sus dimensiones se encuentra en la nanoescala² (Angel-Olarte *et al.*, 2019). Las SiNPs son nanomateriales con interesantes propiedades ópticas, biocompatibles, con gran área superficial y alta capacidad para poder transportar y liberar sustancias de forma biológicamente activa. Las SiNPs pueden clasificarse de acuerdo con su tamaño y forma (simétrica y asimétrica) pero, además, en el caso de las porosas, también lo hacen dependiendo del tamaño de poro, esto es: en microporosa (poros menores de 2 nm); mesoporosa (poros de 2 a 50 nm), y, macroporosa (poros mayores a 50 nm) (Asgari *et al.*, 2018). Un par de micrografías que muestran SiNPs de forma esférica se presentan en la figura 1.

Figura 1. Micrografías de nanopartículas de silicio (SiNPs): a) imagen a baja magnificación que muestra SiNPs de forma esférica y tamaños homogéneos; b) micrografía a alta magnificación en donde es posible observar el poro de SiNPs mesoporosas y su estructura.



Fuente: Imágenes tomadas con permiso de Li, Z. *et al.* (2021).

² La nanoescala es una región que comprende de 1 a 100 nm.

Al igual que con la mayoría de los sistemas de nanopartículas, las características físicas tales como la forma de la partícula, su tamaño y energía superficial son factores que afectan la interacción NPs-planta. Estas interacciones pueden inducir respuestas positivas o negativas en diferentes cultivos. Habiéndose observado, por ejemplo, en plantas de algodón, que SiNPs mesoporosas con un tamaño de 30 nm y forma esférica inducen efectos tóxicos en la germinación de la planta (Le *et al.*, 2014); mientras que, en plantas de tomate, estas mismas NPs pero con 12 nm de diámetro inducen un incremento en la germinación de su semilla (Siddiqui y Al-Whaibi, 2014).

Métodos de síntesis de SiNPs más utilizados

Las SiNPs son producidas principalmente por métodos de síntesis química. Algunas de estas rutas se describen a continuación:

Síntesis de SiNPs por ataque electroquímico

Probablemente la mejor técnica para generar nanopartículas de Si estables y pasivadas con hidrógeno (H) sea mediante el grabado electroquímico. Este consiste en el grabado de una oblea de Si seguido de la separación de partículas mediante fracturación ultrasónica. Este método produce una suspensión coloidal de partículas porosas en disolventes orgánicos, como por ejemplo el ácido fluorhídrico (HF). Químicamente, esta técnica de grabado es un proceso interfacial que involucra una transferencia de dos electrones a través de una reacción electroquímica en HF. La especie de Si divalente formada en la superficie de la oblea, se oxida a iones de Si tetravalente para formar ácido hexafluorosilícico (SiF_6) a través de una reacción redox. La pasivación de H resultante de la superficie es muy útil, ya que minimiza la contaminación por óxido de silicio (SiO_2) y otras impurezas. A diferencia de la preparación en fase gaseosa de partículas coloidales, la técnica de grabado electroquímico es más conveniente, ya que se puede modular de manera adecuada el tamaño de poro y grado de porosidad en las NPs, además de que el proceso puede comenzar utilizando obleas de Si de grado semiconductor de alta pureza que son comúnmente utilizadas en la electrónica para la fabricación de microchips o circuitos integrados (Kang *et al.*, 2011).

Síntesis de SiNPs utilizando residuos orgánicos

Se han reportado otras formas de sintetizar SiNPs utilizando el bagazo de remolacha o cáscara de arroz. Para la síntesis utilizando bagazo, el proceso consiste en calcinar el bagazo de remolacha a 500 °C durante 12 horas, tras lo cual, la ceniza se somete a hidrólisis ácida con ácido clorhídrico y ácido nítrico a 35 °C durante un par de horas, para, posteriormente, secarlo en un horno. La alcalinización ulterior del extracto acuoso se hace por 12 hr con hidróxido de sodio concentrado, seguida de la neutralización del ácido y filtración, la cual, finalmente, separará la solución de nanopartículas de las fibras (San *et al.*, 2014).

Otro método para sintetizar SiNPs es mediante el uso de la cáscara de arroz, que contiene un 60% de sílice. Este método consiste en hervir la cáscara de arroz en HCl durante dos horas para lavarla después con agua desionizada, se seca a 100 °C durante 24 hr y luego se piroliza a 700 °C durante 2 hr más. Las NPs formadas en este proceso se someten a ultrasonido por 1 hora en una solución de nitrato de potasio. La solución se filtra y se seca a 105 °C durante 4 hr. La muestra filtrada ya seca se piroliza de nuevo a 800 °C durante 4 hr, lo que da como resultado una nanopartícula de sílice porosa semicristalina (Wang *et al.*, 2012).

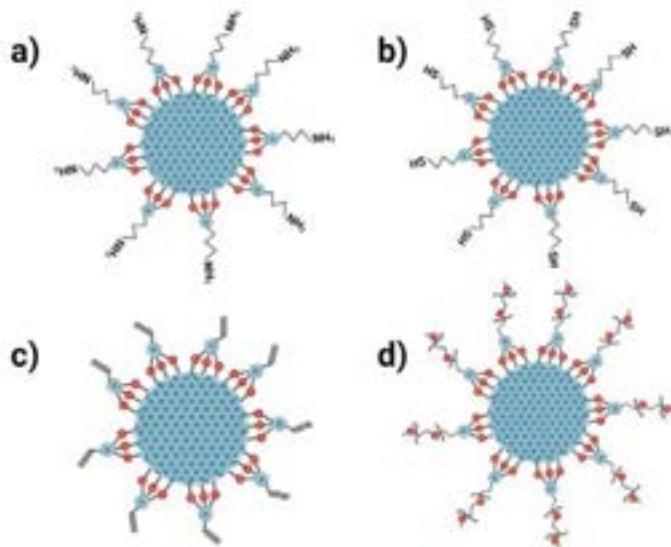
Estrategias de funcionalización

La funcionalización de una NP consiste en recubrir su superficie con una molécula orgánica o compuesto polimérico con el fin de conferirle estabilidad, solubilidad, y, en algunos casos, la capacidad para anclar compuestos y/o moléculas de interés químico o biológico sobre la misma NP (Hernández-Adame *et al.*, 2019). En el caso de las SiNPs, estas poseen en su superficie una gran cantidad de grupos silanol (Si-OH) y Si-Si que pueden ser manipulados químicamente. Este hecho ha permitido que las SiNPs sean funcionalizadas con una gran cantidad de compuestos como el 1-butilamina, 1-penteno, ácidos carboxílicos, grupos tiol, etc. (Sweryda-Krawiec *et al.*, 1999). Esta estrategia se lleva a cabo para incrementar las propiedades intrínsecas de las SiNPs. Las rutas más utilizadas son métodos químicos de funcionalización llevados a cabo por reacciones redox durante la síntesis en fase líquida utilizando compuestos de Si molecular a través de enlaces Si-C o Si-N. Por ejemplo, la aminización de partículas se logra mediante un enlace Si-N. El penteno reacciona con nanopartículas de Si a través de un enlace Si-C. Los grupos carboxílicos se forman en la superficie de pequeñas nanopartículas de Si pasivadas con H a través de la reacción con derivados de ácidos orgánicos por medio de un enlace Si-C (Kang *et al.*, 2011). Un diagrama esquemático que representa algunas de las rutas de funcionalización del SiNPs se muestra en la figura 2. Aquí, se observan los grupos funcionales expuestos sobre la superficie al utilizar (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES), Vinyltriethoxysilane (VTES), (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS) y Metoxi-PEG-Silano como ligandos o moléculas conectoras.

Aplicación e interacción de SiNPs en plantas

Las SiNPs han sido aplicadas normalmente a los cultivos mediante diferentes modos: 1) en modo hidropónico: aquí las SiNPs se agregan en polvo a la solución nutritiva utilizando concentraciones apropiadas y la absorción es mediada por las raíces de las plantas sumergidas en la solución nutritiva; 2) método de suplementación directa del suelo con SiNPs: el éxito de la técnica depende aquí de ciertas características con las que cuenta el suelo, las cuales incluyen la textura, pH, el contenido de sal y la duración de la liberación de agroquímicos

Figura 2. Diagrama esquemático que representa las estrategias de funcionalización en SiNPs utilizando: a) (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES); b) (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane (MPTMS); c) Vinyltriethoxysilane (VTES), y, d) Metoxi-PEG-Silano.



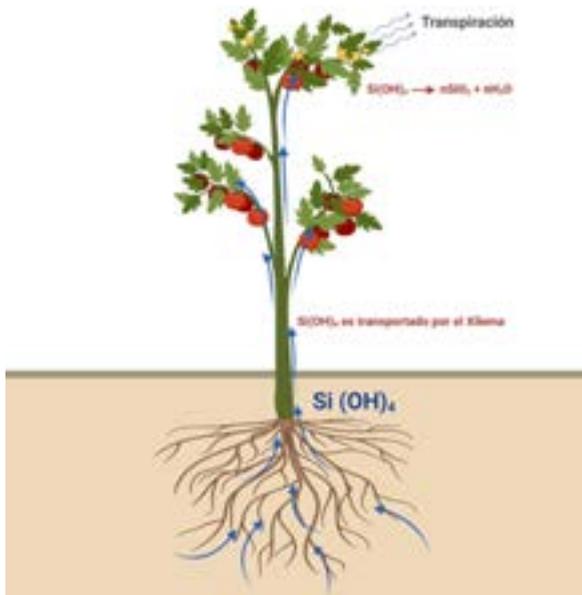
Fuente: Elaboración de los autores.

por las NPs; 3) aplicación foliar: este método constituye otra ruta en la cual las SiNPs se rocían en solución sobre la superficie de las hojas y la absorción se produce por las estomas o las células epidérmicas de las hojas. Cabe mencionar que los factores que rigen la absorción, translocación y acumulación de las SiNPs incluyen el tipo de especie vegetal, edad y entorno de crecimiento. Además, el tamaño y la forma de las SiNPs son un factor importante, al deber ser este menor al diámetro de los poros de la pared celular (5-20 nm) para una correcta absorción por la planta y evitar que puedan quedar atrapadas en los mismos (Aryadeep, 2020). Un esquema representativo del proceso de absorción, distribución y eliminación del Si en las plantas se presenta en la figura 3.

Referente al mecanismo de absorción de Si por las plantas, este incluye varias etapas. En la primera, el Si es tomado del suelo por las raíces de las plantas y se absorbe en forma de ácido monosilícico (Si(OH)_4). Posteriormente, se transporta por la xilema mediante los transportadores LSi1, LSi2 y LSi6 para ser depositado en la pared epidérmica y el tejido vascular del tallo, la hoja y la vaina de las plantas. Se ha reportado que tanto LSi1 como LSi2 están localizados en la exodermis y endodermis, pero LSi1 está en el lado distal y Lsi2 está en el lado proximal (figura 4) (Rastogi *et al.*, 2019).

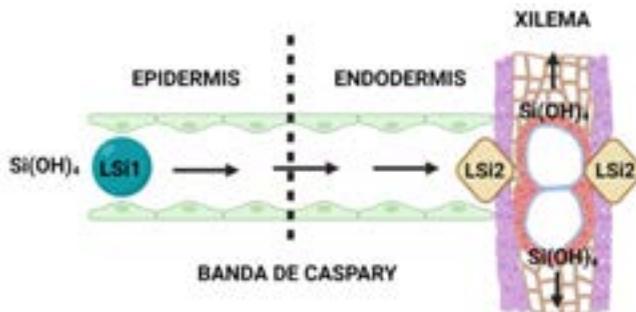
Después de la captación y transporte a los brotes de la planta, el Si se concentra y polimeriza en gel de sílice coloidal ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) principalmente debido al proceso de transpiración (Mandlik *et al.*, 2020). Sin embargo, si la acumulación de Si es elevada, esta comienza a degradar la calidad de los cultivos

Figura 3. Representación esquemática del proceso de absorción, distribución y eliminación del Si en plantas.



Fuente: Elaboración de los autores.

Figura 4. Representación esquemática de la absorción de silicio en plantas.



Fuente: Imagen modificada de Mitani (2005).

disminuyendo la tasa de germinación de las semillas, la biomasa fresca y seca, así como la longitud de raíces y brotes. Estos hechos alteran el proceso de fotosíntesis, reducen la tasa de transpiración, pierden la regulación ascendente y descendente de varios genes relacionados con el estrés, inducen daño del ADN y, por último, la apoptosis de las plantas (Mandlik *et al.*, 2020). Referente al proceso de eliminación, se ha reportado que las SiNPs son eliminadas mediante el proceso de transpiración natural de la planta (Siddiqui *et al.*, 2020).

SiNPs como acarreadores de compuestos activos de interés agrícola

La absorción e impacto positivo, como potencialmente negativo de varias NPs en el crecimiento, desarrollo y proceso bioquímico de las plantas varían de manera diversa entre las distintas especies de estas. Sin embargo, el uso de SiNPs proporciona una nueva perspectiva sobre el uso seguro de esta nueva tecnología para mejorar la variedad y el rendimiento de los cultivos. Las SiNPs son biocompatibles y biodegradables, poseen estructuras químicas que les permiten obtener alta estabilidad térmica y mecánica, además de excelentes propiedades ópticas. En el caso de las SiNPs porosas, tienen, asimismo, capacidad para modular adecuadamente el tamaño de poro, lo cual permite incrementar exponencialmente el área superficial para poder anclar moléculas de interés químico o biológico. Estas cualidades hacen que las SiNPs sean superiores a otros sistemas de NPs para administrar compuestos químicos activos, genes y pesticidas contra fitopatógenos en cultivos agrícolas (Rastogi *et al.*, 2019).

Las SiNPs son el vector más utilizado para entregar material genético dentro de células vegetales (Karupannan *et al.*, 2020). Estos nanomateriales presentan muchas ventajas en comparación con los métodos convencionales de administración de genes, los cuales incluyen una mayor integridad del ADN transferido, disminución de daño celular, amplio rango de uso en especies de plantas y baja toxicidad, debido a lo cual, las nanopartículas diseñadas proporcionan un nuevo vehículo para la transferencia de ácidos nucleicos y proteínas dentro de las células vegetales (Gad *et al.*, 2020). En este sentido, la tabla 1 muestra como antecedentes una compilación del uso de SiNPs como bioacarreadores de proteínas y nucleótidos administrados en sistemas vegetales.

Tabla 1. Uso de SiNPs como vehículo de transporte para proteínas y nucleótidos.

Nanopartícula	Tamaño de NP (nm)	Tamaño de poro (nm)	Tipo de proteína o nucleótido	Resultados más sobresalientes	Cita
SiNPs Mesoporosa	100	2.3	DNA	Demostó que las SiNPs pueden funcionar como agentes de suministro de DNA para células vegetales.	Torney <i>et al.</i> (2007).
SiNPs Mesoporosa	100	50	siRNA y DNA	Permitió la entrega segura de construcciones de siRNA y DNA.	Xia <i>et al.</i> (2009).
SiNPs Mesoporosa	600	10	Proteína Cre	Exploró la entrega directa de proteína Cre a células vegetales utilizando SiNPs mesoporosas.	Martin-Ortigosa <i>et al.</i> (2014).

Fuente: Elaboración de los autores.

Hoy en día, las SiNPs están siendo ampliamente utilizadas como bioacarreadores de compuestos químicos, tales como pesticidas y herbicidas, de los cuales, los resultados más prometedores están enfocados en el desarrollo de pesticidas, al conferir resistencia a plagas de insectos y hongos sin afectar el crecimiento de la planta y sin tener efectos tóxicos que puedan afectar la salud del consumidor. En este sentido, una compilación reciente del uso de SiNPs como bioacarreador de compuestos químicos se muestra en la tabla 2, donde se describe el tamaño de partícula, el de poro, el compuesto químico de interés, el cultivo blanco y los resultados más sobresalientes.

Tabla 2. Uso de SiNPs como vehículos de transporte para compuestos químicos usados en agricultura.

SiNPs	Tamaño de NP (nm)	Tamaño de poro (nm)	Compuesto químico anclado	Planta o cultivo	Aplicación	Resultados más sobresalientes	Cita
Mesoporosa	110	3.7	Piraclostrobina	<i>Asparagus officinalis</i>	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Phomopsis asparagi</i> .	Cao et al. (2016).
Mesoporosa	410	4	Piraclostrobina	<i>Asparagus officinalis</i>	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Phomopsis asparagi</i> .	Cao et al. (2016).
Mesoporosa	200	20	Procloraz	<i>Cucumis sativus</i>	Pesticida	Aumentó su actividad fungicida en plantas de pepino.	Zhao et al. (2018a).
Mesoporosa	140	2.74	Azoxistrobina	<i>Oryza sativa</i>	Pesticida	Aumentó su actividad fungicida contra <i>Pyricularia oryzae</i> .	Xu et al. (2020).
Mesoporosa	222	3.2	Azoxistrobina	<i>Solanum lycopersicum</i>	Pesticida	Aumentó su actividad fungicida contra <i>Phytophthora infestans</i> en plantas de tomate.	Xu et al. (2018).
Mesoporosa	70.89	20	Procloraz	<i>Oryza sativa</i>	Pesticida	Aumentó su actividad fungicida contra <i>Magnaporthe oryzae</i> en plantas de arroz.	Abdelrahman et al. (2021).
Mesoporosa	190.1	1.81	Abamectina	<i>Oryza sativa</i>	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Cnaphalocrocis medinalis</i> en plantas de arroz.	Gao et al. (2019).
Mesoporosa	200	2.9	Geranodil	Sin datos	Pesticida	Funcionó como un excelente nanoportador de pesticidas.	Plohl, Gyergyek y Zemljčić (2021).
Mesoporosa	142	2	Diquat	<i>Datura stramonium</i>	Herbicida	Mostró una actividad herbicida excelente contra <i>Datura stramonium</i> .	Shan et al. (2019).
Mesoporosa	170	5	Tiametoxam	<i>Oryza sativa</i>	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Nilaparvata lugens</i> .	Gao et al. (2020b).
Mesoporosa	200	20	Pirimetanil	<i>Cucumis sativus</i>	Pesticida	Aumentó su actividad fungicida.	Zhao et al. (2017).
Mesoporosa	258.1	5	Fenoxanil	<i>Oryza sativa</i>	Pesticida	Aumentó su actividad de pesticida en plantas de arroz.	Zhu et al. (2018).
Mesoporosa	15,100,200	3	Piraoxistrobina	<i>Cucumis sativus</i>	Pesticida	Demostró la importancia del tamaño de la nanopartícula para la entrega de pesticidas en plantas de pepino.	Xu et al. (2021).

Continúa ►

Tabla 2. Uso de SiNPs como vehículos de transporte para compuestos químicos usados en agricultura. (Continuación)

SiNPs	Tamaño de NP (nm)	Tamaño de poro (nm)	Compuesto químico anclado	Planta o cultivo	Aplicación	Resultados más sobresalientes	Cita
Mesoporosa	423	2.54	Trimetilamina	Sin datos	Pesticida	Mostró buena bioactividad en la planta sin efectos adversos sobre su crecimiento.	Cao <i>et al.</i> (2017).
Mesoporosa	200	9.97	Abamectina	<i>Brassica oleracea</i>	Pesticida	Aumentó su actividad contra <i>Plutella xylostella</i> .	Feng <i>et al.</i> (2021).
Mesoporosa	200	5	Espirotetramato	<i>Cucumis sativus</i>	Pesticida	Reguló satisfactoriamente la dosificación y efecto del pesticida en plantas de pepino.	Zhao <i>et al.</i> (2018b).
Mesoporosa	100	3.78	Clorpirifós	Sin datos	Pesticida	Comprobó el efecto del ion de cobre para la mayor absorción del pesticida.	Chen <i>et al.</i> (2016).
Mesoporosa	178	2.5	Indoxacarb	<i>Brassica oleracea</i>	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Plutella xylostella</i> .	Bilal <i>et al.</i> (2020).
Mesoporosa	701	3.4	Metil eugenol	Sin datos	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Bactrocera dorsalis</i> .	Chen <i>et al.</i> (2020).
Mesoporosa	139	2.7	Protiocanazol	<i>Triticum aestivum</i>	Pesticida	Aumentó su actividad fungicida en las plantas de trigo.	Chunli <i>et al.</i> (2020).
Mesoporosa	260	7.61	Abamectina	Sin datos	Pesticida	Demostró excelentes propiedades toxicológicas contra <i>Plutella xylostella</i> .	Feng <i>et al.</i> (2020).
Mesoporosa	65	2.3	Procloraz	<i>Brassica napus</i>	Pesticida	Ofreció protección contra <i>Sclerotinia sclerotiorum</i> .	Gao <i>et al.</i> (2020a).
Mesoporosa	891.7	75	Tiametoxam	<i>Prunus persica</i>	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Myzus persicae</i> .	Li <i>et al.</i> (2021).
Mesoporosa	177	2.897	Avermectina	Sin datos	Pesticida	Aumentó su capacidad de absorción y descarga del pesticida.	Shen <i>et al.</i> (2019).
Mesoporosa	35	6	Quitosano	<i>Citrullus lanatus</i>	Pesticida	Aumentó su resistencia contra <i>Fusarium oxysporum</i> .	Buchman <i>et al.</i> (2019).

Fuente: Elaboración de los autores.

Panorama actual de la producción científica relacionada con la nanotecnología agrícola en México

Es pertinente hacer un breve análisis de la producción científica en el país, relacionada con la agronotecnología. Esto con la finalidad de señalar su importancia y la relevancia de continuar fortaleciendo el desarrollo de esta línea de investigación en México.

Desde inicios del presente siglo, la política nacional de ciencia, tecnología e innovación considera las nanotecnologías como un área estratégica para el desarrollo de innovaciones, así como también, el soporte fundamental que permite el avance de otras disciplinas científicas. A lo largo del país, existen grupos académicos y centros de investigación con capacidades científicas destacadas na-

cional e internacionalmente. Algunos de estos grupos e instituciones, como es el caso del Centro de Investigaciones Biológicas del Noroeste (CIBNOR) o el Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), al noroeste y centro de México, han logrado la creación de programas de posgrado que ofrecen la especialidad en agronotecnología o temas afines, haciendo que poco a poco comience a consolidarse como un tema relevante y línea de investigación estratégica.

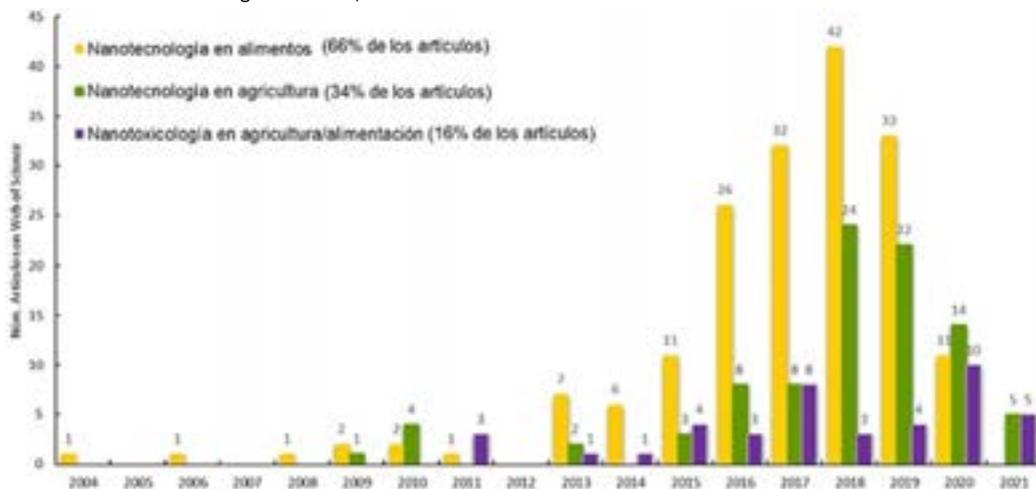
En cuanto a la producción científica en la región latinoamericana y que tiene relación con los diferentes temas de las nanotecnologías, México es uno de los países que más aporta al conocimiento en este campo. Para darnos una idea, entre 2004 y 2021, México publicó un promedio de 900 artículos al año (StatNano, 2022), siendo que, solo en 2020 se publicaron casi dos mil artículos entre todos los países de la región (StatNano, 2022). Dada la diversidad de sectores económicos en los que la nanotecnología puede ser utilizada, es importante conocer y considerar las capacidades científicas instaladas en nuestro país, la infraestructura disponible y el tipo de temas de investigación que se abordan en cada centro o región, esto con el fin de tener elementos para planear estrategias y rutas de desarrollo regional y nacional. En el caso de la nanotecnología aplicada a la agricultura y a la alimentación, son muy escasos los trabajos que tratan estos aspectos en el país (Hernández y Anzaldo, 2020), es por ello que, sin pretender profundizar en estos aspectos, en seguida se presenta un panorama de la producción científica en nanotecnología agrícola y alimentaria en México.

La figura 5 muestra el número de artículos científicos relacionados con nanotecnología agrícola y alimentaria publicados por autores con adscripción en alguna institución académica en México. La fuente es Web of Science y la información corresponde al periodo de 2004 a 2021. La metodología utilizada para recuperar las publicaciones también arrojó trabajos en nanotoxicología, esto es, el análisis de la bioseguridad y los efectos de los nanomateriales en la salud humana, otros seres vivos y el ambiente. Como puede verse, durante el periodo se publicaron un total de 267 artículos, de estos, el 66% corresponde a investigaciones en alimentos, 34% en agricultura y el 16% en nanotoxicología. Además, se observa que la producción científica en estos temas tuvo una tendencia creciente de 2005 a 2018, año en que comenzó a descender. En la gráfica, resulta importante señalar que, aparentemente, existe un mayor interés por las aplicaciones en el sector de alimentos que en el agrícola. De ahí, que sea significativo intensificar los trabajos de difusión que destaquen el potencial de la agronotecnología para atender los problemas actuales de los sistemas agroalimentarios.

El número de trabajos en nanotoxicología es bajo, no obstante, resulta uno de los temas de mayor relevancia, pues esto significa que se están generando capacidades básicas para evaluar potenciales riesgos de los nanomateriales, lo cual es imprescindible para apoyar la toma de decisiones de los reguladores en políticas públicas. Asimismo, es fundamental señalar que el escaso apoyo a la investigación relacionada con riesgos a la salud humana y ambiental es un mal común de las políticas de CyT de muchos gobiernos, al ser estos, por lo general, más propensos a destinar recursos a la investigación básica, al desa-

rollo de aplicaciones, e infraestructura, que a la evaluación de potenciales peligros de una tecnología que está en el laboratorio. De la misma manera, el análisis de las implicaciones sociales, económicas y legales continúa siendo poco valorado. A modo de ejemplo, solo el 3% del presupuesto del programa de investigación de la National Nanotechnology Initiative de 2021 correspondió a seguridad para la salud y ambiente.³

Figura 5. Producción científica relacionada con la nanotecnología en agricultura, alimentación y nanotoxicología en México, 2004-2021.



Fuente: Elaboración de los autores con datos de Web of Science.

El debate sobre los riesgos a la salud humana y al ambiente de las nanotecnologías tiene su antecedente principal en el reporte de la Royal Society y la Royal Academy of Engineering (RS&RAE) titulado “Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties”, publicado en 2004. Este reporte representó el consenso académico acerca de la necesidad de evaluar los riesgos de los nanomateriales dadas sus características singulares; la incertidumbre y más aún la ignorancia de lo que no se sabe, enfatizaron la importancia de generar conocimientos sobre la toxicidad de los nanomateriales, con la finalidad de que las expectativas de esta tecnología se acompañaran de elementos precautorios que mantuvieran la confianza de los actores interesados en su desarrollo, en gobiernos y consumidores, y fue la piedra de toque para que los gobiernos comenzaran a desarrollar instrumentos regulatorios. A partir de entonces, la actividad investigativa en nanotoxicología creció en importancia, y surge, en 2007, la revista *Nanotoxicology* con miras a comunicar los resultados de las investigaciones relacionadas con los peligros y riesgos asociados con el uso y desarrollo de materiales nanoes-

³ <https://www.nano.gov/2021BudgetSupplement>.

estructurados. El análisis de los riesgos de los nanomateriales ha sido de interés de organismos internacionales y académicos (p.e., OCDE, 2015, Hansen *et al.*, 2013; Clausen y Hansen, 2018); las preocupaciones sobre los efectos en el sector agroalimentario también están siendo analizadas (Kah *et al.*, 2018).

En México, la actividad regulatoria en materia de nanotecnología se ha dado fundamentalmente en el terreno de los estándares técnicos de carácter voluntario, y no existe otro tipo de normatividad obligatoria en la materia. En 2013, el gobierno mexicano creó el Comité Técnico Nacional de Normalización en Nanotecnologías (CTNNN) bajo la coordinación del Centro Nacional de Metrología (Cenam) y la Dirección General de Normas (DGN) de la Secretaría de Economía. El CTNNN tiene la función de elaborar estándares técnicos para las nanotecnologías, y se rige por la Ley de la Infraestructura de la Calidad, publicada en julio de 2020, este se integra por representantes del sector académico, organismos públicos como el Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria (SENASICA) o el Instituto Mexicano del Petróleo, empresas y asociaciones relacionadas con procesos de certificación como la ANCE (Asociación de Normalización y Certificación A. C.) (Tanaka, 2022).

La creación del CTNNN es un indicativo del interés que tuvo el gobierno mexicano por incentivar el desarrollo de esta tecnología al considerarla estratégica para la competitividad, sin embargo, esta acción también está relacionada con los compromisos que tiene el país al formar parte de organizaciones internacionales y tratados de libre comercio que favorecen las normas voluntarias o lo que se conoce como autorregulación, pues su interés es la armonización internacional de estándares para no generar barreras al comercio. En este caso, México es miembro de la Organización Internacional de Estándares (ISO, por sus siglas en inglés) —que estableció en 2005 el Comité Técnico ISO TC 229, dedicado a producir estándares internacionales para las nanotecnologías—, y de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) que cuenta, desde 2006, con el Grupo de Trabajo en Nanomateriales Manufacturados, el cual coordina la elaboración de guías y recomendaciones para evaluar aspectos de seguridad, salud humana y ambiental de los nanomateriales manufacturados (Anzaldo y Chauvet, 2016).

En suma, por el momento, en México solo existe un esquema de normas voluntario para las nanotecnologías del cual se han emitido diecinueve estándares técnicos en aspectos como terminología, mediciones y caracterización, especificaciones de los materiales y riesgos para la salud humana. Los estándares para la gestión de riesgos son los siguientes:⁴

1. NMX-R-13830-SCFI-2020 Guía para el etiquetado de nano-objetos manufacturados y de productos que contengan nano-objetos manufacturados.

⁴ Los estándares pueden consultarse en: <https://www.sinec.gob.mx/SINEC/Vista/Normalizacion/BusquedaNormas.xhtml>.

2. NMX-R-12901-1-SCFI-2020 Gestión de riesgo ocupacional aplicado a nanomateriales manufacturados. Parte 1: principios y enfoques.
3. NMX-R-13121-SCFI-2019 Evaluación de riesgos en nanomateriales.
4. NMX-R-16197-SCFI-2018 Compendio y descripción de métodos toxicológicos y ecotoxicológicos de detección para nanomateriales manufacturados.
5. NMX-R-12901-2-SCFI-2016 Gestión de riesgo ocupacional aplicado a nanomateriales manufacturados. Parte 2: uso del enfoque de control por bandas.

Con respecto a la existencia de empresas y productos nanotecnológicos en México, existen algunos estudios e inventarios que señalan un aproximado de entre 100 y 150 empresas en todo el país (Záyago *et al.*, 2013; ESIDET-INEGI, 2017; y el inventario de la Red Latinoamericana de Nanotecnología y Sociedad).⁵ Los estudios indican que las empresas que utilizan nanomateriales en México son principalmente el sector químico, componentes eléctricos, plástico y hule, construcción, entre otros (Záyago *et al.*, 2013). En este sentido, es prioritario que en el país se lleve a cabo un registro obligatorio de productos que contienen nanomateriales, ya sea importados o fabricados, pues su ausencia genera un espacio de incertidumbre para todos aquellos interesados en el desarrollo de esta tecnología y para los consumidores y población en general.

Conclusiones

La aplicación de la nanotecnología en el sector agrícola es un área muy prometedora. Esta ciencia, conduce el desarrollo de una gama de novedosas aplicaciones y productos en beneficio de la agricultura. Para el caso de las SiNPs, estas parecen ser una excelente alternativa para reducir el uso de agroquímicos, además de ser sistemas eficaces para administrar nutrientes y compuestos químicos en plantas y cultivos de interés agrícola.

En relación con la innovación nanotecnológica e infraestructura en México, existen las capacidades científicas suficientes para que esta tecnología contribuya a resolver algunos de los problemas que aquejan a los sistemas agroalimentarios del país. Esto será posible en la medida en que la investigación que se desarrolla en universidades y centros de investigación públicos se oriente a responder las necesidades de las unidades de producción de pequeña escala, que es el 85% de los agricultores del país (FAO, 2021); que desde etapas tempranas de la investigación involucre las preocupaciones de los productores y otros actores interesados; que se promueva la

⁵ El registro de empresas de ReLANS puede consultarse en: <https://relans.org/empresas-nano-en-mexico>.

investigación interdisciplinaria con las ciencias sociales a fin de evitar los errores y omisiones cometidos por la biotecnología agrícola al no considerar seriamente los aspectos socioculturales y que decantó en la pérdida de confianza y rechazo total a algunas aplicaciones. Esta situación implicó la pérdida de esfuerzos de investigación en las instituciones de investigación del país.

Referencias

- Abdelrahman, T., Qin, X., Li, D., Senosy, I., Mmby, M. y Wan, H. (2021). Pectinase-responsive carriers based on mesoporous silica nanoparticles for improving the translocation and fungicidal activity of prochloraz in rice plants. *Chemical Engineering Journal*, 404, 126440. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126440>.
- Angel-Olarte, C., Hernández-Adame, L., Méndez-Blas, A., Palestino, G. (2019). Eu³⁺/Yb³⁺ co-doped gadolinium oxysulfide upconverting nanorods: Morphological, physicochemical and optical evaluation. *Journal of Alloys and Compounds*, 787: 1032-1043. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.113>.
- Angulo, C., Tello-Olea, M., Reyes-Becerril, M., Monreal-Escalante, E., Hernández-Adame, L., Angulo, M., Mazon-Suastegui, J. M. (2021). Developing oral nanovaccines for fish: A modern trend to fight infectious diseases. *Reviews in Aquaculture*, 13(3): 1172-1192. <https://doi.org/10.1111/raq.12518>.
- Anzaldo, M. y Chauvet, M. (2016). Technical standards in nanotechnology as an instrument of subordinated governance: Mexico case study. *Journal of responsible innovation*. 3(2): 135-153. <https://doi.org/10.1080/23299460.2016.1196098>.
- Aryadeep, R. (2020). Silicon-nanoparticles in crop improvement and agriculture. *International Journal on Recent Advancement in Biotechnology & Nanotechnology*, 3(1): 54-65.
- Asgari, F., Majd, A., Jonoubi, P., Najafi, F. (2018). Effects of silicon nanoparticles on molecular, chemical, structural and ultrastructural characteristics of oat (*Avena sativa L.*). *Plant Physiology and Biochemistry*, 127: 152-160. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.03.021>.
- Bilal, M., Xu, C., Cao, L., Zhao, P., Cao, C., Li, F., Huang, Q. (2020). Indoxacarb-loaded fluorescent mesoporous silica nanoparticles for effective control of *Plutella xylostella L.* with decreased detoxification enzymes activities. *Pest Management Science*, 76(11): 3749-3758. <https://doi.org/10.1002/ps.5924>.
- Borda, O., Barón, F., Gómez, M. (2007). Silicon as a beneficial element in forage oat (*Avena sativa L.*): physiological responses of growth and management. *Agronomía Colombiana*, 25(2): 273-279.
- Buchman, J., Elmer, W., Ma, C., Landy, K., White, J., Haynes, C. (2019). Chitosan-coated mesoporous silica nanoparticle treatment of *Citrullus lanatus* (watermelon): Enhanced fungal disease suppression and modulated expression of stress-related genes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(24): 19649-19659. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b04800>.
- Cao, B., Ma, Q., Zhao, Q., Wang, L., Xu, K. (2015). Effects of silicon on absorbed light

- allocation, antioxidant enzymes and ultrastructure of chloroplasts in tomato leaves under simulated drought stress. *Scientia Horticulturae*, 194: 53-62. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2015.07.037>.
- Cao, L., Zhang, H., Cao, C., Zhang, J., Li, F., Huang, Q. (2016). Quaternized chitosan-capped mesoporous silica nanoparticles as nanocarriers for controlled pesticide release. *Nanomaterials*, 6(7): 126. <https://doi.org/10.3390/nano6070126>.
- Cao, L., Zhang, H., Zhou, Z., Xu, C., Shan, Y., Lin, Y., Huang, Q. (2018). Fluorophore-free luminescent double-shelled hollow mesoporous silica nanoparticles as pesticide delivery vehicles. *Nanoscale*, 10(43): 20354-20365. <https://doi.org/10.1039/C8NR04626C>.
- Cao, L., Zhou, Z., Niu, S., Cao, C., Li, X., Shan, Y., Huang, Q. (2017). Positive-charge functionalized mesoporous silica nanoparticles as nanocarriers for controlled 2,4-dichlorophenoxy acetic acid sodium salt release. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(26): 6594-6603. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.7b01957>.
- Chen, H., Chen, L., Shen, Z., Zhou, H., Hao, L., Xu, H., Zhou, X. (2020). Synthesis of mesoporous silica post-loaded by methyl eugenol as an environment-friendly slow-release bio pesticide. *Scientific Reports*, 10(1): 1-12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-63015-6>.
- Chen, H., Lin, Y., Zhou, H., Zhou, X., Gong, S., Xu, H. (2016). Synthesis and characterization of chlorpyrifos/copper(II) schiff base mesoporous silica with pH sensitivity for pesticide sustained release. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(43): 8095-8102. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b03262>.
- Chunli, X., Bilal, M., Bo, X., Gangchao, R., Pengyue, Z., Chong, C., Fengmin, L., Lidong, C., Qiliang, H. (2020). Preparation and characterization of prothioconazole-loaded fluorescent mesoporous silica nanoparticles. *Chinese Journal of Pesticide Science*, 22(2): 214-224. <https://doi.org/10.16801/J.ISSN.1008-7303.2020.0046>.
- Clausen, L. P. W. y Hansen, S. F (2018). The ten decrees of nanomaterials regulations. *Nature Nanotech*, 13: 766-768. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0256-2>.
- Dannon, E., Wydra, K. (2004). Interaction between silicon amendment, bacterial wilt development and phenotype of *Ralstonia solanacearum* in tomato genotypes. *Physiological and Molecular Plant Pathology*, 64(5): 233-243. <https://doi.org/10.1016/j.pmpp.2004.09.006>.
- Food and Agriculture Organization, FAO (2022). *México en una Mirada*. <https://www.fao.org/mexico/fao-en-mexico/mexico-en-una-mirada/es/>.
- Feng, J., Chen, W., Shen, Y., Chen, Q., Yang, J., Zhang, M. *et al.* (2020). Fabrication of abamectin-loaded mesoporous silica nanoparticles by emulsion-solvent evaporation to improve photolysis stability and extend insecticidal activity. *Nanotechnology*, 31(34): 345705. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab91f0>.
- Feng, J., Yang, J., Shen, Y., Deng, W., Chen, W., Ma, Y. (2021). Mesoporous silica nanoparticles prepared via a one-pot method for controlled release of abamectin: Properties and applications. *Microporous and Mesoporous Materials*, 311, 110688. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110688>.

- Gad, M., Li, M., Ahmed, F., Almoammar, H. (2020). Nanomaterials for gene delivery and editing in plants: Challenges and future perspective. *Multifunctional Hybrid Nanomaterials for Sustainable Agri-Food and Ecosystems*, 135-153. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821354-4.00006-6>.
- Gao, Y., Liang, Y., Dong, H., Niu, J., Tang, J., Yang, J. *et al.* (2020a). A bioresponsive system based on mesoporous organosilica nanoparticles for smart delivery of fungicide in response to pathogen presence. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(14): 5716-5723. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00649>.
- Gao, Y., Xiao, Y., Mao, K., Qin, X., Zhang, Y., Li, D. *et al.* (2020b). Thermoresponsive polymer-encapsulated hollow mesoporous silica nanoparticles and their application in insecticide delivery. *Chemical Engineering Journal*, 383, 123169. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123169>.
- Gao, Y., Zhang, Y., He, S., Xiao, Y., Qin, X., Zhang, Y., Li, D., Ma, H., You, H., Li, J. (2019). Fabrication of a hollow mesoporous silica hybrid to improve the targeting of a pesticide. *Chemical Engineering Journal*, 364: 361-369. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.105>.
- Guntamukkala, B. y Pusarla, S. (2017). Silicon uptake, transportation and accumulation in Rice. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*, 6(6): 290-293.
- Hansen S. F., Maynard A., Baun A., Tickner, J. A. y Bowman D. M. (2013). Nanotechnology — Early lessons from early warnings. En EEA “*Late lessons from early warnings: science, precaution, innovation*”. EEA Report No 1/2013: 530-559. <https://doi.org/10.2800/70069>.
- Hernández-Adame, L., Angulo, C., García-Silva, I., Palestino, G., Rosales-Mendoza S. (2019). An overview of nanogel-based vaccines. *Expert Review of Vaccines*, 18(9): 951-968. <https://doi.org/10.1080/14760584.2019.1647783>.
- Hernández-García, Y. I., Anzaldo Montoya, M. (2021). Flow of ideas in the study of communication channels and references in publications on nanotechnology applied to food and agriculture in Mexico. *Scientometrics*, 126: 995-1017. <https://doi.org/10.1007/s11192-020-03793-y>.
- INEGI-Conacyt. (2017). *Encuesta sobre investigación y desarrollo tecnológico (ESIDET), indicadores sobre nanotecnología y biotecnología*. <https://www.inegi.org.mx/programas/esidet/2017/default.html#Tabulados>.
- Kah, M., Kookana, R. S., Gogos, A. y Bucheli, T. D. (2018). A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues. *Nature nanotechnology*, 13(8): 677-684. <https://doi.org/10.1038/s41565-018-0131-1>.
- Kang, Z., Liu, Y., Lee, S. (2011). Small-sized silicon nanoparticles: new nanolights and nanocatalysts. *Nanoscale*, 3(3): 777-791. <https://doi.org/10.1039/C0NR00559B>.
- Karupannan, S., Dowlath, M., Arunachalam, K. (2020). Phytonanotechnology: Challenges and future perspectives. *Phytonanotechnology*, 303-322. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822348-2.00015-2>.
- Le, V., Rui, Y., Gui, X., Li, X., Liu, S., Han, Y. (2014). Uptake, transport, distribution and bio-effects of SiO₂ nanoparticles in Bt-transgenic cotton. *Journal of Nanobiotechnology*, 12(1). <https://doi.org/10.1186/s12951-014-0050-8>.

- Li, W., Wang, Q., Zhang, F., Shang, H., Bai, S., Sun, J. (2021). pH-sensitive thiamethoxam nanoparticles based on bimodal mesoporous silica for improving insecticidal efficiency. *Royal Society Open Science*, 8(2). <https://doi.org/10.1098/rsos.201967>.
- Li, Z., Yingwen, M., Cheng, P., Martin, F., Hua, S., Zhongjun, D. (2021). Understanding the mechanisms of silica nanoparticles for nanomedicine. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology* 13 (1): 1658. <https://doi.org/10.1002/wnan.1658>.
- Mandlik, R., Thakral, V., Raturi, G., Shinde, S., Nikolić, M., Tripathi, D. (2020). Significance of silicon uptake, transport, and deposition in plants. *Journal of Experimental Botany*, 71(21): 6703-6718. <https://doi.org/10.1093/jxb/eraa301>.
- Martin-Ortigosa, S., Peterson, D., Valenstein, J., Lin, V., Trewyn, B., Lyznik, L., Wang, K. (2013). Mesoporous silica nanoparticle-mediated intracellular Cre protein delivery for maize genome editing via loxP site excision. *Plant Physiology*, 164(2): 537-547. <https://doi.org/10.1104/pp.113.233650>.
- Mitani, N. (2005). Uptake system of silicon in different plant species. *Journal of Experimental Botany*, 56(414): 1255-1261. <https://doi.org/10.1093/jxb/eri121>.
- Moraes, J., Goussain, M., Carvalho, G., Costa, R. (2005). Feeding non-preference of the corn leaf aphid *Rhopalosiphum maidis* (Fitch, 1856) (Hemiptera: Aphididae) to corn plants (*Zea mays* L.) treated with silicon. *Ciência E Agrotecnologia*, 29(4): 761-766.
- OCDE (2015). Developments in delegations on the safety of manufactured nanomaterials. Tour de table. *Series on the Safety of Manufactured Nanomaterials*, 61. ENV/JM/MONO.
- Plohl, O., Gyergyek, S., Zemljič, L. (2021). Mesoporous silica nanoparticles modified with N-rich polymer as a potentially environmentally-friendly delivery system for pesticides. *Microporous and Mesoporous Materials*, 310: 110663. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110663>.
- Rastogi, A., Tripathi, D., Yadav, S., Chauhan, D., Živčák, M., Ghorbanpour, M. (2019). Application of silicon nanoparticles in agriculture. *3 Biotech*, 9(3). <https://doi.org/10.1007/s13205-019-1626-7>.
- Royal Society & Royal Academy of Engineering. (2004). *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. Cardiff, UK: Clyvedon Press.
- San, N., Kurşungöz, C., Tümtaş, Y., Yaşa, Ö., Ortaç, B., Tekinay, T. (2014). Novel one-step synthesis of silica nanoparticles from sugarbeet bagasse by laser ablation and their effects on the growth of freshwater algae culture. *Particuology*, 17: 29-35. <http://dx.doi.org/10.1016/j.partic.2013.11.003>.
- Shan, Y., Cao, L., Xu, C., Zhao, P., Cao, C., Li, F. (2019). Sulfonate-functionalized mesoporous silica nanoparticles as carriers for controlled herbicide diquat dibromide release through electrostatic interaction. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(6): 1330. <https://doi.org/10.3390/ijms20061330>.
- Shen, Z., Wen, H., Zhou, H., Hao, L., Chen, H., Zhou, X. (2019). Coordination bonding-based polydopamine-modified mesoporous silica for sustained avermectin release. *Materials Science and Engineering, C*, 105, 110073. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110073>.

- Siddiqui, H., Ahmed, K., Sami, F., Hayat, S. (2020). Silicon nanoparticles and plants: current knowledge and future perspectives. *Sustainable Agriculture Reviews*, 41: 129-142. https://doi.org/10.1007/978-3-030-33996-8_7.
- Siddiqui, M., Al-Whaibi, M. (2014). Role of nano-SiO₂ in germination of tomato (*Lycopersicon esculentum* seeds Mill.). *Saudi Journal of Biological Sciences*, 21(1): 13-17. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2013.04.005>.
- Soundararajan, P., Manivannan, A., Park, Y., Muneer, S., Jeong, B. (2015). Silicon alleviates salt stress by modulating antioxidant enzyme activities in *Dianthus caryophyllus* 'Tula'. *Horticulture, Environment, and Biotechnology*, 56(2): 233-239. <https://doi.org/10.1007/s13580-015-0111-4>.
- Stamatakis, A., Papadantonakis, N., Savvas, D., Lydakis-Simantiris, N., Kefalas, P. (2003). Effects of silicon and salinity on fruit yield and quality of tomato grown hydroponically. *Acta Horticulturae*, (609): 141-147. <https://doi.org/10.17660/ActaHortic.2003.609.18>.
- StatNano. (2022). *Nanotechnology publications* (article). <https://statnano.com/report/s29>. (Consultado, mayo 28, 2022).
- Sweryda-Krawiec, B., Cassagneau, T., Fendler, J. (1999). Surface modification of silicon nanocrystallites by alcohols. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(44): 9524-9529. <https://doi.org/10.1021/jp992298p>.
- Tanaka, L. (2022). Recomendaciones de política pública de nanociencias y nanotecnología en México: privilegiar el bienestar humano y ambiental. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 15(28): 1e-23e. <https://doi.org/10.22201/ceich.24485691e.2022.28.69655>.
- Torney, F., Trewyn, B., Lin, V., Wang, K. (2007). Mesoporous silica nanoparticles deliver DNA and chemicals into plants. *Nature Nanotechnology*, 2(5): 295-300. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.108>.
- Wang, W., Martin, J., Fan, X., Han, A., Luo, Z., Sun, L. (2012). Silica nanoparticles and frameworks from rice husk biomass. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 4(2): 977-981. <https://doi.org/10.1021/am201619u>.
- Xia, T., Kovochich, M., Liong, M., Meng, H., Kabehie, S., George, S. (2009). Polyethyleneimine coating enhances the cellular uptake of mesoporous silica nanoparticles and allows safe delivery of siRNA and DNA constructs. *ACS Nano*, 3(10): 3273-3286. <https://doi.org/10.1021/nn900918w>.
- Xu, C., Cao, L., Zhao, P., Zhou, Z., Cao, C., Li, F., Huang, Q. (2018). Emulsion-based synchronous pesticide encapsulation and surface modification of mesoporous silica nanoparticles with carboxymethyl chitosan for controlled azoxystrobin release. *Chemical Engineering Journal*, 348: 244-254. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.008>.
- Xu, C., Shan, Y., Bilal, M., Xu, B., Cao, L., Huang, Q. (2020). Copper ions chelated mesoporous silica nanoparticles via dopamine chemistry for controlled pesticide release regulated by coordination bonding. *Chemical Engineering Journal*, 395, 125093. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125093>.
- Xu, Y., Xu, C., Huang, Q., Cao, L., Teng, F., Zhao, P., Jia, M. (2021). Size effect of mesoporous silica nanoparticles on pesticide loading, release, and delivery in cucum-

- ber plants. *Applied Sciences*, 11(2): 575. <https://doi.org/10.3390/app11020575>.
- Záyago, E., Foladori, G., Appelbaum, R. P. y Arteaga, E. R. (2013). Empresas nanotecnológicas en México: hacia un primer inventario. *Estudios sociales (Hermosillo, Son.)*, 21(42): 9-25.
- Zhao, P., Cao, L., Ma, D., Zhou, Z., Huang, Q., Pan, C. (2017). Synthesis of pyrimethanil-loaded mesoporous silica nanoparticles and its distribution and dissipation in cucumber plants. *Molecules*, 22(5): 817. <https://doi.org/10.3390/molecules22050817>.
- Zhao, P., Cao, L., Ma, D., Zhou, Z., Huang, Q., Pan, C. (2018). Translocation, distribution and degradation of prochloraz-loaded mesoporous silica nanoparticles in cucumber plants. *Nanoscale*, 10(4): 1798-1806. <https://doi.org/10.1039/C7NR08107C>.
- Zhao, P., Yuan, W., Xu, C., Li, F., Cao, L., Huang, Q. (2018). Enhancement of spirotetramat transfer in cucumber plant using mesoporous silica nanoparticles as carriers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 66(44): 11592-11600. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.8b04415>.
- Zhu, F., Liu, X., Cao, L., Cao, C., Li, F., Chen, C. (2018). Uptake and distribution of fenoxanil-loaded mesoporous silica nanoparticles in rice plants. *International Journal of Molecular Sciences*, 19(10): 2854. <https://doi.org/10.3390/ijms19102854>.

Tabla 3. Morfología, rendimiento, índice de cristalinidad (CI), estabilidad térmica (TG) y aplicaciones de la nanocelulosa producida a partir de diferentes materias primas.

Residuos	Método de obtención	Morfología	Yield (%)	CI (%)	TG (C)	Aplicaciones actuales sugeridas	Costo estimado	Referencias
Paja de trigo	Químico-mecánica.	Diámetro: 8 a 76 nm	55.6	77.8	296	Fabricación de papel, termoplástico a base de almidón, polímero	2.55 €/kg	Espinosa <i>et al.</i> (2016), Alemdary Sain (2008)
Paja de arroz	Tratamiento alcalino, blanqueo sin cloro e hidrólisis ácida.	Diámetro de 5 a 80 nm y algunos μm de largo	78.7	78	345-364	Materiales avanzados	NG	Jiang <i>et al.</i> (2016), Luy y Hsieh (2012a, 2012b)
Cáscara de arroz	Designificación alcalina a baja presión (LPAD).	Diámetro de 10 a 50 nm, 550 nm de largo	32 (aprox.)	61.6	NG	NG	NG	Islam <i>et al.</i> , (2017 ^a); Islam <i>et al.</i> , (2017 ^b)
Paja de maíz	Tratamiento alcalino, blanqueo sin cloro e hidrólisis ácida.	Diámetro de 19 nm	20	75.5	360	NG	NG	Rehman <i>et al.</i> (2014)
Cebada	Tratamiento alcalino, blanqueado e hidrólisis ácida.	Diámetro de 10 a 50 nm, 329 \pm 123 nm de largo	NG	66	281-357	Nanocomposites, estructuras nemáticas quirales y películas de barrera	NG	Espino <i>et al.</i> (2014)
Paja de centeno	Microfluidización, oxidación TEMPO.	Diámetro de 3 -9.1 nm	3	59-70	349-361	Compuestos de alcohol polivinílico	NG	Sharma <i>et al.</i> (2012)
Cáscara de nuez	Químico-Mecánico, hidrólisis ácida y fibrilación.	Diámetro de 3 -5 nm	22-26	73	361	NG	NG	Chandra <i>et al.</i> (2016)
Paja de soja	Tratamiento enzimático-mecánico.	Diámetro de 15 nm	6.3-7.5 nm	68	250	NG	NG	Martelli-Tosi <i>et al.</i> (2016)
Bagazo de caña	Pretratamiento con agua caliente líquida e hidrólisis enzimática.	Diámetro de 1.4-18 nm y largo 193-246 nm	NG	77-81.7	227-279	NG	NG	Camargo <i>et al.</i> (2016)
Bagazo de yuca	Pretratamiento alcalino, tratamiento, blanqueo e hidrólisis ácida.	Diámetro de 2.3-5.4 nm	29	62.1-100	NG	NG	NG	Leite <i>et al.</i> (2017)

Continúa ▼

Tabla 3.- Morfología, rendimiento, índice de cristalinidad (CI), estabilidad térmica (TG) y aplicaciones de la nanocelulosa producida a partir de diferentes materias primas. (Continuación).

Residuos	Método de obtención	Morfología	Yield (%)	CI (%)	TG (C)	Aplicaciones actuales sugeridas	Costo estimado	Referencias
Algodón	Química (hidrólisis ácida).	Diámetro de 12 nm y largo 177 nm	NG	91	219	Nanocompuestos hidrófilicos	NG	Morais <i>et al.</i> (2013)
Cáscara de coco	Química (hidrólisis con ácido sulfúrico).	Diámetro de 5 nm y largo de 177 ± 80-218 ± 99 nm	NG	62.2-65.9	120-330	Nanocompuestos de agentes reforzantes	NG	Rosa <i>et al.</i> (2010)
Pseudotallo de banano	Oxidación mediada por TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina 1-oxilo).	Diámetro: 7-35 nm, largo algunos nm	NG	57-69	220	NG	NG	Faradilla <i>et al.</i> (2016)
Hojas de piña	Mecánico con (explosión de vapor).	Diámetro: 5-60 nm	NG	73-62	NG	Aplicaciones biomédicas y biotecnológicas	NG	Cherian <i>et al.</i> (2010)
Semilla de mango	Química (hidrólisis ácida con ácido sulfúrico).	Diámetro: 4-59 nm	22.8	90.6	248	NG	NG	Henrique <i>et al.</i> (2013)
Cáscara de ajo	Química (hidrólisis ácida con ácido sulfúrico).	Diámetro: 6 nm	19.6	68.8	200	Nanocompuestos	NG	Kallel <i>et al.</i> (2016)
Hojas de Mengkuang (<i>Pandanus tectorius</i>)	Química (hidrólisis ácida con ácido sulfúrico.)	Diámetro: 5-25 nm, largo 110-300 nm	28	69.5	250	NG	NG	Sheltami <i>et al.</i> (2012)
Residuos de biomasa de palma aceitera	Químico de hinchamiento.	Diámetro: 20 nm, largo 300 nm	NG	88	329-418	Compuestos poliméricos	NG	Haafiz <i>et al.</i> (2013)
Corteza de morera	Tratamiento alcalino e hidrólisis ácida con ácido sulfúrico.	Diámetro: 20-40 nm, largo: 400-500 nm	NG	73-4	228-335	Compuestos farmacéutica y óptica industrias	NG	Li <i>et al.</i> (2009)
Pecíolos de palma de coco	Pretratamiento químico y mecánico.	Diámetro: 25-40 nm	NG	67.2-71.2	333-341	Compuestos	NG	Xu <i>et al.</i> (2015)
Cactus	Químico.	Diámetro: 10-15 nm	NG	50	312.5	Compuestos de alcohol polivinílico	NG	Ramezani Kakroodi <i>et al.</i> (2015)

Continúa ▼

Tabla 3. Morfología, rendimiento, índice de cristalinidad (CI), estabilidad térmica (TG) y aplicaciones de la nanocelulosa producida a partir de diferentes materias primas. (Continuación).

Residuos	Método de obtención	Morfología	Yield (%)	CI (%)	TG (°C)	Aplicaciones actuales sugeridas	Costo estimado	Referencias
Fibras de hojas de sisal	Química (hidrólisis ácida con ácido sulfúrico)	Diámetro: 1.85-9.45 nm, largo: 128.55 ± 20.51-156.75 ± 21.46 nm	NG	46-73	163-295	NG	NG	Mariano <i>et al.</i> (2016)
La estopa de cáñamo	Química (radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO)).	Diámetro: 2 nm, largo: algunos nm	58-65	NG	200	NG	NG	Puangsin <i>et al.</i> (2017)
Linaza	Química (hidrólisis ácida).	Diámetro: 85 ± 39 nm, largo: 158 ± 89 nm	NG	NG	NG	Como adhesivo para poros protectores del calor cerámica y un relleno de refuerzo anisotrópico de películas de polímero	NG	Istomin <i>et al.</i> (2016)
Kenaf	Químico y mecánico.	Diámetro: 12-34 nm	58-62.5	79.4-81.5	357.9-361	Termoplásticos biodegradables	NG	Karimi <i>et al.</i> (2014)
Jute	Químico.	Diámetro: 50 nm, largo: few nm	NG	62.54-82.22	250-400	Nanocompuesto with natural rubber	NG	Thomas <i>et al.</i> (2015)
Ramina	Químico-ultrasónico.	Diámetro: 19 nm, largo: 1 mm	89-39	73-65	350	Biocompuestos	NG	Syafri <i>et al.</i> (2018)
Bambú	Mecánico-químico con acción de ácido fosfórico.	Diámetro: 15-30 nm, largo: 100-200 nm	77.37	59.62-66.44	240-350	Compuestos	NG	Lu <i>et al.</i> (2013)
Algas rojas	Química (hidrólisis utilizando ácidos orgánicos concentrados).	Diámetro: 21.8 ± 11.1 nm, largo: 547.3 ± 23.7 nm	52.1	73	334	Nanocompuestos	NG	Chen <i>et al.</i> (2016a, 2016b, 2016c)

NG: No generados.
 Fuente: Kumar *et al.* (2020).

Otros como Bolio-López *et al.* (2011) obtuvieron *whiskers* a partir de residuos agroindustriales de plátano (*Musa cavendish*). Este fue secado al sol y tratado con una solución acuosa de NaOH al 10%, con el objetivo de eliminar ceras, pectinas y resinas. Utilizaron fragmentos de una longitud de 30 cm, para que la solución de NaOH al 10% penetrara perfectamente en las muestras y permanecieron en esta solución durante 20 minutos después de alcanzar la temperatura de ebullición. Al ser retirados de la solución, se dejaron enfriar y se lavaron con agua corriente, para después desfibrarlas manualmente. Se cortaron las fibras a 2 cm de largo y se secaron en una estufa a una temperatura de 60 °C durante 12 h.

La obtención de la celulosa se realizó usando la técnica de pulpeo (Cazaurang *et al.*, 1990), que consta de cuatros pasos.

(1) una hidrólisis ácida suave con H₂SO₄ al 0.4% por una hora, y un lavado posterior; (2) una cloración con NaClO al 3.5%, con agitación continua de la solución en un baño de agua a 30 °C hasta alcanzar un pH de 9.2, lavado con agua destilada hasta la neutralidad; (3) una extracción alcalina con NaOH al 20% en agitación por 1 h, seguido por un proceso de lavado; (4) un blanqueo con una solución de NaClO al 0.5%, agitando continuamente por 1 hora y un lavado final hasta pH neutro. Seguidamente, el material se desmenuzó y se colocó en una charola de aluminio durante 1 día a temperatura ambiente y luego en una estufa durante 24 h a 60 °C. El material se pesó, para determinar el rendimiento y por último, la celulosa se pulverizó por medio de un molino Brabender, con una malla de 0.67 mm.

La obtención de *whiskers* de celulosa se logró a partir de 10 g de celulosa, se añadieron 350 ml de una solución de HCl 4N, agitando continuamente durante 225 min a una temperatura de 80 °C. Acto seguido se sometió a lavados repetidos con centrifugación (3800 rpm a 4 °C por 5 min), hasta alcanzar un pH 4 necesario para obtener un sobrenadante turbio (Araki *et al.*, 1998), el sobrenadante fue colectado para darle un proceso posterior para la obtención de los CW. Después a 150 g de la suspensión obtenida en el paso anterior (0.8 % w/w) se le añadieron lentamente 500 ml de ácido sulfúrico al 64%, en un proceso de sonificación de 5 ciclos de 3 min para hacer un total de 15 min en sonificación y en baño de hielo, para evitar que la temperatura se elevara a más de 50 °C. Al término de este proceso la suspensión fue diluida en una proporción 1:10, con la finalidad de detener la reacción. La suspensión fue lavada repetidamente con agua destilada y desionizada, y separada por centrifugación (12,500 rpm por 5 min a 4 °C), hasta obtener un sobrenadante turbio blanquecino, que fue almacenado para así ser concentrado en un rotavapor, hasta alcanzar una suspensión coloidal. La suspensión fue almacenada en una cama de resina de intercambio iónico por 48 h y filtrada a través de papel filtro (Whatman 541) con tamaño de poro de 0.45 µm y almacenada a 4 °C (Edgar y Gray, 2003).

Nanocelulosa obtenida a partir de tule (*Typha domingensis* Pers)

Pulido-Barragán *et al.* (2016) describieron el proceso de obtención de nanocelulosa a partir de tule (*Typha domingensis*) en tres partes principales: a) extracción de celulosa de la planta; b) blanqueamiento de celulosa, y, c) hidrólisis ácida.

a) La extracción de la planta tiene como objetivo separar la celulosa de todos los demás componentes del tejido vegetal. Este primer paso se lleva a cabo en un reactor tipo Batch, en el que se debe tener cuidado en el proceso de montaje, purgado de presión y desmontaje del reactor, antes y después de la reacción.

b) El blanqueamiento tiene como objetivo eliminar el color residual que tiene la celulosa, proveniente principalmente de la lignina. Previo al blanqueamiento se realiza un tratamiento en equipo soxhlet con una mezcla tolueno/etanol 2:1 durante 6 h para remover ceras, colorantes e impurezas. Se prepara una solución de NaClO al 1% se somete a agitación continua con una temperatura de 70 °C durante una hora. Terminado este tiempo se lava y filtra con agua destilada hasta obtener un pH neutro. Al final se seca a 80 °C. Después se realiza un tratamiento con una solución diluida de HCl 0.5% para remover las hemicelulosas.

c) Este proceso rompe las partes amorfas de las moléculas de celulosa; las partes cristalinas, al tener una mayor resistencia a los ataques ácidos, se mantienen intactas. Se prepara una solución de H₂SO₄ al 64% en 700 ml. Se toman la celulosa blanqueada y se depositan en la solución de H₂SO₄ a una temperatura de 45 °C bajo agitación continua durante 45 minutos. Para detener la reacción, se diluye en 5 L de agua desionizada durante 2 h. Para remover el exceso de agua y ácido, la suspensión se centrifuga a 6000 rpm por 10 min (Kloser *et al.*, 2010). La suspensión se somete a un baño ultrasónico para obtener una completa separación de las fibras.

Nanocelulosa obtenida a partir de coco (*Cocos nucifera* L.)

En otros estudios se ha empleado la fibra de coco para la producción de nanomateriales, un ejemplo es el estudio realizado por Rosa *et al.* (2010), en el que se obtuvo celulosa nanocristalina a partir de la fibra de coco, para lo cual dicha fibra fue pretratada con una solución alcalina para eliminar impurezas, y posteriormente cortada y tamizada con una malla del 40, obteniéndose así 100 g de material para disolver en agua destilada con la ayuda de una licuadora. La suspensión de la fibra obtenida se agitó durante 2h a 50 °C y se filtró, para luego dispersar el residuo en NaOH al 2% con agitación constante, seguido de esto los residuos fueron secados para llevar a cabo la deliginación parcial o blanqueamiento para facilitar la extracción de los nanocristales.

Posteriormente, los nanocristales son obtenidos por hidrólisis ácida al tratar las fibras blanqueadas con una solución de ácido sulfúrico. Después del tratamiento la celulosa hidrolizada fue lavada para separar los cristales de la solución por centrifugación y separada por diálisis hasta obtener un pH cons-

tante, con lo cual el precipitado fue dispersado en agua para obtener una suspensión que se caracterizó mediante microscopía electrónica, difracción de rayos X y análisis termogravimétrico, con lo cual los autores concluyeron que para la obtención de nanocristales a partir de fibras de coco, el blanqueamiento menos agresivo es el más recomendable y que la lignina residual puede ayudar con la compatibilidad de este material y las matrices poliméricas hidrofóbicas. De Figueirêdo *et al.* (2012), conociendo la problemática existente en Brasil en relación con los residuos de coco, analizaron la producción de celulosa nanocristalina a partir de fibras de coco inmaduras, así como de algodón para identificar el impacto ambiental del proceso. En este caso se utilizó la metodología propuesta por Rosa *et al.* (2010).

Nanocelulosa obtenida a partir de cascarilla de arroz (*Oryza sativa* L.) Santos y Silva (2019) han descrito la reducción de tamaño de la cascarilla mediante un secado de la misma en dos tandas, a temperatura de 65 °C en estufa, 1 h y 15 minutos cada tanda. Una vez seca la cascarilla fue molida y se tamizó para obtener diferentes tamaños de partículas. Primero se purificó la celulosa mediante hidrólisis básica, con soluciones de hidróxido de sodio al 5, 15 y 20%, a partir de 20 gramos de cascarilla con un tiempo de cocción de 90 minutos a 45 °C. Se realizó el blanqueamiento de la celulosa aplicando una solución de hipoclorito de sodio al 1% (p/p) y se removió hemicelulosas con solución de ácido clorhídrico al 0.65% (p/p). La obtención de nanocelulosa se llevó a cabo mediante la hidrólisis ácida de la celulosa purificada, aplicando ácido sulfúrico al 64% (p/p) de concentración con un tiempo de reacción de 45 minutos y 45 °C de temperatura, ácido sulfúrico al 60% (p/p) de concentración y tiempo de reacción de 45 minutos y 45 °C de temperatura, con agitación constante. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se procede a agregar 650 ml de agua destilada a la mezcla para detener la reacción, se dejará sedimentar y se realizará una decantación del líquido sobrenadante, este proceso se repetirá hasta que el tiempo de sedimentación de la mezcla sea mayor, entonces se traslada la mezcla hasta un matraz y se le realizará un baño de ultrasonido a 28 KHz de amplitud para que se logre separar la parte cristalina de la amorfa por completo, observándose en recipiente un sedimento (microfibras) y el sobrenadante (nanocristales de celulosa). Mediante este proceso se confirmó la obtención de nanocristales de celulosa con tamaños que van desde 10 × 5 nm hasta 500 × 100 nm. Además, se llevó a cabo el escalamiento industrial del proceso de obtención de nanocristales de celulosa y se determinaron los indicadores financieros, valorándose una tasa interna de retorno del 13%, lo cual indica que se trata de un proyecto económicamente rentable (Santos y Silva, 2019).

Según An *et al.* (2020), otro procedimiento fue realizado a partir de celulosa obtenida de biomasa (fibras secas de residuos de arroz), en donde cincuenta gramos de polvo de biomasa, se colocaron en 1000 ml de agua destilada a 100 °C durante 2 h para eliminar impurezas y sustancias solubles en agua, luego se enfrió a temperatura ambiente y se filtró con papel de filtro,

esta etapa se realizó dos veces, y las celulosas finales en masa, se secaron en un horno de aire a 70 °C durante 8 h. Veinte gramos del polvo de biomasa pretratado, se dispersó en HCOOH 90% (1:10 p/v) a 100 °C durante 2 h con agitación magnética en sistema de circulación. Luego fue filtrado con papel y lavado el residuo con ácido HCOOH puro y agua destilada tibia para romper los enlaces -O - 4 de la hemicelulosa con la finalidad de eliminarla, así como también, disolver los restos de impurezas. Posteriormente, las muestras pretratadas con ácido fueron disueltas en PFA (mezcla de disolventes de ácido fórmico, peróxido de hidrógeno y agua destilada con una proporción de 90: 4: 6% p/p, respectivamente), se agitaron a 80 °C durante 2 h, luego se filtró y lavó con ácido fórmico (80%) y agua destilada, respectivamente. La fibra se blanqueó a pH 11, agregando la cantidad requerida de NaOH y H₂O₂ con fibra a proporción de 1:1 p/p. Los experimentos se llevaron a cabo bajo circulación con agitación magnética a 80 °C durante 1 h, luego se filtró y enjuagó varias veces para deshacerse de la lignina y las hemicelulosas para finalmente obtener celulosa blanca en suspensión. El blanqueo se realizó dos veces para asegurar que los contenidos adicionales de la cascarilla de arroz fueran eliminados completamente de las fibras de celulosa. La celulosa blanca se hidrolizó utilizando una solución de ácido sulfúrico (64%) con una relación de 1:15 a 45 °C durante 30 min con fuerte agitación en el sistema de circulación. Para evitar la agregación y sedimentación de partículas debido a la fuerza de unión de Van Der Waals, la suspensión se sonicó, utilizando un procesador ultrasónico de alta intensidad (UP200St, Hielscher) durante 10 min para obtener celulosa cristalina a nanoescala.

De acuerdo con An *et al.* (2020), se aislaron con éxito nanocristales de celulosa (CNC) de subproductos de cáscara de arroz (RH), con alta cristalinidad (82.8%) y un rendimiento mediano de la síntesis (35-37%). Imágenes en microscopía electrónica de transmisión (TEM) confirmaron que el diámetro de las fibras de nanocelulosa sintetizadas estaba en el rango de 10 a 15 nm. La estabilidad térmica mejorada de las fibras de nanocelulosa las hace adecuados en la fabricación de bionanocompositos para diversas aplicaciones como funcional papel, soporte versátil para la preparación de metal/óxido de metal nanopartículas, filtro de membrana (Islam *et al.*, 2018). Este estudio demuestra que con las dimensiones a nanoescala, las fibras de celulosa aisladas por hidrólisis ácida prometen recursos potenciales para el material nano-natural adecuado para otras aplicaciones de alto valor agregado (optoelectrónica, empaque, composites poliméricos reforzados mecánicamente, andamios de tejido, remediación ambiental, entre otros) de desechos agrícolas/subproductos y también contribuyen a prevenir la contaminación ambiental por estas fuentes de biomasa.

Nanocelulosa obtenida a partir de paja de trigo (*Triticum aestivum* L.)

La producción de nanocelulosa se realizó utilizando tres métodos diferentes; el tratamiento tradicional con ácido sulfúrico, y dos enfoques alternativos que son un tratamiento con ácido clorhídrico y un enzimático. Los tratamien-

tos alternativos tenían como objetivo producir nanopartículas de celulosa y comparar su rendimiento y características entre sí, así como las nanocelulosas producidas tradicionalmente utilizando los residuos ricos en celulosa deslignificados (Regan, 2019).

Hidrólisis con ácido sulfúrico de fibras ricas en celulosa. Las fibras ricas en celulosa obtenidas después del tratamiento de deslignificación alcalina se trataron en una solución de ácido sulfúrico al 64%. El tratamiento se realizó según el procedimiento informado por Liu *et al.* (2017). Las fibras ricas en celulosa se mezclaron en una proporción de fibra a solución ácida de 1:20 en un matraz de tres bocas a 45 °C durante 60 min.

La mezcla resultante después del tratamiento se diluyó con 10 partes de agua destilada y se centrifugó a 3000 xg durante 10 minutos. El precipitado producido se dializó con agua destilada durante 3 días. La solución resultante se neutralizó luego con NaOH 0.1 M a pH 5, se dializó durante un día y luego se centrifugó y se secó para obtener las nanopartículas de celulosa.

Hidrólisis con ácido clorhídrico de fibras ricas en celulosa. El tratamiento con ácido clorhídrico se realizó de manera similar a lo realizado por Cheng *et al.* (2017) con algunos cambios. Se realizó un cribado para determinar la temperatura y el tiempo para usar HCl 4 M. Las fibras ricas en celulosa del tratamiento de deslignificación alcalina se trataron con HCl 4 M en una proporción de fibra a ácido de 1:20 (Cheng *et al.*, 2017) a distintos tiempos y temperaturas con agitación. La mezcla resultante se lavó hasta un pH superior a 5 con agua destilada centrifugando a 3000 xg durante 10 minutos. El precipitado producido se resuspendió en agua destilada y neutralizada con NaOH 0,1 M. La nanopartícula tratada producida se diluyó luego para producir una suspensión de fibra al 2-3%, que se sometió a un homogeneizador de alta velocidad durante 20 minutos. A continuación, la mezcla resultante se liofilizó para obtener la nanopartícula de celulosa.

Tratamiento enzimático de fibras ricas en celulosa. También se realizó un tratamiento enzimático como alternativo al tratamiento con ácido sulfúrico. Las fibras ricas en celulosa obtenidas del tratamiento de deslignificación alcalina se sometieron a una hidrólisis enzimática como ilustra Bester (2018). Primero se determinaron las dosis de enzima, así como el tiempo para producir nanopartículas con la formación mínima de glucosa. Las muestras se trataron a 50 °C usando una incubadora (MRC Orbital shaker TS600) en diferentes tiempos de tratamiento y dosis de enzima a pH 5. La optimización de la hidrólisis enzimática se realizó usando dosis variables de FiberCare R y Viscozyme L solución de Novozyme así como en tiempo variable.

Nanocelulosa obtenida a partir de caña de azúcar (*Saccharum spp*)
Cataño (2009) realizó un pretratamiento donde el bagazo se cortó en fibras de 7-10 cm de longitud. Seguidamente las fibras se lavaron con abundante agua destilada y se secaron en un horno a 50 °C hasta obtener un peso constante de estas. Con el objetivo de extraer su contenido graso, se pesaron

2,960 gramos de la fibra seca y se sometieron a un proceso de extracción Soxhlet durante 6 h empleando 240 ml de una solución tolueno-etanol (2:1, v/v) como disolvente. Una vez culminada la extracción, las fibras se lavaron con etanol (para retirar el tolueno remanente) y posteriormente con abundante agua destilada. Finalmente, las fibras fueron filtradas al vacío y posteriormente secadas en un horno a 50 °C hasta obtener un peso constante.

Tratamiento con ácido acético-ácido nítrico (Sun *et al.*, 2004). Después de llevada a cabo la extracción soxhlet, la fibra se trató con 400 ml de una solución 80% ácido acético-65% ácido nítrico (10:1, v/v) dentro de un beaker con agitación magnética a 300 rpm a 120 °C durante una hora. Acto seguido, con el propósito de neutralizar las fibras estas se separaron del ácido por decantación y por medio de lavados sucesivos con agua destilada. Seguidamente, se adicionó NaOH hasta lograr un pH neutro, haciéndose necesario un lavado final con agua destilada para retirar la sal formada después de la neutralización con la base. Por último, las fibras fueron filtradas al vacío, secadas y pesadas (hasta obtener un peso constante).

Tratamiento con hidróxido de sodio (Cataño, 2009). Después de efectuado el procedimiento anterior, las fibras se trataron con 200 ml de una solución de NaOH al 17.5 % dentro de un *beaker* a 300 rpm y a temperatura ambiente durante seis horas. Por último, se llevó a cabo una filtración al vacío y el secado de las fibras que fueron finalmente pesadas en una balanza analítica.

Tratamiento mecánico (Cataño, 2009). Con el propósito de individualizar las microfibras de celulosa, la muestra tratada químicamente se congela en nitrógeno líquido y se somete a impacto mecánico en un molino planetario a 300 rpm por 2 h. Cataño (2009) concluyó en su estudio que el tratamiento químico empleado separó eficientemente las fibras de celulosa, por lo que se aprecia una disminución significativa de lignina a partir del análisis de espectroscopía infrarroja; no obstante, el análisis termogravimétrico realizado revela una muestra que se degrada a partir de los 180 °C, que según el análisis propuesto, corresponde a la presencia de hemicelulosa residual en la muestra. A partir del análisis de cristalografía de rayos X se aprecia claramente una región cristalina en las fibras de celulosa obtenidas, lo que representa un resultado valioso en una eventual aplicación de dichas fibras en el reforzamiento de compuestos termoplásticos.

Nanocelulosa obtenida a partir de algodón (*Gossypium ssp.*)

El uso de desechos de algodón como materia prima para la generación de nanocelulosa podría ser una solución prometedora para reciclar materiales derivados del algodón. Varios estudios han informado de la extracción de nanocelulosa de tallos de algodón, astillas de algodón, fibras, linters y tejidos (Morais *et al.*, 2013; Shamskar, 2016; Soni y Mahmoud, 2015; De Moraes *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017).

La producción de nanocristales de celulosa mediante método de hidrólisis con ácido sulfúrico (Zhong *et al.*, 2020). Se mezclaron fibras de algodón molidas

(4 g) con ácido sulfúrico (70 ml) a una concentración del 64% en peso para la hidrólisis ácida a 45 °C durante 1h. A continuación, se detuvo la reacción añadiendo agua destilada a la mezcla. La celulosa hidrolizada se lavó mediante centrifugación y luego se dializó contra agua durante ~ 5 días. Finalmente, las fibras se desintegraron mediante ultrasonidos intensos (Branson Ultrasonics, EUA.) durante 10 minutos para obtener suspensiones nanocristales de nanocelulosa (CNC) bien dispersas. Los nanocristales de celulosa resultantes de la tela de algodón blanqueada y la mezclilla teñida con índigo se codificaron como CNC (algodón blanqueado) y CNC (mezclilla teñida con índigo), respectivamente. Las suspensiones CNC se almacenaron a 4 °C antes de su uso y caracterización. También se aplicó la hidrólisis ácida a la pulpa de madera triturada para obtener CNC a partir de pulpa de madera.

Producción de nanofibras de celulosa mediante un enfoque de oxidación mediado por TEMPO (Zhong *et al.*, 2020). Se suspendieron fibras de algodón molidas (4 g) en agua (400 ml) para que se hincharan durante la noche. A continuación, se añadieron TEMPO (0.064 g) y bromuro de sodio (0.4 g) a la suspensión. La oxidación del algodón se inició añadiendo la solución de NaClO (23 g) a la mezcla. El pH de la mezcla de reacción se mantuvo a 10.0 ~ 10,5 añadiendo una solución de NaOH 0,5 M. La reacción continuó a temperatura ambiente durante 6.5 h. Tras el tiempo de reacción definido, se añadió etanol (8 ml) para detener la reacción. A continuación, se ajustó el pH a 7.0 con HCl 0,5 M. La celulosa oxidada con TEMPO (TOC, por sus siglas en inglés) se lavó mediante centrifugación y luego se dializó con agua durante aproximadamente 5 días. La desintegración mecánica del TOC se llevó a cabo con un microfluidizador (LM20, microfluidics, EUA). Las suspensiones de TOC se pasaron a través de las cámaras de interacción cinco veces bajo la presión de 30.000 psi para generar una dispersión de nanofibras de celulosa oxidadas con TEMPO (TOCN, por sus siglas en inglés). Las nanofibras de celulosa resultantes se codificaron como TOCN (algodón blanqueado) y TOCN (mezclilla teñida con índigo) de la tela de algodón blanqueada y la mezclilla teñida con índigo, respectivamente. Las suspensiones de TOCN se almacenaron a 4 °C antes de su uso y caracterización. Se aplicó la misma condición de oxidación TEMPO a la pulpa de madera triturada y el TOCN obtenido se etiquetó como TOCN (pulpa de madera).

Nanocelulosa obtenida a partir de piña (*Ananas comosus* L. Merrill, variedad piña cabezona)

Las hojas de piña se dejaron reposar en agua por un periodo de 12 h con la finalidad de hidratarlas y así facilitar el trabajo mecánico con ayuda del refinador de discos. En función del peso seco, se calculó la cantidad de agua a partir de la Ec. 1. Utilizando 2.5g de material en 100 mL de solución (consistencia de 2.5%) (Ramírez *et al.*, 2018). Se realizó un pretratamiento de hidrólisis ácida 0.5% con el objeto de remover algunos componentes no celulósicos para obtener una celulosa de alta calidad. Se usó un equipo cocedor-desfibrador, aplicando 0.5 % de H₂SO₄ y posteriormente aplicando agua en proporción de 5:1

(agua: material), temperatura de 160 °C, por 60 min (Rivera, 2013). Luego, se *pulpeo* las hojas de piña pretratadas, con una solución de sulfito de sodio, sosa, antraquinona y metanol para disolver y extraer la lignina (Rivera, 2013) con una carga de reactivo del 20%, una relación de $\text{Na}_2\text{SO}_3/\text{NaOH}$ 70:30, metanol al 20 % v/v, y antraquinona 0.1%, con una temperatura de 170 °C y un tiempo de reacción de 120 min.

La celulosa obtenida fue molida utilizando un molino Kika MF 10 Basic a 4,000 rpm, posteriormente se le realizó una hidrólisis ácida con H_2SO_4 al 64%, a una temperatura de 45 °C, con agitación constante (360 rpm), en un tiempo de 60 min y para detener la reacción se utilizó 10:1 (agua: solución). Se procedió a realizar lavados sucesivos con agua desionizada hasta alcanzar un pH de 6, a partir de este valor se almacenó la solución sobrenadante, una vez concluida la etapa de centrifugación, la solución fue colocada en la membrana para la diálisis que se efectuó durante 5 días, posteriormente se procedió a un proceso de ultrasonificación por un tiempo de 10 min a 40 °C y en baño de hielo para evitar que la temperatura se elevara a más de 50 °C y, por último, se filtró utilizando papel filtro Alhstrom con tamaño de poro de 1.6 μm . Finalmente se obtuvieron cristales de diámetros de 8.6 nm a 9.2 nm y longitudes de 4 a 600 nm, son mayormente rectos, de superficies lisas, tipo agujas.

Nanocelulosa obtenida a partir de agave (*Agave salmiana*)

Se efectuó la limpieza y corte de la materia fibrosa natural, proceso de molienda y se liofilizó el material. Posteriormente, se llevó a cabo la síntesis de la matriz, se preparó NaOH al 5%: se analizaron 25.07 g de NaOH y se depositan en 500 ml de agua desionizada para después ser dispersado colocándolo en una plancha de agitación por mínimo 15 minutos con ayuda de un magneto o agitador. Se procedió a pesar 3.02 g de matriz de agave, la cual se deposita en un matraz bola de 500 ml con 200 ml de agua desionizada y al igual que la solución 5wt % de NaOH se le coloca un agitador magnético para llevar a cabo la dispersión durante 30 minutos. Se empieza a percibir un importante cambio de color en la solución, ya que de ser blanca cristalina pasa a un color verdoso (Rodríguez, 2016).

Hidrólisis básica de la matriz. El procedimiento consistió en llevar la matriz al baño de aceite a una temperatura de 50 °C, esperando que la solución llegara a la temperatura deseada para añadir 22 ml de H_2O_2 (peróxido de hidrogeno) y 48 ml de agua desionizada y dejar la reacción durante 90 minutos. Todo el procedimiento se realizó en agitación constante. Los resultados mostraron que la extracción de nanocelulosa laminar con diámetro de 60-90 nm fue fácilmente procesable como dispersión coloidal con una cristalinidad mayor al 50% (Rodríguez, 2016).

Otro método ha sido aplicado a otras variedades de agave Vidales (2019). En este caso se aplicó un tratamiento de etanol-agua (70:30 v/v) de Organosolv (OT) para extraer la lignina de las fibras. La temperatura se fijó a 200 °C y la presión se estabilizó a ~ 30 bar y la agitación se ajustó a 150 rpm, la re-

acción duró 90 minutos. La fracción líquida se separó por filtración y la fracción sólida se lavó varias veces hasta que se eliminó el licor negro restante.

Blanqueo total sin cloro. Un tipo de blanqueo total sin cloro en las fibras pretratadas se realizó de la siguiente manera: 1) etapa de oxígeno alcalino, realizada dos veces, con agua a un pH 11, estabilizado con 0.2% en peso, bajo una atmósfera de oxígeno a 6 bar a 98 °C durante 60 minutos. 2) etapa de peróxido con una reacción de quelación secundaria (PQ) usando a 3 M, a pH 11 con 1: 5 (p / v) de ácido pentético (DTPA) como quelante, la reacción se realiza durante 120 minutos a 105 °C y (3) etapa de peróxido alcalino (PO) usando una solución 3 M de a pH 11 y 0.2% en peso de a 98 °C durante 150 min bajo una atmósfera de oxígeno de 6 bar. La pasta blanqueada se lavó varias veces hasta pH neutro después de cada etapa y luego se secó en horno a 50 °C durante 24 h. Antes de elaborar nanofibras de celulosa o nanocristales de celulosa, las fibras blanqueadas se muelen con un molino Retsch utilizando un tamiz de 1 mm y luego se mantuvo dentro de una cámara de acondicionamiento sin humedad a 25 °C.

Hidrólisis ácida mejorada con sonicación. Se realizó utilizando una solución de a 10.2 M (1:15 p/v) a 45 °C durante 60 min en el interior de un baño de sonicación. En este proceso se indujo cavitaciones a 37 kHz. La nanocelulosa se dializó con agua destilada, hasta que se alcanzó un pH neutro. La suspensión CNC se ajustó a una solución al 3% en peso por sonicación directa durante 10 minutos a 20 °C y se almacenó a 5 °C.

Conclusiones

Se han desarrollado varias técnicas para la extracción de nanocelulosa de materiales celulósicos. Los diferentes métodos de extracción dieron como resultado diferencias en los tipos y propiedades de la nanocelulosa obtenida. Tres técnicas fueron exitosas: hidrólisis ácida, enzimática y mecánica.

La hidrólisis ácida con ácido sulfúrico fue la más común en la hidrólisis. No solo puede aislar fuertemente la celulosa nanocristalina, sino que también puede hacer que la nanocelulosa se disperse como un sistema coloidal debido a la esterificación del grupo hidroxilo por los iones sulfato. Algunos factores deben ser controlados para evitar afectar las propiedades de la nanocelulosa: el tiempo de reacción, la temperatura y la concentración de ácido. Como inconveniente de esta hidrólisis, son las aguas residuales ácidas que se generan en el proceso de lavado para neutralizar el valor de pH de la suspensión de nanocelulosa.

En la hidrólisis enzimática, se necesita un tiempo de obtención prolongado. Para solucionar este problema, la hidrólisis enzimática se puede combinar siempre con otros métodos.

Tomando en cuenta las principales barreras económicas de la extracción de nanocelulosa actual, que incluyen: el alto costo de los productos químicos, el costo de producción y mantenimiento de los equipos operados en ambientes

ácidos, el difícil tratamiento de aguas residuales ácidas y el alto consumo de energía para el tratamiento mecánico; la mejor opción para la extracción en un escalado masivo sería el proceso en un solo paso, donde se pueda extraer directamente la nanocelulosa de los residuos de biomasa, problema aún por resolver por la comunidad científica. Es por esto que, la extracción de la celulosa es un campo poco explorado, que atrae el interés de los investigadores y/o tecnólogos para lograr un proceso económico, con seguridad ambiental y un buen rendimiento, y que se produzca industrialmente bajo un desarrollo sustentable.

Referencias

- Araya Rivera, H. A. (2016). *Evaluación técnico-económica de alternativas tecnológicas para la fabricación de nanofibras de celulosa de paja de trigo a escala industrial*, tesis para optar por el título de ingeniero industrial. Universidad Andrés Bello. Facultad de ingeniería. 110.pp. <http://repositorio.unab.cl/xmlui/handle/ria/9160>
- Abdul K. H. P. S., Bhat A. H., Ireana Y. A. F. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: a review. *Carbohydr. Polym.* 87: 963-979. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.078>
- Abitbol T., Rivkin A., Cao Y., Nevo Y., Abraham E., Ben-Shalom T., Lapidot S., Shoseyov O. (2016). Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications. *Current Opinion in Biotechnology*, 39:76-88. <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2016.01.002>
- Abraham E., Deepa B., Pothan L., Jacob M., Thomas S., Cvelbar U., Anandjiwalac. R. (2011). Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, 86(4): 1468-75. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.034>
- Akira I., Tsuguyuki S. y Hayaka F. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 3(1): 71-85. <https://doi.org/10.1039/C0NR00583E>
- Alemdar, M. Sain. (2008). Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues – Wheat straw and soy hulls. *Bioresour. Technol.*, 99: 1664-1671, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.04.029>
- Allan, G. G, Krieger B. B, Work D. W. (1980). Dielectric loss microwave degradation of polymers: Cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*. 25: 1839-59. <https://doi.org/10.1002/app.1980.070250904>
- An, V. N., Nhan, H. T. C., Tap, T. D., Van, T. T. T. y Van Viet, P. (2020). Extraction of high crystalline nanocellulose from biorenewable sources of vietnamese agricultural wastes. *Journal of Polymers and the Environment*, 1-10. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01695-x>
- Angellier H., Putaux J. L, Molina-Boisseau S., Dupeyre D., Dufresne A. (2005). *Starch nanocrystal fillers in an acrylic polymer matrix*. Macromolecular Symposia: Wiley Online Library. p. 95-104. <https://doi.org/10.1002/masy.200550310>
- Araki J., Wada M., Kuga S., Okano T. (1998). Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 142(1): 75-82. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00404-X](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00404-X)

- Asim, M. (2018). *Nanocellulose: preparation method and applications*, cap. 11, 261-276.
- Aulin, C., Ahola, S., Josefsson, P., Nishino, T., Hirose, Y., Osterberg, M., y Wagberg, L. (2009). Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures. Their surface properties and interaction with water. *Langmuir*, 25(13), 7675-7685. <https://doi.org/10.1021/la900323n>
- Azizi Samir M. A. S, Alloin F, Dufresne A. (2005). Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. *Biomacromolecules*, 6(2): 612-626. <https://doi.org/10.1021/bm0493685>
- Bettaieb, F., Khiari, R., Hassan, M. L., Belgacem, M. N., Bras, J., Dufresne, A., Mheni, M. F. (2015). Preparation and characterization of new cellulose nanocrystals from marine biomass *Posidonia oceanica*. *Ind. Crops Prod.*, 72: 175-182. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.12.038>
- Barcelos, C. A., Rocha, V. A., Groposo, C., Castro, A. M., Pereira, N. Jr. (2015). Enzymes and accessory proteins involved in the hydrolysis of lignocellulosic biomass for bioethanol production. *Mycol. Curr. Futur. Dev.*, 1: 23-56.
- Beck-Candanedo S., Roman M., Gray D. G. (2005). Effect of reaction conditions on the properties and behavior of wood cellulose nanocrystal suspensions. *Biomacromolecules*, 6(2): 1048-54. <https://doi.org/10.1021/bm049300p>
- Beltramino H. F. (2016). *Enzymatic-assisted preparation of nanocrystalline cellulose from non-wood fibers*. Tesis doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera. <http://hdl.handle.net/2117/107068>
- Bester, L. M. (2018). *Development and optimisation of a process for cellulose nanoparticle production from waste paper sludge with enzymatic hydrolysis as an integral part*. Tesis doctoral. Stellenbosch: Stellenbosch University. <http://hdl.handle.net/10019.1/105039>
- Bhat, M. K., Bhat, S. (1997). Cellulose degrading enzymes and their potential industrial applications. *Biotechnol. Adv.*, 15: 583-620.
- Bhawna S., El Barbary, H., Barakat M. (2015). Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks. *Carbohydrate polymers*, 134: 581-589. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.031>
- Bolio L. G. I. Valadez-G. A; Veleza L. y Adreeva A. (2011). Whiskers de celulosa a partir de residuos agroindustriales de banano: obtención y caracterización. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 10(2): 291-299. <http://www.scielo.org.mx/pdf/rmiq/v10n2/v10n2a13.pdf>
- Bondeson D., Mathew A., Oksman K. (2006). Optimization of the isolation of nanocrystals from microcrystalline cellulose by acid hydrolysis. *Cellulose*, 13: 171-80. <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9061-4>
- Brinchi, L., Cotana, F., Fortunati, E., y Kenny, J. (2013). Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydrate Polymers*, 94(1), 154-169. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.033>
- Budarin V. L., Clark J. H., Lanigan B. A., Shuttleworth P., Macquarrie D. J. (2010). Microwave assisted decomposition of cellulose: A new thermochemical route for biomass exploitation. *Bioresource technology*. 101: 3776-3739. [34e](https://eu-</p></div><div data-bbox=)

- ropepmc.org/article/MED/20093017
- Carchi M. D. (2014). *Aprovechamiento de los residuos agrícolas provenientes del cultivo de banano para obtener nanocelulosa*. Tesis para obtener el grado de ingeniero químico. Universidad de Cuenca. Ecuador. 77pp. <http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/5292>
- Camargo, L. A., Pereira, S., Correa, A. C., Farinas, C. S., Marconcini, J. M. y Mattoso, L. H. (2016). Feasibility of manufacturing cellulose nanocrystals from the solid residues of second-generation ethanol production from sugarcane bagasse. *Bio-Energy Research*, 9: 894-906.
- Carroll, A. y Somerville, C. (2009). Cellulosic biofuels. *Annual Review of Plant Biology*, 60(1): 165-182. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.043008.092125>
- Cataño R. E. H. (2009). *Obtención y caracterización de nanofibras de celulosa a partir de desechos agroindustriales*. Trabajo para obtener el grado de ingeniero químico. Universidad Nacional de Colombia Facultad de Minas. Escuela de Procesos y Energía Sede Medellín. <https://repositorio.unal.edu.co/handle/unal/2582>
- Cazaurang, M., Peraza, S., Cruz, R. C. A. (1990). Dissolving grade pulps from henequen fiber. *Cellulose Chemistry and Technology*, 24(5): 629-638. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=5214310>
- Cerrutti, P., y Foresti, M. L. (2016). La nanocelulosa bacteriana: una gran promesa para aplicaciones en el área biomédica. *Iberoamérica Divulga*, 1. Facultad de Ingeniería. UBA. ITPN. CONICET. <https://www.conicet.gov.ar/nanocelulosa-bacteriana-una-gran-promesa-para-aplicaciones-en-el-area-biomedica/>
- Chandra, J., George, N., Narayanankutty, S.K. (2016). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from arecanut husk fibre. *Carbohydr. Polym.*, 142: 158-166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.01.015>
- Charreau, H., Foresti, M. L. y Vazquez, A. (2013). Nanocellulose patents trends: a comprehensive review on patents on cellulose nanocrystals, microfibrillated and bacterial cellulose. *Recent Patents on Nanotechnology*, 7: 56-80.
- Chen, L., Zhu, J. Y., Baez, C., Kitin, P., Elder, T. (2016a). Highly thermal-stable and functional cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable organic acids. *Green Chem.* 18(13): 3835-3843. <https://doi.org/10.1039/c6gc00687f>
- Chen, Y., Wan, J., Wu, Q., Ma, Y., Huang, M. (2016b). Effect of recycling on fundamental properties of hardwood and wheat straw pulp fibers, and of handsheets made thereof. *Cellul. Chem. Technol.* 50(910): 1061-1067.
- Chen, Y. W., Lee, H. V., Juan, J. C., Phang, S. M. (2016c). Production of new cellulose nanomaterial from red algae marine biomass *Gelidium elegans*. *Carbohydr. Polym.* 151: 1210-1219. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.083>
- Cheng, M., Qin, Z., Chen, Y., Hu, S., Ren, Z., Zhu, M. (2017). Efficient extraction of cellulose nanocrystals through hydrochloric acid hydrolysis catalyzed by inorganic chlorides under hydrothermal conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(6): 4656-4664. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b03194>
- Cherian B. M, Pothan L. A., Nguyen-Chung T., Mennig Gn, Kottaisamy M., Thomas S. (2008). A novel method for the synthesis of cellulose nanofibril whiskers

- from banana fibers and characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(14): 5617-27. <https://doi.org/10.1021/jf8003674>
- Cherian B. M., Leão A. L., De Souza S. F., Thomas S., Pothan L. A., Kottaisamy M. (2010). Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion. *Carbohydrate Polymers*, 81(3):720-725. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.03.046>
- Clark D.E., Folz D.C., West J.K. (2000). Processing materials with microwave energy. *Materials Science and Engineering: A*, 287(2):153-158. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(00\)00768-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)00768-1)
- Cury R, K., Aguas M, Y., Martinez M, A., Olivero V, R., y Chams Ch, L. (2017). Residuos agroindustriales su impacto, manejo y aprovechamiento. *Revista Colombiana de Ciencia Animal – RECIA*, 9(S1), 122-132. <https://doi.org/10.24188/recia.v9.nS.2017.530>
- De Campos A., Correa A. C., Cannella D., De M. Teixeira E., Marconcini J. M., Dufresne A., Luiz H. C. Mattoso, P. C., y Sanadi A. R. (2013). Obtaining nanofibers from curauá and sugarcane bagasse fibers using enzymatic hydrolysis followed by sonication. *Cellulose*, 20: 1491-1500. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9909-3>
- De Figueirêdo, M. C. B., de Freitas Rosa, M., Ugaya, C. M. L., de Souza, M. D. S. M., Da Silva Braid, A. C. C. y De Melo, L. F. L. (2012). Life cycle assessment of cellulose nanowhiskers. *Journal of Cleaner Production*, 35: 130-139. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.05.033>
- De Moraes Teixeira., Corrêa, A. C., Manzoli, A., De Lima Leite, F., De Oliveira, C. R., y Mattoso, L. H. (2016). Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. *Cellulose*, 17(3): 595-606. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9403-0>
- Deepa B., Abraham E., Cherian B. M., Bismarck A., Blaker J. J, Pothan L. A., Lopes L. A., Ferreira de S. S., Kottaisamy M. (2011). Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresource technology*, 102 (2): 1988-97. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.030>
- Dong X. M, Revol J. F., Gray D. G. (1998). Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. *Cellulose*, 5: 19-32. <https://doi.org/10.1023/A:1009260511939>
- EcuRed (2015). *Nanocelulosa*. <https://www.ecured.cu/index.php?title=Nanocelulosa&oldid=2541280>
- Edgar, C. D. y Gray, D. G. (2003). Smooth model cellulose I surfaces from nanocrystal suspensions. *Cellulose*, 10: 299-306. <https://doi.org/10.1023/A:1027333928715>
- Eichhorn S., Dufresne A., Aranguren M., Marcovich N., Capadona J., Rowan S., Weder C., Thielemans W., Roman M., Renneckar S., Gindl W., Veigel S., Keckes J., Yano H., Abe K., Nogi M., Nakagaito A. N., Mangalam A., Simonsen J., Benight A. S., Bismarck A., Berglund L. A. y Peijs T. (2010). Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *Journal of Materials Science*, 45: 1-33. <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-009-3874-0>
- Espino, E., Cakir, M., Domenek, S., Román-Gutiérrez, A. D., Belgacem, N., Bras, J.

- (2014). Isolation and characterization of cellulose nanocrystals from industrial by-products of *Agave tequilana* and barley. *Ind. Crops Prod.*, 62: 552-559. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.09.017>
- Espinosa, E., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., González, I., Mutjé, P., Rodríguez, A. (2016). Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic nanofibres and their application to papermaking slurries. *Cellulose*, 23(1): 837-852. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0807-8>
- Fan J., De Bruyn M., Budarin V. L., Gronnow M. J., Shuttleworth P. S., Breeden S., Duncan J. Macquarrie D. J. y James H. Clark J. H. (2013). Direct microwave-assisted hydrothermal depolymerization of cellulose. *Journal of the American Chemical Society*, 135 (32): 11728-11731. <https://doi.org/10.1021/ja4056273>
- Faradilla, R. F., Lee, G., Rawal, A., Hutomo, T., Stenzel, M. H., Arcot, J. (2016). Nanocellulose characteristics from the inner and outer layer of banana pseudo-stem prepared by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose*, 23(5): 3023-3037. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1025-8>
- Filson, P. B., Dawson-Andoh, B. E., Schwegler-Berry, D. (2009). Enzymatic-mediated production of cellulose nanocrystals from recycled pulp. *Green Chem.*, 11: 1808-1814.
- Flauzino Neto W. P., Silvério H. A., Dantas N. O., Pasquini D. (2013). Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue-soy hulls. *Industrial Crops and Products*, 42: 480-488. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.041>
- Frone A. N., Panaitescu D. M., Donescu D. (2011). Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano-fibers. *UPB Buletin Stiintific, Series B: Chemistry and Materials Science*, 73 (2): 133-52. https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs/arhiva/rez77363.pdf
- Galeana O. A. (2017). *Aislamiento de nanofibrillas de celulosa a partir de residuos sólidos orgánicos agrícolas para la producción de biomateriales que puedan sustituir a las fibras sintéticas*. Tesis de maestría en ingeniería ambiental. Universidad Nacional Autónoma de México. 118 pp. https://ru.dgb.unam.mx/handle/DGB_UNAM/TES01000768260
- Gerbec J. A., Magana D., Washington A., Strouse G. F. (2005). Microwave-enhanced reaction rates for nanoparticle synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 127(45): 15791-800. <https://doi.org/10.1021/ja052463g>
- Ghanbarian, R. M., Nabizadeh, S., Nasseri, F., Shemirani, A. H., Mahvi, M. H., Beyki, A. M. (2017). Potential of amino-riched nano-structured for biosorption of toxic Cr (VI): modeling, kinetic, equilibrium and comparing studies. *Int. J. Biol. Macromol.* 104: 465-480, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.06.060>
- Guiotoku M., Rambo C., Hansel F., Magalhães W., Hotza D. (2009). Microwave-assisted hydrothermal carbonization of lignocellulosic materials. *Materials Letters*, 63(30): 2707-2709. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2009.09.049>
- Ha S. H., Mai N. L., An G., Koo Y.-M. (2011). Microwave-assisted pretreatment of cellulose in ionic liquid for accelerated enzymatic hydrolysis. *Bioresource technology*, 102(2): 1214-1219. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.07.108>

- Haafiz, M. M., Eichhorn, S. J., Hassan, A. y Jawaid, M. (2013). Isolation and characterization of microcrystalline cellulose from oil palm biomass residue. *Carbohydrate polymers*, 93(2): 628-634. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.035>
- Habibi, Y., (2014). Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chem. Soc. Rev.*, 43(5): 1519-1542. <https://doi.org/10.1039/c3cs60204d>
- Hattallia, S., Benaboura, A., Ham-Pichavant, F., Nourmamode, A., Castellan, A. (2002). Adding value to alfa grass (*Stipa tenacissima* L.), soda lignin as phenolic resins. *Lignin characterization. Polymer Degradation and Stability*, 75: 259-264.
- Henriksson M., Henriksson G., Berglund L., Lindström T. (2007). An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, 43(8): 3434-41. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038>
- Henrique, M. A., Silvério, H. A., Neto, W. P. F., Pasquini, D. (2013). Valorization of an agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. *J. Environ. Manage.*, 121: 202-209. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.054>
- Hermiati E., Mangunwidjaja D., Sunarti T., Suparno O., Prasetya B. (2012). Microwave-assisted acid hydrolysis of starch polymer in cassava pulp in the presence of activated carbon. *Procedia Chemistry*, 4: 238-244. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2012.06.033>
- Hoareau W., Trindada W. G., Siegmund B., Castellan A., Frollini E. (2004). Sugar-cane bagasse and curaua lignins oxidatized by chlorine dioxide and reacted with furfuryl alcohol: characterization and stability. *Polymer Degradation and Stability*, 86: 567-576. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.07.005>
- Hou A., Wang X., Wu L. (2008). Effect of microwave irradiation on the physical properties and morphological structures of cotton cellulose. *Carbohydrate Polymers*, 74: 934-7. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.05.011>
- Islam, M. S., Kao, N., Bhattacharya, S. N., Gupta, R., Bhattacharjee, P. K. (2017a). Effect of low pressure, alkaline delignification process on the production of nanocrystalline cellulose from rice husk. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 80: 820-834. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.06.042>
- Islam, M. U., Ullah, M. W., Khan, S., Shah, N., Park, J. K. (2017b). Strategies for cost effective and enhanced production of bacterial cellulose. *Int. J. Biol. Macromol.*, 102: 1166-1173. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.110>
- Islam M.S., Chen L., Sisler J., Tam K. C. (2018). Cellulose nanocrystal (CNC)-inorganic hybrid systems: synthesis, properties and applications. *Journal of Materials Chemistry B*, 6(6): 864-883. <https://doi.org/10.1039/C7TB03016A>
- Istomin, A. V., Demina, T. S., Subcheva, E. N., Akopova, T. A., Zelenetskii, A. N. (2016). Nanocrystalline cellulose from flax stalks: preparation, structure, and use. *Fibre Chem.*, 48(3): 199-201. <https://doi.org/10.1007/s10692-016-9767-5>
- Janardhnan S., Sain M. M. (2007). Isolation of cellulose microfibrils—an enzymatic approach. *BioResources*, 1(2): 176-88. <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/isolation-of-cellulose-microfibrils-an-enzymatic-approach/>
- Jiang, F., Kondo, T., Hsieh, Y.L. (2016). Rice straw cellulose nanofibrils via aqueous

- counter collision and differential centrifugation and their self-assembled structures. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, 4(3): 1697-1706. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b01653>
- Kalia S., Boufi S., Celli A., Kango S. (2014). Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer Science*, 292(1): 5-31. <https://link.springer.com/article/10.1007/s00396-013-3112-9>
- Kallel, F., Bettaieb, F., Khiari, R., García, A., Bras, J., Chaabouni, S. E. (2016). Isolation and structural characterization of cellulose nanocrystals extracted from garlic straw residues. *Ind. Crops Prod.*, 87: 287-296. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.060>
- Kappe C. O. (2004). Controlled microwave heating in modern organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(46): 6250-6284. <https://doi.org/10.1002/anie.200400655>
- Karimi, S., Tahir, P. M., Karimi, A., Dufresne, A., Abdulkhali, A. (2014). Kenaf bast cellulosic fibers hierarchy: a comprehensive approach from micro to nano. *Carbohydr. Polym.*, 101: 878-885. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.106>
- Kaur M., Santos K., y Praveen S. (2018). Chemically modified nanocellulose from rice husk: synthesis and characterisation. *Advances in Research*, 1-11. <https://doi.org/10.9734/AIR/2018/38934>
- Kaushik, M., Moores, A., (2016). Nanocelluloses as versatile supports for metal nanoparticles and their applications in catalysis. *Green Chem.* 18(3), 622-637. <https://doi.org/10.1039/c5gc02500a>
- Kargarzadeh, H.; Ioelovich, M.; Ahmad, I.; Thomas, S.; Dufresne, A. (2017). Methods for extraction of nanocellulose from various sources, *Handb. Nanocellulose Cellul. Nanocomposites*, 1-49. <https://doi.org/10.1002/9783527689972.ch1>
- Keerati-U-Rai M., Corredig M. (2009). Effect of dynamic high-pressure homogenization on the aggregation state of soy protein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57(9): 3556-62. <https://doi.org/10.1021/jf803562q>
- Keijsers, E. R., Yilmaz, G., y Van Dam J. E. (2013). The cellulose resource matrix. *Carbohydrate polymers*, 93(1): 9-21. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.110>
- Khalil, H.P.S.A.; Davoudpour, Y.; Aprilia, N.; Mustapha, V.; Hossain, S.; Islam, N.; Dungani, R (2014). Nanocellulose-based polymer nanocomposite: isolation, characterization and applications. *Nanocellulose Polym. Nanocomposites*, 273-309. <https://doi.org/10.1002/9781118872246.ch11>
- Khalil H. A., Davoudpour Y., Islam M. N., Mustapha A., Sudesh K., Dungani R., y Jawaid, M. (2014). Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. *Carbohydrate polymers*, 99: 649-665. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.069>
- Kim H. J., Lee S., Kim J., Mitchell R. J., y Lee, J. H. (2013). Environmentally friendly pretreatment of plant biomass by planetary and attrition milling. *Bioresour. technology*, 144, 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.06.090>
- Kloser E., Gray D. G. (2010). Surface grafting of cellulose nanocrystals with poly (ethylene oxide) in aqueous media. *Langmuir*, 26(16): 13450-13456. <https://doi.org/10.1021/la101795s>

- Kos T., Anžlovar A., Kunaver M., Huskić M., Žagar E. (2014). Fast preparation of nanocrystalline cellulose by microwave-assisted hydrolysis. *Cellulose*, 21(4): 2579-2585. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0315-2>
- Kumar, P., Barrett, D. M., Delwiche, M. J., Stroeve, P. (2009). Methods for pretreatment of lignocellulosic biomass for efficient hydrolysis and biofuel production. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 3713–3729.
- Lavoine N., Desloges I., Dufresne A., y Bras J. (2012). Microfibrillated cellulose –Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate polymers*, 90(2): 735-764. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>
- Lee, H. V., Hamid, S. B. A., y Zain, S. K. (2014). Conversion of lignocellulosic biomass to nanocellulose: structure and chemical process. *The Scientific World Journal*, 2014. Article ID 631013. <https://doi.org/10.1155/2014/631013>
- Leite, A. L., Zanon, C.D., Menegalli, F. C. (2017). Isolation and characterization of cellulose nanofibers from cassava root bagasse and peelings. *Carbohydr. Polym.*, 157: 962-970. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.048>
- Lemieux P. M., Lutes C. C., y Santoianni D. A. (2004). Emissions of organic air toxics from open burning: a comprehensive review. *Progress in energy and combustion science*, 30(1): 1-32. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2003.08.001>
- Leonelli C., y Mason T. J. (2010). Microwave and ultrasonic processing: now a realistic option for industry. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 49(9): 885-900. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2010.05.006>
- Li, R., Fei, J., Cai, Y., Li, Y., Feng, J., Yao, J. (2009). Cellulose whiskers extracted from mulberry: a novel biomass production. *Carbohydr. Polym.* 76(1): 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.09.034>
- Li Q., McGinnis S., Sydnor C., Wong A., y Renneckar S. (2013). Nanocellulose life cycle assessment. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(8): 919-928. <https://doi.org/10.1021/sc4000225>
- Liu Q. (2017). *Isolation and characterization of nanocelluloses from wheat straw and their application in agricultural water-saving materials*. Tesis doctoral. Université de Liège, Liège, Belgique. <http://hdl.handle.net/2268/216283>
- Lu H., Gui Y., Zheng L., y Liu X. (2013). Morphological, crystalline, thermal and physicochemical properties of cellulose nanocrystals obtained from sweet potato residue. *Food Research International*, 50(1): 121-128. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2012.10.013>
- Lu, P., Hsieh, Y. L. (2012a). Cellulose isolation and core-shell nanostructures of cellulose nanocrystals from chardonnay grape skins. *Carbohydr. Polym.*, 87(4): 2546-2553. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.11.023>
- Lu, P., Hsieh, Y. L. (2012b). Preparation and characterization of cellulose nanocrystals from rice straw. *Carbohydr. Polym.*, 87(1): 564-573. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.022>
- Malucelli, L.C., Lacerda, L.G., Dziedzic, M., da Silva Carvalho Filho, M.A. (2017). Preparation, properties and future perspectives of nanocrystals from agroindustrial residues: a review of recent research. *Rev. Environ. Sci. Bio/Technol.*, 16(1): 131-145. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9423-4>

- Marchessault, R. H., Malhotra S. L., Jones A. Y. y Perovic A. (1991). Steam explosion: a refining process for lignocellulosics. En Foher B., Marzetti A., Crescenzi V. Gordon (eds.), *Steam explosion techniques. Fundamentals and industrial applications*. Amsterdam: Breach Science Publishers, 1-19.
- Mariano, M., Cercená, R., Soldi, V. (2016). Thermal characterization of cellulose nanocrystals isolated from sisal fibers using acid hydrolysis. *Ind. Crops Prod.*, 94: 454-462. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.09.011>
- Martelli-Tosi, M., Torricillas, M. da S., Martins, M. A., Assis, O. B. G. de, Tapia-Blácido, D. R. (2016). Using commercial enzymes to produce cellulose nanofibers from soybean straw. *J. Nanomater.*, 1-10.
- Maurat, D. E. C. (2014). Aprovechamiento de los residuos agrícolas provenientes del cultivo de banano para obtener nanocelulosa. *J. Chem. Inf. Model*, 77. <http://dspace.ucuenca.edu.ec/bitstream/123456789/5292/1/tesis.pdf>
- Mejías, B. N., Orozco G. E., y Galáan H. N. (2016). Aprovechamiento de los residuos agroindustriales y su contribución al desarrollo sostenible de México. *Revista de Ciencias Ambientales y Recursos Naturales*, 2(6): 27-41. http://www.ecorfan.org/spain/researchjournals/Ciencias_Ambientales_y_Recursos_Naturales/vol2num6/Revista_de_Ciencias_Ambientales_y_Recursos_Naturales_V2_N6.pdf
- Meléndez, A. G. R., Mestizo, F. A. C., Vega, J. C. B. y Betancourt, M. A. M. (2017). Aprovechamiento energético integral de la *Eichhornia crassipes* (Buchón de agua)-Integral energetic use of *Echornia crassipes*. *Ingenium Revista de la facultad de ingeniería*, 18(35): 134-152.
- Mishra R. K., Sabu, A., Tiwari. S. K. (2018). Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: status and prospect. *J. Saudi Chem. Soc.*, <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.02.005>
- Mondal S. (2017). Preparation, properties and applications of nanocellulosic materials, *Carbohydr. Polym.*, 163: 301-316. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.12.050>
- Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., y Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, 40(7): 3941-3994. <https://doi.org/10.1039/C0CS00108B>
- Morais, J. P. S., De Freitas Rosa, M., Nascimento, L. D., Do Nascimento, D. M., y Casales, A. R. (2013). Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. *Carbohydrate polymers*, 91(1): 229-235. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.010>
- Muñoz B. B. (2018). *Síntesis y caracterización de nanocelulosas de orígenes diversos*. Trabajo en opción al título de ingeniería química. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona. 115 pp. <http://hdl.handle.net/2117/120299>
- Naik S. N., Goud V. V., Rout P. K., y Dalai A. K. (2010). Production of first and second generations biofuels: a comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(2): 578-597. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>
- Nakagaito, A. N., y Yano, H. (2004). The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics A*, 78(4): 547-552.

- <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2453-5>
- Nascimento D. M., Nunes Y. L., Figueirêdo M. C., De Azeredo H. M., Aouada F. A., Feitosa J. P., y Dufresne A. (2018). Nanocellulose nanocomposite hydrogels: technological and environmental issues. *Green Chemistry*, 20(11): 2428-2448. <https://doi.org/10.1039/C8GC00205C>
- Nechyporchuk O., Belgacem M. N., y Bras J. (2016). Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products*, 93: 2-25. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>
- O'Sullivan A. (1997). Cellulose: the structure slowly unravels. *Cellulose*, 4: 173-207. <https://doi.org/10.1023/A:1018431705579>
- Oghbaei M, Mirzaee O. (2010). Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 494: 175-89. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.068>
- Ovalle-Serrano S. A., Blanco-Tirado C. y Combariza M. Y. (2018). Exploring the composition of raw and delignified Colombian fique fibers, tow and pulp. *Cellulose*, 25: 151-165. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1599-9>
- Paakko M., Ankerfors M., Kosonen H., Nykänen A., Ahola S., Österberg M., J Ruokolainen, J Laine, P. T. Larsson, O. Ikkala, T. Lindström. (2007). Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 8(6): 1934-41. <https://doi.org/10.1021/bm061215p>
- Penttilä P. A., Várnai A., Fernández M., Kontro I., Liljeström V., Lindner P., Siika-aho M., Viikari L. y Serimaa R. (2013). Small-angle scattering study of structural changes in the microfibril network of nanocellulose during enzymatic hydrolysis. *Cellulose*, 20: 1031-1040. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9899-1>
- Peñaranda G. L. V, Giraldo Abad P, Montenegro G. S. P., y Giraldo A. P. A. (2017). Aprovechamiento de residuos agroindustriales en Colombia. *Revista de Investigación Agraria y Ambiental*, 8(2): 2-10. <https://hemeroteca.unad.edu.co/index.php/riaa/article/view/2040/2251>
- Phanthong, P; Reubroycharoen, P; Hao, X; Xu, G.; Abudula, A.; Guan, G. (2018). Nanocellulose: extraction and application. *Carbon Resour. Convers.*, 1: 32-43, <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2018.05.004>
- Prieto E. (2013). Nanocelulosa cristalina. *Arquitectura Viva*, I(8): 12-15. <http://www.arquitecturaviva.com/Info/News/Details/4859>
- Puangsin, B., Soeta, H., Saito, T., Isogai, A. (2017). Characterization of cellulose nanofibrils prepared by direct TEMPO-mediated oxidation of hemp bast. *Cellulose*, 24(9): 3767-3775. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1390-y>
- Pulido B. E., Morales C. B., Zamudio A. M., y Lugo del Angel F. (2016). Obtención y caracterización de nanocelulosa a partir de tule (*Typha domingensis*). *Revista de Energía Química y Física*, 3(6): 31-38. http://www.ecorfan.org/bolivia/research-journals/Energia_Quimica_y_Fisica/vol3num6/Revista_Energia_Quimica_Fisica_V3_N6.pdf
- Ramezani Kakroodi, A., Panthapulakkal, S., Sain, M., Asiri, A. (2015). Cellulose nanofibers from the skin of beavertail cactus, *Opuntia basilaris*, as reinforcements

- for polyvinyl alcohol. *J. Appl. Polym. Sci.* 132(36). <https://doi.org/10.1002/app.42499>
- Revol, J.-F., Bradford, H. Giasson J., Marchessault, R.H., Gray, D.G. (1992). Helicoidal self-ordering of cellulose microfibrils in aqueous suspension. *International Journal of Biological Macromolecules*, 14(3): 170-172, ISSN 0141-8130. [https://doi.org/10.1016/S0141-8130\(05\)80008-X](https://doi.org/10.1016/S0141-8130(05)80008-X)
- Ramírez D. E. A., Bolio L. I. G., Ramírez C. R., Veleza, C. L., Valerio C. C. (2018). Obtención de celulosa (ASAM) y nanocelulosa (H₂SO₄) a partir de hojas de piña. *Journal CIM*, 6(1). Coloquio de Investigación Multidisciplinaria. ISSN 2007-8102. https://acff3c71a-81c6-4fcd-81e9-262d3bfcadf8.filesusr.com/ugd/d1e662_426705887e4f4cc2bca477718655beb6.pdf
- Ramírez-Carmona M., y Muñoz-Blandón O. (2016). Agroindustrial waste cellulose using fermented broth of white rot fungi. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 15(1): 23-31. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1665-27382016000100023&lng=es&tlng=en
- Rahimi, K. S. M.; Brown, R. J.; Tsuzuki, T.; Rainey, T. J. (2016). A comparison of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibres extracted from bagasse using acid and ball milling methods. *Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.*, 7. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/3/035004>
- Rånby B. G. (1951). Fibrous macromolecular systems. Cellulose and muscle. The colloidal properties of cellulose micelles. *Discussions of the Faraday Society*, 11: 158-64. <https://doi.org/10.1039/DF9511100158>
- Rebouillat S., Pla F. (2013). State of the art manufacturing and engineering of nanocelulose: a review of available data and industrial applications. *Journal of Biomaterials & Nanobiotechnology* 4(2): 165-188. <https://doi.org/10.4236/jbnb.2013.42022>
- Regan C. (2019). *Comparative analysis of methods for producing nanocelulose from wheat straw and bran, with co-extraction of valuable products*. Tesis presentada en requerimientos parciales para la obtención del grado. Facultad de Ingeniería de la Stellenbosch University. Stellenbosch University. <https://scholar.sun.ac.za>
- Rehman M. S. U., Kim I., Chisti Y., Han J.-I. (2013). Use of ultrasound in the production of bioethanol from lignocellulosic biomass. *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, 30(2):1 391-1410. https://www.researchgate.net/publication/236330168_Use_of_ultrasound_in_the_production_of_bioethanol_from_lignocellulosic_biomass
- Rezanezhad, R., Nooroddin, N., Ghasem, A. (2013). Isolation of nanocelulose from rice waste via ultrasonication. "nanocelulose from straw". *Lignocelulose*, 2(1): 282-291. http://lignocelulose.sbu.ac.ir/Issue%2004/Ligno74_Rezanezhad_2013_Nanocelulose%20from%20Rice%20Waste_282_291_MAH_FD.V.pdf
- Ribeiro, R. S. A, Pohlmann B. C., Calado V., Bojorge N., Pereira Jr. N. (2019). Production of nanocelulose by enzymatic hydrolysis: Trends and challenges. *Eng Life Sci.* 19: 279-291. <https://doi.org/10.1002/elsc.201800158>
- Rivera M. J. P. (2013). *Estudios sobre el comportamiento de la madera del huizache (Acacia farnesiana), en procesos de pulpeo, enfocados hacia la producción de α-celulosa para derivados*. Tesis ara el grado de ingeniero químico, Departamento de Inge-

- nería Química. Universidad de Guadalajara. Guadalajara, Jalisco.
- Rodríguez L. C. Y. (2016). *Obtención de nanocelulosa a partir del Agave salmiana y su uso en la preparación de películas conductoras*. Tesis de maestría, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica. Universidad Autónoma de Nuevo León. 56pp. <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/18036>
- Roman M., Winter W. T. (2004). Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. *Biomacromolecules*, 5(5): 1671-1677. <https://doi.org/10.1021/bm034519+>
- Rosa M., Medeiros E., Malmonge J., Gregorski K. S., Wood D., Mattoso L. H. C., Glenn G., Orts W. J., Imam. S. H. (2010). Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 81(1): 83-92. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.01.059>
- Saito T., Nishiyama Y., Putaux J.-L., Vignon M., Isogai A. (2006). Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 7(6): 1687-91. <https://doi.org/10.1021/bm060154s>
- Sánchez O. A. (2015). *Síntesis de nanopartículas derivadas de biopolímeros extraídos de biomasa por métodos térmicos*. Tesis presentada en opción al grado de maestría en ciencias. Universidad autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias Químicas. 86 pp. <http://eprints.uanl.mx/id/eprint/9397>
- Santos L. J. J., y Silva A. C. A. (2019). *Obtención de nanocelulosa a partir de la cascarrilla de arroz mediante hidrólisis ácida*. Tesis doctoral, Universidad de Guayaquil, Facultad de Ingeniería Química. <http://repositorio.ug.edu.ec/bitstream/re-dug/40057/1/401-1370%20-20obten%20nanocelulosa%20a%20partir%20cascarilla%20arroz%20mediante%20hidr%C3%B3lisis%20%C3%A1cida.pdf>
- Shamskar K. R., Heidari, H., y Rashidi A. (2016). Preparation and evaluation of nanocrystalline cellulose aerogels from raw cotton and cotton stalk. *Industrial Crops and Products*, 93: 203-211. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.01.044>
- Sharma, A.; Thakur, M.; Bhattacharya, M.; Mandal, T. (2019). Commercial application of cellulose nano-composites—a review. *Biotechnol. Reports*, 21. e00316. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00316>
- Sheltami, R. M., Abdullah, I., Ahmad, I., Dufresne, A., Kargarzadeh, H. (2012). Extraction of cellulose nanocrystals from mengkuang leaves (*Pandanus tectorius*). *Carbohydr. Polym.*, 88(2): 772-779. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.01.062>
- Singh R. P y Park, R., Kraft. (1980). *Pulp bleaching and recovery process*. EU Patente US4196043A. <https://patents.google.com/patent/US4196043A/en>
- Singh V., Kumar P., Sanghi R. (2012). Use of microwave irradiation in the grafting modification of the polysaccharides. A review. *Progress in Polymer Science*, 37: 340-64. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.07.005>
- Siqueira G., Bras J., Dufresne A. (2010). Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications. *Polymers*, 2(4): 728-765. <https://doi.org/10.3390/polym2040728>
- Siró I., Plackett D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17: 459-494. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>

- Song, Q., Winter, W. T., Bujanovic, B. M., Amidon, T. E. (2014). Nanofibrillated cellulose (NFC): a high-value co-product that improves the economics of cellulosic ethanol production. *Energies*, 7: 607-618.
- Soni B., Mahmoud E. B. (2015). Chemical isolation and characterization of different cellulose nanofibers from cotton stalks. *Carbohydrate Polymers*, 134: 581-589. region. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.0310144>
- Sonia A., Priya Dasan K. (2013). Chemical, morphology and thermal evaluation of cellulose microfibrils obtained from *Hibiscus sabdariffa*. *Carbohydrate Polymers*, 92(1): 668-674. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.09.015>
- Sun J. X., Sun X. F., Zhao H., Sun R. C. (2004). Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, 84: 331-339. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.02.008>
- Sun, R. C., Sun, X. F., Fowler, P., Tomkinson, J. (2002). Structural and physico-chemical characterization of lignins solubilized during alkaline peroxide treatment of barley straw. *European Polymer Journal*, 38(7): 1399-1407.
- Sun, R. (2010). Cereal straw as a resource for sustainable biomaterials and biofuels: chemistry, extractives, lignins, hemicelluloses and cellulose. *Elsevier*, 15-17. <https://www.sciencedirect.com/book/9780444532343/cereal-straw-as-a-resource-for-sustainable-biomaterials-and-biofuels>
- Syafri, E., Kasim, A., Abrial, H., Asben, A. (2018). Cellulose nanofibers isolation and characterization from ramie using a chemical-ultrasonic treatment. *J. Nat. Fib.*, 1-11. <https://doi.org/10.1080/15440478.2018.1455073>
- Tabil, L., Adepa P. y Kashaninejad M. (2011). Biomass feedstock pre-processing—Part 1: pre-treatment. *Biofuel's Engineering Process Technology*. <https://doi.org/10.5772/17086>
- Teixeira, R. S. S., Silva, A. S. Da, Jang, J.-H., Kim, H.-W., Ishikawa, K., Endo, T., Bon, E. P. S. (2015). Combining biomass wet disk milling and endoglucanase/ β -glucosidase hydrolysis for the production of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 128: 75-8.
- Tshikovhi, A., Shivani B. M., Ajay K. M. (2020). Nanocellulose-based composites for the removal of contaminants from wastewater. *International Journal of Biological Macromolecules*, 152: 616-632. ISSN 0141-8130, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.221>
- Thaherzadeh, M. y Karimi, K. (2008). Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review. *International Journal Molecular Science*, 9: 1621-1651.
- Thomas, M. G., Abraham, E., Jyotishkumar, P., Maria, H. J., Pothan, L. A., Thomas, S. (2015). Nanocelluloses from jute fibers and their nanocomposites with natural rubber: preparation and characterization. *Int. J. Biol. Macromol.*, 81: 768-777. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.053>
- Tsukamoto, J., Durán, N., Tasic, L. (2013). Nanocellulose and bioethanol production from orange waste using isolated microorganisms. *J. Braz. Chem. Soc.*, 24: 1537-1543.
- Urena B. E. E. (2011). *Cellulose nanocrystals properties and applications in renewable nano-*

- composites. Tesis. Carolina del Sur: Clemson University, Tiger Prints. https://tigerprints.clemson.edu/all_dissertations/704/
- Valadez-Gonzalez A., Cervantes J., Olayo R., Herrera-Franco P. J. (1999). Effect of fibre surface treatment on the fibre-matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Elsevier*, 30(3): 309-320. [https://doi.org/10.1016/S1359-8368\(98\)00054-7](https://doi.org/10.1016/S1359-8368(98)00054-7)
- Valencia P. J. (2015). Revolución de los bionanomateriales. *Divulgación*, 54. <https://doi.org/10.5772/17086>
- Vargas C. Y. A., y Pérez P. L. I. (2018). Aprovechamiento de residuos agroindustriales en el mejoramiento de la calidad del ambiente. *Revista Facultad de Ciencias Básicas*, 1(1): 59-72. <https://doi.org/10.18359/rfcb.3108>
- Vidales C. H. (2019). *Métodos de extracción de nanocelulosa a partir de residuos de Agave spp.* Tesis en opción al título de técnico superior universitario en química área biotecnología. Universidad Tecnológica del Valle de Toluca. Unidad Académica de Capulhuac. 48 pp. <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>
- Vignon M., Garcia-Jaldon C., Dupeyre D. (1995). Steam explosion of woody hemp chenevotte. *International Journal of Biological Macromolecules*, 17(6): 395-404. [https://doi.org/10.1016/0141-8130\(96\)81852-6](https://doi.org/10.1016/0141-8130(96)81852-6)
- Wan Z., Xiong Z., Ren H., Huang Y., Liu H., Xiong H., Wu Y., Han J. (2011) Graft copolymerization of methyl methacrylate onto bamboo cellulose under microwave irradiation. *Carbohydrate Polymers*. 83:264-269. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.07.048>
- Wang B., Sain M. (2007). The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymer based nanocomposites. *BioResources*, 2(3): 371-88. <https://bioresearch.cnr.ncsu.edu/resources/the-effect-of-chemically-coated-nanofiber-reinforcement-on-biopolymer-based-nanocomposites/>
- Wang Z., Sun X.-x, Lian Z.-x, Wang X.-x, Zhou J., Ma Z. (2012). The effects of ultrasonic/microwave assisted treatment on the properties of soy protein isolate/microcrystalline wheat-bran cellulose film. *Journal of Food Engineering*. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.01.036>
- Wang Z., Yao Z. J., Zhou J., y Zhang, Y. (2017). Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydrate Polymers*, 157: 945-952. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.044>
- Wu Y., Fu Z., Yin D., Xu Q., Liu F., Lu C., Mao L. (2010). Microwave-assisted hydrolysis of crystalline cellulose catalyzed by biomass char sulfonic acids. *Green Chemistry*, 12: 696-700. <https://doi.org/10.1039/B917807D>
- Xu, C., Zhu, S., Xing, C., Li, D., Zhu, N., Zhou, H. (2015). Isolation and properties of cellulose nanofibrils from coconut palm petioles by different mechanical process. *Plos One*, 10(4): e0122123. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0122123>
- Xu Q., Y. Gao, M. Qin, K. Wu, Y. Fu y J. Zhao, (2013). Nanocrystalline cellulose from aspen kraft pulp and its application in deinked pulp. *International Journal of Biological Macromolecules*, 60: 241-247. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2013.05.038>
- Yin H., Yamamoto T., Wada Y., Yanagida S. (2004). Large-scale and size-controlled synthesis of silver nanoparticles under microwave irradiation. *Materials Chemistry*

- and Physics*, 83: 66-70. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2003.09.006>
- Zakikhani P, Zahari R., Sultan M. T. H., Majid D. L. (2014). Extraction and preparation of bamboo fibre-reinforced composites. *Materials and Design*, 63: 820-828. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.06.058>
- Zanella S.R. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* 5(1). <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167>

Producción de combustibles renovables[◇]

Production of renewable fuels

Rogelio Cuevas-García^{*,†}, Isaac Nava Bravo^{*}

ABSTRACT: This article reviews production of biofuels from the point of view of catalysis. It describes existing types of biofuels and analyses the need for them. For the four major biofuels: bioethanol, biodiesel, green diesel and bio-oil, the form of production and type of catalyst used in their production are described.

KEYWORDS: biofuels, bioethanol, biodiesel, green diesel, renewable jet fuel, bioturbosine, bio-oil, microalgae.

RESUMEN: En este artículo se hace una revisión sobre la producción de biocombustibles desde el punto de vista de la catálisis. Se describen los tipos de biocombustibles existentes y se analiza la necesidad de utilizarlos. Para los cuatro biocombustibles más importantes: bioetanol, biodiésel, diésel verde y biocrudo se describe la forma de producción y el tipo de catalizador que se utiliza en su producción.

PALABRAS CLAVE: biocombustibles, bioetanol, biodiésel, diésel verde, bioturbosina, biocrudo, microalgas.

I. Introducción

La energía como fuerza impulsora de la sociedad actual tiene en su forma de combustibles un punto especialmente incuestionable. Se sabe que gran parte de la energía, así como otros productos industriales, proviene de recursos fósiles como el petróleo, el gas natural y el carbón. La agricultura, por ejemplo, depende del trabajo mecánico, de la irrigación, pesticidas y fertilizantes. Estos últimos, a su vez, requieren para su obtención de recursos no renovables. Los recursos fósiles no renovables (petróleo, carbón y gas natural) representan actualmente hasta 81.4% del consumo total de las energías primarias (IEA, 2017).

La disponibilidad de los combustibles fósiles está descendiendo de manera acelerada en los últimos tiempos. Por lo anterior, se han presentado tres situaciones que han llevado a la humanidad a buscar alternativas a la energía de origen fósil: la disminución de las reservas de crudo convencional, el aumento en la demanda de energéticos y la preocupación por el medio ambiente.

Recibido: 17 de febrero 2020.

Aceptado: 6 de agosto 2020.

Publicado: 25 de agosto 2021.

[◇] Los autores agradecen el apoyo financiero al proyecto DGAPA-UNAM-PAPIIT IN 112021 "Producción de diesel verde a partir de aceite de ricino usando catalizadores Ni(Co) con alta carga y dispersión metálica, obtenidos a partir de la reducción de hidrotalcitas ternarias Ni(Co)-Mg-Al".

* Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Unidad de Investigaciones en Catálisis (UNICAT), Departamento de Ingeniería Química.

[†] Autor de correspondencia: cuevas@unam.mx



- En la actualidad se estima que el total de las reservas 2P (probables + probadas) mundiales es de alrededor de 1800-2200 ($\times 10^9$) barriles; pero existe cada vez un mayor temor respecto al agotamiento del crudo. La idea se deriva de las siguientes circunstancias: el crudo de mejor calidad y fácil de extraer (menos costoso) fue el primero en extraerse y consumirse (Ferrari, 2013). De lo cual deducimos que el crudo remanente es más difícil de extraer, por ejemplo, del tipo de arenas bituminosas o tipo *shale*. Además, el descubrimiento de nuevas reservas es cada vez más difícil. Asimismo, los nuevos pozos petroleros se hallan en áreas remotas difíciles de alcanzar, como lo son las aguas profundas, zonas subárticas, por mencionar algunas. Todo esto se traduce en una elevación del costo del crudo.
- Existe un aumento continuo en el consumo. Entre 1990 y 2000 el alza en la demanda fue del 14% anual; pero las necesidades de combustibles en el sudoeste asiático y especialmente China no estaban contempladas en los pronósticos de esa época.
- Finalmente, pero no menos importante, la preocupación por el medio ambiente, tema que se discutirá en la siguiente sección.

Las razones anteriores son suficientes motivos para pensar que actualmente la producción de combustibles de origen fósil no es sustentable y se vislumbra el punto¹ en el que no será económicamente viable. Como ejemplo, la extracción de crudo de Estados Unidos presentaba en 1930 un EROI (barriles de petróleo equivalente producidos con respecto al invertido) de 100:1, disminuyendo en los años setenta a 30:1; para el año 2007, estos valores se reportaron entre 18:1 y 12:1 (Ferrari, 2013). Esto refleja las dificultades técnicas para extraer los crudos de los pozos.

Ciclo del carbono

La causa antropogénica (debida a actividades humanas) principal de las emisiones de CO₂ a la atmósfera es la quema de combustibles para obtener energía. Debe considerarse el aumento de la población a nivel mundial y también las mejoras en el estilo de vida y comodidades que disfrutaban los humanos como causa adicional del aumento en el consumo de energía. El alza de las emisiones de CO₂ a la atmósfera está a su vez relacionada con el calentamiento global (CG) y el cambio climático. El CG tiene también otras contribuciones por la liberación de fuentes antropogénicas de gases de efecto invernadero (además del CO₂, fluoro-carbones en aerosoles, solventes, vapor de agua, metano, óxido nitroso, etc.) y por procesos naturales (por ejemplo, la erupción de volcanes). El mecanismo del CG puede explicarse de la si-

¹ Aunque pueden presentarse circunstancias que retarden en el tiempo esta situación, por ejemplo, la epidemia de Covid-19, eventualmente se alcanzará el punto de quiebre.

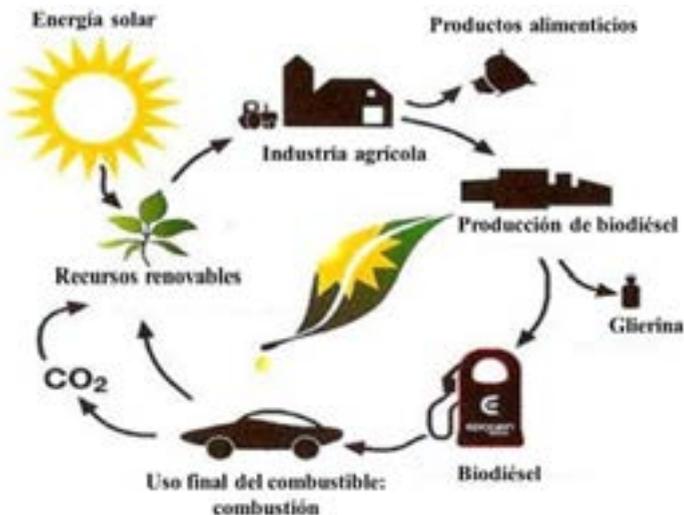
guiente manera: la radiación del sol, llega a la Tierra y se adsorbe. La Tierra emite radiación térmica que es reflejada al espacio; pero, los gases de efecto invernadero adsorben esta radiación y la emiten en todas las direcciones y esto incluye cierta cantidad hacia la atmósfera de la Tierra, ocasionando que la temperatura promedio aumente en el planeta. El incremento también causa el derretimiento del hielo polar y crecimiento del nivel del mar. Por lo cual se debe evitar el aumento continuo de la concentración de los gases de efecto invernadero en la atmósfera. El reto se ha vuelto urgente en los últimos años (Mabee *et al.*, 2005).

El sector transporte está identificado como el que presenta un mayor consumo del petróleo y el responsable de emitir la quinta parte de las emisiones globales de dióxido de carbono. Dadas las condiciones económicas actuales, el transporte de personas y mercancías es necesario. La perspectiva para la disminución de las emisiones vehiculares no es favorable, por el contrario, se estima que el número de automotores alcanzará más de 2 mil millones de vehículos para el 2050 (Rawat *et al.*, 2013). Recuérdese que al mismo tiempo las reservas de crudo disminuyen y, ante esto, aumentar la eficiencia de los motores es solo un paliativo a corto plazo. Así las cosas, una solución recomendable es la producción de biocombustibles que ayudaría a reducir, y si es posible, evitar, nuestra dependencia con los combustibles fósiles. Se están investigando fuentes alternas para la producción de combustibles a fin de contrarrestar la generación de gases de efecto invernadero.

Consideraremos la definición básica de biocombustible como líquidos o gases cuya combustión genera energía. El sufijo bio se usa porque el combustible se obtiene a partir de fuentes biológicas como la biomasa. A su vez, se considera como biomasa toda materia de origen biológico; y se destaca la vegetal con lo que se involucra la fotosíntesis. La biomasa es, por lo tanto, renovable, sostenible, biodegradable, con un balance neutro en el ciclo de carbono y con la suma de todo lo anterior es respetuosa con el medio ambiente.

Explicaremos con más detalle el balance neutro en el ciclo de carbono, esto es básico para entender cómo van a ayudar los biocombustibles a reducir las emisiones de CO₂. Analicemos para ello la figura 1 donde se presenta el ciclo del carbono aplicado a la producción de biodiésel. Es conveniente aclarar que esquemas similares se aplicarían a cualquier biocombustible. El primer paso es la generación de biomasa; la fotosíntesis transforma la energía solar y CO₂ en biomasa que contiene energía química. Esta energía está almacenada como lípidos, carbohidratos y proteínas. Si hablamos de la producción de biodiésel se incluye la extracción del aceite. El aceite se transforma a biodiésel con el proceso químico adecuado y en la combustión del biodiésel se genera CO₂. De aquí cerramos el ciclo del carbono, ya que se emitirá el mismo dióxido de carbono que contiene la biomasa y que fue inicialmente consumido en la fotosíntesis de las plantas. El balance de carbono es neutro. En cambio, al usar combustibles fósiles liberamos CO₂ que en el periodo de tiempo actual ya no se encontraba en la atmósfera.

FIGURA 1. Ciclo del carbono del uso de biocombustibles, en específico biodiésel.



Fuente: Diagrama tomado de Primus (2015).

En cuanto al desarrollo de nuevos procesos para la producción de los biocombustibles se tienen dos componentes económicos importantes: los costos del proceso y los costos de la materia prima; como se verá líneas abajo, se están realizando grandes esfuerzos para reducir los costos de los procesos y hacerlos más eficientes. También se están buscando fuentes de materia prima más baratas.

Al reconocerse que la humanidad forma parte del ecosistema Tierra, en los últimos años ha aumentado su preocupación por el medio ambiente y esto ha puesto en el candelero el calentamiento global. En este último tema, los datos son alarmantes y nos indican que se deben tomar acciones para al menos evitar daños mayores y, en el mejor panorama, revertir los cambios causados por el uso excesivo e ineficiente de los combustibles. Así, la humanidad se enfrentará al dilema del negocio *versus* necesidad. Por el momento, producir los biocombustibles se considera caro y el punto de quiebre económico se encontrará cuando el costo del barril de petróleo alcance, aproximadamente 100 dólares.² Hasta ese momento los biocombustibles se producirán con ayudas gubernamentales e incentivos fiscales.

Distintas generaciones de biocombustibles

Tomando una perspectiva histórica, la humanidad ha obtenido energía calorífica a partir de madera y carbón, entonces, los primeros combustibles fue-

² Esta situación puntual ocurrida en 2008; pero en este caso, estamos hablando de que el precio se mantenga un gran periodo del tiempo.

ron biocombustibles. La situación cambió con la revolución industrial y las necesidades de energía intensiva y transporte se decantaron por combustibles de origen fósil, hablamos del etanol, queroseno y gasolina. En 1882, Rudolph Diesel recibió la patente por la creación de su máquina de combustión interna; curiosamente, dicho motor estaba proyectado para usar aceite vegetal. Es preciso mencionar que en 2008 la energía de biomasa fue la mayor fuente de energía renovable y representó el 10.4% del suministro total de energía primaria del mundo o el 77.4% del suministro mundial de energía renovable (Carlos y Ba Khang, 2008).

Para los biocombustibles una de las clasificaciones, y quizá la más utilizada, se apoya en ciertas consideraciones éticas. El primer biocombustible producido a escala industrial fue el etanol, generado principalmente con el proceso de fermentación. Después se descubrió que las grasas vegetales o animales pueden transesterificarse con relativa facilidad para obtener esteres de ácidos grasos (FAAE: *fatty acid alkil esters*), mismos que tienen propiedades fisicoquímicas adecuadas para usarse como sustitutos del diésel. La industria de la extracción de aceites está plenamente establecida; así que se conocen los procedimientos para la obtención de aceites a partir de semillas oleaginosas. De ahí, la implementación de la producción de biodiésel a partir de excedentes locales de aceites se realizó fácilmente. Con estos procesos y por ser de los primeros en producirse el bioetanol y el biodiésel representan la **primera generación** de los biocombustibles. Sin embargo, esta manera de utilizar las grasas vegetales en la producción de biocombustibles causó una cierta incomodidad especialmente entre la comunidad científica. Rápidamente, surgió el debate sobre si es responsable este proceder, cuando existen diferentes comunidades humanas que padecen hambre. En el año 2005, el 30% de los aceites comestibles que se producían se destinaba a la producción de biodiésel. En especial destacaban los casos del aceite de soya (EUA) y aceite de palma (Tailandia). La alta demanda del biodiésel causó un rápido aumento de los precios de venta de los aceites. Estas acciones generaron la desviación de recursos alimentarios. Asociado a esto surgió la posibilidad e inconveniente de que tierra y agua fueran utilizados para estos cultivos y este problema sería más grave en países en desarrollo.

Considerando que la transesterificación solo requiere como alimentación moléculas orgánicas que correspondan a la descripción química de ácido graso, entonces pueden utilizarse diferentes insumos. Se pensó en el uso de semillas ricas en grasas no comestibles como la fuente para la producción del biodiésel. Esto llevó a los biocombustibles de **segunda generación**. Como ejemplo de las semillas no comestibles utilizadas en la producción de biodiésel se tienen: *Jatropha curcas*, *Simmondsia chinensis* (Jojoba), *Pongammina pinnata* (karanca), semilla de *Nicotiana tabacum* (tabaco), *Recinus communis* (ricino), entre otras. Otra opción investigada para la producción de biodiésel es el aceite de cocina usado, que tiene un costo menor que el aceite vegetal fresco. La producción de biodiésel de segunda generación es comparable a la basada en aceites comestibles en términos de rendimiento y calidad. Algunas

ventajas que presenta el biodiésel de segunda generación respecto a la primera son (Atabani *et al.*, 2013):

- a) Los aceites utilizados como alimentación al proceso no compiten con los recursos agrícolas existentes; así, eliminan la competencia con las fuentes de alimentos y piensos. Esto es porque estos aceites no son adecuados como alimentos debido a la presencia de algunos componentes tóxicos.
- b) La producción de aceite no comestible para biodiésel de segunda se considera más eficiente comparada con los aceites comestible porque:
 - b1. El cultivo de semillas oleaginosas para la producción de aceites no comestibles requiere menos tierras de cultivo y se puede utilizar como una mezcla de cultivos.
 - b2. La mayoría de los cultivos para aceites no comestibles son altamente resistentes a plagas y enfermedades.
 - b3. La adaptabilidad de las plantas para aceite no comestible a tierras marginales y zonas no agrícolas con baja fertilidad. Los cultivos de semillas para aceites no comestibles se pueden realizar en tierras pobres y gastadas o contaminadas que no son adecuadas para cultivos alimentarios. Además, existen especies con baja demanda de humedad. E, incluso, se pueden propagar a través de semillas o esquejes.
 - b4. El cultivo de plantas para aceites no comestibles tiene un enorme potencial para restaurar tierras degradadas, generar empleo rural y fijación de hasta 10 t/ha/año de CO₂.

Además, la materia prima no comestible puede producir subproductos útiles durante el proceso de conversión, que pueden utilizarse en otros procesos químicos o quemarse para la generación de calor y energía. Por ejemplo, las tortas de semillas después de la extracción del aceite se pueden utilizar como fertilizantes para el enriquecimiento del suelo.

El análisis de la estructura de los ácidos grasos, conocimientos fundamentales de catálisis y el relativo éxito del biodiésel como sustituto del petrodiesel llevó a la idea de que se puede procesar el aceite para obtener compuestos con propiedades análogas al diésel de origen fósil. Con esta idea surgió la producción de diésel verde o diésel renovable. Es posible producir diésel verde con las mismas alimentaciones utilizadas para producir biodiésel.

Sin embargo, los análisis actuales muestran que la producción de biocombustibles no es económica en costos e inversión energética si se compara a uno de origen fósil, situación que no es sorprendente porque la industria de la refinación lleva bastantes más años plenamente establecida. Así, para el uso pleno y aceptación de biocombustibles se han detectado ciertas barreras técnicas que deben superarse antes de su éxito económico. También se vislumbra la posibilidad de que la producción de biodiésel no sea suficiente para cumplir la demanda en combustibles que existe hoy en día. Además,

aunque se utilicen semillas no comestibles todavía existe la preocupación sobre el uso de suelo que podría destinarse al cultivo de vegetales comestibles o incluso problemas ecológicos por la utilización de toda la superficie arable, o más aún, por la disminución de las áreas forestales. De este modo, se empezaron a cultivar las microalgas, dando lugar a la **tercera generación** de biocombustibles. Las microalgas con un alto contenido de aceites tienen el potencial de producir un rendimiento de aceite de hasta 25 veces el de un cultivo tradicional, por ejemplo, el aceite de oliva. También tienen un mayor rendimiento de biomasa por m², y pueden crecer en diferentes tipos de agua: residual, salada, fresca, entre otras.

Investigaciones para la producción de biocombustibles

Por todas las razones anteriores la comunidad científica está realizando investigaciones buscando la mejor manera de producir biocombustibles. Como ya se mencionó, Diesel creó su motor originalmente para trabajar con aceite vegetal. Quizá suene atemporal, pero a inicios del siglo pasado ya existía una porción de vehículos que podían trabajar con etanol, G. Egloff presenta el siguiente comentario:

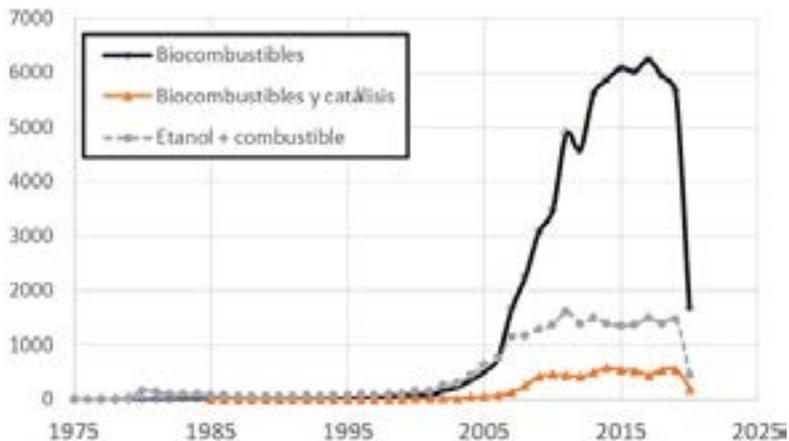
Total consumption of power alcohol in Europe in 1937 amounted to 510,000 tons compared with 646,000 tons during 1936. The 510,000 tons of ethanol (some methanol) represented 4.3 per cent of the total 11,882,600 metric tons of motor fuel consumed during 1937 in Europe. It is estimated that the 510,000 tons of alcohol used in Europe cost the consumer and state in additional expenditures on the order of about \$100,000,000 in subsidies, tax losses, and higher operating costs of vehicles. (Egloff, 1938).

Conviene aclarar que Egloff trabajaba para una industria petrolera, de tal forma que no sorprenden sus palabras negativas sobre el etanol. En el párrafo, incluso se muestra que el consumo de etanol como combustible estaba disminuyendo.

Nuestro estudio sobre el aporte de la ciencia de la catálisis a la producción de biocombustibles se ilustra en la figura 2, donde se muestra el número de artículos publicados en el tema de biocombustibles utilizando la base de datos Scopus. Se emplearon las palabras clave indicadas y su incidencia únicamente en el título y resumen de los artículos. Dentro del tema de combustibles que pueden obtenerse con la biomasa, el alcohol es un caso especial. La humanidad lo ha producido desde la prehistoria y actualmente su uso principal no es como combustible. Una búsqueda de solo etanol arrojaría demasiados aciertos. Por eso se optó por presentar los resultados de etanol y combustible. Finalmente, del universo de datos de biocombustibles se extrajeron aquellos que incluyen biocombustibles y catálisis.

Para el tema de biocombustibles, la primera mención de la palabra como tal se remonta a 1972. En años posteriores existió un ligero aumento en el nú-

FIGURA 2. Artículos publicados con las palabras clave o las palabras biocombustibles, etanol + combustible y, biocombustibles y catálisis entre los años 1972 e inicios de 2020.



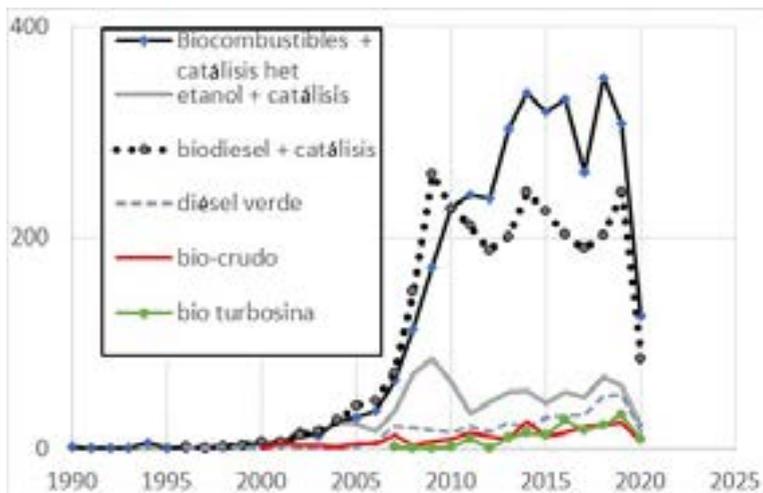
Fuente: Investigación propia utilizando la base de datos Scopus™ Elsevier.

mero de publicaciones: en 1981 se publicaron un promedio de diez artículos anuales; en el año 2000 se alcanzaron 100 trabajos, y en 2007 un gran salto hasta 1,700 artículos anuales. A partir de ese año se muestra un aumento acelerado en las publicaciones consiguiéndose más de 6,000 artículos anuales en el tema. En 2015 se detiene el incremento en el número de artículos publicados; curiosamente, coincide con el arranque de la producción de crudo *shale*. Este punto ilustra claramente el efecto de la economía sobre la investigación. Al existir una fuente de energía barata cambian los apoyos gubernamentales y se olvidan las cuestiones ambientales, interés opuesto al de la sociedad en general. Esto indica que, en la situación actual, los temas económicos son más preponderantes que los temas de bienestar.

El caso especial del etanol ya se había mencionado. La manera industrial más común para la producción de etanol es la fermentación de azúcares simples. En esta revisión no hablaremos de este proceso, pero, por la magnitud de la demanda se requiere una fuente cuantiosa para producir combustibles. Requisito que cumplen los materiales lignocelulósicos de desecho en la agricultura y la industria maderera. Así, se abre una ventana de oportunidad para estudiar la producción de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos. En la figura 3, se usaron como palabras clave etanol + catálisis. El tema presenta casi una tercera parte en la publicación total de artículos. En ese grupo se incluyen la obtención de etanol a partir de materiales lignocelulósicos, pero también el uso de bioetanol para producir otros combustibles. Este último tema tampoco se va a cubrir en este trabajo.

Finalmente, se presentan los resultados de la búsqueda con las palabras biocombustible y catálisis heterogénea. En este tema se publicaron casi 4,000

FIGURA 3. Artículos publicados con las palabras clave: biocombustibles y catálisis heterogénea, etanol y catálisis heterogénea, biodiésel y catálisis heterogénea, diésel verde y bio-crudo en el título o resumen entre los años 1990 e inicios de 2020.



Fuente: Investigación propia utilizando la base de datos Scopus™ Elsevier.

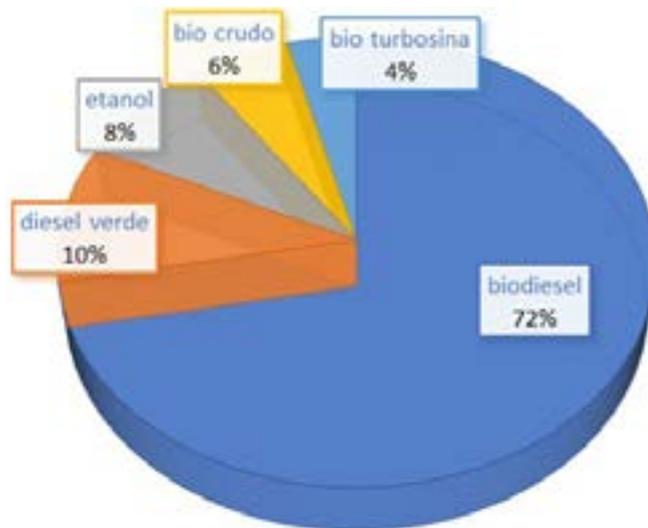
artículos entre 1990 y 2020.³ El número de artículos por tema se presenta en la figura 3. Inicialmente, casi cada artículo en biocombustibles y catálisis era en biodiésel, situación que se prolonga casi hasta el 2000. El estudio de producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos empieza a ser importante desde ese año, aunque arranca desde varios años antes. El biocrudo y la producción de diésel verde ya son notorias en 2005 y un caso similar se presenta para la bioturbosina, pero en 2010.

Con las diferentes contribuciones se presenta la figura 4, donde se reporta la contribución en artículos publicados por tema de investigación al número de artículos totales. Es curioso que el porcentaje de publicaciones casi se presenta en el mismo orden de los años iniciales de publicación de cada tema.

Este análisis estadístico nos ayuda a dilucidar el papel de la catálisis en la producción de biocombustibles, situación que se abordará con más detalle en cada una de las secciones siguientes de este trabajo. El caso inicial es el del etanol, gran parte de la producción industrial de este compuesto se realiza a partir de biomasa. Aquí la catálisis participa en la posibilidad de utilizar una alimentación totalmente distinta de la tradicional y ayuda a generar procesos nuevos, este caso se estudia en la sección II. En la sección III, se estudia el caso del biodiésel, aquí el proceso de producción con catalizadores homogéneos está plenamente establecido a nivel industrial y el papel de la catálisis es la me-

³ Como comparación en etanol y biocombustibles se publicaron 23,000 artículos.

FIGURA 4. Distribución en artículos publicados por tema de investigación en biocombustibles.



Fuente: Investigación propia utilizando la base de datos Scopus™ Elsevier.

jora del proceso que se obtiene al usar un catalizador heterogéneo. En la parte IV se presentará el caso del diésel verde, no puede producirse diésel verde sin presencia de un catalizador. En la sección V se hablará de la bioturbosina, donde también es absolutamente necesaria la presencia de un catalizador. Finalmente, en la sección VI se describe el biocrudo y las aplicaciones que ha tenido hasta el momento. El biocrudo no es un combustible propiamente dicho, pero no puede negarse que de él se pueden producir combustibles.

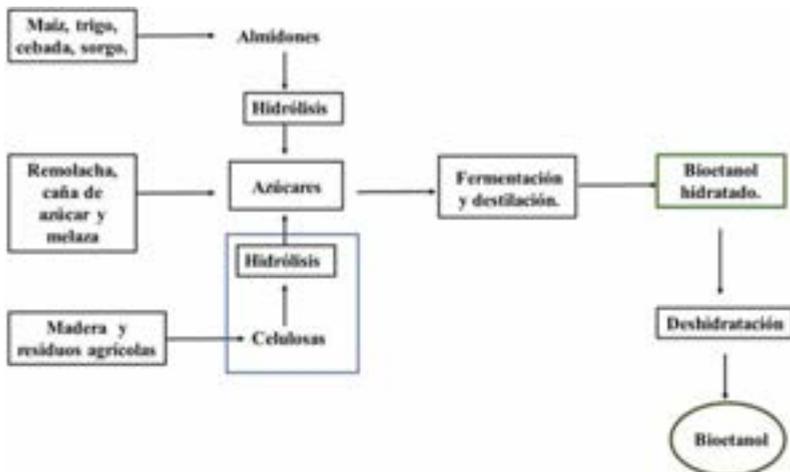
II. Generación de bioetanol por procesos catalíticos

Producción de bioetanol

Una manera de utilizar el etanol es como un suplemento para combustible en mezclas con gasolina. La mayoría del bioetanol se obtiene con la fermentación de azúcares. El proceso se aplicó desde los años 70's (Rubio-Arroyo *et al.*, 2011). Esta fermentación se realiza mediante microorganismos. Se tiene registrado que en 2016 la producción mundial de bioetanol fue de 100.2 billones de litros, y su producción anual ha aumentado desde entonces, con una predicción de su consumo a 134.5 billones de litros para el 2024, siendo Brasil el mayor productor, seguido de EUA, la Unión Europea y China (Busic *et al.*, 2018).

Existen diferentes materias primas para la producción de bioetanol (figura 5), las fuentes son tan variadas como las cosechas productoras de azúcar, almidón o féculas; desde el azúcar de caña, remolacha, hasta material lignoce-

FIGURA 5. Proceso convencional de la producción de bioetanol a partir de diferentes materias primas.



Fuente: Diagrama tomado de la página web www.renovetec.com

lulósico proveniente de residuos agrícolas. Por el momento, el maíz y la caña de azúcar han sido las materias primas usuales en la tecnología de fermentación porque la producción y la obtención de azúcares ya está plenamente establecida y, por tanto, probada en comparación de otros procesos. En la producción de bioetanol el precio de la materia prima representa entre el 40-75% del costo total. Se estima que en Brasil el costo del bioetanol es de 0.20-0.30 USD/L empleando caña de azúcar, mientras que EU y la Unión Europea, es de 0.30-0.53 USD/L, empleando remolacha (Busic *et al.*, 2018).

Producción de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos

Por otro lado, existe una proyección al futuro que es la posibilidad para producir bioetanol a partir del uso de los residuos forestales y agrícolas formados principalmente de lignocelulosa. Esta es rica en carbohidratos complejos. Es obvio que el uso de esta alimentación permitiría una reducción en el costo de producción de bioetanol porque esta tendría un costo prácticamente nulo y además con disponibilidad muy amplia; adicionalmente, este suministro no competiría con las fuentes alimenticias.

Los materiales lignocelulósicos se utilizan en la naturaleza con fines estructurales. Por lo cual son más complejos y resistentes que los azúcares. Por esto, en su procesamiento se requiere un pretratamiento mediante molienda e hidrólisis, esta última generalmente por acidificación con H_2SO_4 para convertir la celulosa a glucosa. Después, la pasta resultante es neutralizada con agua y álcali. Como última etapa, la glucosa es convertida a bioetanol (Raman *et al.*, 2017) mediante organismos fermentadores como *Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe* o *Zymomonas mobilis* (Suresh *et al.*, 2019).

El reto es disminuir los costos del proceso y es aquí donde pueden participar los catalizadores heterogéneos como, por ejemplo, al sustituir el ácido, evitando así la necesidad de una etapa para la neutralización.

Catalizadores heterogéneos empleados para la producción de bioetanol a partir de lignocelulosa

El enlace principal de la estructura lignocelulósica son enlaces del tipo C-O. Entonces, al inicio, la investigación se enfocó en el rompimiento de esos enlaces. Se busca despolimerizar la lignina y romper la celulosa a monómeros fermentables (Crews *et al.*, 2014). Algunos ejemplos de los tipos de catalizador heterogéneos empleados en la hidrólisis de material lignocelulósicos o carbohidratos para producción de bioetanol se presentan en la tabla 1.

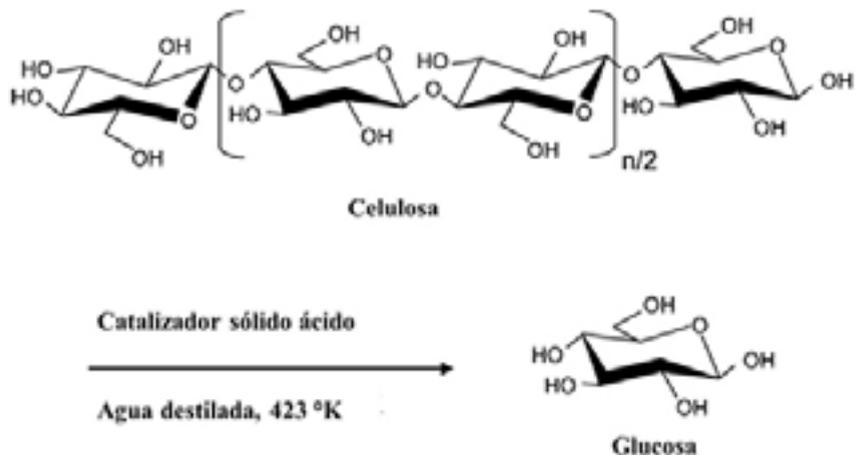
Una forma de conseguir la ruptura de enlaces es con sitios ácidos. El sitio ácido fragmenta la estructura cristalina de la celulosa permitiendo la transformación de dicha estructura a compuestos fermentables (figura 6). Como se observa en la tabla anterior, los tres primeros casos presentados son catalizadores con cierta acidez. De las zeolitas la HZSM5 (HMFI) se reconoce como

Tabla 1. Catalizadores heterogéneos empleados en la hidrólisis de biomasa para obtención de azúcares fermentables o etanol de manera directa.

	Catalizador	Material procesado	Bibliografía
Catalizadores ácidos	Zeolitas; H-beta (Si/Al=12), H-beta (75), H-mordenita (10) y HZSM5 (45)	Celulosa y almidón a 423 °K (150 °C)	Onda <i>et al.</i> (2008)
	Amberlyst-15™	Carbohidratos de extracto de macroalga <i>Eucheuma cottonii</i> a 393 K (120 °C)	Tan <i>et al.</i> (2013)
	Carbón amorfo con HSO ₃ ⁻ , ácido niobico, NR-50, Amberlist-15™ y Nafión	β-1,4-glucano, celulosa y celulosa cristalina a 373 °K (100 °C)	Suganuma <i>et al.</i> (2010)
	HNbMo ₆	Sacarosa, celulosa y almidón a 403 °K (130 °C).	Takagaki <i>et al.</i> (2008)
Catalizadores enzimáticos	Enzimas: celluclast 1.5L, Novozyme 188 y Novozyme A/S	Bagazo de caña de azúcar pretratado con SO ₂ y conservado con ácido láctico a 313 K (40 °C) por 96 hr.	Monavari <i>et al.</i> (2011)
Catalizadores metálicos	Catalizador Pt y Co NPs (nanopartículas)	Cáscara de maní triturada a temperatura ambiente en metil ter-butil éter	Crews <i>et al.</i> (2014)
	Pd/Fe ₃ O ₄	Material celulósico para obtener en un solo paso alcoholes de C2-C3, a 240 °C por 12 horas	Gumina <i>et al.</i> (2019)

Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 6. Conversión catalítica de celulosa a glucosa empleando catalizador ácido heterogéneo.



Fuente: Propuesta de reacción modificada del trabajo de Onda *et al.* (2008).

una zeolita con características ácidas. Los cambios en acidez en las zeolitas beta se consiguieron alterando la relación Si/Al. La resina de intercambio iónico Amberlyst-15™ es una resina con propiedades ácidas. ¿Qué se puede decir del ácido niobico? En el caso del carbón se aumentó la acidez adicionando grupos sulfato. El molibdato de niobio, HNbMoO_6 , también tiene propiedades ácidas. El nafiión está formado por alquenos perfluorados en resina modificada con ácido sulfónico, es decir, tiene características ácidas.

Es conocida la existencia en la naturaleza de enzimas capaces de metabolizar la celulosa. Actualmente se está investigando bastante sobre cómo soportar las enzimas, porque esto facilitaría grandemente la separación de la mezcla catalizador-productos de reacción. El segundo grupo de catalizadores es un ejemplo de estos esfuerzos, al ser enzimas soportadas.

Algunos metales en estado reducido también presentan actividad de ruptura de enlaces, entre ellos Pd, Pt, Ir y en menor grado Co y Ni. De tal forma, en la tercera clase de catalizadores mostrados en la tabla 1, se incluye al catalizador de Pd/ Fe_3O_2 . También se han probado al Pt y Co con la adición de que en esa investigación se utilizó un método especial de preparación para obtener nanopartículas (NPs) de 5nm aumentando el área catalítica.

El segundo punto a considerar es el solvente. Por sus características ácido-base, se utiliza agua. La temperatura empleada para las pruebas de hidrólisis en presencia de catalizadores podría considerarse condición no severa. La razón para trabajar en condiciones no severas es como reporta Onda *et al.* (2008) evitar reacciones secundarias que causarían la degradación de la glucosa, que es el producto principal buscado.

Finalmente, se están probando rutas alternativas para la producción de alcoholes a partir de celulosa en una sola etapa, por caso, Gumina *et al.* (2019)

aseguran haber logrado una selectividad del 51% de etanol a partir de celulosa. Esto significa la reducción del número de pasos del proceso y por consiguiente del costo total del mismo.

Resumiendo, las investigaciones en catálisis se centran en este momento en la utilización de los materiales lignocelulósicos, considerados de desecho, como alimentación, y en la posibilidad de crear un nuevo proceso que llevaría a la formación de alcoholes directamente a partir de celulosa. También se mencionó que es posible la fijación de las enzimas, lo que facilita la separación del catalizador, reduciendo los costos asociados con el proceso.

III. Biodiésel

El nombre *diésel* es un término genérico, y se refiere a cualquier combustible para un motor de encendido por compresión. Así, el término describe los combustibles fabricados comercialmente para los vehículos propulsados por el motor diésel. En la actualidad, el biodiésel es considerado como uno de los recursos alternativos promisorios para utilizar en los motores diésel. El biodiésel es renovable, biodegradable, amigable con el medio ambiente y no tóxico.

El biodiésel se puede obtener a partir de aceites vegetales o grasas animales, al consistir en los ésteres de los ácidos grasos que, a su vez, constituyen a los triglicéridos en aceites o grasas. En química a los componentes del biodiésel se les conoce como FAAE (*fatty acid alkyl esters*). Generalmente, se utiliza el metanol para la transesterificación y, entonces, los ésteres más relacionados con el biodiésel son los FAMEs (*fatty acid methyl esters*), también se produce glicerol, este último se vende como subproducto.

La industria de extracción de aceites está plenamente establecida, y así, la alimentación a procesos para la producción de biodiésel puede obtenerse con una relativa facilidad y a un costo relativamente bajo. Por otro lado, el biodiésel es un biocombustible que ya se obtiene industrialmente. En la tabla 2, se presentan los constituyentes principales del diésel y el biodiésel y también sus propiedades químicas (Bacha *et al.*, 2007).

Con la similitud de las características enumeradas en la tabla anterior, se ha aceptado ampliamente al biodiésel como un combustible de alta calidad para motores de encendido por compresión, es decir, motores diésel (Dunkan, 2003). El biodiésel también presenta un número de cetano alto, buenas propiedades de lubricidad, bajo contenido de poliaromáticos y se piensa que por su contenido de oxigenados se quema mejor. Pero, debe considerarse que el biodiésel tiene un menor contenido energético que el diésel convencional, presenta problemas de viscosidad a bajas temperaturas y si no se realiza una neutralización (del catalizador homogéneo) adecuada, causa problemas de corrosión. Dado que el biodiésel es un sustituto del diésel y ya se está comercializando y/o se planea su aplicación extensiva, existen reglamentaciones que el combustible debe cumplir y se presentan en la tabla 3, basada en gran parte en el reporte de Ganduglia *et al.* (2009).

TABLA 2. Comparación en las propiedades químicas entre el diésel fósil y el biodiésel.

Propiedad	Unidades	Diésel	Biodiésel
Contenido de carbón	%	~87	~77
Contenido de hidrógeno	%	~13	~12
Contenido de oxígeno	%	-	~11
Azufre	ppm	30-500	-
Típos de moléculas		Principalmente saturados, también naftenos, aromáticos, olefinas	Principalmente esteres >96.5, metanol o etanol, ácidos grasos
Número de carbonos		14-22	14-25
Punto de ebullición normal (TBP, true boiling point)	°C	180-260	250-450
Calor de combustión (HHV, high heating value)	KJ	42	~37

Fuente: Elaboración de los autores.

Usualmente el biodiésel se utiliza como una mezcla con el diésel convencional, se acostumbra presentar estas mezclas con la sigla B seguida del % en el contenido de biodiésel. Así el biodiésel puro sería B100, B30 es la mezcla con 30% de biodiésel. La mezcla más utilizada es la B5, que esta especificada en la norma europea EN 590 y la de América del Norte ASTM D6751.

Producción de biodiésel

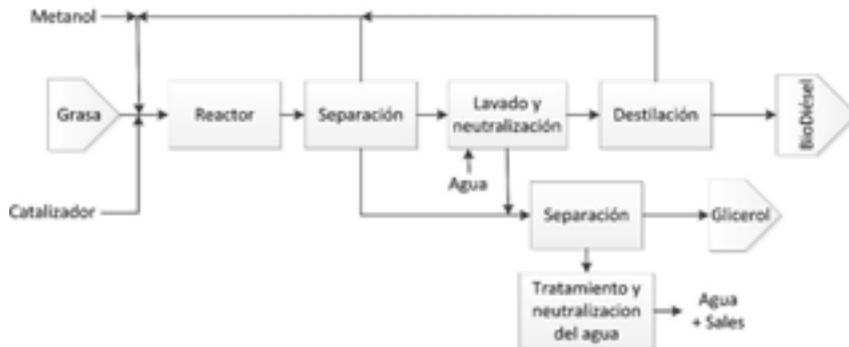
El proceso de transesterificación se puede llevar a cabo utilizando equipos simples y así el biodiésel puede ser fabricado a pequeña escala por los entusiastas del combustible. Estos entusiastas tienen la libertad de usar el biodiésel como quieren y esto incluye la posibilidad de dañar su propio vehículo. Sin embargo, para producir el combustible industrialmente se requieren condiciones más sofisticadas a fin de cumplir con los requisitos para los grandes volúmenes involucrados, obtener altos rendimientos y una producción diaria adecuada; pero lo más importante, cumplir con la calidad constante y consistente con los requerimientos de las normas ambientales, esto es, el biodiésel debe cumplir entre otras, con las pruebas enumeradas en la tabla 3. Por el momento, el principal proceso industrial utilizado para la producción de biodiésel es la transesterificación en fase homogénea. Los catalizadores homogéneos más utilizados son ácidos o bases y destacan los hidróxidos de sodio y potasio, por su bajo costo. Sin embargo, se está investigando cómo obtener mejores catalizadores heterogéneos para mejorar la producción, si se logra, adicionalmente se aumentaría la facilidad de la recuperación del catalizador para su reutilización. El proceso industrial de transesterificación se presenta como diagrama de bloques en la figura 7.

TABLE 3. Propiedades más importantes y su método de determinación que deben cumplir tanto el diésel como el biodiésel.

Propiedad	Unidades	Descripción	Diésel		Biodiésel	
			Límites	Método de prueba	Límites	Método de prueba
Número cetano		Medida de la calidad de ignición.	46	ASTM D4737	>47	ASTM D816
Densidad	Kg/ m ³	Medida de la energía por unidad de masa.	820	ASTM D1298	860	ASTM D1298
Viscosidad cinemática (40 °C)	Mm ² /s	Resistencia al flujo, la alta viscosidad crea hollín porque el combustible no se atomiza lo suficiente.	2.0-4.5	ASTM D445	1.9-6.0	ASTM D445
Flash point	°C	Temperatura a la cual se enciende el combustible si se expone a una flama o chispa.	60-80	ASTM D985	>130	ASTM D985
Cloud point Punto de niebla	°C	Temperatura a la cual los primeros cristales de parafinas aparecen.	-15-5	ASTM D975	-3 a -12	ASTM D975
Pour point	°C	La temperatura a la cual cierta cantidad de cera formada alcanza al combustible.	-35 a -15	ASTM D975	-15 a -16	ASTM D975
Acid number Número de acidez	mg OH/g	Cantidad de ácidos carboxílicos presentes en el biodiésel. Indica el nivel de degradación del combustible.	-	-	0.5 max.	ASTM D664
Número de Iodo	g I ₂ /100 g	Índice de los enlaces insaturados en el combustible, tiene que ver con la estabilidad a la oxidación del combustible.			120	EN 14111
Lubricidad	mm	Lubricidad es la habilidad de reducir la fricción entre superficies sólidas en movimiento relativo.	0.460	IP 450	520	ASTM 6079
Contenido de ésteres		Medida de la pureza del biodiésel, disminución en el contenido de alcoholes, ácidos grasos etc.	-	-	96.8	EN 14103
Contenido de metanol	masa/masa, %				0.20.8	EN 14110
Contenido monoglicéridos	masa/masa, %					EN 14105

Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 7. Diagrama de bloques para la producción de biodiésel.



Fuente: Elaboración de los autores.

De acuerdo con Dunkan (2003) los pasos principales en la producción de biodiésel son:

- Pretratamiento de la materia prima (aceite vegetal, grasas animales o sebo) para eliminar compuestos perjudiciales para las etapas del procesamiento posterior. El pretratamiento incluye: desgomado, desfosforización y deshidratación
- Reacción de transesterificación, donde los triglicéridos reaccionan con metanol para formar los ésteres metílicos crudos y el glicerol (ver figura 8). Como todo proceso industrial se busca una alta conversión. En la producción de biodiésel hay dos pasos básicos: el proceso de reacción seguido de la separación del éster, el alcohol sin reaccionar y el glicerol. En la mayoría de los procesos de biodiésel la reacción-separación se lleva a cabo dos veces. La segunda separación es necesaria porque las condiciones de operación son cercanas al equilibrio termodinámico; para mejorar la conversión global del proceso es requisito la disminución de la concentración de glicerol y después de la separación se realiza una segunda etapa de reacción. La reacción también se acerca a la alta conversión mediante el uso de un exceso del reactivo metanol. Otra razón para la obtención de conversiones altas es que se requiere una alta pureza del FAME (> 96.4%). Concentraciones menores implican mayores niveles de monoglicéridos que causan problemas de procesamiento, entre ellos la formación de emulsiones y en el biodiésel problemas a baja temperatura como el alto punto de niebla.
- Purificación de éster de metilo. Considerando que se trabaja una reacción homogénea, en esta etapa se elimina al catalizador, el exceso de metanol y glicerol. Inicialmente se separan el glicerol junto con el metanol. La presencia de glicerol causa problemas en el motor diésel, por eso debe separarse. Y el catalizador se elimina con un solvente de lavado, generalmente agua; por razones ambientales, la mezcla ácido (o alcali) – solvente de lavado debe neutralizarse.

- Purificación de glicerol. El metanol se recupera y se recicla hacia el proceso de transesterificación. Otras impurezas, tales como parte de catalizador (proceso homogéneo), sebo y éster de metilo remanente, continúan en el glicerol y se deben eliminar para producir un glicerol de más alto grado de pureza.

Ahora nos referiremos a la transformación química para producir el biodiésel, esto es, la transesterificación.

Reacción de transesterificación

En la figura 8 se presenta la reacción de transesterificación. De acuerdo con la estequiometría por cada mol de triglicéridos, se requieren 3 moles de alcohol (metanol); recuérdese que la estequiometría de la reacción es independiente del catalizador (homogéneo o heterogéneo) y de la temperatura (> 60 °C). Los productos buscados son los metil ésteres de ácidos grasos (FAMES) que constituyen el biodiésel, y glicerina (o glicerol) como subproducto. Si se tienen ácidos grasos libres también pueden reaccionar de acuerdo con la figura 9.

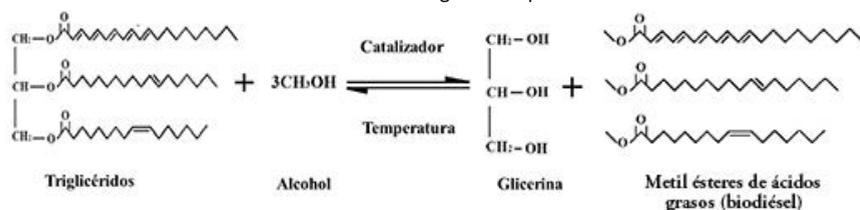
De una forma general, se presenta a continuación una descripción de los tipos de catalizadores empleados para la producción de biodiésel.

Catalizadores para la producción de biodiésel

Catalizadores homogéneos

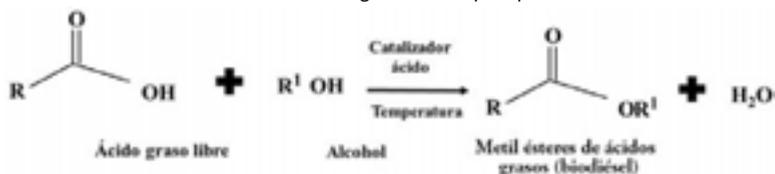
Los catalizadores homogéneos utilizados para la producción de biodiésel incluyen catalizadores ácidos: H_2SO_4 , HNO_3 o básicos: sosa o potasa, en solución acuosa concentrada. Todos ellos se eligieron por su relativamente bajo costo. Otro catalizador muy utilizado a nivel laboratorio es el metóxido de

FIGURA 8. Reacción de transesterificación de los triglicéridos para la obtención de biodiésel.



Fuente: Este esquema de reacción se tomó como ejemplo del trabajo de Kumar et al. (2019).

FIGURA 9. Reacción de esterificación de ácidos grasos libres para producir biodiésel.



Fuente: Elaboración de los autores.

sodio; pero, su costo es muy elevado y no se utiliza a nivel industrial. Los catalizadores homogéneos tienen desventajas, entre ellas:

- Algunos catalizadores son sensibles a la presencia de ácidos grasos libres.
- El catalizador no se separa fácilmente del producto.
- Entonces el catalizador no puede reusarse, considerando que es o un ácido o una base deben realizarse neutralizaciones y/o lavados sucesivos para removerlos del biodiésel crudo, se usa generalmente agua.
- El excesivo uso de agua hace el proceso económicamente más caro y además antiecológico.
- Aunque a veces se evada, es un requisito el tratar al agua. Esto aumenta nuevamente los costos.
- Además, en el caso del uso de sosa se puede presentar una saponificación extensa

En cambio, el uso de un catalizador heterogéneo tiene las siguientes ventajas:

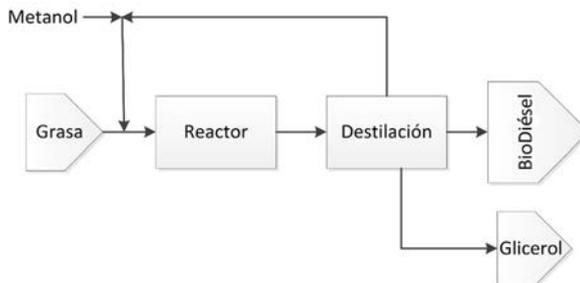
- El catalizador puede utilizarse en un reactor de lecho fijo o ser recuperado por filtración o decantación.
- Se elimina la necesidad de procesos de lavado y neutralización.
- La pureza de los FAAEs (*fatty acid alkil esters*) producidos alcanza fácilmente las requeridas en las normas (> 96.5 %).
- También se reduce la producción de agua contaminada y con ello la necesidad de los procesos de tratamiento de agua reduciendo entonces los costos económicos y ecológicos.
- La presencia de ácidos grasos libres no afecta el desempeño del catalizador.

Todos estos puntos nos llevan a que el proceso que utiliza catalizadores heterogéneos podría ser económicamente más barato, aunque se utilice una mayor temperatura. El esquema de producción del biodiésel con un catalizador heterogéneo, idealmente se reduciría entonces al esquema de bloques en la figura 10.

Catalizadores heterogéneos ácidos

De acuerdo con las investigaciones realizadas sobre la reacción y mecanismos de la transesterificación se han identificado dos tipos diferentes de catalizadores heterogéneos: ácidos y básicos. La catálisis heterogénea ácida puede realizar simultáneamente la esterificación de ácidos grasos libres (FFA: *free fatty acids*) y de los triglicéridos de ácidos grasos. El mecanismo de reacción es similar al del proceso catalizado homogéneamente (Bonelli *et al.*, 2007). La reacción implica un ataque nucleofílico del ácido carboxílico adsorbido con el

FIGURA 10. Diagrama de bloques del proceso de producción de biodiésel cuando se utiliza un catalizador heterogéneo.



Fuente: Elaboración de los autores.

alcohol libre. La formación de un intermediario más electrofílico también se produce con ácidos de Lewis superficiales. El paso determinante de la rapidez de reacción depende de la fuerza del ácido. Pero, si la fuerza de los sitios ácidos es demasiado alta, la desorción del éster se reduce (Lotero *et al.*, 2006).

Se han realizado muchos estudios sobre la esterificación con catalizadores ácidos heterogéneos y resinas ácidas. Se ha probado la actividad de varios catalizadores ácidos homogéneos o heterogéneos en la transesterificación de triacetina a 60 °C. Se observó el orden de actividad siguiente: H_2SO_4 > Amberlyst-15 (resina ácida) > zirconia sulfatada > Nafión NR-50 (alquenos perfluorados en resina modificada con ácido sulfónico) > zirconia > ácido fosfórico soportado > zeolita B (López *et al.*, 2005). Estos resultados confirman que la fuerza del sitio ácido es una variable importante. Además de la Amberlyst 15, Amberlyst BD20 y Nafión NR-50 (De Rezende 2008); Nafión SAC-13 (Mo *et al.*, 2008); e incluso se ha reportado un proceso de demostración industrial; pero, debido a la baja actividad de los catalizadores heterogéneos ácidos se debe trabajar a temperaturas mayores a 170 °C; esto reduce la utilidad de las resinas de intercambio iónico y obliga a la búsqueda de mejores catalizadores.

Catalizadores heterogéneos básicos

Los catalizadores básicos heterogéneos presentan las ventajas enumeradas por operar en fase heterogénea. Pero además se piensa que los catalizadores heterogéneos básicos tienen un futuro más promisorio porque se consideran más activos que los catalizadores ácidos y esto permitiría un menor tamaño del equipo de proceso (Zhang *et al.*, 2010); todo lo cual conduce a una disminución de los costos y del impacto ambiental del proceso. El estudio de diferentes materiales con características básicas que se ha realizado es muy amplio y en la tabla 4 se enlistan los catalizadores y su clasificación por grupos.

Resinas de intercambio iónico. Presentan el problema de la estabilidad a temperaturas mayores a 70 °C, por lo que a menos que se consiga una mejora en la actividad, su aplicación industrial parece limitada.

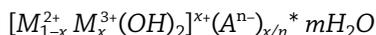
TABLA 4. Catalizadores heterogéneos básicos empleados en la producción de biodiésel.

Tipo de catalizador	Ejemplos
Resinas de intercambio iónico.	Amberlyst A 26, A 27
Óxidos de metales alcalinos.	K ₂ O (producido por el desperdicio de la quema de cultivos) CaO, SrO, BaO
Carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos.	Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , K ₂ CO ₃ , KHCO ₃ CaCO ₃
Salas de metales alcalinos y ácidos carboxílicos.	Ca-laurato
Hidróxidos de metales alcalinos.	Ba(OH) ₂
Óxidos y carbonatos de metales de transición.	Fe ₂ O ₃ (+ Al ₂ O ₃), Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeOOH, NiO, Ni ₂ O ₃ , NiCO ₃ , Ni(OH) ₂ Al ₂ O ₃
Salas de metales de transición y ácidos grasos.	Zn- y Mn-palmitatos y estearatos
Hidrotalcitas.	Li-Al, Zn-Mg-Al

Fuente: Elaboración de los autores.

Óxidos y carbonatos de metales alcalinos. Presentan una alta actividad, similar a los hidróxidos utilizados en fase homogénea (sosa o potasa). No obstante, los óxidos y carbonatos tienen problemas como: sensibilidad a la presencia de ácidos grasos libres, baja estabilidad en presencia de agua y con ella la posible lixiviación de los componentes. Evitar el agua en este proceso es difícil; así que la búsqueda de catalizadores heterogéneos básicos continúa.

Hidrotalcitas. Quizá, uno de los tipos de catalizadores más prometedores para la producción de biodiésel son las hidrotalcitas, cuya fórmula general es:



Donde M^{2+} and M^{3+} son cationes metálicos y A^{n-} un anión de compensación de carga por ejemplo CO_3^{2-} , NO_3^- , etcétera.

Una de las ventajas de las hidrotalcitas es la facilidad para sintetizarlas y agregar distintos cationes metálicos con carga 2⁺ o 3⁺, permitiendo obtener compuestos con prácticamente cualquier composición que uno desee (Cavani *et al.*, 1991). También es posible usar los productos calcinados de las hidrotalcitas. Estos productos son óxidos metálicos que tienen una alta área superficial, fuerte basicidad, estabilidad térmica y no se ven afectados por la presencia de agua (Serio *et al.*, 2008; Coelho *et al.*, 2017; Hájek *et al.*, 2015; Deng *et al.*, 2011; Trakarnpruk y Porntangjitlikit, 2008). Es relativamente fácil producir hidrotalcitas ternarias. Esto permite cambiar las propiedades catalíticas del material sustituyendo al Mg por otro metal con carga 2⁺. Sobre la actividad de hidrotal-

citadas ternarias en la transesterificación se han reportado varios trabajos, ver: Cabrera *et al.* (2017), Fan *et al.* (2016) y Hájek *et al.* (2017) que usaron los productos de calcinación de hidrotalcitas ternarias con Zn, Ca y Fe, respectivamente, obteniendo buenos resultados en la actividad de transesterificación.

Así que, en la producción de biodiésel, la catálisis presenta soluciones en los temas ecológicos pues reduce la cantidad de agua requerida, evita la contaminación de esta y la necesidad de un tratamiento de limpieza. Reduciendo así la complejidad del proceso y los costos. Adicionalmente, el uso de catalizador permite cambiar a un proceso continuo más fácilmente.

IV. Diésel verde

¿Por qué se habla de biodiésel y diésel verde? Como ya se mencionó el biodiésel está constituido por metil-esteres de ácidos grasos (FAMES). Pero, la presencia de oxígeno en estos compuestos y en el biodiésel refinado tiene las siguientes desventajas:

- Baja estabilidad química, no se puede almacenar mucho tiempo.
- Un poder calorífico menor al diésel.
- Resistencia al flujo causada por alta viscosidad en especial a bajas temperaturas.

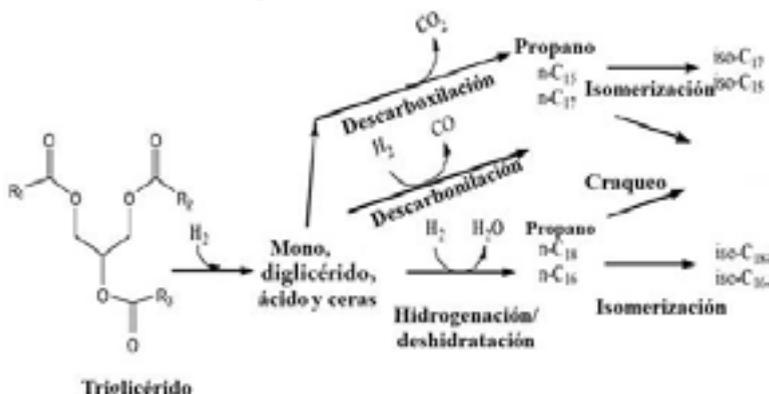
Comercialmente estos problemas se evitan al máximo utilizando mezclas petrodiésel-biodiésel. En cambio, el diésel verde tiene una mayor semejanza química con el diésel convencional, porque está formado por cadenas alifáticas (parafinas) con un número de carbonos entre 14-25, dependiendo del aceite vegetal de origen. El diésel verde es totalmente compatible con el petrodiésel y su uso en el motor diésel no requiere ninguna modificación. Y, debido a que el diésel verde tiene un número de cetano alto se puede utilizar para mejorar al diésel fósil. Por su similitud química con el petrodiésel cumple también con las normas del petrodiésel (tabla 3).

Lo primero que se tiene que destacar es que la producción de diésel verde solo se presenta en presencia de catalizador. Para convertir triglicéridos o ácidos grasos en un compuesto alifático se debe eliminar el oxígeno, lo cual requiere necesariamente de hidrógeno para formar agua y convertir el carbono terminal de ácido carboxílico (COOH) al grupo $-CH_3$. Entonces estamos hablando de una hidrodeshidrogenación (HDO, eliminación de oxígeno en presencia de hidrógeno). La HDO es una reacción incluida en el hidrotratamiento (HDT) proceso ampliamente utilizado en la limpieza de petrodiésel. En el procesamiento de cortes de crudo, si se utiliza el HDT es posible eliminar simultáneamente heteroátomos de: azufre, nitrógeno, oxígeno y metales. El HDT de cortes de petróleo se ha estudiado desde alrededor de 1930. Entonces, la tecnología del HDT puede utilizarse para la HDO de aceites vegetales o animales. Pero, existen ciertas diferencias respecto a los contenidos de

heteroátomos entre aceites y petróleo. Una alimentación típica de crudo fósil contiene en promedio 94% en peso de carbón, hasta 1.8% de S y 0.1% de oxígeno y 0.1% de nitrógeno. En cambio, la alimentación a partir de aceites vegetales puede contener hasta un 50% de oxígeno (Yang *et al.*, 2008).

Para eliminar al oxígeno, en realidad ocurren varios tipos de reacciones. El esquema de la figura 11 presenta las posibles reacciones de manera simplificada. En la HDO se tienen hidrogenación, ruptura de los triglicéridos, descarboxilación, descarbonilación y desoxigenación. En la HDO, el primer paso es de hidrogenación, que causa la separación de los ácidos grasos del triglicérido. Posteriormente, los ácidos grasos sufren un proceso de descarboxilación, descarbonilación y desoxigenación, liberando CO₂, CO y H₂O, respectivamente. Además del propano, el resultado son parafinas con el mismo número de carbonos que el ácido graso original (reacción de descarbonilación) o con el número de carbonos menos uno (descarboxilación). A veces ocurren isomerizaciones, pero los productos tienen estructuras químicas iguales a los presentes en el petrodiesel, porque sigue predominando la cadena alifática larga.

FIGURA 11. Obtención de hidrocarburos alifáticos para combustibles a partir de aceite vegetal, empleando catalizador sólido NiMo/Al₂O₃ sulfurado.



Fuente: Esquema de reacción adaptado de Huber *et al.* (2007).

En la tabla 5 se presentan algunas investigaciones catalíticas sobre el procesamiento de diversos aceites para la obtención de diésel verde. Como se puede observar los catalizadores utilizados en la reacción son de dos clases: catalizadores metálicos, con actividad en hidrogenación, y catalizadores sulfurados NiMo o CoMo. El uso de estos últimos no es sorprendente porque los catalizadores sulfurados son los utilizados en los procesos de HDT del petróleo. Por esta razón este tipo de catalizadores ya ha sido bastante estudiado y se conocen los procedimientos adecuados de preparación. Como desventaja se tiene que los catalizadores sulfurados posiblemente adicionan azufre al diésel verde resultante.

TABLA 5. Tipos de catalizadores empleados en la producción de diésel verde.

Tipo de catalizador	Ejemplos	Soportes	Alimentación	Condiciones de operación (°C, MPa), conversión alcanzada (%)	Referencia
Sulfuros	CoMo	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Aceite de canola	325-400, 3.10,99%	Afshar y Kaliaguine (2018)
	NiMo	Al ₂ O ₃	Aceite de girasol	310, 40, rendimiento 0.4	Liu C. <i>et al.</i> (2013)
Metales nobles	Pt, Pd	SAPO 11		375-380, Reactor continuo	Srifa <i>et al.</i> (2015)
Metales de transición	Ni	Al ₂ O ₃ , Materiales mesoporosos		375-380	Kordulis <i>et al.</i> (2016)
	Co				Srifa <i>et al.</i> (2015)

Fuente: Elaboración de los autores.

Por otro lado, como se observa en la figura 11, el esquema de reacción incluye varias hidrogenaciones, por lo cual los catalizadores de hidrogenación son útiles en este proceso. Se han utilizado metales reducidos como Pt, Pd, Ni y Co. Estos tienen, también, cierta actividad de ruptura de enlaces.

Como conclusión se prevé que por sus propiedades el diésel verde se aprovechará fácilmente como complemento de la producción de diésel y el único camino para producirlo es utilizando catalizadores.

V. Combustible alternativo para aviación: bioturbosina

La turbosina, *jet fuel* en inglés, se refiere al combustible cuyas propiedades como: contenido energético, viscosidad, densidad y composición química son aptas para ser empleados en aviones con motores de turbina de gas. La turbosina es una mezcla de hidrocarburos con una distribución en el número de carbonos de C6-C16, entonces, corresponde a las temperaturas de destilación en el intervalo de 150 °C a 275 °C; por lo que compete al queroseno. La turbosina está conformada por 20% de parafinas, 40% de isoparafinas, 20% de naftaleno y 20% aromáticos (Gutiérrez-Antonio *et al.*, 2017). Dadas las cuestiones de seguridad este combustible debe cumplir con las propiedades mencionadas en la tabla 6, existen dos estándares operacionales para Jet A (usada en EU norma principal ASTM D1655) y Jet A-1 (empleada alrededor del mundo).

En el mundo, el consumo de turbosina está entre 1.5-1.7 billones de barriles por año (Wang y Tao, 2016). Por otra parte, el sector de aviación contribuye con el 2%-6% del total de las emisiones antropogénicas de CO₂ y el 10% del consumo de combustibles totales (Chiaramonti *et al.*, 2014; Wang y Tao,

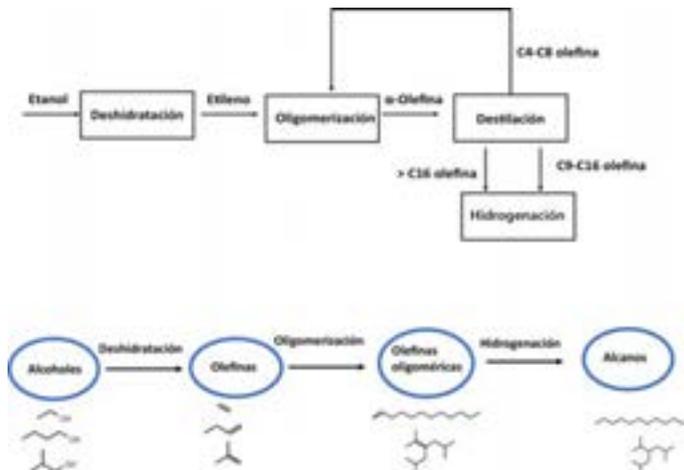
TABLA 6. Propiedades físicas de los combustibles para turbina de avión.

Propiedades físicas	Norma	Jet A-1	Jet A
Punto de inflamabilidad (°C)	ASTM D2382	42.0	51.1
Temperatura de autoignición (°C)		210	210
Punto de congelación (°C)		-47	-40
Densidad a 15 °C (kg/L)	ASTM D1655	0.775-0.840	0.775-0.840
Viscosidad	ASTM D1655	8 mm ² /s	
Flash point	ASTM D93	32	
Energía específica (MJ/kg)		43.2	43.0
Densidad energética (MJ/L)		34.7	35.3
Cantidad máxima de agua	ASTM D7566	75 ppm	
Numero ácido total (KOH 1M)	ASTM D1655	0.1 mg KOH/g	

Fuente: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/chemical-composition-and-fuel-properties-of-alternative-jet-fuels/> consultada el 02/06/2020, 16:03.

2016). Las proyecciones actuales indican que en 20 años aumentará al doble el tráfico aéreo lo que traerá como consecuencia que la demanda de combustible y emisiones se duplique (Gutiérrez-Antonio *et al.*, 2017). De esta forma, la International Air Transport Association (IATA) estableció el objetivo de lograr un crecimiento neutral de carbono después del 2020 y reducir las emisiones en un 50% para el año 2050 (referenciado al 2005); para cumplir con este objetivo se prevé utilizar el mejoramiento tecnológico, pero sobre todo operacional adoptando la turbosina renovable (RJF: *renewable jet fuel*) (De Jong *et al.*, 2017). El compromiso de la IATA ha sido un aliciente importante en el desarrollo y aplicación de este combustible. La bioturbosina producida a partir de biomasa permitirá la reducción de las emisiones de CO₂. El RJF, turbosina renovable, bioturbosina, turbosina verde, queroseno parafínico sintético (SPK) o bio-queroseno, está constituido por hidrocarburos casi idénticos a la turbosina convencional. Este tipo de combustible siempre requiere del uso de catalizador en su producción. Existen diferentes rutas tecnológicas para producir RJF a partir de biomasa, como los que se pueden observar en la figura 12, entre ellos están: el hidropcesamiento de esteres de ácidos grasos, Fischer-Tropsch, licuefacción hidrotérmica, pirólisis, transformación de alcohol a turbosina y la transformación directa de azúcares a hidrocarburos (Wang y Tao, 2016; De Jong *et al.*, 2017). La aplicación de los diferentes tipos de procesos y tecnologías puede variar en función del tipo de materia prima. Por ejemplo, en el hidrotratamiento, grasas y aceites vegetales pueden ser convertidos a bioturbosina a través de las reacciones de desoxigenación, isomerización/hidrocrqueo, donde siempre se utilizan catalizadores. La materia sólida orgánica, como biomasa lignocelulósica, puede asimismo ser convertida a gases, alcoholes o biocrudo y, después, estos productos mediante proceso bioquímicos y termoquímicos pueden ser convertidos a bioturbosina (Wang y Tao, 2016).

FIGURA 12. Producción de bio-turbosina a partir de alcohol.



Fuente: Adaptado de A) Wang y Tao (2016); B) Díaz-Pérez y Serrano-Ruiz 2020.

Transformación de alcoholes a bioturbosina (ATJ alcohol to jet)

El proceso en general involucra la deshidratación de alcoholes (etanol, butanol o isobutanol), oligomerización e hidrogenación para lograr producir hidrocarburos en el rango de la turbosina (figura 12). Como ya se ha visto, la obtención del alcohol se puede producir vía hidrólisis-fermentación de material lignocelulósico y almidón. Como se observa en la figura 12, se presenta el proceso de producción de hidrocarburos para turbosina a partir del alcohol como etanol (figura 12A), del isobutanol y butanol (12B), en ambos casos las rutas son similares.

Con el compromiso expresado por la IATA, se han registrado (Gutiérrez-Antonio *et al.*, 2017) experiencias exitosas de un vuelo con jets A-10 y F/A-18 Hornet fighter (US Navy) en los años 2012 y 2014 con RJF que se produjo en el proceso ATJ. Díaz-Pérez y Serrano Ruiz (2020) describen la empresa conjunta entre Gevo y BioChemtex, para convertir un bioalcohol, isobutanol, a bioturbosina. Gevo también está desarrollando un proyecto para incrementar la capacidad de una planta a 10,000,000 galones/año, para la distribución de RJF en Francia y gran parte de Europa.

Catalizadores en el proceso de producción de alcohol a turbosina

Con referencia a la figura 12, la reacción de deshidratación puede realizarse empleando catalizadores ácidos como sílica-alumina, sílica-aluminofosfatos, zeolitas y hetero poliácidos. Dentro de esos catalizadores, el caso más prometededor ha sido con zeolita 0.5% La-2%P HZSM-5 que se reportó alcanza 100% de conversión, una alta selectividad a etileno con una velocidad espacial 1 h^{-1} , a $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (Zhang *et al.*, 2010; Wang y Tao, 2016). Respecto a la deshidratación

de otros alcoholes se ha reportado la conversión de isobutanol a isobutileno (2-metilpropeno), con catalizador alúmina, siendo la mejor condición a 325 °C, 0-60 psig, LHSV = 5 h⁻¹ con 15% de agua (Taylor *et al.* 2010).

Con los hidrocarburos olefinicos y mediante reacciones de oligomerización puede obtenerse la bioturbosina. La oligomerización podría ocurrir sobre sitios ácidos y entonces los catalizadores propuestos son: resinas ácidas sulfónicas, zeolitas ácidas o sólidos ácidos fosfóricos bajo condiciones de temperatura de 100-300 °C y de 0-70 bares. Wang y Tao (2016) reportaron catalizadores tipo Ziegler Natta (ZN) y fosfuro de cromo y zeolitas. Para catalizadores ZN, Diaz-Pérez y Serrano Ruiz (2020) reportan el uso de una sola etapa y el proceso INEOS (dos etapas) para producir oligómeros de etileno. Por su parte, Shell desarrolló un proceso con catalizadores homogéneos basados en Ni-P. Peters y Taylor (2011) reportaron la obtención de hidrocarburos olefinicos C8-C16 a partir de alcoholes C2-C6, principalmente isobutanol, con catalizadores (γ -alúmina, β zeolita, y resinas ácidas sulfónicas) a temperaturas de 250-350 °C (0-7 bares). Según Gutiérrez-Antonio *et al.* (2017), los productos exceden los requerimientos D7566-10a. También se ha empleado la resina Amberlyst como catalizador para la producción de olefinas C8-C16 (C12 al 70%) a partir de la oligomerización de isobuteno (Diaz-Pérez y Serrano-Ruiz, 2020).

Transformación de azúcares en turbosina

Por otro lado, la transformación directa de los azúcares o carbohidratos a bioturbosina y diésel, también se ha estudiado. Wang y Tao (2016) describen el proceso Virent BioForming (figura 13), con el que se convierte biomasa a una mezcla de hidrocarburos de alto contenido energético. La biomasa es pretratada y separada a celulosa, hemicelulosa y lignina. Esta última se utiliza para la producción de calor. A partir de la celulosa y hemicelulosa se obtienen azúcares C5-C6 mediante enzimas e hidrólisis ácidas. Con la hidrogenación de los carbohidratos, estos son transformados a alcoholes y a compuestos oxigenados de cadena corta (hidrogenólisis). Después, dichos productos reaccionan con agua mediante un catalizador heterogéneo a temperaturas de 450-475 K y presiones de 10-90 bares, El proceso es conocido como reformado en fase acuosa (APR en inglés); en este proceso, las reacciones son: reformado para producción de hidrógeno (usado en el mismo proceso); deshidrogenación de alcoholes/hidrogenación de carbonilos; desoxigenación; hidrogenólisis y ciclación. Otros productos son dióxido de carbono, alcoholes, cetonas, aldehídos, alcanos, ácidos orgánicos, furanos e hidrocarburos ligeros C1-C4, utilizados para generar más calor.

Wang y Tao (2016) describen algunas rutas con potencial para producir hidrocarburos en el rango de turbosina usando los productos oxigenados del proceso APR. Por ejemplo, empleando catalizador zeolita ZSM-5 para mejorar la condensación ácida de hidrocarburos oxigenados convirtiéndolos a alcanos, isoalcanos y aromáticos. Posteriormente, mediante reacciones de deshidratación de oxigenados a alcanos, oligomerización de alquenos a alquenos pe-

FIGURA 13. Producción de hidrocarburos para combustibles a partir de biomasa y azúcares.



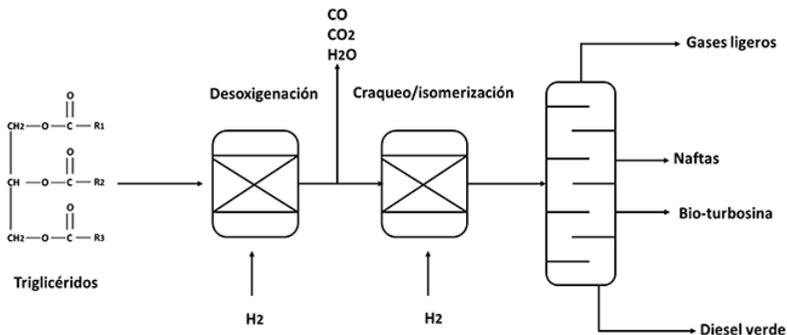
Fuente: Adaptado de la página web www.virent.com/technology/bioforming/

sados, craqueo, ciclación y deshidrogenación de alquenos pesados a aromáticos, isomerización e hidrogenación para la formación de alcanos. Finalmente, el producto es destilado y mezclado con turbosina. Otro ejemplo es la investigación de Kunkes *et al.* (2008) en un sistema de reactores en cascada; se reportó la conversión de carbohidratos a diferentes hidrocarburos (por ejemplo, bioturbosina). En el primer reactor, mediante catalizador Pt-Re/C, los azúcares son desoxigenados a 200 °C obteniendo productos como cetonas, alcoholes y heterocíclicos. Posteriormente, algunos de los productos, como las cetonas fueron mejoradas para generar productos de C8-C12 para bioturbosina. También se han empleado catalizadores como Ru/Al₂O₃ (hidrogenación) y Pt/SiO₂-Al₂O₃ (hidrodesoxigenación) en azúcares C5, obtenidos de material lignocelulósico, para producir combustibles como diésel y bioturbosina (Olcay *et al.* 2013).

Transformación de aceites a bioturbosina (OTJ oil to jet fuel)

Los aceites vegetales o grasas animales también pueden utilizarse para generar bioturbosina. Los triglicéridos están conformados por ácidos grasos que contienen un número de carbonos desde 14 hasta 18, insaturados o saturados, así que una reacción clave es la ruptura de los enlaces. De acuerdo con Gutiérrez-Antonio *et al.* (2017), la bioturbosina se genera a partir de reacciones de hidrodesoxigenación, hidroisomerización e hidrocrqueo. Como se explica en la figura 14, primero los triglicéridos son transformados empleando altas presiones y temperaturas en presencia de hidrógeno y un catalizador sólido a hidrocarburos de cadena lineal larga —ver producción de diésel verde en este artículo—. Como subproductos se obtienen agua, CO y CO₂ por las reacciones de descarboxilación y descarbonilación. Como segunda etapa, los alcanos lineales son empleados para reacciones de craqueo e isomerización, produciendo cadenas en el rango C8 a C16. También se producen reacciones de isomerización que mejoran el producto. Otros productos son gases ligeros y naftas.

FIGURA 14. Proceso para obtención de bioturbosina a partir de triglicéridos.



Fuente: Adaptado del trabajo de Gutiérrez-Antonio *et al.* (2017).

Liu, G. *et al.* (2013) describen la experiencia de Syntroleum quien registró su proceso Bio-Synfining™, donde se produce RJF a partir de ácidos grasos y triglicéridos de grasas animales, aceite vegetal y algas. Después de la desoxigenación, las n-parafinas son hidrocraqueadas a parafinas ramificadas cortas. Idealmente, el producto está conformado por queroseno y naftas (principalmente n-parafinas). La planta de demostración de Bio-Synfining produjo 600 galones SPK (RJF) en el primer semestre del 2008 para la fuerza armada aérea de los EUA. También, los mismos autores, reportaron que Honeywell-UOP produjo bioturbosina a partir de aceite de palma, soya, camelina, jatropha y aceite de algas mediante el proceso de Ecofining™ SPK. Esta turbosina verde fue usada en mezclas del 50% en varios vuelos de aerolíneas comerciales en EUA. Chiamonti *et al.* (2014) reportaron que en mayo del 2012 varias aerolíneas realizaron vuelos con bioturbosina proveída por compañías como NESTE, SkyNRG, Solazyme y ASA.

Existen diferentes catalizadores para la producción de bioturbosina que usan aceites vegetales. Se debe señalar que en este proceso hay dos etapas basadas en reacciones químicas diferentes: (hidro)desoxigenación y ruptura/isomerización con diferentes tipos de catalizadores cada una. Algunas veces se ha intentado utilizar la temperatura para facilitar la ruptura. Investigaciones recientes se centran en la producción en una sola etapa con catalizadores capaces de llevar a cabo los dos tipos de reacciones.

Catalizadores para la transformación de aceites a bioturbosina (OTJ Oil To jet fuel)

Respecto a la desoxigenación, Sinha *et al.* (2014) usaron reactores de micro canales y monolíticos recubiertos con catalizador Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ preparados por sol-gel para el hidropcesamiento de aceite de jatropha. Ambos tipos de reactores presentaron alta selectividad a queroseno (6-20 veces) respecto a un reactor convencional, reactor de lecho de goteo. Liu *et al.* (2015) emplearon catalizadores Ni/SAPO-11, Ni₂P/SAPO-11 y Ni/MCM-41 para hidrodexoxigenación de aceite de

castor en un micro reactor de cama fija con flujo continuo a 300 °C, 3 MPa y LHSV de 2h⁻¹ y un flujo de H₂ de 160 mL/min. En esta experiencia fueron mayores los rendimientos molares de C17-C18 con Ni/SAPO-11. Además, dichos autores sintetizaron Ni/MCM-41-APTES (7.5 wt. %)-USY, donde APTE es (3 aminopropil)-trimetoxisilano, permitiendo un rendimiento del 80.3% para C8-C15.

Los intentos de crear procesos con una etapa utilizan el concepto de realizar la oxigenación con una fase activa y la reacción de rompimiento con el soporte del catalizador. Por ejemplo, Cheng *et al.* (2014) emplearon dos zeolitas HY y HZSM-5 como soporte de Ni y Mo para la conversión del aceite de soya. Se observó que el uso Ni-Mo/HY incrementó la selectividad a alcanos en el rango de bioturbosina y tuvo un decremento en los aromáticos. El rendimiento aumentó a 49.1% cuando la temperatura se elevó de 330 a 390 °C. Además, el aumento de la temperatura hasta 410 °C propició el incremento de productos aromáticos (de 18.7% a 30%) disminuyendo la calidad de la bioturbosina. Por su parte, Verma *et al.* (2015) produjeron una mezcla de bioturbosina (40%), diésel (40%) e hidrocarburos ligeros del rango de la gasolina (20%) a partir del hidropcesamiento del aceite de jatropha, con un rendimiento del 84%. Para esto, emplearon catalizadores NiMo y NiW soportados en mesoporos de SAPO-11 a las condiciones de 60-80 bar, 375-450 °C y 1 h⁻¹ en un reactor de cama fija con una reducción del consumo de hidrógeno.

VI. Ventajas de las microalgas en la producción de biocombustibles

Aunque los avances hasta aquí presentados son importantes, también se han realizado importantes progresos en los insumos que se utilizan para la producción de biocombustibles, en este punto destaca el uso de las microalgas.

En la producción de biocombustibles se ha llegado a la conclusión de que el mayor costo es la producción de los insumos. Por ejemplo, se estima que hasta un 85% del costo del biodiésel corresponde a la producción del aceite vegetal o grasa de la alimentación. Entonces existe una gran presión para una disminución en el costo de las materias primas, así como en los costos de proceso. Los biocombustibles de tercera generación utilizan microalgas como fuente de biomasa. Se han descrito a las microalgas como un conjunto heterogéneo de microorganismos fotosintéticos unicelulares procariontes (cianobacterias) y eucariontes. Se clasifican para fines biotecnológicos por el tipo de pigmentación, morfología y estructura celular (Garibay *et al.*, 2009) siendo las más estudiadas las algas verdes y las diatomeas. Las ventajas de las microalgas son las siguientes:

- Pueden cultivarse en estanques abiertos o sistemas cerrados (figura 15), se puede pensar que no tienen demanda de tierras arables.
- Son relativamente fáciles de cultivarse, con muy poca o ninguna atención, así es posible cultivar microalgas en agua salada o agua residual.

En procesos de tratamiento de agua, son un subproducto que se ha probado que puede producir biocrudo (Nava Bravo *et al.*, 2019).

- El nivel de reproducción y crecimiento es muy alto. Se estima que la masa de microalgas en un cultivo se dobla cada 24 h.
- Con lo anterior, las microalgas se pueden cosechar más de una vez por año.
- Si se utiliza el agua de cultivo adecuada, son una fuente relativamente barata de nutrientes incluso para el ser humano.
- Se tiene un potencial de producción hasta de 100 veces mayor que el rendimiento de las semillas por kilogramo de masa y el rendimiento de aceite se estima de 30-300 veces respecto a las semillas si se comparan por área de producción.
- En las microalgas, los contenidos de lípidos pueden encontrarse entre 40-80% en peso en base seca y es posible ajustar el contenido de lípidos en las microalgas cambiando las condiciones de cultivo.

Recordando que el CO₂, la luz solar y el agua son los insumos principales para el cultivo de microalgas. Estas últimas juegan un papel principal en el mantenimiento de sistema ecológico terrestre y tienen un papel importante en el control de la polución ambiental y renovación del oxígeno atmosférico.

Entre otras, las microalgas se han empleado en situaciones como:

- La remoción de CO₂ de instalaciones industriales (Wang *et al.*, 2008).
- No se requiere CO₂ de una gran pureza para cultivar microalgas (Brennan y Owende, 2010).
- El tratamiento de aguas. De hecho, los contaminantes del agua usuales como NH₄⁺, NO₃⁻ y PO₄³⁻ pueden ser utilizados eficazmente como nutrientes para el crecimiento de las microalgas.
- Los compuestos de las microalgas, como son carbohidratos, lípidos y proteínas pueden ser empleadas para producir etanol, biodiésel, diésel verde bioturbosina, metano, o simplemente quemar la biomasa para la cogeneración de energía (electricidad y calor).

FIGURA 15. Sistemas de cultivos abiertos o cerrados para microalgas.



Fuente: Fotografías publicadas en la web.

Adicionalmente, se debe recordar que las microalgas es un grupo relativamente poco estudiado así que es muy posible que sean la fuente de algunos lípidos poco comunes u otro tipo de insumos de química fina.

Producción de biodiésel y diésel verde a partir de microalgas

Todo lo discutido anteriormente sobre los temas de biodiésel y diésel verde se puede aplicar en el caso de la obtención de aceite a partir de las microalgas. Es decir, una vez cosechada la microalga se puede extraer aceite y los triglicéridos, y estos se pueden procesar para obtener biodiésel o diésel verde. Durante el procesamiento se pueden utilizar los mismos tipos de catalizadores ya descritos en las secciones sobre biodiésel y diésel verde para su producción, puesto que la naturaleza de los triglicéridos es la misma.

El método convencional para la producción de biodiésel a partir de microalgas implica varias etapas; cultivo de microalgas, cosechado (centrifugación, sedimentación, etc.), secado, extracción de aceite, purificación (desgomado, desfosforización, deshidratación, etc.) y esterificación/transesterificación. Por el momento, estas etapas constituyen más del 70% del costo total de producción de biodiésel. En la actualidad se está investigando bastante sobre el cultivo de las microalgas y a veces es muy difícil conseguir la cantidad suficiente de microalgas para extraer el aceite.

En su constitución las microalgas tienen una amplia gama de compuestos que pueden clasificarse como lípidos, incluyendo lípidos polares, lípidos neutros, ésteres de cera, esteroides y compuestos como carotenoides, terpenos, tocoferoles, quininas y derivados de pirrol como clorofilas. Los lípidos polares participan en la estructura celular y contienen principalmente una gran cantidad de ácidos grasos insaturados (PUFAs: *poly-unsaturated fatty acids*). Los lípidos polares también pueden comportarse como intermediarios importantes en las vías de señalización celular (por ejemplo, esfingolípidos, lípidos de inositol, pro-derivados oxidativos, entre otros, y contribuir a reaccionar a los cambios en los parámetros ambientales. De todos esos biocompuestos nosotros estamos interesados en los lípidos de almacenamiento que son principalmente triglicéridos (TAG), con un alto contenido de ácidos grasos (Fas: *fatty acids*). En su periodo de vida, la mayoría de las microalgas acumulan muy pocos TAGs durante el crecimiento exponencial y la principal cantidad de TAGs puede acumularse durante la fase de crecimiento estacionaria (Sajjadi *et al.*, 2018). En cuanto a la longitud de la cadena del ácido graso respectivo, la proporción que podemos encontrar es: C16 (7-41%) > C14 (0.6-30%) > C18 (0.6-21%) > C17 (0.4-10%) e incluso algunas algas producen grandes cantidades de ácidos grasos de mayor peso molecular, por ejemplo: C22:6 (42%) usando *Aurantiochytrium sp.*, C22:5 y C22:6 (39.4%) con *Schizochytrium limacinum*, o C20:5 (25%) *Porphyridium cruentum*. Los tipos principales de ácidos grasos que podemos encontrar en las microalgas son: palmitoleico (16:1), oleico (18:1), linoleico (18:2), linoléico (18:3) y ácidos grasos saturados como palmítico (16:0).

El uso de microalgas para la producción de biodiésel y/o diésel verde se ve como una de las situaciones más promisorias (Aransiola *et al.*, 2014). Sin embargo, depende de dos factores económicos: la reducción del costo de producción del aceite y/o que el costo del crudo aumente. Aunque, claro si la preocupación por el ambiente se volviera real tendría una gran influencia. Es posible crear o modificar con ingeniería genética a las microalgas para tener un contenido de hasta 80% de lípidos. Otra situación que puede impulsar el desarrollo de biocombustibles es que el costo del crudo aumente. Chisti *et al.* (2007) estiman que la condición para el remplazo de crudo fósil como fuente de hidrocarburos se presentará cuando el costo del litro de aceite de alga respecto al precio por barril de crudo fósil sea:

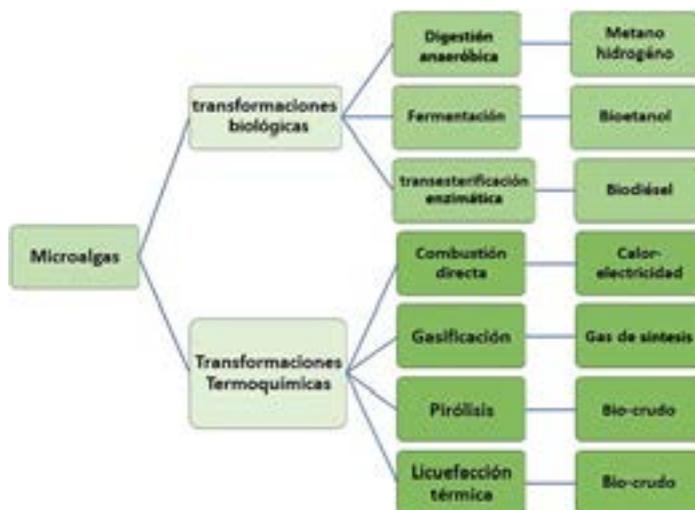
$$\text{Costo (aceite de alga/L)} = 6.9 \cdot 10^{-3} \text{ Costo (barril de crudo en dólares).}$$

Producción de biocrudo a partir de microalgas

Si bien el enfoque para producir biodiésel y/o diésel verde parece promisorio, surge la pregunta ¿Y los otros compuestos biológicos (carbohidratos y proteínas) no se aprovechan? Con este enfoque se puede producir biocrudo usando microalgas.

En esta sección discutiremos la generación de biocrudo directamente de la biomasa micro-algal. El biocrudo si bien no es un combustible, con su procesamiento se generarán biocombustibles. Básicamente tenemos dos opciones: transformaciones biológicas y transformaciones termoquímicas (figura 16).

FIGURA 16. Procesos aplicados a las microalgas para la producción de biocombustibles.



Fuente: Este esquema se realizó tomando como base el trabajo de Naik *et al.* (2010).

Transformaciones biológicas para microalgas en la producción de biocombustibles

Si bien este trabajo se centra en la producción utilizando catalizadores, daremos una sucinta explicación de los procesos biológicos.

Digestión anaeróbica

En principio, se puede producir biogás con la digestión anaeróbica (DA) de cualquier biomasa. Con la DA la biomasa se puede transformar en biogás. El biogás está formado por metano, CO_2 , agua y trazas de otros gases entre ellos H_2S . En este proceso se puede utilizar material orgánico húmedo. El proceso DA tiene tres etapas secuenciales: hidrólisis, fermentación y metanogénesis. En la hidrólisis, los compuestos complejos se descomponen en azúcares solubles. Entonces, las bacterias fermentativas las convierten en alcoholes, ácido acético, ácidos grasos volátiles (VFA) y un gas que contiene H_2 y CO_2 y, finalmente, en la metanogénesis los compuestos orgánicos se metabolizan principalmente en CH_4 (60-70%) y CO_2 (30-40%) (Cantrell *et al.*, 2008).

Fermentación

Se producen alcoholes con la fermentación de los carbohidratos, así es posible obtener bioetanol a partir de azúcares y almidones. La fermentación es parte de los procesos catabólicos que llevan a la degradación de compuestos orgánicos complejos a compuestos más simples. El proceso de fermentación también es anaeróbico y propio de ciertas bacterias y levaduras. Siendo una biomasa con azúcares en su constitución, también se pueden fermentar las microalgas

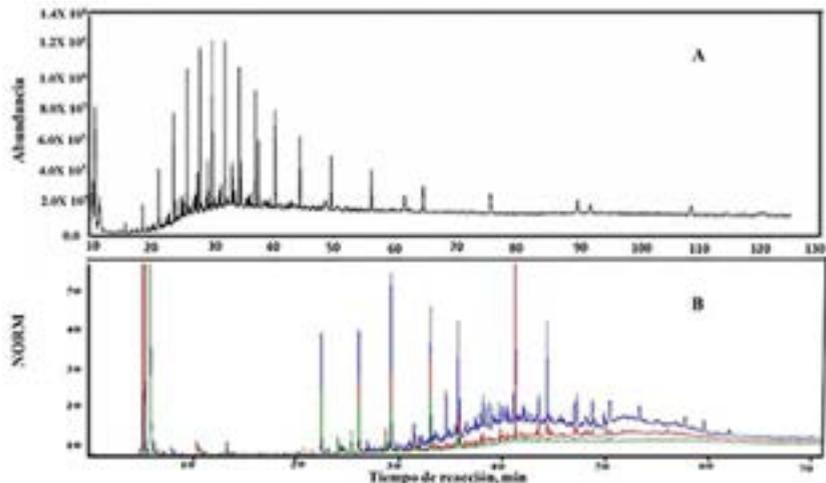
Transesterificación enzimática

La reacción de transesterificación se puede realizar con enzimas; especialmente del grupo de las lipasas. Trabajar con enzimas tiene la ventaja de que se utilizan temperaturas bajas, obviamente para no desnaturalizar las enzimas, pero estas condiciones de operación requieren tiempos largos de producción. Uno de los problemas iniciales en este tema fue que las enzimas se perdían con cada lote; pero en la actualidad ya hay enzimas soportadas.

Transformaciones termoquímicas para la producción de biocombustibles a partir de microalgas

Existen diferentes tipos de procesos térmicos para transformar la biomasa microalgal a biocrudo. Este producto es llamado así debido a su similitud al petróleo (figura 17), y debe cumplir con requisitos asociados con el crudo, por ejemplo, en el contenido calórico (Sanna, 2014). De manera similar al crudo, el biocrudo se puede procesar para obtener productos con valor agregado alto o precursores para biocombustibles y diversos biocombustibles (Bello-Zakari, 2015; Vo *et al.*, 2016; Markarfi Isa *et al.*, 2018). A continuación, se describen estos procesos térmicos.

FIGURA 17. Corte de saturados de un crudo convencional (A) y, (B) bio-crudo producido a partir de licuefacción hidrotérmica de microalgas



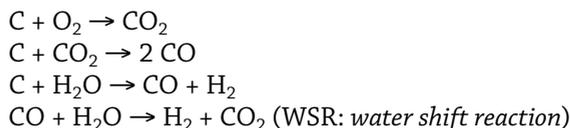
Fuente: Fuente: (A) tomado de Alonso-Ramírez *et al.* (2019); (B) tomado de Nava Bravo *et al.* (2019).

Combustión directa

Se han estudiado las microalgas como posibles fuentes de energía por caso, las microalgas que crecen en el agua de drenaje (Hossain *et al.*, 2019), y de lodos (Hossain y Morni, 2019). En estos casos, las microalgas fueron mezcladas con carbón sub-bituminoso para hacer briquetas y evaluar su poder calorífico. Sin embargo, el poder calorífico de las microalgas es bajo y se han buscado otras formas para aumentar el contenido energético en los biocombustibles.

Gasificación

La gasificación se define como el proceso donde materiales carbonosos se transforman en una mezcla gaseosa, llamada gas de síntesis o syngas. El syngas está formado por 45% de hidrógeno, 8% metano, CO y otros gases incluyendo CO₂. Aunque el syngas tiene un poder calorífico reducido, puede utilizarse como combustible o como intermediario en la producción de otros químicos. Para producir syngas se tiene un sistema de reacciones complejo, cuyas reacciones principales son:



En cuanto al uso de biomasa para producir syngas se acostumbra realizar la oxidación parcial en presencia de oxígeno y existen dos procesos: catalítico y

no catalítico. La temperatura de operación del proceso no catalítico es de alrededor de 1300 °C, en cambio el catalítico trabaja a 900 °C. Hirano *et al.* (1998) estudiaron la oxidación parcial de *Spirulina sp.* en el intervalo de temperaturas entre 850 y 1000 °C. De esta forma, determinaron que la temperatura necesaria para generar el rendimiento máximo de metanol fue de 1000 °C alcanzando un rendimiento 0.64 g de metanol/g de biomasa.

Otro uso del syngas es en la producción de gas sintético (GNS), metanol o alimentación para el proceso Fischer-Tropsch y generar hidrocarburos líquidos (figura 18). El proceso Fischer-Tropsch trabaja a altas presiones, típicamente 25 bares, temperaturas mayores de 350 °C y el catalizador más utilizado ha sido el óxido de zinc. Del proceso se obtienen hidrocarburos alifáticos en el rango de gasolinas, diésel o keroseno (Wang y Tao, 2016). Un ejemplo de este tipo de sistema de reacción se muestra en la figura 18.

FIGURA 18. Ejemplo del tratamiento de syngas mediante Fischer-Tropsch.

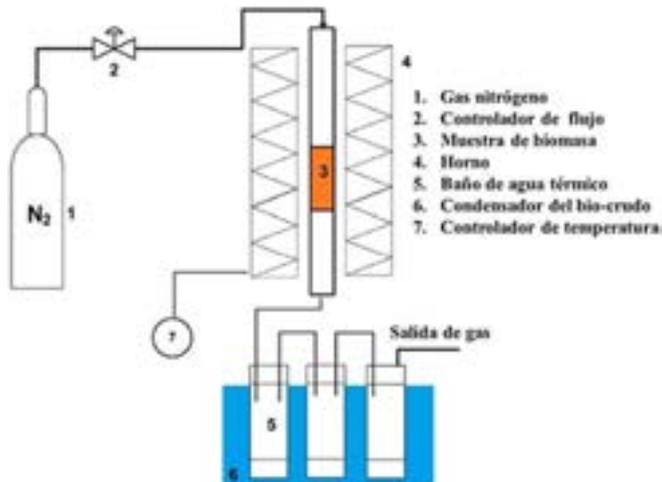


Fuente: Adaptada de la página web de ISI Andina (2020).

Pirólisis para la producción de biocrudo

La pirólisis es un proceso que se realiza a alta temperatura (> 450 °C) y en ausencia de aire. En esencia se generan compuestos de carbono más ligeros utilizando energía térmica que favorece la ruptura de los enlaces C-C o incluso enlaces C-heteroátomo (S, N, O, etc.). En estas condiciones el proceso bien puede realizarse en ausencia del catalizador. Por el momento y debido a la complejidad de los materiales orgánicos, se está trabajando en proponer esquemas de reacción y no se han propuesto mecanismos como tales (ver ejemplo en: Demirbas, 2000). En la experimentación se emplea la biomasa microalgal en un reactor de cama fija (figura 19). Además, un gas acarreador inerte es usado para transportar los vapores de la pirólisis a los condensadores, de donde se obtiene el biocrudo. Cuando se emplea catalizador el único cambio es que se mezclan la biomasa y el catalizador. Utilizando un catalizador adecuado se puede reducir la temperatura de trabajo y considerando que las reacciones de ruptura de enlaces son importantes los catalizadores de elección poseen pro-

FIGURA 19. Sistema de pirólisis para la obtención de bio-cruo a partir de biomasa.



Fuente: Adaptada del trabajo de Azizi *et al.* (2018).

propiedades ácidas. Para procesar las microalgas, los catalizadores más usados por el momento son zeolitas como la HZSM-5, que, gracias a su estructura de poro y acidez, permite obtener productos con alto contenido de aromáticos, mejorando el poder calorífico en comparación de los procesos de pirólisis no catalíticos (Azizi *et al.*, 2018). Así, adicionalmente al emplear catalizador se mejorará la calidad del biocruo, por ejemplo, reducir el contenido de oxígeno, nitrógeno o azufre, según el tipo de biomasa que se procese.

Otros catalizadores empleados han sido el Na_2CO_3 con microalgas *Chlorella*, produciendo bajo contenido de aromáticos a altas temperaturas (desde 450 y hasta 1100 °C), y mayor calidad de biocruo en comparación de un proceso no catalítico (Azizi *et al.*, 2018; Babich *et al.*, 2011). Además, se han probado óxidos metálicos (MgO y ZrO_2) y ZYNa y como resultado se obtuvieron cetonas de cadena larga, mientras que el empleo ZYH promovió la formación de hidrocarburos aromáticos y nitrilos a partir de microalgas *Schizochytrium limacinum* (Azizi *et al.*, 2018; Anand *et al.*, 2017).

Obtención de biocruo por licuefacción térmica

Para la obtención del biocruo se mantiene la necesidad de reducir el peso molecular de los compuestos biológicos; por lo que en los primeros intentos se utilizan catalizadores con propiedades ácidas. El proceso de licuefacción es ideal para microalgas de bajo contenido de lípidos (Jena *et al.*, 2011; Fortier *et al.*, 2014). Los procesos de licuefacción emplean un solvente y se realizan en ausencia de oxígeno en un reactor de alta presión. El uso de solvente ayuda a operar a temperaturas más bajas comparadas con las utilizadas en el proceso de pirólisis. Los intervalos de trabajo están entre 200-600 °C. La licuefacción

se ha clasificado en dos tipos: cuando se utiliza un solvente cualquiera se le llama solvolísis; cuando se utiliza agua se tiene la licuefacción hidrotérmica (HTL en inglés). Respecto a la descripción de cómo ocurren las reacciones en este tema nos encontramos con bastantes problemas, entre ellos: a) la complejidad química de los biocompuestos que se están transformando; b) las reacciones complejas que tienen lugar durante la transformación de la biomasa en el biocrudo como producto. De este modo, en estas etapas iniciales de investigación se están planteando los esquemas de reacción. Un paso en este tema fue recientemente reportado (González-Gálvez *et al.*, 2020). En este artículo se ha mostrado que la licuefacción puede procesar todos los tipos de biomoléculas: carbohidratos, lípidos y proteínas de las microalgas.

Dado que la HTL emplea agua, es posible evitar la etapa de secado de la biomasa. La HTL se realiza temperaturas de 230-400 °C, a esas temperaturas es posible generar presiones en el intervalo de 5-40 MPa (García *et al.*, 2012; Tian *et al.*, 2014; Singh *et al.*, 2015). Diversas investigaciones sugieren que varias de las reacciones presentes son catalizadas por la disociación del agua en H^+ y OH^- generados a alta temperatura (Cheng *et al.*, 2017), es decir, se aprovechan las propiedades ácido-base del agua. Mediante HTL se pueden obtener rendimientos desde 5 a 30% de biocrudo. Además del biocrudo otros subproductos que se generan son gases y residuos sólidos, junto con el agua del medio de reacción rica en nutrientes. El agua producto del tratamiento en el proceso contiene carbono, nitrógeno y fósforo, provenientes de la biomasa, y es por tanto ideal para reutilizarse como medio de cultivo para las microalgas. Gollakota *et al.* (2018) describen que esta agua puede ser tratada anaeróbicamente (de preferencia si es baja en contenido de fenoles y furfurales) o mediante gasificación catalítica para producir gas de síntesis rico en metano e hidrógeno. Adicionalmente, los residuos sólidos pueden contener nutrientes residuales y pueden ser empleados como *bio-char* o fertilizantes para suelo.

El biocrudo puede presentar cierto contenido de compuestos nitrogenados (pirrol, piridina, indol, quinolina, etc.), compuestos oxigenados con nitrógeno (derivados de la pirrolidona, piperidina, etc.), compuestos oxigenados (fenol, ácidos grasos, metil ésteres de ácidos grasos, alcoholes, etc.), hidrocarburos cíclicos (ciclohexano, ciclopentadecano, etc.), alifáticos (hexadeceno, hexadecano, heptadecano, pentadeceno, etc.), entre otros compuestos (Nava Bravo *et al.*, 2019, González-Gálvez *et al.*, 2020).

Las reacciones que ocurren en el proceso de licuefacción hidrotérmica HTL son: hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, repolimerización, desaminación y reacciones de Maillard. Dichas reacciones son las encargadas de transformar lípidos, proteínas y carbohidratos de las microalgas a moléculas insolubles en agua, gases no condensables y carbón (Cheng *et al.*, 2017). Estas reacciones se pueden observar en la figura 20.

A temperaturas mayores de 373 °C se producen las reacciones de gasificación, y entonces se habla de otro proceso denominado gasificación hidrotérmica (Cheng *et al.*, 2017), resultando como producto gas sintético. Sin em-

Sin embargo, existen trabajos que confirman que los catalizadores alcalinos pueden inducir a la saponificación de los lípidos, aumentando los residuos sólidos (Xu *et al.*, 2018).

Catalizadores heterogéneos

El empleo de catalizadores heterogéneos en la HTL presenta una ventaja competitiva con respecto a los homogéneos que es su recuperación para ser reusados, además, los catalizadores homogéneos (alcalinos y ácidos) presentan un efecto negativo en el pH de los productos líquidos y causan una fuerte corrosión en los equipos de reacción (Xu *et al.*, 2018).

En años recientes en el proceso de HTL se están evaluando catalizadores con diferentes propiedades. Así, se probaron catalizadores con propiedades hidrogenantes: por ejemplo, Duan *et al.*, (2011) probaron Pd/C, Pt/C, Ru/C, Ni/SiO₂-Al₂O₃, CoMo/γ-Al₂O₃ (sulfurado). Los rendimientos obtenidos de biocrudo fueron de hasta 57% con el catalizador Pd/C. En forma general, los autores observaron que la fase gas estaba conformada por H₂, CO₂, CH₄ y en menor proporción C₂H₄ y C₂H₆. En cambio, con Ni y Ru producían altos rendimientos de gas metano. También se han probado catalizadores con propiedades ácidas, los mismos autores utilizaron una zeolita y en este caso el gas presentó cantidades significativas de N₂, mostrando que la zeolita es efectiva para reacciones de desnitrógenación. Por otro lado, el contenido de N, S y O decrece en el biocrudo en presencia de los catalizadores en comparación con el biocrudo producido sin catalizador. Mientras que en pruebas con hidrógeno (3,550 kPa H₂) el contenido de heteroátomos fue insensible y presentó un ligero cambio en el contenido de dichos heteroátomos. Se ha reportado que el uso de HZSM-5 reduce el contenido final de azufre y nitrógeno en el biocrudo, aunque se utilicen microalgas con un alto contenido de proteínas, si se utiliza HTL (Nava Bravo *et al.*, 2019) o se utiliza solvólisis (González-Gálvez *et al.*, 2020). Otros trabajos reportan el uso de HZSM-5 modificada. Xu *et al.* (2014) trabajaron con Ce/HZSM-5 y HZSM-5 y mostraron que el catalizador con Ce presentó un efecto superior de craqueo catalítico de microalgas, alcanzando rendimientos a biocrudo de 49.87% (Ce/HZSM-5) comparado contra 34.02% (HZSM-5). Además, el uso de catalizador mostró un mayor efecto en la descomposición de la celulosa, hemicelulosa y proteínas de las microalgas. En un trabajo posterior los mismos autores (Xu *et al.*, 2018) señalan que el catalizador Ce/HZSM-5 también es capaz de llevar a cabo las reacciones de desnitrógenación.

Transformación de biocrudo a bioturbosina

El biocrudo producido, sea por pirólisis o licuefacción hidrotérmica, puede ser empleado como materia prima para la obtención de biocombustibles, en este caso bioturbosina. Por ejemplo, Zhang *et al.* (2015) emplearon pirólisis de biomasa (Abeto de Douglas) mediante microondas y después realizó el mejoramiento del biocrudo pirolítico con hidrotatamiento, se reportó la

producción de parafinas y aromáticos en el rango de turbosina. Se utilizaron como catalizadores ZSM-5 durante la pirólisis de la biomasa, y Níquel Raney para el hidrotratamiento. De esta forma, con la despolimerización de la biomasa a temperaturas de 375 °C se obtuvieron aromáticos en el intervalo de C₈-C₁₅. En la etapa de hidrotratamiento del bio-aceite, se obtuvo una selectividad a parafinas (C₈-C₁₅) del 12.6% y de 19.4% para aromáticos. También se ha buscado el tratamiento de biomasa lignocelulósica y de una mezcla de material lignocelulósico y plástico (proporción 0.75) para la producción de cicloalcanos y alcanos en el rango de la turbosina, respectivamente (Zhang *et al.* 2015). En la producción de cicloalcanos y alcanos para turbosina, primero se obtuvieron aromáticos a partir de pirólisis con zeolita ZSM-5, posteriormente fueron hidrogenados a n-heptano para obtener los productos deseados (selectividad de 84.6%) con níquel Raney a 200 °C y 2 horas de reacción a 500 psi con H₂. Otro catalizador que se ha empleado para la hidrogenación de bio-aceite pirolítico ha sido Ni-Mo a 450 °C. El bio-aceite pirolítico fue obtenido a 850 °C de una mezcla de aserrín de eucalipto con desecho de aceite de soya y CaO. Con el proceso de hidrotratamiento, más del 60% de los compuestos oxigenados y nitrogenados fueron convertidos a hidrocarburos con propiedades similares al queroseno de aviación, entre ellas: punto de congelamiento, punto de inflamación, densidad, viscosidad y entalpía de combustión (Shah *et al.* 2019).

Conclusiones

De seguir por el camino actual se espera que la producción de combustibles fósiles disminuya y los problemas ecológicos aumenten. Inevitablemente se prevé un aumento en el uso de los combustibles aunado con el consiguiente aumento en las emisiones de CO₂ a la atmósfera y se tendrán problemas a nivel mundial por el calentamiento global. Si sumamos la disminución de las reservas de combustibles fósiles, se vuelve necesario cambiar el paradigma de producción y consumo energético. Ante este panorama es muy importante seguir brindando apoyo al desarrollo tecnológico para la producción de energías limpias. Si bien, la completa aceptación del uso de biocombustibles ha generado polémicas a través del tiempo, en realidad la objeción más importante es económica. Así, algunas personas y gobiernos ven la producción de biocombustibles como una carga, pero, de cualquier manera, es deseable que en el futuro próximo esa percepción equivocada se evite. Para enfrentar esta resistencia, a través de los años, se han realizado arduos estudios respecto al abaratamiento de la producción de combustibles amigables con el medio ambiente.

Uno de los caminos más prometedores para alcanzar este fin es el uso, mejoramiento y síntesis de diversos catalizadores, los cuales pueden jugar un importante papel no solo para aumentar la conversión de la biomasa, sino, además, para mejorar las propiedades de los biocombustibles. En este trabajo se ha enumerado cómo el uso de catalizadores aporta desde diferentes ángulos

en este tema. Para la producción de bioetanol se trabaja en la obtención de este utilizando una nueva alimentación, hasta hace poco tiempo considerada como desecho. En el biodiésel con un catalizador heterogéneo se simplifica el proceso con las ventajas económicas respectivas. En principio, el diésel verde es un mejor combustible que el biodiésel y no se puede producir sin catalizador. La producción de bioturbosina solo puede alcanzarse con catalizadores y, adicionalmente, estudiar las reacciones de oligomerización es importante. Para la producción de biocrudo el catalizador lleva a un descenso en la temperatura de reacción y mejora la calidad del producto. Para el biocrudo u otros combustibles dentro de las propiedades fisicoquímicas que se mejoran se tiene el aumento del contenido energético, disminución de viscosidad, densidad, contenido de nitrógeno, azufre, oxígeno, etc., según sea el caso.

Hoy en día, existen varios países que ya han apostado por la producción de fuentes de energía limpia a partir de diferentes tipos de biomasa. México no es una excepción, pero el país debe aprovechar el alto potencial para la generación de estos combustibles renovables. No obstante, la evolución del uso y producción de biocombustibles es lenta en el país comparándolo con otros países. Es necesario establecer más políticas públicas y energéticas que incentiven y puedan apoyar el desarrollo e investigación de este campo en nuestro país.

Referencias

- Afshar Taromi, A. y Kaliaguine, S. (2018). Green diesel production via continuous hydrotreatment of triglycerides over mesostructured γ -alumina supported NiMo/Co Mo catalysts. *Fuel Process. Technol.*, 171: 20-30. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2017.10.024>
- Alonso-Ramírez, G., Cuevas-García, R., Sánchez-Minero, F., Ramírez, J., Moreno-Montiel, M., Ancheyta, J. y Carbajal-Vielman, R. (2019). Catalytic hydrocracking of a Mexican heavy oil on a MoS₂/Al₂O₃ catalyst: I. Study of the transformation of isolated saturates fraction obtained from SARA analysis. *Catal. Today*, (julio): 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.031>
- Anand, V., Gautam, R. y Vinu, R. (2017). Non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of *Schizochytrium limacinum* microalga. *Fuel*, 205: 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.049>
- Aransiola, E. F., Ojumu, T. V., Oyekola, O. O., Madzimbamuto, T. F. y Ikhu-Omoregbe, D. I. O. (2014). A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass Bioenergy*, 61: 276-297. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>
- Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badrudin, I. A. y Fayaz, H. (2013). Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 18: 211-245. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.013>

- Azizi, K., Moraveji, M. K., y Najafabadi, H. A. (2018). A review on bio-fuels production from microalgal biomass by using pyrolysis method. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 82: 3046-3059. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.033>
- Babich, I.V., Van derHulst, M., Lefferts, L., Moulijn, J. A., O'Connor, P., y Seshan, K. (2011) Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass Bioenergy*, 35: 3199-207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.043>
- Bacha, J., Freel, J., Gibbs, A., Gibbs, L., Hemighaus, G., Hoekman, K., Mills, J. (2007). Diesel fuels technical review. *Chevron Global Marketing*, 1-116. <https://doi.org/10.1063/1.3575169>
- Bello-Zakari, B. (2015). Hydroprocessing microalgae derived hydrothermal liquefaction bio-crude for middle distillate fuels production- a review. *NIJOTECH.*, 134(4): 737-749. <http://dx.doi.org/10.4314/njt.v34i4.11>
- Bonelli, B., Cozzolino, M., Tesser, R., Di Serio, M., Piumetti, M., Garrone, E., y Santacesaria, E. (2007). Study of the surface acidity of TiO₂/SiO₂ catalysts by means of FTIR measurements of CO and NH₃ adsorption. *J. Catal.*, 246(2): 293-300. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2006.12.015>
- Bosma, R. de Vree, J. H., Slegers, P. M., Janssen, M., Wijffels, R. H., y Barbosa, M. J. (2014). Design and construction of the microalgal pilot facility AlgaePARC. *Algal Res.*, 6(B): 160-169. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.10.006>
- Brennan, L., y Owende, P. (2010). Biofuels from microalgae- A review of technology for production, processing and extractions of biofuels and co-products. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 14(2): 557-577. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.009>
- Basic, A., Mardetko, N., Kundas, S., Morzak, G., Belskaya, H., Ivancic Santek, M., Komes, D., Novak, S., y Santek, B. (2018). Bioethanol production from renewable raw materials and its separation and purification: A review. *Food Technol. Biotechnol.*, 56(3): 289-311. <https://doi:10.17113/ftb.56.03.18.5546>
- Cabrera Munguía, D. A., Tzompantzi, F., Gutiérrez-Alejandre, A., Rico, J. L., y González, H. (2017). ZnAl-Zr hydrotalcite-like compounds activated at low temperature as solid base catalyst for the transesterification of vegetable oils. *Energy Procedia*, 142: 582-589. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.097>
- Cantrell, K. B., Ducey, T., Ro, K. S., y Hunt, P. G. (2008). Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities. *Bioresour. Technol.*, 99(17): 7941-7953. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.061>
- Carlos, R. M., y Ba Khang, D. (2008). Characterization of biomass energy projects in Southeast Asia. *Biomass Bioenergy*, 32(6): 525-532. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2007.11.005>
- Cavani, F., Trifirò, F., y Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparations, properties and applications. *Catal. Today*, 11: 173-301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
- Cheng, F., Cui, Z., Chen, L., Jarvis, J., Paz, N., Schaub, T., Nirmalakhandan, N., y Brewer, C. E. (2017). Hydrothermal liquefaction of high-and low lipid algae: bio-crude oil chemistry. *Appl. Energy*, 206: 278-292. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.105>
- Cheng, J., Li, T., Huang, R., Zhou, J., y Cen, K. (2014). Optimizing catalysis condi-

- tions to decrease aromatic hydrocarbons and increase alkanes for improving jet biofuel quality. *Bioresour. Technol.*, 158: 378-382. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.112>
- Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnol. Adv.*, 25(3): 294-306. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2007.02.001>
- Chiaromonti, D., Prussi, M., Buffi, M. y Tacconi, D. (2014). Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. *Appl. Energy.*, 136: 767-774. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.065>
- Coelho, A., Perrone, O. M., Gomes, E., Da-Silva, R., Thoméo, J. C., y Boscolo, M. (2017). Mixed metal oxides from sucrose and cornstarch templated hydroxalite-like LDHs as catalysts for ethyl biodiesel synthesis. *Appl. Catal. A-G.*, 532: 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.12.012>
- Crews, K., Reeves, C., Thomas, P., Abugri, D., Russell, A. y Curry, M. L. (2014). Heterogeneous Catalysis of C-O bond cleavage for cellulose deconstruction: A potential pathway for ethanol production. *ISRN Nanotechnology*, 2014: 8. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1155/2014/634679>
- De Jong, S., Antonissen, K., Hoefnagels R., Lonza L., Wang M., Faaij A. y Junginger M. (2017). Life-cycle analysis of greenhouse gas emissions from renewable jet fuel production. *Biotechnol. Biofuels*, 10(64): 1-18. <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0739-7>
- De Rezende, S. M., De Castro Reis, M., Reid, M. G., Lúcio Silva, P., Coutinho, F. M. B., Da Silva San Gil, R. A., y Lachter, E. R. (2008). Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene). *Appl. Catal. A-G.*, 349(1-2): 198-203. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2008.07.030>
- Deng, X., Fang, Z., Liu, Y. H., y Yu C. L. (2011). Production of biodiesel from Jatropha oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst. *Energy*, 36(2): 777-784. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.043>
- Demirbas, A. (2000). Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, 41(6), 633-646. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00130-2)
- Díaz-Pérez, M. A. y Serrano-Ruiz, J. C. (2020). Catalytic production of jet fuels from biomass. *Molecules*, 25(4): 802. <https://doi.org/10.3390/molecules25040802>
- Duan, P., y Savage, P. E. (2011). Hydrothermal liquefaction of a microalgae with heterogeneous catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50: 52-61. <https://doi.org/10.1021/ie100758s>
- Dunkan, J. (2003). *Cost of biodiesel production*. http://www.globalbioenergy.org/uploads/media/0305_Duncan_-_Cost-of-biodiesel-rodution.pdf
- Egloff, G. (1938). Motor fuel economy of Europe. *Industrial and Engineering Chemistry*, 30(10): 1091-1104.
- Elliot, D.C, Biller, P., Ross, A. B., Schmidt, A. J. y Jones, S. B. (2015). Hydrothermal liquefaction of biomass: developments from batch to continuous process. *Bioresour. Technol.*, 178:147-56. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.132>
- Fan, M., Liu, Y., Zhang, P., y Jiang, P. (2016). Blocky shapes Ca-Mg mixed oxides as a water-resistant catalyst for effective synthesis of biodiesel by transesterifica-

- tion. *Fuel Process. Technol.*, 149: 163-168. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.029>
- Ferrari, L. (2013). Energías fósiles: diagnóstico, perspectivas e implicaciones económicas. *Revista Mexicana de Física*, 59(2): 36-43. (Consultado: 18 de enero, 2020) ISSN: 0035-001X. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=570/57030971005>
- Fortier, M. O., Roberts, G. W., Stagg-Williams, S. M., y Sturm, B. M. (2014). Life cycle assessment of bio-jet from hydrothermal liquefaction of microalgae. *Appl. Energy*, 122: 73-82. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.077>
- Ganduglia, F., León, J., Gasparini, R., Rodríguez, M., Huarte, G., Estrada, J., y Filgueiras, E. (2009). *Manual de biocombustibles*. 230 pp. <https://doi.org/ISBN13:978-92-9248-121-6>
- García, A. L., Torri, C., Samorí, C., van der Spek, J., Fabbri, D., Sascha, R. A. K., y Frederick Brillman, D. W. (2012). Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept. *Energy Fuels*, 26(1): 642-57. <https://doi.org/10.1021/ef201415s>
- Garibay Hernández, A., Vázquez-Duhalt, R., del Pilar Sánchez Saavedra, M., Serrano Carreón, L., y Martínez Jiménez, A. (2009). Biodiesel a partir de microalgas. *Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería*, 13: 38-61.
- Gollakota, A. R. K., Kishore, N., y Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 81(part 1): 1378-92. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>
- González-Gálvez, O. D., Cuevas-García, R., Nava Bravo, I., Velasquez-Orta, S. B., Harvey, A., y Orta Ledesma, M.A. (2020). Bio-oil production by catalytic solvent liquefaction from a wild microalgae consortium. Aceptado para su publicación en *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00716-y>
- Gumina, B., Espro, C., Galvagno, S., Pietropaolo, R., y Mauriello, F. (2019). Bioethanol production from unpretreated cellulose under neutral self-sustainable hydrolysis/hydrogenolysis conditions promoted by the heterogeneous Pd/Fe₃O₄ catalyst. *ACS Omega*, 4: 352-357. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03088>
- Gutiérrez-Antonio, C., Gómez-Castro F. I., de Lira-Flores, J. A., Hernández S. (2017). A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 79: 709-729. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.108>
- Hájek, M., Kocík, J., Frolich, K., y Vávra, A. (2017). Mg-Fe mixed oxides and their rehydrated mixed oxides as catalysts for transesterification. *J. Clean. Prod.*, 161: 1423-1431. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.199>
- Hájek, M., Kutálek, P., Smoláková, L., Troppová, I., Čapek, L., Kubička, D., Kocík J., y Thanh, D.N. (2015). Transesterification of rapeseed oil by Mg-Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio. *Chem. Eng. J.*, 263: 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.006>
- Hirano, A., Hon-Nami, K., Kunito, S., Hada, M. y Ogushi, Y. (1998). Temperature effect on continuous gasification of microalgal biomass: theoretical yield of methanol production and its energy balance. *Catal. Today*, 45(1-4): 399-404. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00275-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00275-2)

- Hossain, N., Zaini, J., Mahlia, T. M. I. y Azad, A. K. (2019). Elemental, morphological and thermal analysis of mixed microalga species from drain water. *Renew. Energy*, 131: 617-624. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.082>
- Hossain, N., y Morni, N.A.H. (2019). Co-pelletization of microalgae-sewage sludge blend with sub-bituminous coal as solid fuel feedstock. *Bioenergy Res.*, 1: 1-12. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10061-2>
- Hu, Y., Gong, M., Feng, S., Xu (Charles), C. y Bassi, A. (2019). A review of recent developments of pre-treatment technologies and hydrothermal liquefaction of microalgae for bio-crude oil production. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 101: 476-492. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.037>
- Huber, G. W., O'Connor, P. y Corma, A. (2007). Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Appl. Catal. A.-G.*, 329: 120-129. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.07.002>
- IEA. (2017). Key world energy statistics. *International Energy Agency, Secure, Sustainable Together*, 97. (Consultado: 15 de enero, 2020). <http://svenskvindenergi.org/wp-content/uploads/2017/12/KeyWorld2017.pdf>
- ISI Andina. (2020). *ISI Andina, Ingeniería y Construcción*. (Consultado: 5 febrero, 2020). <https://www.isiven.com/costos-de-produccion-de-crudo>
- Jena, U., Das, K.C. y Kastner, J. R. (2011). Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*. *Biore-sour. Technol.*, 102:6221-6229. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.057>
- Kunkes, E. L., Simonetti, D. A., West, R. M., Serrano-Ruiz, J. C., Gärtner, C. A. y Dumesic, J. A. (2008). Catalytic conversion of biomass to monofunctional hydrocarbons and targeted liquid-fuel classes. *Science*, 322, (5900): 417-421. <https://doi.org/10.1126/science.1159210>
- Kordulis, C., Bourikas, K., Gousi, M., Kordouli, E. y Lycourghiotis, A. (2016). Development of nickel based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: A critical review. *Appl. Catal. B.*, 181: 156-196. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.042>
- Kumar, S. A. A., Sakthinathan, G., Vignesh, R., Banu, J. R. y Al-Muhtaseb, H. (2019). Optimized transesterification reaction for efficient biodiesel production using Indian oilsardine fish as feedstock. *Fuel*, 253: 921-929. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.172>
- Liu, G., Yan, B., y Chen, G., 2013. Technical review on jet production. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 25: 59-70. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.025>
- Liu, C., Liu, J., Zhou, G., Tian, W., y Rong, L. (2013). A cleaner process for hydrocracking of jatropha oil into green diesel. *J. TAIWAN INST. CHEM. E.*, 44(2): 221-227. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2012.10.006>
- Liu, S., Zhu, Q., Guan, Q., He, L. y Li, W. (2015). Bio-aviation fuel production from hydroprocessing castor oil promoted by the nickel-based bifunctional catalysts. *Biore-sour. Technol.*, 183: 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.056>
- López, D. E., Goodwin, J.G., Bruce, D. A., y Lotero, E. (2005). Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. *Appl. Catal. A.-G.*,

- 295(2): 97-105. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2005.07.055>
- Lotero, E., Goodwin, Y. G., Bruce, D., Suwannakaran, K., Liu Y. y Lopez, D. E. (2006). The catalysis of biodiesel synthesis. En J. J. Spivey y K. M. Dooley (eds.), Royal Society of Chemistry, *Catalysis*, 19: 41-84.
- Mabee, W. E., Gregg, D. J. y Saddler, J. N. (2005). Assessing the emerging biorefinery sector in Canada. En B. H. Davison, B. R. Evans, M. Finkelstein y J. McMillan (eds.), *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 1a ed., vol. (121-124): 765-778). https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-59259-991-2_64
- Makarfi Isa, Y. y Tinashe Ganda, E. (2018). Bio-oil as a potential source of petroleum range fuels. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 81(1): 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.036>
- Mo, X., Lotero, E., Lu, C., Liu, Y. y Goodwin, J.G. (2008). A novel sulfonated carbon composite solid acid catalyst for biodiesel synthesis. *Catal. Lett.*, 123(1-2): 1-6. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9456-y>
- Monavari, S., Galba, M. y Zacchi, G. (2011). Influence of impregnation with lactic acid on sugar yields from steam pretreatment of sugarcane bagasse and spruce, for bioethanol production. *Biomass Bioenergy*, 35(7): 3115-3122. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.016>
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K. y Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 14(2): 578-597. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2009.10.003>
- Nava Bravo, I., Velásquez-Orta, S.B., Cuevas-García, R., Monje-Ramírez, I., Harvey, A., y Orta Ledesma, M. T. (2019). Bio-crude oil production using catalytic hydrothermal liquefaction (HTL) from native microalgae harvested by ozone-flotation. *Fuel*, 241: 255-263. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.12.071>
- Onda, A., Ochi, T., y Yanagisawa K. (2008). Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. *Green Chem.*, 10: 1033-1037. <https://doi.org/10.1039/b808471h>
- Olcay, H., Subrahmanyam, A. V., Xing, R., Lajoie, J., Dumesic, J. A. y Huber, G. W. (2013). Production of renewable petroleum refinery diesel and jet fuel feedstocks from hemicellulose sugar streams. *Energy Environ. Sci.*, 6: 205-216. <https://doi.org/10.1039/C2EE23316A>
- Peters, M., Taylor, J., Gevo, Inc. (2011). Renewable jet fuel blendstock from isobutanol. International Patent WO. 2011140560, noviembre 10.
- Primus, C. K. (2015). Design and development of mild combustion. (Consultado: 2 de febrero, 2020). https://www.researchgate.net/publication/285131475_DESIGN_AND_DEVELOPMENT_OF_MILD_COMBUSTION
- Raman, J. K. y Gnansounou, E. (2017). Life cycle assessment of vetiver-based biorefinery with production of bioethanol and furfural. *Life-Cycle Assessment of Biorefineries*, 147-165. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63585-3.00005-X>
- Rawat, I., Kumar, R. R., Mutanda, T. y Bux, F. (2013). Biodiesel from microalgae: A critical evaluation from laboratory to large scale production. *Appl. Energy*, 103: 444-467. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.10.004>
- Renovetec. (2013). Plantas de biomasa. (Consultado: 29 de enero, 2020). <http://>

www.plantasdebiomasa.net/bioetan.html#top

- Ross, A. B., Biller, P., Kubacki, M. L., Li, H., Lea-Langton, A. y Jones, J. M. (2010). Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids. *Fuel*, 89 (9): 2234-2243. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.025>
- Rubio-Arroyo, M. F., Vicanco-Loyo, P., Juárez, M., Poisot, M. y Ramírez-Galicia, G. (2011). Bio-ethanol obtained by fermentation process with continuous feeding of yeast. *J. MEX. CHEM. SOC.*, 55(4): 242-245. (Consultado: 5 de febrero del 2020) ISSN 1870-249X. Disponible en: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2011000400010&lng=es&tlng=en
- Sajjadi, B., Chen, W.-Y., Raman, A. A. y Ibrahim, S. (2018). Microalgae lipid and biomass for biofuel production: A comprehensive review on lipid enhancement strategies and their effects on fatty acid composition. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 97: 200-232. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.050>
- Sanna, A. (2014). Advanced biofuels from thermochemical processing of sustainable biomass in Europe. *Bioenergy Res.*, 7 (1): 36-47. <https://doi.org/10.1007/s12155-013-9378-4>
- Serio, M. Di, Tesser, R., Pengmei, L., y Santacesaria, E. (2008). Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy Fuels*, 22(9): 207-217. <https://doi.org/10.1021/ef700250g>
- Shah, Z., Veses, R. C., Vagheti, J. C. P., Amorim, V. D. A. y Da Silva, R. (2019). Preparation of jet engine range fuel from biomass pyrolysis oil through hydrogenation and its comparison with aviation kerosene. *Int. J. Green Energy.*, 16(4): 350-360. <https://doi.org/10.1080/15435075.2019.1566730>
- Sinha, A. K., Sibi, M. G., Naidu, N., Farooqui, S. A., Anand, M., y Kumar, R. (2014). Process intensification for hydroprocessing of vegetable oils: experimental study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(49): 19062-19070. <https://doi.org/10.1021/ie502703z>
- Singh, R., Balagurumurthy, B., y Bhaskar, T. (2015). Hydrothermal liquefaction of macro algae: effect of feedstock composition. *Fuel*, 146 :69-74. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.018>
- Srifa, A., Faungnawakij, K., Itthibenchapong, V. y Assabumrungrat, S. (2015). Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. *Chem. Eng. J.*, 278: 249-258. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.106>
- Suganuma, S., Nakajima, K., Kitano, M., Yamaguchi, D., Kato, H., Hayashi, S. y Hara M. (2010). Synthesis and acid catalysis of cellulose-derived carbon-based solid acid. *Solid State Sci.*, 12: 1029-1034. <https://doi.org/10.1016/j.solidstateciences.2010.02.038>
- Suresh, S. K., Suresh, P. V. y Kudre, T. G. (2019). 4-Prospective ecofuel feedstocks for sustainable production. En Azad, K. (ed.), *Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment. Woodhead Publishing Series in Energy*, 89-117. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102728-8.00004-8>
- Takagaki, A., Tagusagawa, C. y Domen, K. (2008). Glucose production from saccharides using layered transition metal oxide and exfoliated nanosheets as a water-tolerant solid acid catalyst. *Chem. Commun.*, 42: 5363-5365. <https://doi.org/10.1039/b710000a>

- org/10.1039/b810346a
- Tan, I. S., Lam, M. K., y Lee K. T. (2013). Hydrolysis of macroalgae using heterogeneous catalyst for bioethanol production. *Carbohydr. Polym.*, 94(1): 561-566. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.042>
- Taylor, J. D., Jenni, M. M. y Peters, M. W. (2010). Dehydration of fermented isobutanol to produce renewable chemicals and fuels. *Top. Catal.*, 53:1224-1230. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9567-8>
- Tian, C., Li, B., Liu, Z., Zhang, Y. y Lu H. (2014). Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 38: 933-950. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.030>
- Trakarnpruk, W. y Porntangjitlikit, S. (2008). Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. *Renew. Energy*, 33(7): 1558-1563. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.08.003>
- Verma, D., Rana, B. S., Kumar, R., Sibi, M. G. y Sinha, A. K. (2015). Diesel and aviation kerosene with desired aromatics from hydroprocessing of jatropha oil over hydrogenation catalysts supported on hierarchical mesoporous SAPO-11. *Appl. Catal. A: Gen.*, 490: 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.007>
- Virent Bio Forming, (2020). (Consultado: 1 junio, 2020). <https://www.virent.com/technology/bioforming>
- Vo, T. K., Lee, O. K., Lee, E. Y., Kim C. H., Seo J. W., Kim J. y Kim S. S. (2016). Kinetics study of the hydrothermal liquefaction of the microalga *Aurantiochytrium* sp. KRS101. *Chem. Eng. J.*, 306: 763-771. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.104>
- Xu, D., Lin, G., Guo, S., Wang, S., Guo, Y., y Jing, Z. (2018). Catalytic hydrothermal of algae and upgrading of biocrude: A critical review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 97: 103-118. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.08.042>
- Xu, Y., Zheng, X., Yu, H. y Hu, X. (2014). Hydrothermal liquefaction of *Chlorella pyrenoidosa* for bio-oil production over Ce/HZSM-5. *Bioresour. Technol.*, 156: 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.010>
- Wang, B., Li, Y., Wu, N. y Lan, C. Q. (2008). CO₂ bio-mitigation using microalgae. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 79(5): 707-718. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1518-y>
- Wang, W. C. y Tao, L. (2016). Bio-jet fuel conversion technologies. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 53: 801-822. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.016>
- Yang, Y., Luo, H., Tong, G., Smith, K. J. y Tye, C. T. (2008). Hydrodeoxygenation of phenolic model compounds over MoS₂ catalysts with different structures. *Chin. J. Chem. Eng.*, 16(5): 733-739. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60148-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60148-2)
- Zhan, N., Hu Y., Li, H., Yu, D., Han, Y., Huang, H. (2010). Lanthanum-phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: A comparative analysis. *Catal. Commun.*, 11(7): 633-637. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.01.011>
- Zhang, J., Chen, S., Yang, R. y Yan, Y. (2010). Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. *Fuel*, 89(10): 2939-2944. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2010.05.009>

Zhang, X1, Lei, H., Zhu, L., Wei, Y., Liu, Y., Yadavalli, G., Yan, D., Wu, J. y Chen S. (2015). Production of renewable jet fuel range alkanes and aromatics via integrated catalytic processes of intact biomass. *Fuel*, 160:375-385. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.006>

Sección especial

La problemática de los micro y nanoplásticos en las costas americanas del Océano Pacífico

The issue of micro and nanoplastics on the American coasts of the Pacific Ocean

Valeria Susana Martínez González,* Simón Guerrero Rivera,*
Guido Mora-Longa,* Carolina Klagges Ormeño,* Mabel Moreno Araneda,*
Mario Luis Miranda Montenegro,** Martha Lucia Palacios Peñaranda,**
Adriana María Chaurra Arboleda,*** Sara Regina Purca Cuicapusa,[◊]
José Robinson-Duggan,^{◊◊} José Roberto Vega-Baudrit ^{◊◊◊,†}

ABSTRACT: This work addresses the micro and nanoplastics (MP and NP, respectively) on the American coasts of the Pacific Ocean from the perspective of the Micro & Nano Allpa Pacha Network. This network is made up of scientists from Chile, Perú, Costa Rica, Colombia, Ecuador, Panama, and Mexico, who, concerned about the impact on the environment and its repercussions on health, decided to establish international scientific collaborations for the geolocation, monitoring, and characterization of MP and NP present on the coasts of the Pacific Ocean in the American continent. It is expected to provide data based on harmonized scientific evidence, which will impact the teaching and planning of control and regulation measures for these pollutants in our countries. This work includes some aspects of polymers and plastics, definitions of MP's and NP's and their various impacts, the problem of taking samples, adequate characterization, among others. One of the conclusions determined that are many characteristics of NP's and MP's without investigating, such as interaction with other chemical products, the impact of morphology on bioavailability, formation of adhesions and their release during their contact with environmental compartments, the dependence of its composition with its behavior and destiny, among others. Likewise, it was determined that any contribution to mitigating the problem of these materials must include awareness, prevention, and reduction through a comprehensive approach to education and training and considering all actors in society responsible for the problem generated un-

Recibido: 20 de noviembre, 2021. Aceptado: 7 de noviembre, 2022. Publicado: 30 de noviembre, 2022.

* Universidad SEK, (I3CBSEK), Santiago, Chile, Instituto de Investigación Interdisciplinaria en Ciencias Biomédicas, Facultad de Ciencias de la Salud, Red Micro y Nano Allpa Pacha.

** Universidad de Panamá, Panamá, Laboratorio de la Calidad del Agua y del Aire (LACAYA), Sistema Nacional de Investigación, Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación, República de Panamá, Red Micro y Nano Allpa Pacha.

*** Universidad Autónoma de Occidente, Cali, Colombia, Grupo de Gestión y Desarrollo Ambiental Sostenible (GEADES), Red Micro y Nano Allpa Pacha.

[◊] Instituto del Mar del Perú (IMARPE), Callao-Perú, Red Micro y Nano Allpa Pacha.

^{◊◊} Universidad de Panamá, Panamá, Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología, Departamento de Bioquímica, Sistema Nacional de Investigación (SNI), Secretaría Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación, República de Panamá, Red Micro y Nano Allpa Pacha.

^{◊◊◊} Universidad Nacional Heredia, Costa Rica, Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC), Centro de Alta Tecnología (CENAT), San José, Costa Rica, Laboratorio de Polímeros (POLIUNA), Escuela de Química, Red Micro y Nano Allpa Pacha.

[†] Autor de correspondencia: jvegab@gmail.com



der a scientific evidence approach. Finally, it was determined that the issue is still in its initial phase, and the information is repetitive and self-referenced.

KEYWORDS: microplastic, nanoplastic, plastics, regulations, Micro & Nano Allpa Pacha Network.

RESUMEN: Este trabajo aborda la problemática representada por los micro y nanoplásticos (MP y NP, respectivamente) en las costas americanas del Océano Pacífico, desde la perspectiva de la Red Micro y Nano Allpa Pacha. Esta red está conformada por científicos de Chile, Perú, Costa Rica, Colombia, Ecuador, Panamá y México, quienes, preocupados por el impacto en el ambiente y su repercusión en la salud, decidieron establecer colaboraciones científicas internacionales para la geolocalización, monitoreo y caracterización de MP y NP presentes en las costas del Océano Pacífico en el continente americano. Se espera aportar datos basados en evidencias científicas y armonizados, que impacten en la enseñanza y en la planificación de medidas de control y regulación de estos contaminantes en nuestros países. En este trabajo se incluyen algunos aspectos de polímeros y plásticos, definiciones de MP's y NP's, y sus diversos impactos, la problemática de la toma de muestras, caracterización adecuada, entre otros. Unas de las conclusiones permitieron determinar que hay muchas características de los NP's y MP's sin investigar como la interacción con otros productos químicos, el impacto de la morfología en la biodisponibilidad, la formación de adherencias y liberación de las mismas durante su contacto con los compartimentos ambientales, la dependencia de su composición con su comportamiento y destino, entre otras. Asimismo, se determinó que todo aporte a la mitigación del problema de estos materiales debe incluir la concientización, la prevención y la reducción, mediante un enfoque integral de educación y capacitación, y considerando todos los actores de la sociedad, responsables de la problemática generada, bajo un enfoque de evidencia científica. Finalmente, se determinó que el tema aún está en su fase inicial, y la información es reiterativa y auto referenciada.

PALABRAS CLAVE: microplástico, nanoplástico, plásticos, regulaciones, Red Micro y Nano Allpa Pacha.

Introducción

Plástico es el término utilizado para describir un grupo de materiales sintéticos o semisintéticos utilizados en una amplia y creciente gama de aplicaciones. Hacia donde se mire, se puede encontrar plástico: desde la ropa, en las casas, en los autos, en los juguetes, hasta en las computadoras y los teléfonos. Forman parte de muchos de los suministros médicos que se necesitan para salvar vidas o tratar enfermedades. No se ve la presente pandemia del COVID 19, sin enfrentarla con la ayuda del plástico. Estos materiales han ayudado a hacer la vida de los seres humanos más fácil, segura y agradable, pero claramente no lo hemos gestionado adecuadamente.

El término “plástico” proviene de la palabra griega *plastikos*, que quiere decir, apto para moldear. Este término hace referencia a la plasticidad de dichos materiales, lo cual, durante la fabricación, permite moldearlo, prensarlo y darle formas diversas. Además, admite la adición de otras sustancias proporcionándole, algunas, colores diversos, y, otras, facilitando la modificación de sus propiedades fisicoquímicas. Esta misma plasticidad nos permite emplearlos en un sinnúmero de aplicaciones tales como la creación de películas, fibras, placas, tubos, botellas, cajas, bolsas, piezas de alta precisión, por mencionar algunas. Estas características hacen posible a los plásticos estar presentes en prácticamente todos los productos que se utilizan hoy en día (Vega-Baudrit, 2021).

Muchas de las materias primas empleadas en la producción de plásticos son productos derivados de la refinación del petróleo crudo. Una de las principales características de estos materiales es que no se degradan con facilidad en un tiempo que puede ser de varios cientos de años, dependiendo del tipo de material. Los plásticos fueron creados para tener una alta durabilidad, por lo cual, la necesidad de desechar un recurso tan valioso está ligado a la mala gestión, evidenciando la falta de educación en la sociedad respecto al proceso de su descarte (Vega-Baudrit, 2021). Entonces, estamos usando un material particularmente resistente y durable en productos de un solo uso sin una gestión responsable después de prescindir de ellos.

Los primeros plásticos fueron sintetizados en los años 1950s, reemplazando rápidamente otros materiales, como el vidrio y la madera. Su utilización se ha masificado de tal forma que solo en el año 2019, se llegaron a producir 368 millones de toneladas de plástico nuevo (Sobhani *et al.*, 2020). Bajo la forma de vida actual, gran parte de estos materiales será descartado en el ambiente sin ningún tipo de tratamiento, generando, en última instancia, grandes parches de material flotante en nuestros océanos, y montañas de desechos en nuestras comunidades. También se debe considerar que una buena contribución de este tipo de desechos proviene del crecimiento portuario y del comercio internacional. La falta de una disposición y gestión adecuada de estos materiales y su interacción con el ambiente (fuerzas mecánicas, biodegradación, reacciones fotoquímicas, entre otras) inducen la particularización de estos en trozos cada vez más pequeños, generando micro (MP) y nano plásticos (NP) (Vega-Baudrit, 2021).

La Red Micro y Nano Allpa Pacha está conformada por investigadores de diferentes países de América, a quienes nos une la preocupación por el impacto de la contaminación por MP y NP en el ambiente de las costas del Océano Pacífico. Este documento ha sido escrito en un lenguaje sencillo con el fin de que sirva como una herramienta de información confiable para personas de diferentes disciplinas y para concientizar al público en general de las consecuencias del mal uso de materiales plásticos y de su mala disposición. Es razonable pensar que la crisis ambiental causada por los plásticos solo podrá ser manejada a través de la difusión de la información, la educación y el trabajo colaborativo, este documento es el inicio de esta estrategia.

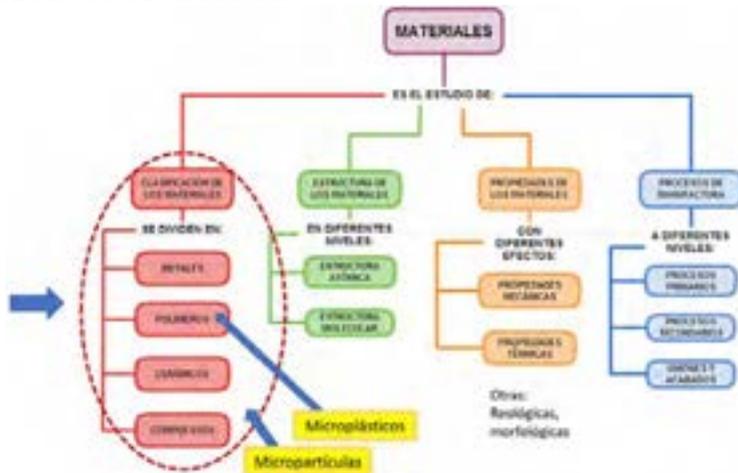
Materiales y polímeros

La palabra material adquiere diferentes significados según el contexto en el que se encuentre. En química, cualquier sustancia o mezcla de sustancias de lo que están hechos los objetos de estudio es un material. Como se observa en la figura 1, un material se puede estudiar desde distintos contextos: clasificación, estructura, propiedades y manufactura. Para efectos de este documento, se hará a través de la clasificación de los materiales como metales, polímeros, cerámicas y compuestos o composites.



Los materiales poliméricos son compuestos químicos que están conformados por muchas piezas o unidades iguales o distintas que se repiten denominadas monómeros. Muchas unidades monoméricas entrelazadas químicamente constituyen los polímeros. Los monómeros de los polímeros sintéticos provienen en su mayoría de la refinería del petróleo (por ejemplo, el etileno deriva en polietileno, el poliestireno del estireno, y así sucesivamente). Los polímeros se clasifican de múltiples maneras. Según su origen, como naturales y sintéticos, y poseen múltiples aplicaciones en todos los campos. Como ejemplo de los polímeros sintéticos tenemos los policarbonatos PC, polietilentereftalato PET y al teflón PTFE, entre otros. Mientras que de origen natural tenemos la celulosa, la quitina, los dextranos y los almidones, entre otros (Vega-Baudrit, 2021).

FIGURA 1. Clasificación de los materiales.



Fuente: Vega-Baudrit (2021).

Por otro lado, los polímeros también se pueden clasificar por su estabilidad frente a la temperatura. Cuando estos se funden por un calentamiento del material, se les denomina termoplásticos, si no se funden y más bien se degradan, se denominan termoestables o termorrígidos. Una tercera clasificación incluye aquellos polímeros (hules) con una elevada elasticidad frente a un esfuerzo aplicado. Si se parte de la definición estricta de plástico, los MP y los NP solo estarían conformados por el primer grupo. Sin embargo, el término incluye todos los polímeros, lo cual es erróneo. Las micro o nanopartículas se originan de cualquier material que se pulverice por cualquier acción. Por cuestión “histórica”, los MP y los NP originados de cualquier fuente polimérica están mal designados de esa forma, pues por definición no se podría contemplar ni a las resinas termorrígidas ni a los hules (Vega-Baudrit, 2021).

Plásticos

Dentro del contexto de los polímeros, los plásticos merecen una especial atención. Los plásticos son polímeros sintéticos obtenidos mediante reacciones de polimerización —usualmente— a partir de derivados de petróleo. Están presentes en todas partes, en todo tipo de aplicaciones. El plástico contribuye a mejorar la calidad de vida de la sociedad actual con sus múltiples aplicaciones, casi siempre tienen un bajo costo, son muy atractivos debido a las diversas formas texturas y colores que puede tener, y definitivamente llegaron para quedarse. Esto último es el origen del problema, pues fueron hechos para perdurar, pero se desechan como si fueran fácilmente reintegrables a la naturaleza, en gran medida por desconocimiento de la población. (Vega-Baudrit, 2021).

Los plásticos se clasifican, desde 1970, mediante el Triángulo de Moebius. Esta clasificación fue creada por Gary Anderson en la Universidad de California de Estados Unidos. Ayuda a comprender el origen de los productos y envases; asimismo, indica el tipo de material del que están hechos, informa el centro de acopio para depositarlos tras su uso, y si estos son o no reciclables (figura 2). Según la clasificación del Triángulo de Moebius los plásticos con número 1 y 2 son reciclables, el 5 y el 6 con posibilidades de reciclarlos, y, el 3, el 6 y el 7 son difícilmente reciclables.

FIGURA 2. Clasificación de los plásticos y el Triángulo de Moebius.



Fuente: Vega-Baudrit (2021).

Microplásticos (MP) y nanoplásticos (NP)

Los MP son pequeños trozos de plástico que tienen dimensiones que oscilan entre 5 mm y 1 μ m, definición que depende de la fuente de información. Por ejemplo, en la figura 3 se observa que la clasificación de microplásticos se sitúa entre 1 μ m y 5 mm, se incluyen, además, los macropásticos con más de

5 mm, los submicroplásticos entre 100 nm y 1 µm y menos de 100 nm, y a los nanoplasticos NP (Vega-Baudrit, 2021).

Picó y Barceló (2019) muestran otras clasificaciones mencionadas en las distintas fuentes de información, como nano, micro, meso y macroplásticos (figura 4). Es evidente que la clasificación, en función del tamaño de la partícula, es un tema que aún causa polémica. Por caso, la Comisión de la Unión Europea clasifica los NP como partículas con tamaños entre 1 a 100 nm y en Estados Unidos se considera que están entre 5 mm y 1 nm (GESAMP, 2015).

Los MP y los NP se encuentran en todos los ambientes que se han estudiado (Shahul Hamid *et al.*, 2018), incluyendo el agua dulce (Huang *et al.*, 2021, Rech *et al.*, 2014), el mar (Gennip *et al.*, 2019; Isobe *et al.* 2019; Lavers y Bond 2017; Cózar *et al.* 2014; Eriksen *et al.* 2014; Hinojosa y Thiel 2009), el suelo (Huang *et al.* 2021; Corradini *et al.* 2019), el aire (Croxatto Vega, Gross y Birkved 2021; Cornejo-D’Ottone *et al.* 2020), en animales (Boyero *et al.*, 2020; Watts *et al.*, 2015), en plantas (Kalčíková, 2020; Mohan, Bi, He y Chen, 2020; Rillig *et al.*, 2019), a través de distintos niveles de la cadena trófica (Chagnon *et al.*, 2018; Shahul Hamid *et al.*, 2018; Thiel *et al.*, 2018) y en nuestra dieta (Senathirajah *et al.*, 2021; Cox *et al.*, 2019; Smith *et al.*, 2018). Todavía no se sabe con certeza los efectos que estos MP pueden tener para la vida humana o para los ecosistemas, respuestas que la comunidad científica hoy está buscando.

FIGURA 3. Clasificación de los plásticos por su tamaño y métodos de análisis según la literatura.

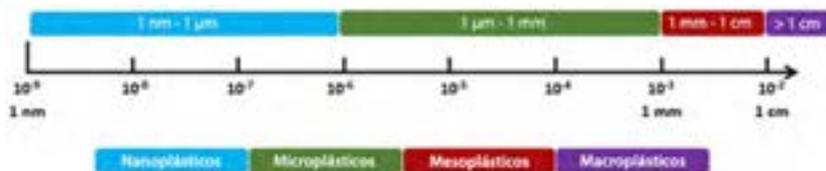


Fuente: Vega-Baudrit (2021).

Los MP y NP se pueden clasificar bajo diferentes características, según su tamaño, como ya se discutió (figura 4), su forma (esfera, pellets, fragmentos, etc.) y la función u origen para lo cual fueron fabricados. Dependiendo de su origen, los microplásticos se clasifican como primarios y secundarios. El pri-

mario o intencional es aquel que se produce con un propósito, en las dimensiones en la escala ya mencionada. Se cuenta su uso en la industria de la cosmética, en los productos de limpieza, y como *pellets* para la producción de artículos plásticos (Vega-Baudrit, 2021).

FIGURA 4. Clasificación de los plásticos y métodos de análisis según su tamaño.



Fuente: Hartmann *et al.* (2016).

El MP secundario o accidental proviene del deterioro continuo de piezas mayores —que están mal gestionadas en el medio ambiente—, pasando de ser una contaminación visible a una en la que es necesario emplear técnicas especiales para su detección. Actualmente se están usando técnicas tales como la cromatografía de gases-masa acoplada a desorción térmica (TED-GC-MS), termogravimetría (TGA) unido al análisis de gases emanados (EGA) o calorimetría diferencial de barrido (DSC), la cromatografía de gases-masa acoplada a pirólisis (Pyr-GC-MS), espectroscopía Raman acoplada a microscopio (μ Raman) y espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier acoplada a matriz de plano focal (FPA-FT-IR). Se incluyen también los desechos de las fibras de poliésteres, nylon, acrílicos y otros textiles presentes en la ropa. Asimismo, las partículas de neumáticos, redes de pesca, por mencionar algunos.

Los factores de deterioro de los materiales plásticos que promueven su fragmentación incluyen la luz ultravioleta, la abrasión física por el oleaje, el movimiento del agua en los ríos o el viento, así como la temperatura (Vega-Baudrit, 2021). Adicionalmente a las clasificaciones ya mencionadas, los MP pueden ser clasificados de acuerdo con su morfología en cinco categorías: esferas, fibras, películas, fragmentos y espumas (figura 4).

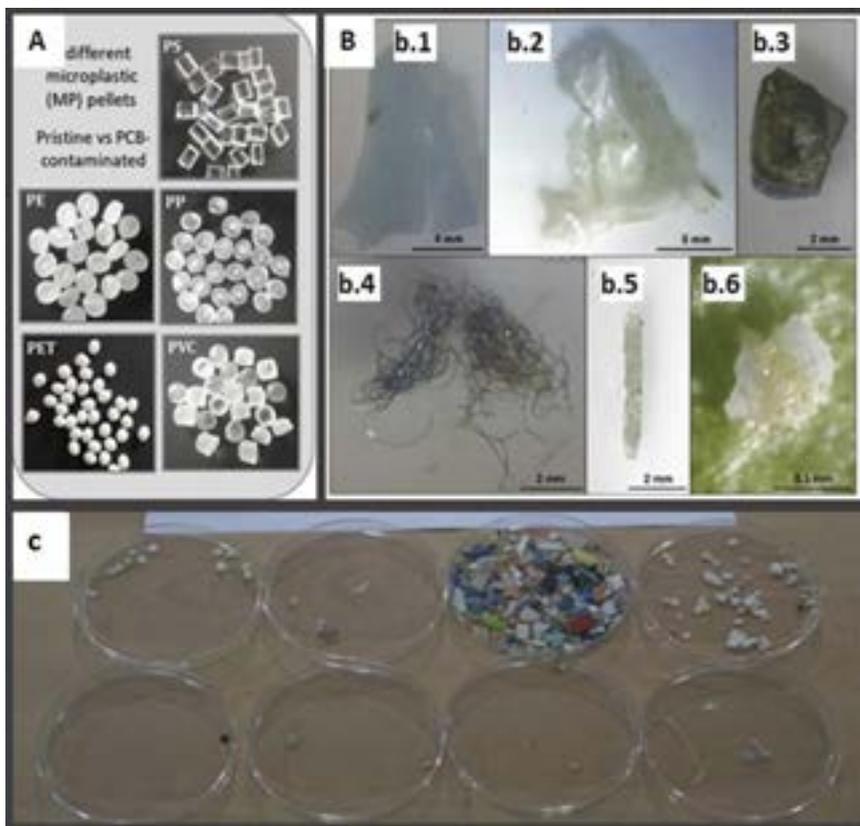
Morfología de los MP y NP, y su efecto en la biodisponibilidad

Si bien los fragmentos y las fibras son las formas de MP y NP más ampliamente distribuidas en diferentes matrices (agua, sedimentos y organismos), las esferas son la forma más usada en los bioensayos debido a que es la más comercializada, sin embargo, considerar el uso de fragmentos o fibras en los bioensayos se aproxima más a la exposición real de los organismos a los MP (Collard *et al.*, 2015).

Por otro lado, la interacción de estos materiales con los cuerpos de agua, afecta la morfología de la superficie de los MP y NP, lo cual conlleva a cambios en la flotabilidad y en la interacción con componentes químicos coexistentes

(por ejemplo: metales pesados, contaminantes orgánicos persistentes, compuestos hidrofóbicos y aditivos) en el medio; por tanto, las transformaciones anteriores pueden también alterar su biodisponibilidad y toxicidad. En algunos casos, estas transformaciones los convierte en vectores que, una vez ingeridos por los organismos, pueden liberar su carga, como en el caso del ecosistema de los manglares, donde se ha observado la prevalencia de la contaminación por microplásticos en el tracto digestivo de peces (Garcés-Ordóñez *et al.*, 2020). A pesar de que algunos ensayos han mostrado que la ingestión de MP por algunos organismos acuáticos depende de la morfología (figura 5), todavía queda mucho camino por recorrer para poder establecer tendencias claras en la dependencia de la biodisponibilidad con la morfología de estos materiales (Karami, 2017).

FIGURA 5. Tipos de MP: (A) en *pellet*; (B) fotografías de fragmentos de MP: (b.1) fragmento, (b.2) film, (b.3) espuma, (b.4) fibra, (b.5) línea, y, (b.6) *pellet*; (C) Muestra de microplásticos encontrados en la playa Costa Azul, en Callao-Perú.

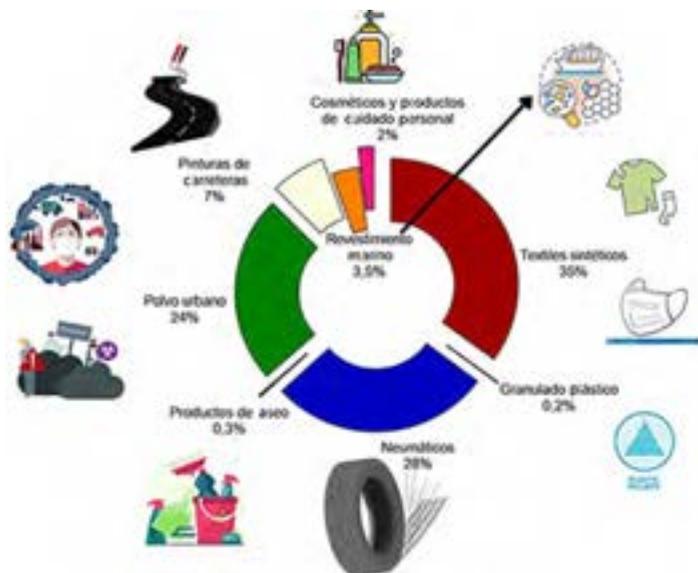


Fuente: (A): Adaptado de Rosato *et al.* (2020); (B): Adaptado de Fee *et al.* (2014), y, (C): Adaptado de Purca y Henostroza (2017).

Fuentes de MP y NP, y sus efectos en el ambiente

La mayoría de los MP y NP en los océanos provienen de los textiles sintéticos, neumáticos y el polvo de las ciudades (figura 6); y las actividades humanas que más generan MP y NP son la pesca, la acuicultura, el transporte marino y el turismo (Bermúdez-Guzmán *et al.*, 2020). Estudios científicos han demostrado que los MP son capaces de acarrear contaminantes y organismos patógenos en su superficie, llevándolos a lugares donde nunca antes han estado, afectando ecosistemas de muchas maneras. Se ha reportado que la interacción de materiales plásticos con la materia orgánica disuelta (MOD) en aguas cálidas puede propiciar la liberación de metabolitos secundarios que, al ser adsorbidos por la MOD, se movilizarán a lo largo de la columna de agua en los ambientes acuáticos (Miranda *et al.*, 2016).

FIGURA 6. Fuentes de contaminantes MP marinos. Datos a partir de UICN, 2017.



Fuente: Boucher y Friot (2017).

Sin duda el estudio de los MP y NP es un campo muy activo. En las últimas décadas ha experimentado un aumento en el interés de la comunidad científica actual y debe ser abordado desde el análisis interdisciplinario (Oceans, 2020). Reportes recientes indican que los MP y NP están siendo ingeridos por diversas especies, que confunden estos materiales con alimentos. Esto los expone a los productos químicos que los componen, o por los patógenos acarreados por estas pequeñas piezas de plástico (Ory, Gallardo *et al.*, 2018; Pérez-Venegas *et al.*, 2018; Mizraji *et al.*, 2017; Ory, Chagnon *et al.*, 2018).

A lo largo de la vertiente pacífica del continente americano se ha reportado la ingesta de estos contaminantes emergentes en varias especies acuáticas. El primer registro que aborda la presencia de MP en peces de áreas protegidas de Guatemala indicó haber encontrado MP en el tracto digestivo de 624 individuos de 16 especies de peces. Se reportó la presencia de 644 MP en más del 45% de los individuos de 15 especies. Estas partículas se distribuyeron en un rango de ingestión promedio entre 1 y 4 MP por organismo. Las formas dominantes de MP ingeridas fueron las fibras (82%) seguidas por fragmentos (12%) y láminas (6%) (Mazariegos Ortiz *et al.*, 2021). De acuerdo con el reporte, esta ingesta estuvo condicionada a los hábitos alimenticios y la especie estudiada.

En Chile se han encontrado MP en diversas especies animales de vertebrados, incluyendo peces (Ory, Gallardo *et al.*, 2018; Chagnon *et al.*, 2018; Pozo *et al.*, 2019), focas (Pérez-Venegas *et al.* 2018), anfibios (Boyero *et al.*, 2020), invertebrados como cangrejos (Watts *et al.*, 2016), moluscos bivalvos y crustáceos (Ory *et al.*, 2017), entre otros.

Aunque existen algunos estudios toxicológicos que establecen el daño que los MP causan en los ecosistemas, la controversia acerca del destino y los impactos de los MP en los seres vivos ha aumentado debido a la ausencia de bioensayos de laboratorio estandarizados. La diversidad en las propiedades químicas (tipo de polímero, aditivos, etc.) y físicas (tamaño, forma, flotabilidad) de los MP hace necesario modificar los protocolos tradicionales de los bioensayos usados para evaluar la toxicidad de compuestos con características individuales y definidas antes de emplearlos para el monitoreo de la toxicidad de los MP (Enyoh *et al.*, 2020). Asimismo, se debe considerar el tamaño, hábito alimenticio, ciclo de vida, y comportamiento en general de los distintos organismos vivos involucrados en estos estudios. Es importante indicar que, hasta el momento, no se han desarrollado protocolos adecuados para el estudio de los MP.

Por lo anterior, se hace necesario mejorar la calidad y armonizar internacionalmente los métodos utilizados para evaluar la exposición, el destino y los efectos de los MP en la naturaleza y los seres humanos. En la tabla 1 se presentan algunos ejemplos de estudios de MP en la biota marina en algunos de los países de la costa americana del pacífico.

En Perú, se han encontrado microplásticos en 30 individuos de peces (Ory, Chagnon *et al.*, 2018; Ory, Gallardo *et al.*, 2018), en caballas y calamares entre 1 a 7.4 ítems promedio por individuo (Fernández-Ojeda *et al.*, 2021; Gong *et al.*, 2021). En estos estudios, los filamentos fueron los tipos de MP más abundantes (De-la-Torre, Mendoza Castilla y Carhuapoma, 2019; Fernández-Ojeda *et al.*, 2021; Gong *et al.*, 2021). En Chile, se han encontrado MP en varias especies estudiadas, entre ellas diversos tipos de peces (Ory, Chagnon *et al.* 2018; Ory, Gallardo *et al.*, 2018; Ory *et al.*, 2017; Mizraji *et al.*, 2017), y focas (Pérez-Venegas *et al.*, 2018).

TABLA 1. Estudios de MP en biota de algunos países de la costa del Pacífico americano.

Ecosistema	Especies hidrobiológicas	Tipo microplásticos	Cantidad / micro	Autores
Marino intermareal	Peces herbívoros y omnívoros	Filamentos	Las microfibras son los MP más abundantes	Mizraji <i>et al.</i> (2017).
Marino vertebrado	Peces planctívoros	Fragmentos y filamentos degradados, entre 1.1 a 4.9 mm	2.1% de los peces estudiados tenía MP en el tracto digestivo	Ory <i>et al.</i> (2018); Ory, Gallardo <i>et al.</i> (2018); Ory, Chagnon, <i>et al.</i> (2018).
Marino vertebrado	Focas	Fibras	2.7 a 13.35 ítems/g ⁻¹	Pérez-Venegas <i>et al.</i> (2018).
Intermareales Invertebrados	Concha de abanico	Filamentos	2.25 ± 0.54 ítems/individuo	De la Torre <i>et al.</i> (2019).
Pelágico oceánico	Caballa	Fragmento de plástico duro	Promedio (0.03 /30 indiv.)	Ory <i>et al.</i> (2018); Ory, Gallardo <i>et al.</i> (2018); Ory, Chagnon <i>et al.</i> (2018).
Pelágico oceánico	Pota (calamar gigante)	Filamentos y fragmentos de plásticos duros	4-7.4 ítems/individuo	Gong <i>et al.</i> (2021).
Pelágico costero	Machete	Filamentos	9 ítems/1830 estómagos	Fernández-Ojeda <i>et al.</i> (2021).
Manglar	Notarius bonillai y Megalops atlanticus	Filamento, film, foam, fragmento		Garcés-Ordoñez <i>et al.</i> (2020).

Fuente: Vega-Baudrit (2021).

Toma de muestra y caracterización de MP y NP

Considerando que las muestras de MP y NP pueden ser diversas en cuanto a forma, tamaño y su constitución; del mismo modo, el estudio detallado de los MP aún es limitado debido a la falta de metodologías normalizadas y científicamente validadas para su muestreo, su mantenimiento, y el análisis adecuado de datos (aspectos cualitativos y cuantitativos). Los equipos que emplean técnicas tales como la Pyr-GC-MS, TED-GC-MS, FPA-FT-IR, μ Raman, TGA-EGA, y el DSC, son escasos y se encuentran solo a la mano de un grupo reducido de centros de investigación (Vega-Baudrit, 2021).

Una oportunidad de mejorar el abordaje de este tema es que actualmente no se ha conformado un comité internacional ISO para la creación de normas estándar que sea específico para el muestreo, análisis y cuantificación de los MP y NP en el ambiente. Sin embargo, hay unas normas de textiles (del Comité ISO/TC 38) y plásticos (del Comité ISO/TC61) de la ISO (International Organization for Standardization) en proceso de desarrollo, y que podrían ser empleadas como base, para la creación de normas para MP y NP. En la tabla 2 se

muestran algunas normas del Comité ISO/TC 38 en proceso de estudio e implementación (Vega-Baudrit, 2021). Del mismo modo, el comité técnico ISO/TC61/SC14, referido a procesos de normalización en el campo de los plásticos relacionados con aspectos medioambientales y de sostenibilidad, ha emitido la norma: ISO/TR 21960:2020, la cual se refiere a la literatura científica actual sobre macroplásticos y MP en el medio ambiente y la biota. Este ofrece una descripción general de los métodos de prueba, incluido el muestreo de diversas matrices ambientales, la preparación y el análisis de muestras. Se describen métodos de prueba químicos y físicos para la identificación y cuantificación de plásticos; y recomienda pasos necesarios para la estandarización de métodos que conlleven a procedimientos armonizados para el muestreo, preparación de muestras y análisis (Vega-Baudrit, 2021).

TABLA 2. Normas del Comité ISO/TC 38 en proceso de estudio e implementación en los países miembro de la ISO que así lo requieran.

Norma	Tema en proceso
ISO/CD 4484-1	Microplastics from textile sources — Part 1: Determination of fibre loss from fabrics during washing.
ISO/DIS 4484-2	Microplastics from textile sources — Part 2: Qualitative and quantitative evaluation of microplastics.
ISO/CD 4484-3	Microplastics from textile sources — Part 3: Measurement of collected material mass released from textile end products by domestic washing method.
ISO/CD 24187.2	Principles for the analysis of plastic and microplastic present in the environment.
ISO/AWI 5667-27	Water quality — Sampling — Part 27: Sampling for microplastic particles and fibres in water.

En español:

- Microplásticos de fuente textil — Parte 1: Determinación de la pérdida de fibra de los tejidos durante el lavado.
 - Microplásticos de fuente textil — Parte 2: Evaluación cualitativa y cuantitativa de microplásticos.
 - Microplásticos de fuentes textiles — Parte 3: Medición de la masa de material recogida liberada de los productos textiles finales mediante el método de lavado doméstico.
 - Principios para el análisis de plástico y microplástico presente en el medio ambiente.
 - Calidad del agua — Muestreo — Parte 27: Muestreo de partículas microplásticas y fibras en el agua.
- Fuente: Vega-Baudrit (2021).

El documento incluye métodos de muestreo en general para agua, suelos, aire y biota; consideraciones estadísticas, preparación de las muestras, análisis mediante espectroscopía, térmicos y métodos térmicos de extracción, μ ATR-FTIR, μ Raman, ATR-FTIR, Raman, TED-GC-MS, TGA-EGA, DSC, Py-GC-MS; define a los MP como un sólido plástico entre 1 μ m - 1 mm (1000 μ m) y a los NP como un sólido plástico menor a 1 μ m. Desafortunadamente la profundidad con la cual se trabaja cada temática es insuficiente para tener una metodología certera basada en evidencia científica. Sin embargo, es una

guía ante tanto vacío existente de información adecuada (Vega-Baudrit, 2021).

En Ecuador, en el Departamento de Ciencias y Aplicaciones Nucleares, del Organismo Internacional de Energía Atómica OEIA, han utilizado técnicas nucleares e isotópicas para establecer con precisión el rumbo, el emplazamiento y las repercusiones de las partículas de plástico, y sus derivados, mediante el uso de radiotrazadores, como el carbono-14. Encontraron que sustancias contaminantes —como los compuestos orgánicos persistentes COPs— pueden adherirse a los microplásticos presentes en el ambiente y, eventualmente, liberarse dentro de los organismos marinos que han ingerido MP potenciando el riesgo ambiental de estas sustancias (OEIA, 2020). También han utilizado radiotrazadores para estudiar el desplazamiento y la ubicación de los microplásticos dentro de los animales y establecer la vía de ingesta: bien sea mediante el sistema digestivo o mediante las branquias, dependiendo del organismo. También intentan averiguar si los microplásticos son expulsados o si, por el contrario, obstruyen los órganos: cuando estas partículas se acumulan en el intestino, algunos organismos sienten que están saciados aun cuando no han ingerido suficientes nutrientes (OEIA, 2020).

Alternativas para la reducción de MP y NP

El incremento acelerado de generación de residuos plásticos derivados del petróleo, el aumento en el precio de este recurso no renovable y la contaminación que representan estos plásticos al medio ambiente, demandan una gestión adecuada y nuevas alternativas como la sustitución de tales polímeros por bioplásticos.

Existen varias alternativas respecto a la disminución de la generación de desechos plásticos. Desde la reutilización de los materiales plásticos hasta su rechazo. Asimismo, aplicar procesos de reciclaje es un proceso viable en la actualidad. La aplicación de técnicas como pirólisis permite la obtención de combustibles como fuente de energía. Los procesos de biorrefinería posibilitan la obtención de materiales plásticos a partir de biomasa, lo cual otorga a los procesos de carbono neutralidad (Vega-Baudrit, 2021; Amores *et al.*, 2022).

En la figura 7 se mencionan las “R” referentes al plástico. La que más debe enfatizarse es la de reeducar a la población respecto a las demás como: reciclar, reusar, reducir, reincorporar, regular e incluso hasta rechazar el uso de un producto como se indicó anteriormente. Es importante considerar que durante un proceso de rechazo o de regulación de un producto, este debe realizarse únicamente bajo evidencias científicas, y no por capricho (Vega-Baudrit, 2021). También, se debe considerar que algunas de estas “R” están fuertemente vinculadas con los hábitos de consumo de la sociedad, así como con su poder adquisitivo.

Una de las alternativas más populares es el reciclaje, incluido dentro del concepto de economía circular. Reciclar plásticos no es una tarea fácil. Im-

plica una campaña de concientización y educación de la población, la creación de centros de acopio, la recolección del material dependiendo de su origen: industriales o *scrap*, domiciliarios, agrícolas. La posterior clasificación y separación, la limpieza y eliminación de etiquetas, secado y trituración. Se debe considerar la presencia de materiales en multicapa que eleva el alto costo del reciclaje, posible contaminación que puede ser microbiológica. De igual forma, el procesamiento del plástico es complejo, hay pérdidas de propiedades del polímero, por lo que el número de procesos de reciclado es finito, pues el material se degrada (Vega-Baudrit, 2021a y b).

FIGURA 7. Las “R” referentes al uso del plástico.



Fuente: Vega-Baudrit (2021).

En la figura 8 se observan algunas de las propiedades que deben tomarse en cuenta durante el procesamiento y reciclado de un material. Se debe considerar el estricto control de calidad, y las características de uso final. Uno de los temas más preocupantes es la garantía de suministro continuo de materia prima al proceso. El tema del almacenamiento pre y posterior al tratamiento y la posterior distribución del material. Por último, el traslado del costo del proceso al usuario final (Vega-Baudrit, 2021a y b). También se puede considerar que el reciclado de un material plástico, debido a su exposición ambiental, al proceso industrial o a su uso inadecuado en el almacenamiento de materiales tóxicos, podría ser alterado y ser una fuente de toxicidad para los seres humanos.

Otra alternativa viable, aunque algo costosa, es el empleo de polímeros biodegradables y compostables como el ácido poliláctico mostrado en la figura 9, a través de un proceso de hidrólisis o de fermentación de la biomasa residual.

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero compostable industrialmente y biodegradable. Necesita estar en presencia de oxígeno, con agitación, temperatura adecuada, presencia de sales y de los microorganismos adecuados para que se dé la biodegradación. Asimismo, el proceso de síntesis no es fácil, requiere de materia prima muy pura, y es complejo. También se encuentra el poli-hidro-

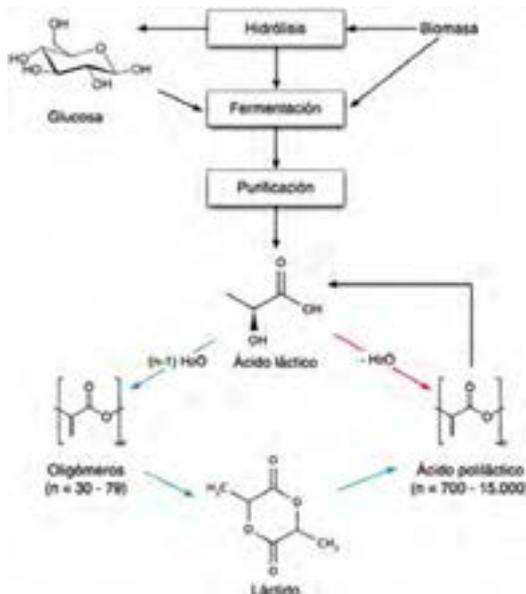
FIGURA 8. Parte de las propiedades de un polímero a ser consideradas en un procesamiento.



Fuente: Vega-Baudrit (2021).

xibutirato (PHB), un polímero perteneciente a la clase de los poliésteres, producido a raíz de la ingesta de glucosa, a partir de microorganismos como la *Ralstonia metallidurans* o el *Bacillus megaterium*, y es biodegradable. Fue aislado y caracterizado en 1925 por el microbiólogo francés Maurice Lemoigne (Villalobos-Vega *et al.*, 2021).

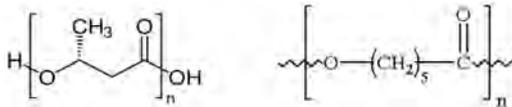
FIGURA 9. Proceso de obtención del ácido poliláctico (PLA) a partir de un proceso de hidrólisis y de fermentación de la biomasa residual.



Fuente: Villalobos-Vega *et al.* (2021).

También se tiene a la poli-caprolactona (PCL), un polímero de la familia de los poliésteres alifáticos, cuya unidad monomérica es la ϵ -caprolactona (figura 10).

FIGURA 10. Estructura del PHB y del PCL, respectivamente.



Fuente: Villalobos-Vega *et al.* (2021).

Una tercera opción, es el aprovechamiento de los procesos de biorrefinería, dentro del contexto de la economía circular. La biorrefinería es como la refinería del petróleo, pero en lugar de emplear petróleo como material de partida, emplea biomasa para la obtención de materiales y energía, y todo lo positivo que implica para el medio ambiente. Como se observa en la figura 11, de diferentes tipos de procesos (químicos, enzimáticos, mecánicos, entre otros), es posible obtener productos de alto valor agregado como la lignina, la celulosa y el almidón, además de la fermentación de los jugos (dextranos), empleando métodos enzimáticos o microorganismos como el *Leuconostoc mesenteroides* (Menezes *et al.*, 2021; Lecot *et al.*, 2021; Mora-Sandí *et al.*, 2021).

FIGURA 11. Obtención de materiales de alto valor agregado a partir de la biomasa.



Fuente: Vega-Baudrit (2021); Amores *et al.* (2022).

A partir de la celulosa, se puede obtener nanocelulosa, la cual posee un mayor valor agregado respecto a la celulosa, y se ha visto que mejora la producción de papel; se puede utilizar en la industria de las pinturas, cosméticos, medicina y farmacia, así como en la producción de material para embalaje en industria alimentaria como un nanomaterial de refuerzo. Se han observado también, importantes avances en la producción de láminas y pantallas para televisión, y se le considera el material que puede sustituir al uso de muchos tipos

de plástico. Se le estima un mercado de \$8.2 billones de dólares, con un 4.2% de crecimiento anual (Vega-Baudrit, 2021). Sin embargo, aún resulta muy costoso obtener nanocelulosa. Por esta razón, diferentes grupos de investigación buscan estrategias para optimizar la obtención de nanocelulosa involucrando diversas metodologías de innovación. Entre ellas destaca el uso de biofactorías con base en microorganismos, entre estos, el mayor productor corresponde a las bacterias del género *Gluconacetobacter*, destacándose la especie *Gluconacetobacter xylinus*, bacteria estrictamente aerobia, capaz de sintetizar celulosa como una membrana en la superficie de medios líquidos (Liu *et al.*, 2016).

Otro polímero natural muy estudiado es el almidón, puesto que es económico y muy abundante en el mundo vegetal. Su uso puede desempeñar un papel decisivo en la sustitución de plásticos sintéticos, permitiendo así disminuir el problema de acumulación de desechos plásticos (Shafqat *et al.*, 2021). La obtención de productos químicos y nuevos materiales a partir de fuentes renovables no es una idea nueva. Sin embargo, el reto está en desarrollar la biotecnología necesaria, para adaptar los productos a procesos y aplicaciones reales, que sean más competitivas y generen una verdadera revolución transformándose en una realidad en el mercado.

MP y NP: ambiente y salud

Afectación en el ambiente

Si bien los riesgos ecológicos y a la salud aún no son muy evidentes, se sospecha que en zonas marino-costeras, así como en sedimentos, los riesgos inherentes a la presencia y transformación de los MP pueden ser potenciados debido a las características fisicoquímicas del entorno (pH, radiación solar, ausencia de oxígeno y poblaciones de microorganismos). Reportes recientes sugieren la preferencia de algunas especies de microorganismos acuáticos en ambientes costeros para formar biolaminas y colonizar matrices particulares de microplásticos. Estas preferencias podrían desempeñar un rol en la diversidad de las comunidades acuáticas, al promover el crecimiento y dispersión de estos microorganismos en materiales con alta movilidad en estos entornos (Dudek *et al.*, 2020). Es importante evaluar todo el ciclo de vida del material plástico, desde su generación hasta el proceso de gestión del desecho, de tal forma que se permita una evaluación de la economía circular del material.

Los microplásticos han sido encontrados en las regiones polares remotas, específicamente en altas concentraciones en los núcleos de hielo marino (Peeken *et al.*, 2018). La mayoría de los que han sido detectados en los núcleos de hielo eran menores a 50 μm , con un promedio del 67% de las partículas dentro del tamaño más pequeño detectable de 11 μm (Peeken *et al.*, 2018). De igual manera, también han sido reportadas en la parte más profunda del océano, en los sedimentos de las fosas de las Marianas se han encontrado de 200 a 2,200 pedazos por litro, en donde la mayoría de las microfibras de plásticos tenían una medida de 1-3 mm de longitud en el agua del océano y de 0.1-

0.5 mm en longitud en el sedimento (Peng *et al.*, 2018). Se ha dado a conocer la presencia de microplásticos en regiones remotas, lo cual ha sido explicado por el ciclo del plástico (Horton y Dixon, 2018) en donde los microplásticos acumulados en los océanos son tan pequeños que se encuentran presentes en la evaporación que forman las nubes de la lluvia. Es por esto que esta lluvia contiene microplásticos y es posteriormente depositada en las regiones montañosas y en otras regiones remotas. Por consiguiente, los lagos y ríos transportan los microplásticos de regreso a los océanos, formando lo que se ha denominado el ciclo del plástico (Geyer *et al.*, 2017).

Por otra parte, la situación de los microplásticos en la costa del pacífico ecuatorial es especialmente preocupante por afectar una de las zonas de riqueza natural más importante como son las Islas Galápagos, según datos de Mingas por el Mar de Ecuador (Carrere, 2019), en el año se recogieron toneladas de basura de las playas del Ecuador, lo cual plantea un problema real de generación de residuos plásticos en la región continental, añadiendo que, en este país, la basura de los ríos, lagos, lagunas y esteros casi siempre termina en el mar, siendo esta basura portadora de residuos plásticos y por supuesto microplásticos (Álvarez y Bonilla 2020). Esta situación ambientalmente compleja se agrava, pues los plásticos residuales no recogidos en las playas del Ecuador continental, por efecto de la corriente de Humboldt, terminan en las costas de las islas Galápagos; lamentablemente, estas partículas de microplásticos que llegan a Galápagos probablemente no solo provienen del sur de Ecuador, desde la cuenca de Guayaquil, sino, además, de la costa norte de Perú, debiendo recalarse, que no hay partículas provenientes del Pacífico noroccidental ni del sudeste asiático (Álvarez y Bonilla, 2020). Por la riqueza natural de este archipiélago, la contaminación con microplásticos puede dañar especies especialmente sensibles y únicas de esta reserva natural.

Afectación en la salud humana

Todo aporte a la mitigación de la problemática de los MP —basado en evidencia científica— y sus efectos en la salud humana se encuentra aún en estado primario. Las posibles alternativas o soluciones deben ir orientadas primero en la prevención, así como en mejorar la gestión de los desechos; todo enmarcado en procesos de educación, capacitación, cambios en los hábitos de consumo, y concientización de la población. Se debe trabajar fuertemente en normativas y armonización en nuestros países, de tal forma que se generen regulaciones en favor del ambiente, pero que incluyan aspectos que no vayan en detrimento ni de la economía ni los aspectos sociales de la región, tomando en cuenta todos los actores de la sociedad.

La contaminación del hábitat por plásticos de una especie puede inducir un desbordamiento zoonótico (desde el reservorio al hombre) y, con ello, una posible pandemia, resultando en un evento negativo para la salud pública (Chaber, 2018), un ejemplo es el nuevo coronavirus que causa COVID-19, tienen el potencial de causar pandemias globales. Los patógenos zoonóticos

pueden ser bacterianos, virales o parasitarios, o pueden involucrar agentes no convencionales y propagarse a los humanos a través del contacto directo o a través de alimentos, agua o el medio ambiente (World Health, 2020).

Por otro lado, existen muchas especies (como los pinnípedos y cetáceos, por ejemplo) que portan enfermedades derivadas de un ancestro terrestre, el morbillivirus, responsable del virus humano del sarampión, el virus del moquillo canino, el virus de la peste bovina y el virus de la peste de rumiantes pequeños. En 1988, frente a las costas del noroeste de Europa se produjo una mortandad masiva de más de 17 mil focas, atribuida a un morbillivirus, más tarde designado como virus del moquillo focino (Barrett *et al.*, 1995). Muchas especies de pinnípedos también están infectadas por el virus del herpes (Harder *et al.*, 1996), observándose una alta mortandad (> 16,000) de focas de puerto en 1985. Se ha especulado que aquellos animales marinos que habitan en zonas costeras contaminadas acumulan mayores niveles de contaminantes ambientales a través de la cadena alimentaria, volviéndose más susceptibles a las enfermedades.

Inicialmente, los microplásticos fueron considerados partículas inertes, pero en la actualidad son reconocidos como potencialmente dañinos para los organismos (Anbumani y Kakkar, 2018; Galloway, 2015), presentando un efecto dependiente de la exposición y la susceptibilidad. Los mismos pueden generar estrés oxidativo, citotoxicidad, translocación a otros tejidos, y, debido a su naturaleza persistente, limitan su remoción de los organismos, lo cual conlleva a una inflamación crónica con un elevado riesgo de cáncer. También han sido asociados con el incremento en la incidencia de las enfermedades inmunes y neurodegenerativas. Aunado a esto, los MP pueden liberar químicos, ya sea desde sus matrices o adsorbidos desde el ambiente, (Crawford y Quinn, 2017) así como fungir como vectores para microorganismos patógenos (Kirstein *et al.*, 2016), pesticidas e incluso metales pesados.

Investigadores han reportado que los microplásticos tienen la capacidad de generar estrés oxidativo, ya sea por medio de la liberación de especies oxidantes adsorbidas en su superficie o debido a las especies reactivas de oxígeno liberadas durante las respuestas inflamatorias (Kelly y Fussell, 2012; Valavanidis *et al.*, 2013). Se ha evidenciado la generación de estrés oxidativo en el pez cebra (*Danio rerio*) (Lu *et al.*, 2016) y en ratones (Deng *et al.*, 2017), posterior a su exposición a microplásticos.

Se considera que la citotoxicidad dada a conocer es el resultado de la toxicidad de la partícula, del estrés oxidativo y de la inflamación. La internalización celular de los microplásticos ha sido descrita previamente para el poliestireno en cultivos celulares, incluyendo macrófagos, eritrocitos y células epiteliales alveolares de ratas (Yacobi *et al.*, 2008). También se ha informado que, dentro de las células, los microplásticos no se encuentran asociados con la membrana, por lo cual se encuentran potencialmente en interacción con estructuras intracelulares (Geiser *et al.*, 2005). Estudios *in vitro* han demostrado citotoxicidad ocasionada por las partículas de plástico recolectadas del ambiente (Furukuma y

Fujii, 2016). Además, se ha reportado que la exposición a poliestireno es capaz de generar especies reactivas de oxígeno, así como estrés en el retículo endoplasmático en los macrófagos y cultivos celulares de células epiteliales humanas de pulmón, lo cual conlleva a autofagia como mecanismo de muerte celular (Chiu *et al.*, 2015). Por lo anteriormente mencionado, la citotoxicidad y el estrés oxidativo son mecanismos importantes como posibles explicaciones para la toxicidad presentada por los microplásticos y su capacidad de generar afectaciones a la salud de distintos organismos.

Caso específico de los NP

En el asunto particular de los NP, debido a las preocupaciones ambientales, el destino y sus posibles efectos adversos, se han incrementado los estudios para evaluar el peligro potencial de la fragmentación de estos materiales en nanopartículas. La principal preocupación es que las nanopartículas pueden mostrar propiedades químicas y físicas marcadamente diferentes a las de su forma de nanomaterial. Hay un estudio sobre los riesgos potenciales de los nanoplásticos de poliéster para los humanos, que discute la influencia del tamaño de las partículas y la química de la superficie, con el fin de comprender los posibles riesgos de los nanoplásticos para los humanos y brindar recomendaciones para estudios futuros (Lehner *et al.*, 2019).

Otros estudios revelan que los productos de consumo de uso común, como las bolsas de nylon de grado alimenticio de un solo uso y los vasos para bebidas calientes revestidos con polietileno de baja densidad, liberan partículas de plástico de tamaño nanométrico cuando se exponen al agua. Se encontró que la cantidad de partículas liberadas en el agua caliente por el nylon de calidad alimentaria fue 7 veces mayor en comparación con los vasos de bebidas de un solo uso. Sobre la base de la densidad del número de partículas, las partículas liberadas en el agua desde un solo vaso de bebida caliente de 300 ml equivalen a una partícula por cada siete células en el cuerpo humano en un rango de tamaño disponible para la absorción celular. Este estudio no evalúa efectos adversos sobre la salud humana (Zangmeister *et al.*, 2022).

Del mismo modo, soluciones para mejorar la capa asfáltica empleando plástico reciclado, ya están siendo estudiadas por su posible efecto en la generación de NP en el ambiente (Veropalumbo *et al.*, 2023), aunque no indican estudios sobre su efecto en los seres humanos. Un estudio sobre el transporte atmosférico de MP y NP, y el intercambio océano-atmósfera apunta a un ciclo plástico marino muy complejo, con implicaciones negativas para la salud humana y de los ecosistemas. No obstante, tampoco este estudio indica esas implicaciones negativas (Allen *et al.*, 2022).

Regulaciones relacionadas con los MP y los NP

Existen pocas normas y regulaciones a nivel internacional respecto al análisis de los MP y NP. La Asamblea de las Naciones Unidas para el Medio Am-

biente (2014) realizó una investigación a nivel global sobre basuras marinas, enfocada en plásticos y MP, atendiendo diversas causas, entre ellas: “los graves efectos que las basuras marinas, en particular los plásticos procedentes de fuentes terrestres y marinas, pueden tener en el medio marino, los ecosistemas marinos, los recursos naturales marinos, la pesca, el turismo y la economía, así como sus posibles riesgos para la salud humana”.

En 2015, el Grupo de expertos del Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA) publicó un estudio específico sobre MP en el medio marino (GESAMP, 2015), y la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura estudió el impacto de los MP en las especies pesqueras de consumo comercial. Entre las principales conclusiones se tiene un acusado incremento en el estudio de estos materiales por parte de ONG's, investigadores, políticos, organismos internacionales, medios de comunicación, entre otros. Se espera que este documento sirva de base para la toma de decisiones en los encargados de formular políticas. Se incluyen los tipos de fuentes, su distribución y destino, impactos ecológicos, y aspectos comerciales y socioeconómicos (Zamora-Bornachera *et al.*, 2021).

La ONU, en el año 2017, presentó una iniciativa denominada “20 formas de reducir el plástico en tu rutina” (ONU, 2018). Entre las que encontramos: usar un cepillo de dientes biodegradable de bambú con cerdas naturales; usar hilo dental de fibra natural recubierto con cera de abeja, pues la seda dental tradicional está hecha de nylon o teflón, que es el mismo material de una sartén antiadherente; evitar el uso de sartenes antiadherentes recubiertos de teflón; usar productos para el cabello que no contengan ingredientes plásticos como sílica y petróleo, entre otras disposiciones. Desafortunadamente, son recomendaciones muy puntuales y superficiales, basadas en el rechazo de ciertos productos y en reformulaciones. Las disposiciones deben incluir aspectos ambientales y sociales, así como económicos. Se deben considerar aspectos de prevención antes que remediación, basados en evidencia y conocimiento científico. Se debe incluir mucha capacitación y educación integral, y, por supuesto, considerar todos los actores de la sociedad. Posterior a esa iniciativa de la ONU, se publicó: “Límites legales de los productos plásticos y los microplásticos: examen a escala mundial de las leyes y los reglamentos nacionales”, del PNUMA en asociación con el World Resources Institute (WRI). Se incluyen: las características de las leyes y reglamentos nacionales; definiciones de MP y prohibiciones de su uso y fabricación; productos incluidos; exenciones; fechas de introducción; países involucrados; medidas de carácter voluntario; iniciativas voluntarias del gobierno y de la industria; el respaldo de los gobiernos regionales a la prohibición de las MP y otras iniciativas voluntarias (Excell *et al.*, 2018).

En ese documento se mencionan los 8 países que cuentan con regulaciones relacionadas con los MP que son Canadá, Estados Unidos, Francia, Nueva Zelanda, Reino Unido, Corea del Sur y Suecia (tabla 3). En algunas de esas regulaciones incluso se prohíbe el uso y la importación de productos relacionados con MP intencionales.

TABLA 3. Leyes y normas relacionadas con los MP.

País	Nombre de la ley o norma
Canadá	Reglamento sobre las micropartículas en los artículos de tocados, de 2017.
Estados Unidos	Ley de aguas sin micropartículas de 2015.
Francia	Ley de 2016 sobre la reivindicación de la biodiversidad, la naturaleza y el paisaje.
Italia	Ley de presupuesto general de 2018 y la Ley núm. 205 del 2017.
Nueva Zelanda	Reglamento sobre la reducción al mínimo de los desechos (micropartículas) de 2017. Ley de 2008 de reducción al mínimo de los desechos.
Reino Unido	Reglamento sobre la protección del medio ambiente (entre 2017 y 2018).
República de Corea	Reglamento sobre las normas de seguridad aplicables a los cosméticos.
Suecia	Reglamento relacionado con la manipulación, la importación y la exportación de productos químicos.

Fuente: Excell *et al.* (2018).

Para el año 2019 se publica el documento “Environmental and health risk of microplastic pollution”, por parte de la Comisión Europea SAM. Incluye una introducción a los plásticos, MP y los NP, así como políticas para prevenir y reducir la contaminación con MP, además de la cooperación global. El tema principal del documento incluye el eslogan “Haciendo a la ciencia parte del debate” (Muthu, 2021). En diciembre del 2020, se publicaron los resultados de la European Chemicals Agency (ECHA), dentro del Comité para la Evaluación de Riesgos y Análisis Socioeconómico, específicamente en temas de microplásticos intencionalmente agregados. Se ofrece una definición regulatoria de microplásticos, así como una legislación de microplásticos intencionalmente agregados (ECHA, 2020).

Para octubre de 2021, en el marco de la Organization for Economic Cooperation and Development (OECD), dentro del marco del Environment Policy Committee, se dictaron las “Policies to reduce microplastics in water, Focus on textiles and tyres”. A diferencia de los anteriores informes, este se centra en el verdadero problema respecto a los microplásticos incidentales, es decir, los que se producen por el desgaste de las llantas y el lavado continuo de la ropa (OECD, 2021).

En los países que conforman la Red Micro y Nano Allpa Pacha no hay legislación definida respecto a la contaminación emergente por microplásticos y sus riesgos, sin embargo, empezaron a dictarse normativas en relación con plásticos de un solo uso en Colombia, Costa Rica, Perú, Panamá y Chile. Colombia ha reglamentado la gestión ambiental de los residuos de envases y empaques de papel, cartón, plástico, vidrio, metal y se toman otras determinaciones (Mi-

nisterio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, 2018), así como en el Departamento Archipiélago de San Andrés, Providencia y Santa Catalina, mediante la Ley 1973, de 2019, a través de la cual se regula y prohíbe el ingreso, la comercialización y el uso de bolsas y otros materiales plásticos, exceptuando aquellos plásticos: reutilizables, biodegradables, reciclables, y que se demuestre su aprovechamiento a través del reciclaje o la recuperación energética, y que cuenten con un contenido de materia prima 100% reciclada (Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible, Gobierno de Colombia, 2019).

En Ecuador, en el 2021, se presentó el documento “Compilación medio ambiente y obra pública”, siendo miembros plenos los representantes de Argentina, Bolivia, Brasil, Colombia, Ecuador, Paraguay, Perú, Uruguay y Venezuela. Este documento surgió como producto de la inversión que han realizado los gobiernos —en los últimos años— en temas de infraestructura en materia de educación, vialidad y salud, entre otros, así como de las consecuencias ambientales que han generado todas estas obras públicas. Se presentan leyes como la “Ley N° 17.261 de 13 de Janeiro de 2020”, para prohibir el uso de ciertos plásticos de un uso (Riofrío *et al.*, 2021). En Chile, la Ley 21368, promulgada en el 2021, regula la entrega de plásticos de un solo uso y las botellas plásticas. Esta ley tiene como objetivo proteger el medio ambiente y disminuir la generación de residuos, mediante la limitación en la entrega de productos de un solo uso en establecimientos de venta de alimentos, el fomento a la reutilización y la certificación de los plásticos de un solo uso, así como de las botellas plásticas desechables (Riofrío *et al.*, 2021). En Ecuador, se emitió la ordenanza provincial, que promueve el consumo responsable mediante la regulación de la comercialización y distribución de productos plásticos desechables y envases desechables de poliestireno expandido (espumafón, espumaflex, estereofón) en las Islas Galápagos (Riofrío *et al.*, 2021).

En ese mismo sentido, para avanzar en la solución de la problemática, los presidentes de la República de Chile, de la República de Colombia, de los Estados Unidos Mexicanos, y de la República del Perú, reunidos en Lima, Perú, el 6 de julio de 2019, en la XIV Cumbre de la Alianza del Pacífico, firman la Declaración Presidencial Sobre la Gestión Sostenible de los Plásticos, con el propósito de promover la cooperación (SELA, 2019).

En el caso de Costa Rica, se han trabajado iniciativas para prohibir el uso de poliestireno en las instituciones. Hay algunas iniciativas en el gobierno respecto a los MP. Por otro lado, y con motivo de la celebración del Día Mundial de la Inocuidad de los Alimentos (7 de junio); el Ministerio de Economía, Industria y Comercio MEIC y CODEX de Costa Rica, bajo este contexto, organizaron una serie de paneles denominados “Inocuidad de los alimentos, un asunto de todos”. Uno de estos paneles fue “Procesos de normalización y regulación de la nanotecnología y los nanomateriales como prevención de la nanotoxicidad”. Participaron expositores de Argentina, México y Costa Rica, los dos primeros países con amplia experiencia en la temática, y mayores avances en los temas de nanorregulación.

Para 2022, aún no se han establecido normas específicas en el International Organization for Standardization (ISO), dentro de su Comité Técnico de Nanotecnología TC229, con el fin de evaluar la toxicidad de los NP, aunque sí hay otras normas generales para la evaluación de nanomateriales, como la norma ISO/TS 4988:2022 “Nanotechnologies – Toxicity assessment and bioassimilation of manufactured nano-objects in suspension using the unicellular organism *Tetrahymena sp*”, o la norma ISO 10808:2010 “Nanotechnologies – Characterization of nanoparticles in inhalation exposure chambers for inhalation toxicity testing”. Sin embargo, en el comité ISO/TR 21960:2020(en) del Comité de Plásticos —Aspectos ambientales—, se incluye ya una definición de los MP y los NP.

Para ese mismo año, se publica también un documento recopilatorio de políticas y regulaciones a nivel mundial sobre la polución de microplásticos, principalmente (Usman *et al.*, 2022). Esta revisión provee las estrategias de gobernanza global y local, actualmente destinadas a mitigar la contaminación plástica, sus limitaciones y direcciones futuras. Este estudio reveló varios aspectos de la contaminación por MP que no se consideran por falta de políticas; una laxitud en su implementación, así como una aparente falta de índices para determinar el impacto de las regulaciones. También indica que no existe una regulación sobre la contaminación de los alimentos y el agua potable por parte de los MP, lo cual se puede extender a los NP; tanto como una aparente falta de financiamiento para la investigación sobre los efectos de los plásticos en la salud y sus alternativas. El documento concluye indicando la necesidad de un enfoque bien coordinado a todo nivel, de tal forma que permita ampliar las políticas en todos los países, y llevarlas del papel a acciones medibles, holísticas y realizables en beneficio de la humanidad y su entorno (Usman *et al.*, 2022).

La Red Micro y Nano Allpa Pacha

La red está conformada por científicos de Chile, Perú, Costa Rica, Colombia, Ecuador, Panamá y México. El objetivo principal es establecer una red de colaboración científica internacional para la geolocalización, monitoreo y caracterización de MP y NP presentes en las costas del Océano Pacífico en el continente americano, para aportar con evidencia y datos armonizados en la toma de decisiones, en la enseñanza y en la planificación de medidas de control y regulación de estos contaminantes. Se espera facilitar la cooperación entre investigadores de países de la costa del Pacífico americano, y así establecer una alianza científica en el desarrollo de temáticas afines a MP y NP por medio de estrategias de trabajo colaborativo interdisciplinar e internacional en estos estudios. Asimismo, unificar y armonizar criterios de estudio, incluyendo monitoreo y evaluación, así como toma y análisis de datos entre los diferentes países de la red.

Con la implementación de una red de monitoreo transnacional armonizada de MP y NP, se espera poder realizar comparativas entre los distintos

países y convertirnos en referente global. De igual forma, con la generación de *Big data*, se espera el progreso de estrategias de manejo entre los diferentes países de la red, con interés en el desarrollo sustentable. Por último, se confía en poder implementar instancias de educación relacionadas con MP y NP, empleando evidencias científicas, para apoyar un cambio de conducta en la población que aporte a disminuir la contaminación ambiental con plástico. Se esperaría, además, la incidencia en la creación y revisión de políticas nacionales respecto a los procesos de regulación en el sector plástiquero.

Conclusiones

Los MP y los NP suponen un gran riesgo ambiental, al producir estos una contaminación imperceptible pero omnipresente en los distintos hábitats tanto acuáticos como terrestres. Este abundante auge tanto en contaminación como en estudio ha provocado que estos materiales hayan pasado a ser catalogados como contaminantes emergentes, que podrían tener el potencial de provocar un gran impacto ecológico, así como efectos adversos sobre la salud.

Los MP y los NP se están convirtiendo en un problema cada vez más apremiante, pues su presencia en el medio ambiente va en aumento, y no existen estrategias desarrolladas para su eliminación, siendo a su vez muy persistentes como material. Este contaminante puede provenir de multitud de fuentes, destacando las fuentes terrestres.

Existen muchas características de los MP y NP sin investigar, como la interacción con otros productos químicos, su impacto de la morfología en la biodisponibilidad, formación de adherencias y liberación de las mismas durante su contacto con los compartimentos ambientales, dependencia de su composición con su comportamiento y destino, entre otras.

Es importante buscar el diseño de bioensayos de laboratorio —bajo condiciones controladas— que simulen la exposición de los organismos a MP y NP en entornos naturales marinos, con el fin de reproducir las rutas transformativas que siguen estos materiales en el entorno.

Todo aporte a la mitigación del problema de los MP y NP debe incluir la concientización, la prevención y la reducción, mediante un enfoque integral de educación y capacitación, y considerando todos los actores de la sociedad, responsables de la problemática generada, bajo un enfoque de evidencia científica.

Con ese fin se creó la Red Micro y Nano Allpa Pacha, para aportar, con evidencia científica, metodologías y datos estandarizados en la toma de decisiones, en la enseñanza y en la planificación de medidas de control y aporte a la regulación de estos contaminantes en nuestros países y en nuestros ecosistemas.

Referencias

Álvarez, G., Bonilla, A. (2020). *¿Cómo afectan los micro y macroplásticos en los océanos, y cuál es la situación en el Ecuador?* <http://www.yakumuseoagua.gob.ec/>.

- Allen, D., Allen, S., Abbasi, S., Baker, A., Bergmann, M., Brahney, J., Butler, T. M., Duce, R. A., Eckhardt, S., Evangeliou, N., Jickells, T., Kanakidou, M., Kershaw, P., Laj, P., Levermore, J., Li, D., Liss, P., Liu, K., Mahowald, N., Masque, P., Materić, D., Mayes, A. G., McGinnity, P., Osvath, I., Prather, K. A., Prospero, J. M., Revell, L. E., Sander, S. G., Shim, W. J., Slade, J., Stein, A., Tarasova, O., Wright, S. (2022). Microplastics and nanoplastics in the marine-atmosphere environment. *Nature Reviews Earth & Environment*, 3: 393-405. <https://doi.org/10.1038/s43017-022-00292-x>.
- Amores-Monge, V., Goyanes, S., Ribba, L., Lopretti, M., Sandoval-Barrantes, M., Camacho, M., Corrales-Ureña, Y., Vega-Baudrit, J. R. (2022). Pineapple agro-industrial biomass to produce biomedical applications in a circular economy context in Costa Rica. *Polymers*, 14: 4864. <https://doi.org/10.3390/polym14224864>.
- Anbumani, S., Kakkar, P. (2018). Ecotoxicological effects of microplastics on biota: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 25(15): 14373-14396. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1999-x>.
- Barrett, T., Blixenkron-Møller, M., Di Guardo, G., Domingo, M., Duignan, P., Hall, A., Mamaev, L., Osterhaus, A. D. (1995). Morbilliviruses in aquatic mammals: report on round table discussion. *Veterinary Microbiology*, 44(2-4): 261-265. [https://doi.org/10.1016/0378-1135\(95\)00019-7](https://doi.org/10.1016/0378-1135(95)00019-7).
- Bermúdez-Guzmán, L., Alpizar-Villalobos, C., Gatgens-García, J., Jiménez-Huezo, G., Rodríguez-Arias, M., Molina, H., Villalobos, J., Paniagua, S. A., Vega-Baudrit, J. R., Rojas-Jiménez, K. (2020). Microplastic ingestion by a herring *Opisthonema* sp. in the Pacific coast of Costa Rica. *Regional Studies in Marine Science*, 38: 101367. <https://doi.org/10.1016/j.rsma.2020.101367>.
- Boucher, J., Friot, D. (2017). *Primary microplastics in the oceans: a global evaluation of sources*. Gland, Switzerland: IUCN, 43. <https://doi.org/10.2305/IUCN.CH.2017.01>.
- Boyero, L., López-Rojo, N., Bosch, J., Alonso, A., Correa-Araneda, F., Pérez, J. (2020). Microplastics impair amphibian survival, body condition and function. *Chemosphere*, 244: 125500. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125500>.
- Carrere, M. (2019). No existe un solo lugar en las Galápagos libre de plástico. <https://es.mongabay.com/2019/05/ecuador-contaminacion-plastico-galapagos-video/>.
- Chaber, A. L. (2018). The era of human-induced diseases. *Ecohealth*, 15(1): 8-11. <https://doi.org/10.1007/s10393-017-1299-9>.
- Chagnon, C., Thiel, M., Antunes, J., Ferreira, J. L., Sobral, P., Christian Ory, N. (2018). Plastic ingestion and trophic transfer between Easter Island flying fish (*Cheilopogon rapanouiensis*) and yellowfin tuna (*Thunnus albacares*) from Rapa Nui (Easter Island). *Environmental Pollution*, 243: 127-133. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.042>.
- Chiu, H. W., Xia, T., Lee, Y. H., Chen, C. W., Tsai, J. C., Wang, Y. J. (2015). Cationic polystyrene nanospheres induce autophagic cell death through the induction of endoplasmic reticulum stress. *Nanoscale*, 7(2): 736-746. <https://doi.org/10.1039/C4NR05509H>.
- Collard, F., Gilbert, B., Eppe, G., Parmentier, E., Das, K. (2015). Detection of anthropogenic particles in fish stomachs: an isolation method adapted to identifica-

- tion by Raman spectroscopy. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 69(3): 331-339. <https://doi.org/10.1007/s00244-015-0221-0>.
- Cornejo-D'Ottone, M., Molina, V., Pavez, J., Silva, N. (2020). Greenhouse gas cycling by the plastisphere: The sleeper issue of plastic pollution. *Chemosphere*, 246: 125709. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125709>.
- Corradini, F., Meza, P., Eguiluz, R., Casado, F., Huerta-Lwanga, E., Geissen, V. (2019). Evidence of microplastic accumulation in agricultural soils from sewage sludge disposal. *Science of The Total Environment*, 671: 411-420. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.368>.
- Cox, K. D., Covernton, G. A., Davies, H. L., Dower, J. T., Juanes, F., Dudas, S. E. (2019). Human consumption of microplastics. *Environmental Science & Technology*, 53(12): 7068-7074. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b01517>.
- Cózar, A., Echevarría, F., González-Gordillo, J. I., Irigoien, X., Úbeda, B., Hernández-León, S., Palma, A. T., Navarro, S., García-de-Lomas, J., Ruiz, A., Fernández-de-Puelles, M. L. Duarte, C. M. (2014). Plastic debris in the open ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 111(28): 10239. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.1314705111>.
- Crawford, C. B., Quinn, B. (2017). 6 - The interactions of microplastics and chemical pollutants. *Microplastic Pollutants*, 131-157. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-04315-5>.
- Croxatto Vega, G., Gross, A., Birkved, M. (2021). The impacts of plastic products on air pollution – A simulation study for advanced life cycle inventories of plastics covering secondary microplastic production. *Sustainable Production and Consumption*, 28: 848-865. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2021.07.008>.
- De la Torre, G., Mendoza Castilla, L., Carhuapoma, R. L. (2019). Microplastic contamination in market bivalve *Argopecten purpuratus* from Lima, Peru. *Manglar*, 16: 85-89. <http://dx.doi.org/10.17268/manglar.2019.012>.
- Deng, Y., Zhang, Y., Lemos, B., Ren, H. (2017). Tissue accumulation of microplastics in mice and biomarker responses suggest widespread health risks of exposure. *Scientific Reports*, 7(1): 46687. <https://doi.org/10.1038/srep46687>.
- Dudek, K. L., Cruz, B. N., Polidoro, B., Neuer, S. (2020). Microbial colonization of microplastics in the Caribbean Sea. *Limnology and Oceanography Letters*, 5 (1): 5-17. <https://doi.org/10.1002/lol2.10141>.
- ECHA (European Chemicals Agency). (2020). Committee for Risk Assessment (RAC). Committee for Socio-economic Analysis (SEAC). ECHA/RAC/RES-O-0000006790-71-01/F. *Opinion on an Annex XV dossier proposing restrictions on intentionally-added microplastics*. <https://echa.europa.eu/documents/10162/5a730193-cb17-2972-b595-93084c4f39c8>.
- Enyoh, C. E., Shafea, L., Verla, A. W., Verla, E. N., Qingyue, W., Chowdhury, T., Paredes, M. (2020). Microplastics exposure routes and toxicity studies to ecosystems: an overview. *Environmental Analysis Health and Toxicology*, 35(1): e2020004. <https://doi.org/10.5620/eaht.e2020004>.
- Eriksen, M., Lebreton, L. C. M., Carson, H. S., Thiel, M., Moore, C. J., Borerro, J. C., Galgani, F., Ryan, P. G., Reisser, J. (2014). Plastic pollution in the world's oceans:

- more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. *PLOS ONE*, 9(12): e111913. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0111913>.
- Excell, C., Salcedo-La Viña, C., Worker, J., Moses, E. (2018). *Legal limits on single-use plastics and microplastics: a global review of national laws and regulation*. United Nations Environment Programme, Nairobi, Kenya, 1-118.
- Fernández-Ojeda, C., Costa Muniz, M., Pereira Cardoso, R., Meigikos dos Anjos, R., Huaranga, E., Nakazaki, C., Henostroza, A., Garcés-Ordóñez, O. (2021). Plastic debris and natural food in two commercially important fish species from the coast of Peru. *Marine Pollution Bulletin*, 173: 113039. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.113039>.
- Free, C. M., Jensen, O. P., Mason, S. A., Eriksen, M., Williamson, N. J., Boldgiv, B. (2014). High-levels of microplastic pollution in a large, remote, mountain lake. *Marine Pollution Bulletin*, 85(1): 156-163. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.001>.
- Furukuma, S., Fujii, N. (2016). *In vitro* cytotoxicity evaluation of plastic marine debris by colony-forming assay. *Japanese Journal of Environmental Toxicology*, 19(2): 71-81. [10.11403/jset.19.71](https://doi.org/10.11403/jset.19.71). <https://doi.org/10.11403/jset.19.71>.
- Galloway, T. S. (2015). Micro- and nano-plastics and human health. En Melanie Bergmann, Lars Gutow y Michael Klages (eds.), *Marine Anthropogenic Litter*. Cham: Springer International Publishing, 343-366. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-16510-3_13.
- Garcés-Ordóñez, O., Mejía-Esquivia, K. A., Sierra-Labastidas, T., Patiño, A., Blandón, L. M., Espinosa Díaz, L. F. (2020). Prevalence of microplastic contamination in the digestive tract of fishes from mangrove ecosystem in Cispata, Colombian Caribbean. *Marine Pollution Bulletin*, 154: 111085. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111085>.
- Geiser, M., Rothen-Rutishauser, B., Kapp, N., Schürch, S., Kreyling, W., Schulz, H., Semmler, M., Vinzenz, I. H., Heyder, J., Gehr, P., (2005). Ultrafine particles cross cellular membranes by nonphagocytic mechanisms in lungs and in cultured cells. *Environmental Health Perspectives*, 113(11): 1555-1560. <https://doi.org/10.1289/ehp.8006>.
- Gennip, S. J. V., Dewitte, B., Garçon, V., Thiel, M., Popova, E., Drillet, Y., Ramos, M., Yannicelli, B., Bravo, L., Ory, N., Luna-Jorquera, G., Gaymer, C. F. (2019). In search for the sources of plastic marine litter that contaminates the Easter Island Ecoregion. *Scientific Reports*, 9(1): 19662. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56012-x>.
- GESAMP. (2015). *Sources, fate and effects of microplastics in the marine environment: a global assessment* (Koehler, A., Anderson, A., Andrady, A., Arthur, C., Baker, J., Bouwman, H., Gall, S., Hidalgo-Ruz, V., Koehler, A., Law, K., Leslie, H., Kershaw, P., Pahl, S., Potemra, J., Ryan, P., Shim, W., Thompson, R., Takada, H., Turra, A., Wyles, K., (eds.)). IMO/FAO/UNESCO-IOC/UNIDO/WMO/IAEA/UN/UNEP/UNDP. Joint Group of Experts on the Scientific Aspects of Marine Environmental Protection. Rep. Stud. GESAMP: No. 90. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.1.3803.7925>. (Consultado, noviembre 4, 2022).

- Geyer, R., Jambeck, J. R., Lavender Law, K. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7): e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- Gong, Y., Wang, Y., Chen, L., Li, Y., Chen, X., Liu, B. (2021). Microplastics in different tissues of a pelagic squid (*Dosidicus gigas*) in the northern Humboldt Current ecosystem. *Marine Pollution Bulletin*, 169: 112509. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2021.112509>.
- Harder, T. C., M. Harder, H. Vos, K. Kulonen, S. Kennedy-Stoskopf, B. Liess, M. J. Appel, y A. D. Osterhaus. (1996). Characterization of phocid herpes virus-1 and -2 as putative alpha- and gamma herpes viruses of North American and European pinnipeds. *Journal of General Virology*, 77(Pt,1): 27-35. <https://doi.org/10.1099/0022-1317-77-1-27>.
- Hartmann, N. B., Skjolding, L. M., Nolte, T., Baun, A. (2016). Aquatic ecotoxicity testing of nanoplastics – lessons learned from nanoecotoxicology. En *SETAC Europe 26th Annual Meeting – abstract book*. Nantes, France: SETAC Europe, 43-44.
- Hinojosa, I. A., Thiel, M. (2009). Floating marine debris in fjords, gulfs and channels of southern Chile. *Marine Pollution Bulletin*. 58(3): 341-350. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2008.10.020>.
- Horton, A. A., Dixon, S. J. (2018). Microplastics: an introduction to environmental transport processes. *WIREs Water*. 5(2): e1268. <https://doi.org/10.1002/wat2.1268>.
- Huang, W., Song, B., Liang, J., Niu, Q., Zeng, G., Shen, M., Deng, J., Luo, Y., Wen, X., Zhang, Y.(2021). Microplastics and associated contaminants in the aquatic environment: A review on their ecotoxicological effects, trophic transfer, and potential impacts to human health. *Journal of Hazardous Materials*, 405: 124187. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124187>.
- Isobe, A., Iwasaki, S., Uchida, K., Tadashi, T. (2019). Abundance of non-conservative microplastics in the upper ocean from 1957 to 2066. *Nature Communications*, 10(1): 417. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08316-9>.
- Kalčíková, G. (2020). Aquatic vascular plants – A forgotten piece of nature in microplastic research. *Environmental Pollution*, 262: 114354. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114354>.
- Karami, A. (2017). Gaps in aquatic toxicological studies of microplastics. *Chemosphere*, 184: 841-848. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.048>.
- Kelly, F. J., Fussell, J. C. (2012). Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmospheric Environment*, 60: 504-526. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2012.06.039>.
- Kirstein, I. V., Kirmizi, S., Wichels, A., Garin-Fernandez, A., Erler, R., Löder, M., Gerdt, G. (2016). Dangerous hitchhikers? Evidence for potentially pathogenic *Vibrio* spp. on microplastic particles. *Marine Environmental Research*, 120: 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.marenvres.2016.07.004>.
- Lavers, J. L., Bond, A. L. (2017). Exceptional and rapid accumulation of anthropogenic debris on one of the world's most remote and pristine islands. *Proceedings*

of the National Academy of Sciences, 114(23): 6052. <https://doi.org/10.1073/pnas.1619818114>.

- Lecot, N., Gandaras, R., Batista-Menezes, D., Montes de Oca-Vásquez, G., Cabral, P., García, M. F., Vega-Baudrit, J., Cerecetto, H., Lopretti, M. (2021). Preparation and characterization of a novel nanocellulose-derivative as a potential radiopharmaceutical agent. *Waste and Biomass Valorization*, 13: 173-183. <https://doi.org/10.1007/s12649-021-01495-x>.
- Lehner, R., Weder, C., Petri-Fink, A., Rothen-Rutishauser, B. (2019). Emergence of nanoplastic in the environment and possible impact on human health. *Environmental Science & Technology*, 53(4): 1748-1765. <https://doi.org/10.1021/acs.est.8b05512>.
- Liu, M., Zhong, C., Zhang, Y. M., Xu, Z. M., Qiao, C. S., Jia, S. R. (2016). Metabolic investigation in *Gluconacetobacter xylinus* and its bacterial cellulose production under a direct current electric field. *Frontiers in Microbiology*. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00331>.
- Lu, Y., Zhang, Y., Deng, Y., Jiang, W., Zhao, Y., Geng, J., Ding, L., Ren, H. (2016). Uptake and accumulation of polystyrene microplastics in zebrafish (*Danio rerio*) and toxic effects in liver. *Environmental Science & Technology*, 50(7): 4054-4060. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b00183>.
- Mazariegos Ortiz, C. H., Xajil-Sabán, M., Blanda, E., Delvalle-Borrero, D. (2021). Ocurrencia de microplásticos en el tracto digestivo de peces de la Reserva Natural de Usos Múltiples Monterrico, Guatemala. *Ecosistemas*, 30(2): 2188. <https://doi.org/10.7818/ECOS.2188>.
- Menezes, D. B., Diz, F. M., Romanholo Ferreira, L. F., Corrales, Y., Vega-Baudrit, J. R., Costa, L. P., Hernández-Macedo, M. L. (2021). Starch-based biocomposite membrane reinforced by orange bagasse cellulose nanofibers extracted from ionic liquid treatment. *Cellulose*, 28(7):4137-4149. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03814-w>.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Gobierno de Colombia. (2018). *Resolución 1407 de 2018. Por la cual se reglamenta la gestión ambiental de los residuos de envases y empaques de papel, cartón, plástico, vidrio, metal y se toman otras determinaciones*. Colombia. <https://es.scribd.com/document/429800938/resolucion-1407-de-2018-pdf>.
- Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Gobierno de Colombia. (2019). *LEY N° 1973-2019: Por medio de la cual se regula y prohíbe el ingreso, comercialización y uso de bolsas y otros materiales plásticos en el Departamento Archipiélago de San Andrés, Providencia y Santa Catalina e Islas Menores que lo componen, y se dictan otras disposiciones*. Colombia. <https://www.minambiente.gov.co/wp-content/uploads/2021/06/ley-1973-2019.pdf>.
- Ministerio del Medio Ambiente, L. O. S. Cuerpos Legales, Q. U. E. Indica. (2021). *Ley 21368. Regula la entrega de plásticos de un solo uso y las botellas plásticas, y modifica los cuerpos legales que indica*. Chile: 1-7. <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1163603>.
- Miranda, M., Trojzuck, A., Voss, D., Gassmann, S., Zielinski, O. (2016). Spectroscop-

- ic evidence of anthropogenic compounds extraction from polymers by fluorescent dissolved organic matter in natural water. *Journal of the European Optical Society - Rapid publications*, 11. <http://dx.doi.org/10.2971/jeos.2016.16014>.
- Mizraji, R., Ahrendt, C., Pérez-Venegas, D., Vargas, J., Pulgar, J., Aldana, M., Ojeda, P., Duarte, C., Galbán-Malagón, C. (2017). Is the feeding type related with the content of microplastics in intertidal fish gut? *Marine Pollution Bulletin*, 116(1): 498-500. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.008>.
- Mohan, B., He, Q., Chen, Y. (2020). What roles are terrestrial plants playing in global microplastic cycling? *Environmental Science & Technology*, 54(9): 5325-5327. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c01009>.
- Mora-Sandí, A., Ramírez-González, A., Castillo-Henríquez, L., Lopretti-Correa, M., Vega-Baudrit, J. R. (2021). Persea americana agro-industrial waste biorefinery for sustainable high-value-added products. *Polymers*, 13(11). <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/11/1727>.
- Muthu, Subramanian Senthilkannan. (2021). *Microplastic pollution*. Singapore: Springer. ISSN 2662-7108. <https://doi.org/10.1007/978-981-16-0297-9>.
- Oceans, JPI. (2020). Key results JPI oceans microplastics projects, 2016-2019. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.11658.00960>.
- OECD. (2021). Policies to reduce microplastics pollution in water, focus on textiles and tyres. 139. <https://doi.org/10.1787/7ec7e5ef-en>.
- ONU. (2018). *20 formas de reducir el plástico en tu rutina*. ONU-Desarrollo. <https://pnud.medium.com/20-formas-de-reducir-el-pl%C3%A1stico-en-tu-rutina-a1b0a0195132>.
- Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA). (2020). *Ecuador: Un estudio de más de 10 años realizado en cooperación con el OIEA analiza la polución por microplásticos en el océano Pacífico tropical oriental*. <https://www.iaea.org/es/news-center/news/ecuador-estudio-microplasticos-pacifico-oriental>.
- Ory, N. C., Sobral, P., Ferreira, J. L., Thiel, M. (2017). Amberstripe scad *Decapterus muroadsi* (Carangidae) fish ingest blue microplastics resembling their copepod prey along the coast of Rapa Nui (Easter Island) in the South Pacific subtropical gyre. *Science of the Total Environment*, 586: 430-437. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.175>.
- Ory, N., Chagnon, C., Felix, F., Fernández, C., Ferreira, J. L., Gallardo, C., Garcés Ordóñez, O., Henostroza, A., Laaz, E., Mizraji, R., Mojica, H., Murillo Haro, V., Ossa Medina, L., Preciado, M., Sobral, P., Urbina, M. A., Thiel, M. (2018). Low prevalence of microplastic contamination in planktivorous fish species from the southeast Pacific Ocean. *Marine Pollution Bulletin*, 127: 211-216. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.12.016>.
- Ory, N. C., Gallardo, C., Lenz, M., Thiel, M. (2018). Capture, swallowing, and egestion of microplastics by a planktivorous juvenile fish. *Environmental Pollution*, 240: 566-573. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.04.093>.
- Peeken, I., Primpke, S., Beyer, B., Gütermann, J., Katlein, C., Krumpfen, T., Bergmann, T., Hehemann, L., Gerdt, G. (2018). Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic. *Nature Communications*, 9(1): 1505.

<https://doi.org/10.1038/s41467-018-03825-5>.

- Peng, X., Chen, M., Chen, S., Dasgupta, S., Xu, H., Ta, K., Du, M., Li, J., Guo, Z., Bai, S. (2018). Microplastics contaminate the deepest part of the world's ocean. *Geochemical Perspectives Letters*, 9: 1-5. <http://dx.doi.org/10.7185/geochem-let.1829>.
- Pérez-Venegas, D. J., Seguel, M., Paves, H., Pulgar, J., Urbina, M., Ahrendt, C., Galban-Malagon, C. (2018). First detection of plastic microfibers in a wild population of South American fur seals (*Arctocephalus australis*) in the Chilean Northern Patagonia. *Marine Pollution Bulletin*, 136: 50-54. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.065>.
- Picó, Y., Barceló, D. (2019). Analysis and prevention of microplastics pollution in water: current perspectives and future directions. *ACS Omega*. 4(4): 6709-6719. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00222>.
- Pozo, K., Gómez, V., Torres, M., Vera, L., Núñez, D., Oyarzún, P., Mendoza, G., Clarke, B., Fossi, M. C., Baini, M., Přibylková, P., Klánová, J. (2019). Presence and characterization of microplastics in fish of commercial importance from the Biobío region in central Chile. *Marine Pollution Bulletin*, 140:315-319. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.01.025>.
- Purca, S., Henostroza, A. (2017). Presencia de microplásticos en cuatro playas arenosas de Perú. *Revista Peruana de Biología*, 24: 101-106. <http://dx.doi.org/10.15381/rpb.v24i1.12724>.
- Rech, S., Macaya-Caquilpán, V., Pantoja, J. F. Rivadeneira, M. M., Jofre Madariaga, D., Thiel, M. (2014). Rivers as a source of marine litter – A study from the SE Pacific. *Marine Pollution Bulletin*, 82(1): 66-75. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.03.019>.
- Rillig, M. C., Lehmann, A., de Souza Machado, A., Yang, G. (2019). Microplastic effects on plants. *New Phytologist*, 223(3): 1066-1070. <https://doi.org/10.1111/nph.15794>.
- Riofrío González, C., Vásquez Paredes, M. I., Aguilar Jurado, S. (2021). *Compilación de Obra Pública y Medio Ambiente 2021*. EFSUR. www.EFSUR.com.
- Rosato, A., Barone, M., Negroni, A., Brigidi, P., Fava, P., Xu, P., Candela, M., Zanaroli, G. (2020). Microbial colonization of different microplastic types and biotransformation of sorbed PCBs by a marine anaerobic bacterial community. *Science of the Total Environment*, 705: 135790. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135790>.
- SELA. (2019). *La Alianza del Pacífico contra los plásticos de un solo uso. Declaraciones Presidenciales | Alianza del Pacífico*. <http://www.sela.org/es/imprimir/?n=45159>.
- Senathirajah, K., Attwood, S., Bhagwat, G., Carbery, M., Wilson, S., Palanisami, T. (2021). Estimation of the mass of microplastics ingested – A pivotal first step towards human health risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 404: 124004. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124004>.
- Shafqat, A., Al-Zaqri, N., Tahir, A., Alsalmeh, A. (2021). Synthesis and characterization of starch based bioplastics using varying plant-based ingredients, plasticizers and natural fillers. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(3): 1739-1749. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.12.015>.

- Shahul Hamid, F., Bhatti, M. S., Anuar, N., Anuar, N., Mohan, P., Periathamby, A. (2018). Worldwide distribution and abundance of microplastic: How dire is the situation? *Waste Management & Research*, 36(10): 873-897. <https://doi.org/10.1177/0734242X18785730>.
- Smith, M., Love, D. C., Rochman, C. M., Neff, R. A. (2018). Microplastics in seafood and the implications for human health. *Current Environmental Health Reports*, 5(3): 375-386. <https://doi.org/10.1007/s40572-018-0206-z>.
- Sobhani, Z., Zhang, X., Gibson, C., Naidu, R., Megharaj, M., Fang, C. 2020. Identification and visualisation of microplastics/nanoplastics by Raman imaging (i): Down to 100 nm. *Water Research*, 174: 115658. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.115658>.
- Thiel, M., Luna-Jorquera, G., Álvarez-Varas, R., Gallardo, C., Hinojosa, I., Luna, N., Miranda-Urbina, D., Morales, N., Ory, N., Pacheco, A. S., Portflitt-Toro, M., Zavalaga, C. (2018). Impacts of marine plastic pollution from continental coasts to subtropical gyres—fish, seabirds, and other vertebrates in the SE Pacific. *Frontiers in Marine Science*, 5(238): 1-16. <https://doi.org/10.3389/fmars.2018.00238>.
- Usman, S., Abdull Razis, A. F., Shaari, K., Azmai, M. N. A., Saad, M. Z., Mat Isa, N., Nazarudin, M. F. (2022). The burden of microplastics pollution and contending policies and regulations. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(11): 6773. <https://doi.org/10.3390/ijerph19116773>.
- Valavanidis, A., Vlachogianni, T., Fiotakis, K., Loridas, S. (2013). Pulmonary oxidative stress, inflammation and cancer: respirable particulate matter, fibrous dusts and ozone as major causes of lung carcinogenesis through reactive oxygen species mechanisms. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 10(9): 3886-907. <https://doi.org/10.3390/ijerph10093886>.
- Vega-Baudrit, J. (2021). *Microplásticos: algunos mitos y realidades. Hablemos de microplásticos, ¿Qué nos dice la ciencia?* Seminario virtual: Evidencia científica y los mitos sobre los nanoplásticos: análisis e innovación. En línea, 25/11/2021. ILSI Mesoamérica.
- Veropalumbo, R., Oreto, C., Viscione, N., Pirozzi, F., Pontoni, L., Trancone, G., Race, M., Russo, F. (2023). Exploring the effect on the environment of encapsulated micro- and nano-plastics into asphalt mastics for road pavement. *Environmental Research*, 216: 114466. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.114466>.
- Villalobos-Vega, D., Vázquez-Vázquez, F. C., Pozos-Guillén, A., Avendaño, E., Vega-Baudrit, J. R., Álvarez-Pérez, M. A., Chavarría-Bolaños, D. (2021). Characterization and biocompatibility of a polylactic acid (PLA) 3D/printed scaffold. En Hemen Sarma, Sanket J. Joshi, Ram Prasad y Josef Jampilek (eds.), *Biobased Nanotechnology for Green Applications*. Cham: Springer International Publishing, 289-309. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-61985-5>.
- Watts, A. J. R., Urbina, M. A., Corr, S., Lewis, C., Galloway, T. S. (2015). Ingestion of plastic microfibers by the crab *carcinus maenas* and its effect on food consumption and energy balance. *Environmental Science & Technology*, 49(24): 14597-14604. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b04026>.

- Watts, A. J. R., Urbina, M. A., Goodhead, R., Moger, J., Lewis, C., Galloway, T. S. (2016). Effect of microplastic on the gills of the shore crab *Carcinus maenas*. *Environmental Science & Technology*, 50(10): 5364-5369. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01187>.
- World Health Organization (WHO). (2020). *Zoonoses*. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/zoonoses>.
- Yacobi, N. R., De Maio, L., Xie, J., Hamm-Alvarez, S. F., Borok, Z., Kim, K., Crandall, E. D. (2008). Polystyrene nanoparticle trafficking across alveolar epithelium. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 4(2): 139-145. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2008.02.002>.
- Zamora-Bornachera, A. P., Vivas Avendaño, D., Sierra-Correa, P. C. (2021). *Basuras marinas: opciones de política y recomendaciones para abordar la problemática en Colombia*. Santa Marta, Colombia: Publicaciones Generales, INVEMAR. ISBN: 978-958-8935-66-9. <https://n2t.net/ark:/81239/m9x12t>.
- Zangmeister, C. D., Radney, J. G., Benkstein, K. D., Kalanyan, B. (2022). Common single-use consumer plastic products release trillions of sub-100 nm nanoparticles per liter into water during normal use. *Environmental Science & Technology*, 56(9): 5448-5455. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c06768>.

Síntesis verde de nanopartículas de magnetita (NPs-Fe₃O₄): factores y limitaciones

Green synthesis of magnetite nanoparticles (NPs-Fe₃O₄): factors and limitations

Hiram Martín Valenzuela-Amaro,* Perla Guadalupe Vázquez-Ortega,*[†]
David Enrique Zazueta-Alvarez,** Javier López-Miranda,* Juan Antonio Rojas-Contreras*

ABSTRACT: Nanotechnology is considered the industrial revolution of the 21st century, for this reason obtaining and applying nanoparticles (NPs) is of vital interest to many areas of science and industry. The use of NPs-Fe₃O₄ obtained by green synthesis extends from cosmetics, medicine, environmental remediation, electrical and electronics, due to their thermal, optical and magnetic characteristics, not to mention low production cost. In this review, the factors with the greatest effect during the synthesis of NPs-Fe₃O₄ were analyzed, such as pH, temperature, time, the amount of metal precursors and the concentration of secondary metabolites; variables that arise directly from the size, shape and morphology of NPs- NPs- Fe₃O₄.

KEYWORDS: green synthesis, NPs-Fe₃O₄, pH, synthesis conditions.

RESUMEN: La nanotecnología es considerada como la revolución industrial del siglo XXI, por esto la obtención y aplicación de nanopartículas (NPs) es de vital interés para muchos rubros de la ciencia e industria. El uso de las NPs-Fe₃O₄ obtenidas por síntesis verde se extiende desde la cosmética, medicina, remediación ambiental, eléctrica y electrónica, debido a sus características térmicas, ópticas y magnéticas, sin mencionar el bajo costo de producción. En esta revisión se analizan los factores con mayor efecto durante la síntesis de NPs-Fe₃O₄, como lo son el pH, la temperatura, el tiempo, la cantidad de precursores metálicos y cantidad de metabolitos secundarios; variables que afectan de manera directa el tamaño, forma y morfología de las NPs-Fe₃O₄.

PALABRAS CLAVE: síntesis verde, NPs-Fe₃O₄, pH, condiciones de síntesis.

Introducción

La nanotecnología es una ciencia multidisciplinaria que relaciona física, química, biología y ciencia de los materiales para la creación y construcción de nanomateriales, esta ciencia consta del entendimiento, manipulación y control de la materia. Las nanopartículas (NPs) son un tipo de nanomaterial cuyas dimensiones abarcan hasta los 100 nanómetros (nm) y sus características únicas y específicas, las hacen aplicables a muchos rubros de la industria y ciencia en comparación con los materiales a granel. (Fahmy *et al.*, 2018; Shamaila *et al.*, 2016). Las NPs son catalogadas por la base del material o sustancia que se utiliza para su formación, como se observa en la tabla 1 (Khan *et al.*, 2019).

Recibido: 9 de marzo, 2022. Aceptado: 16 de agosto, 2022. Publicado: 13 de octubre, 2022.

* Tecnológico Nacional de México. Instituto Tecnológico de Durango.

** Universidad Politécnica de Durango. Departamento de Ingeniería en Tecnología Ambiental.

[†] Autora de correspondencia: pvazquez@itdurango.edu.mx



Tabla 1. Clasificación y aplicación de las NPs.

Base de las NPs	Aplicación	Autores
Metal (Ag, Au, Fe y Cu)	Adsorbentes de metales pesados en medio acuoso, catalizadores.	Kanichi y Ahmed (2018)
Carbón	Adsorbentes de gases y soporte para catalizadores.	Han et al. (2019)
Poliméricas	Medicina y microbiología.	Urrejola et al. (2018)
Semiconductoras	Electrónicas, optoelectrónicas, termoelectricas y sensores.	Ali et al. (2017)
Cerámicos	Aplicación de fármacos.	Thomas et al. (2015)
Lípidos	Portadores y administradores de fármacos.	García-Pinel et al. (2019)

Fuente: Elaboración de los autores.

La nanotecnología posee aplicaciones en muchos rubros de la ciencia, desde la medicina, farmacéutica, cosmética, electrónica, eléctrica y remediación ambiental, entre muchos otros campos (Nasrollahzadeh *et al.*, 2019). En la actualidad, existen diversas técnicas físicas, químicas, biológicas y multidisciplinarias utilizadas para la obtención de NPs (figura 1) y se suelen condensar en rutas llamadas *top-down* (arriba-abajo) y *bottom-up* (abajo-arriba). Los métodos *top-down* son conocidos por la reducción de un material hasta su escala nanométrica por medio de técnicas destructivas y los métodos *bottom-up* o constructivos tienen como principio la acumulación y agregación del material desde los átomos para la producción de un material (Ealias y Saravanakumar, 2017). Sin embargo, las técnicas físicas son costosas y las técnicas químicas resultan ser dañinas para la salud y el medio ambiente, por eso, se ha optado por

Figura 1. Rutas de síntesis de NPs.

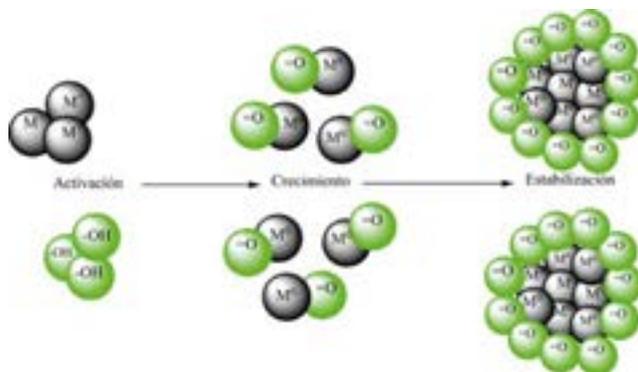


Fuente: Elaboración de los autores.

procesos más económicos y amigables con el medio ambiente llamadas rutas verdes pertenecientes a los métodos *bottom-up* que constan de 4 pilares: algas, hongos, microorganismos y extractos de plantas (Kanichi. y Ahmed, 2018). Las NPs sintetizadas por extractos de plantas presentan ventajas frente a sus homólogas como: la variación en tamaños, formas, la reducción de los tiempos de síntesis y bajo costo de operación (Iravani, 2011).

La variación de los tamaños y formas se debe al control de los parámetros durante la síntesis, es decir, el efecto del tiempo de reacción, cantidad de metabolitos secundarios presentes en los extractos de plantas, el pH, la temperatura y la concentración de los precursores metálicos (Bandeira *et al.*, 2020). El proceso de reacción para la obtención de las NPs metálicas (NPs-MTC) aún no se ha comprobado (Kanichi. y Ahmed, 2018), por ende, solo se plantea por medio de suposiciones. El proceso de síntesis de NPs utilizando extractos de plantas se puede resumir de manera teórica en tres etapas de reacción (figura 2): etapa de activación, etapa de crecimiento y etapa de estabilización o de terminación (Malik *et al.*, 2014). La etapa de activación es donde los iones metálicos son recuperados de los precursores salinos y reducidos por los metabolitos secundarios presentes en los extractos vegetales, posteriormente se desarrolla un proceso de nucleación en el cual la energía libre de Gibbs aumenta, permitiendo la formación de las NPs. En la segunda etapa de crecimiento, las NPs de pequeños tamaños se aglomeran entre sí por fuerzas electromagnéticas y de Van der Waals para formar un sinfín de NPs en tamaños y formas, este proceso es conocido de igual manera como la maduración de Ostwald, en donde incrementa la estabilidad termodinámica de las NPs. La fase de terminación o estabilización es donde los metabolitos secundarios presentes en el extracto se encargan de la estabilización de las NPs, reduciendo la energía termodinámica desfavorable en la superficie impidiendo que estas se aglomeren y crezcan de tal forma que rebasen la escala de los 100 nm, en dicha fase se determina la forma y el tamaño de las NPs obtenidas (Singh *et al.*, 2018; Kanichi. y Ahmed 2018; Shamaila *et al.*, 2016).

Figura 2. Rutas de síntesis de NPs.



Fuente: Elaboración de los autores.

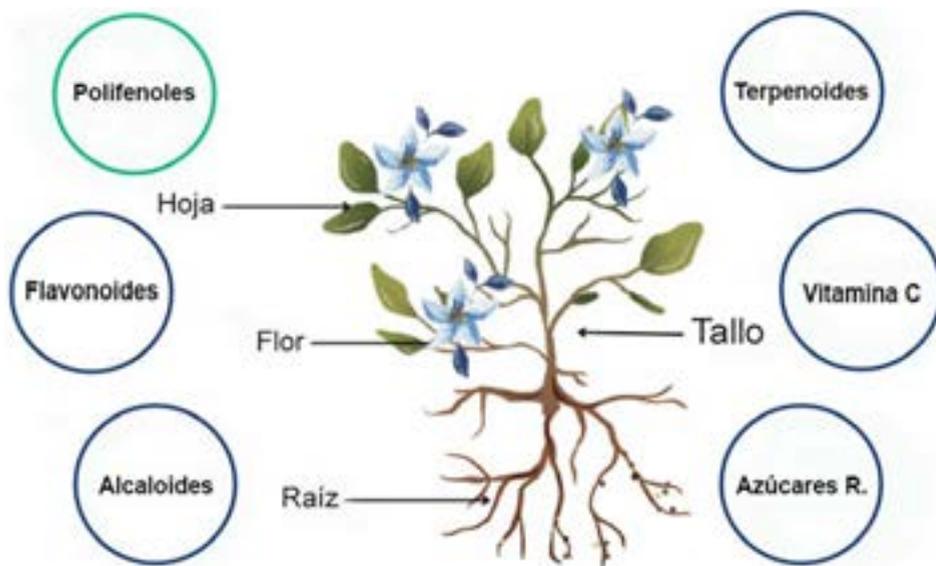
Las NPs-MTC sintetizadas por extractos de plantas presentan diversas ventajas como: baja toxicidad, bajo costo, biocompatibles con células humanas y también pueden exhibir propiedades antibacterianas, antivirales y anticancerígenas (Rajan *et al.*, 2015).

Metabolitos secundarios como agentes reductores

Los metabolitos secundarios son considerados como los “elementos clave” en la síntesis verde de NPs, al jugar estos el papel de agentes reductores y estabilizantes, esto se debe a las estructuras químicas de los metabolitos, lo cual confiere un mayor potencial reductor, estabilizador y protector (Marslin *et al.*, 2018). La tabla 2 muestra los principales extractos vegetales, así como los metabolitos encontrados en ellos, las condiciones de síntesis y los principales resultados obtenidos para las nanopartículas sintetizadas.

Se ha encontrado que las plantas poseen una capacidad para hiper-acumular y reducir los iones metálicos inorgánicos presentes en el medio de interacción (Song y Kim, 2009) la reducción de dichos iones metálicos inorgánicos se debe a la presencia de biomoléculas o metabolitos secundarios (figura 3) que en su mayoría son polifenoles que actúan como agentes reductores y estabilizadores en la síntesis de NPs, dichos metabolitos secundarios se pueden encontrar en diferentes partes de la planta como: flor, hoja tallo y raíz (Bolade *et al.*, 2020).

Figura 3. Metabolitos secundarios implicados en la síntesis.



Fuente: Elaboración de los autores.

Tabla 2. Extractos, metabolitos y condiciones utilizadas para la síntesis de NPs.

Autores	Extracto	Metabolitos secundarios	Condiciones	Caracterización	Tamaño de partícula (nm)	Morfología	Magnetización (emu/g)	Aplicación
Das et al. (2020)	<i>Jatropha curcas</i>	Amidas, aminas secundarias y proteínas.	pH = 9-14 T = 25 °C t = 60 min	DLS, UV-vis, FTIR, XRD, SEM	20-42	Forma esférica.	-	Tratamiento de aguas residuales.
Das et al. (2020)	<i>Cinnamomum tamala</i>	Eugonol (polifenol) y carbonilos.	pH = 9-14 T = 25 °C t = 5 0min	DLS, UV-vis, FTIR, XRD, SEM	26-35	Forma esférica.	-	Tratamiento de aguas residuales.
Parajuli, Sah y Paudyal (2020)	<i>Azadirachta indica</i>	Fenoles.	pH = 10-11 T = 80 °C t = 60 min	FTIR, XRD, SEM	8.4	Forma esférica.	-	Remoción de arsénico (As) en agua.
Azadi, Karimi-Jashni y Zerafat (2018)	<i>Persicaria bistorta</i>	Fenoles.	pH = 11 T = 70 °C t = 120 min	XRD, TEM, FTIR, MVS	45.5	Semi esférica.	62.5	Tratamiento de aguas residuales.
Pan et al. (2019)	<i>Red peanut skin</i>	Polifenoles y aminas alifáticas.	pH = 9-14 T = 25-60 °C t = 30 min	SEM, XRD, UV-vis, FTIR	10.5	Forma esférica.	-	Remoción de cromo.
Khalizadeh et al. (2020)	<i>Hoja Hybridus</i>	Flavonoides y polifenoles.	T = 50 °C t = 150 min	XRD, SEM, TEM, MVS, TGA, FTIR	25	Forma esférica.	10.66	Actividad catalítica.
Abdullah et al. (2018)	<i>A. pseudocotula</i>	Terpenoides y polifenoles.	pH = 10 T = 25 °C t = 60 min	FTIR, XRD, DLS, TGA, DSG, TEM, MVS	308-505	Forma esférica.	51.2-57.6	Colectores de derrames de petróleo.
Clarina et al. (2018)	<i>Polypala Flower</i>	Alcoholes, aldehídos y aminas.	T = 60 °C t = 150 min	FTIR, XRD, UV-vis, SEM	38	Esférica irregular.	-	-
Sirdeshpande et al. (2018)	<i>Calliandra haematocephala</i>	Polifenoles, a c.carboxílicos, proteínas.	pH = 11 T = 90 °C t = 60 min	UV-vis, XRD, FTIR, SEM, Bet	85-87	Esférica con forma de perla.	-	Degradación de colorante.
Weng et al. (2018)	<i>Euphorbia cochinchinensis</i>	Grupos carboxilos e hidroxilos.	T = 69.85 °C t = 120 min	TEM, FTIR, BET, XRD	10-30	Forma esférica.	35.9	Eliminación de doxorubicina.

Fuente: Elaboración de los autores.

Estos metabolitos secundarios son conocidos por sus cualidades antioxidantes, y son utilizados contra el estrés oxidativo el cual es producido por radicales libres (Prakash y Kumar, 2011). Se han estudiado ampliamente estos compuestos presentes en los extractos de plantas, pues por su poder antioxidante estos metabolitos pueden neutralizar a los radicales libres (Burlacu *et al.*, 2019) son grupos de átomos que poseen un electrón desapareado libre. Por lo cual estos compuestos resultan ser sumamente reactivos, los metabolitos secundarios tienden a atraer a los electrones que completan las moléculas estables, esto con el fin de alcanzar un equilibrio electroquímico, la molécula que pierde el electrón se convierte en un nuevo radical libre, generando una reacción en cadena (Ndiaye *et al.*, 2021). Los metabolitos secundarios y sus propiedades antioxidantes neutralizan los radicales libres pues estos bio-compuestos donan sus átomos y electrones de hidrógeno, propiciando una reacción de tipo redox (Burlacu *et al.*, 2019). Diversos autores han mencionado que la selección del extracto vegetal se determina considerando plantas con un alto contenido del grupo funcional -OH (polifenoles), que generalmente se correlaciona con propiedades antioxidantes e indica un potente agente reductor. Kanagasubbulakshmi y Kadirvelu (2017) sintetizaron NPs- Fe_3O_4 utilizando *Lagenaria siceraria* encontrando que los grupos funcionales -OH (polifenoles) y C = O (aminoácidos) tienen una fuerte capacidad para unirse con los iones metálicos, y reducirlos generando las NPs-Magnetita, de igual forma Nnadozie y Ajibade 2020 obtuvieron NPs- Fe_3O_4 empleando los fitoquímicos presentes en los extractos de *Chromolaena odorata* como agentes reductores y estabilizantes. Encontraron en sus espectroscopías infrarrojas por la transformada de Fourier (FT-IR) espectros pertenecientes a los compuestos polifenólicos (con grupos -OH) y compuestos aromáticos (C = O). Moran *et al.* (1997) demostraron que los anillos aromáticos de los compuestos fenólicos son altamente nucleofílicos, lo cual genera los quelantes de fitoquímico-Ion reducido. Mandloi, Jain, y Sharma (2021) detectaron la interacción de flavonoides como agentes reductores y estabilizantes en la síntesis de NPs.

Efecto de los metabolitos secundarios obtenidos de extractos de plantas en la síntesis de NPs- Fe_3O_4

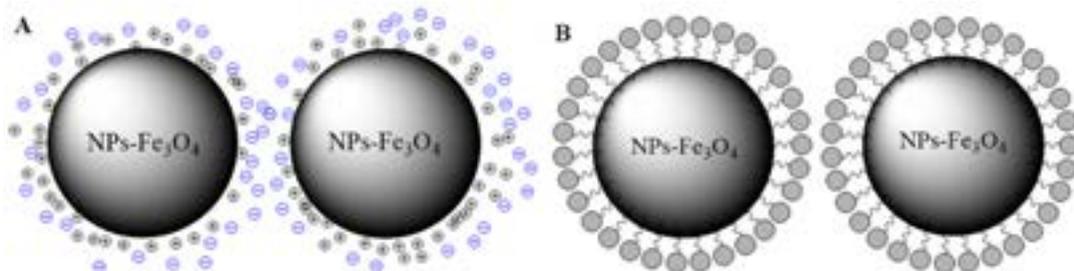
El uso de extractos de plantas con un alto contenido de metabolitos secundarios en la síntesis de NPs-MTC es eficiente por su bajo costo y toxicidad (Kanichi. y Ahmed, 2018). La reducción y estabilización de iones metálicos se puede lograr con una combinación de biomoléculas, como enzimas, polisacáridos, taninos, compuestos fenólicos, saponinas, terpenoides, entre otros, los cuales generan una estabilización que puede ser electrostática o estérica (Burlacu *et al.*, 2019). Muchos de estos bio-compuestos se han encontrado en las síntesis de NPs gracias a los estudios de FT-IR (Huang *et al.*, 2014)

Las NP-MTC estables tienen una propiedad repulsiva contra las fuerzas termodinámicas de atracción ya sean fuerzas de Van der Waals o atracciones

electrostáticas. Esta propiedad se logra a través de: estabilizaciones electrostáticas, estabilizaciones estéricas y la combinación de estas dos, mejor llamada como la estabilización electro-estérica (figura 2) (Astruc, 2008; Cao, 2004).

La estabilización electrostática es sensible al electrolito agregado, mientras que la repulsión estérica es sensible a cambios en la solvencia y masa molar de la capa adsorbida de polímero. En muchos casos, la estabilidad se ve afectada por una combinación de mecanismos. Este es el caso de la estabilización electrostática, un régimen intermedio en el que tanto los efectos electrostáticos como los estéricos contribuyen a la estabilidad de la dispersión. En este caso, el componente electrostático puede originarse a partir de la carga superficial de la partícula y/o sitios cargados en el polímero adsorbido (Finch, 1983). La estabilización electrostática funciona mediante una doble capa eléctrica que resulta de la presencia de fuerzas termodinámicas repulsivas entre las NPs por la intervención de un compuesto iónico, usualmente es por la adición de contra iones que permiten la estabilización de las NPs. Las repulsiones electrostáticas evitan la aparición de agregación en la fase de solución y están influenciadas por algunas variables sustanciales como la concentración de los metabolitos secundarios, pH, tiempo de reacción y temperatura, (Raveendran, Fu y Wallen, 2003; Marslin *et al.*, 2018) en cambio, la estabilización estérica en soluciones coloidales, también llamada estabilización polimérica, implica la adición de moléculas de algún tipo de polímero con el fin de impedir la agregación de las NPs. Las moléculas poliméricas unidas a la superficie de la nanopartícula evitan que las dos nanopartículas se acerquen entre sí, creando un obstáculo estérico que evita que las nanopartículas se aglomeren (Chakraborty y Panigrahi, 2020). En la síntesis verde de NPs-MTC se suele dar la interacción de estas dos formas de estabilización (figura 4) formando una estabilización electro-estérica, esta combinación de estabilizaciones genera un tensoactivo iónico con extremos de cadena larga y grupo de cabeza polar generando una doble capa eléctrica alrededor de las NPs y proporcionando repulsión estérica dentro de las NPs, lo que conduce a un sistema de estabilización mutua (Stankus *et al.*, 2011).

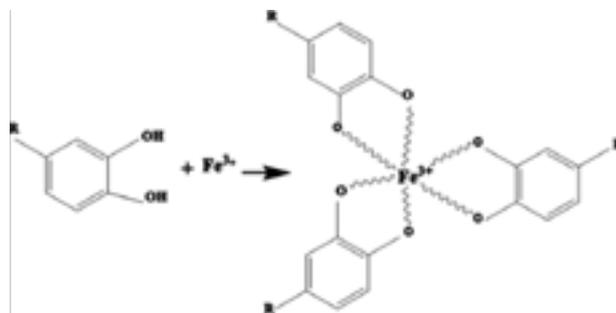
Figura 4. Tipos de estabilizaciones: (a) estabilización electrostática; (b) estabilización estérica.



Fuente: Elaboración de los autores.

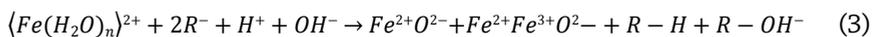
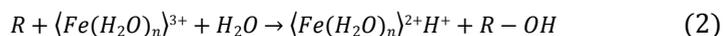
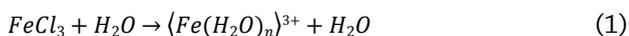
La complejidad de esta estabilización estérica está dada por el fenómeno que ocurre con la interacción de la NPs-MTC y los fitoquímicos implicados en la síntesis, un ejemplo de esto sería el proceso estudiado por Wang, Fang y Mallavarapu (2015) el cual propone una estructura de hierro-polifenoles; en dicho estudio los polifenoles tienen el papel reductor y estabilizador en la síntesis de NPs, ya que estos compuestos permiten la reducción del Fe^{+3} en Fe^{+2} . Sin embargo, este proceso no reduce el Fe^{+2} en Fe^0 en su totalidad ya que el Fe^{+2} se estabiliza fuertemente por los ligandos generados con los polifenoles (figura 3), no obstante, este complejo de NPs-polifenol se oxida rápidamente con la presencia de O_2 disuelto en la solución de reacción, este proceso es conocido como autoxidación. Por este proceso es que se da el característico color negro en la reacción de NPs- Fe_3O_4 (Wang, 2013).

Figura 5. Posible estructura química del complejo NPs-Polifenol.



Fuente: Elaboración de los autores.

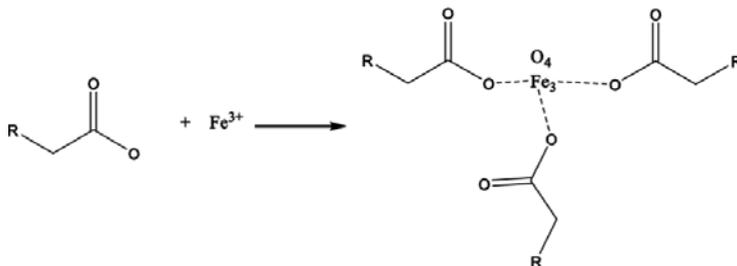
En otro estudio, Herrera-Becerra *et al.* (2008) utilizaron un grupo de taninos pertenecientes a la alfalfa, según lo propuesto, usaron los taninos del extracto de alfalfa como el ácido gálico “R”, los cuales provocan la reducción de los iones metálicos en donde dicha reacción se ve directamente influenciada por el pH de la reacción. El posible proceso de reducción y estabilización se resume de la siguiente forma:



Veisi *et al.* (2019) sintetizaron NPs- Fe_3O_4 a partir de *Rubia tinctorum*. Los autores reportan que este extracto presenta abundancia de grupos funcionales carbonilos e hidróxidos fenólicos. Determinaron las capacidades de NPs- Fe_3O_4 para adsorber en su superficie NPs-Ag. En dicho estudio se pro-

pone el siguiente proceso de reducción de los iones de Fe^{3+} donde los fitoquímicos de polifenoles y grupos carbonilos funcionan como recubrimiento en la NPs- Fe_3O_4 .

Figura 6. Posible complejo de NPs-Carbonilo.



Fuente: Elaboración de los autores.

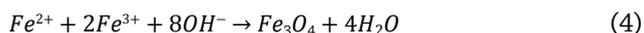
No solo los metabolitos secundarios actúan como agentes estabilizantes estéricos, también pueden funcionar como estabilizadores electrostáticos, dependiendo de la termodinámica de la reacción pueden agregar los contraiones necesarios para estabilizar a las NPs-MTC generando un sinfín de NPs- Fe_3O_4 en tamaños y formas (Kanichi. y Ahmed 2018).

Efecto del pH en la síntesis de NPs- Fe_3O_4

La nucleación esta influenciada por la variación del pH (Alvear *et al.*, 2017). Diversos estudios han concluido que en condiciones ácidas (1-6 upH) se llegan a producir NPs, pero con poca estabilización y son propensas a la aglomeración, en condiciones alcalinas (8-12 upH) (Shou *et al.*, 2011) las NPs son más estables, y de tamaños variados que se repelen entre sí, sin mencionar que se reduce el tiempo de obtención (Devatha y Thalla, 2018).

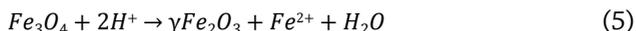
El pH del medio de reacción puede ser utilizado como estabilizador en la síntesis de NPs, además de tener un efecto importante en la nucleación y crecimiento de las NPs. Las concentraciones presentes en la reacción de iones de hidrógeno dan lugar a diferencias en el tamaño y forma de las NPs (Pal, Rai y Pandey, 2019).

Existe una serie de reacciones químicas que se deben cumplir para la obtención de las NPs- Fe_3O_4 tal como se muestra en la siguiente ecuación (4).



De acuerdo con la termodinámica que obedece esta reacción, la generación de Fe_3O_4 se consigue con pH de 8 a 14, con una relación estequiométrica de 1:2 con respecto a $Fe^{2+}/2Fe^{3+}$ (Pabón-Guerrero *et al.*, 2021). La Fe_3O_4 es un com-

puesto el cual reacciona con el O_2 disuelto en la solución generando la autooxidación, por ello, en presencia de O_2 la Fe_3O_4 se convierte en maghemita ($\gamma\text{-}Fe_2O_3$) (EC. 5) que es otro estado de oxidación de los Fe (Pabón-Guerrero *et al.*, 2021)



Suponiendo una reacción en condiciones ácidas y anaerobias, los iones Fe^{2+} llegan a formar complejos de Hexa-aqua, mientras que, en condiciones básicas, la formación de la magnetita involucra reacciones tipo óxido-reducción. A través de la variación en el pH se puede controlar relativamente el tamaño y la distribución, sin embargo, estos siguen siendo factores cinéticos responsables de la nucleación (Pabón-Guerrero *et al.*, 2021).

Varios estudios que revelan la importancia del pH en la síntesis de NPs- Fe_3O_4 . El trabajo de Alvear *et al.* (2017) menciona que el proceso de nucleación para la obtención de las NPs- Fe_3O_4 se ve influenciado por el pH, las NPs sintetizadas se aglomeran para reducir la energía termodinámica desfavorable (Van der Waals o fuerzas de carácter magnético) presente en la superficie de la NP. Una variación en el pH puede beneficiar para que las NPs- Fe_3O_4 puedan crear cargas en las reacciones tanto de protonación ($Fe - OH + H^+ \rightarrow Fe - OH^{+2}$) como de deprotonación ($Fe - OH \rightarrow Fe - O + H^+$) en el área superficial de las NPs. Las cargas que se crean alrededor de esta área superficial en condiciones ácidas o básicas apartadas de la carga neutra de la magnetita propician una estabilización electrostática impidiendo la agregación de estas mismas, esto es gracias a la repulsión conveniente de las cargas iguales en la superficie de las NPs, no obstante, esta estabilización no es suficiente para impedir todas las aglomeraciones de todas las NPs sintetizadas. Por esto es necesario recubrir la superficie de las NPs con algún polímero (Alvear *et al.*, 2017), es en este paso donde intervienen los metabolitos secundarios en el proceso de síntesis para minimizar la diferencia de tamaños de las NPs obtenidas mediante una estabilización estérica fijándose en la superficie de las NPs- Fe_3O_4 tal como se muestran en las figuras 5-6.

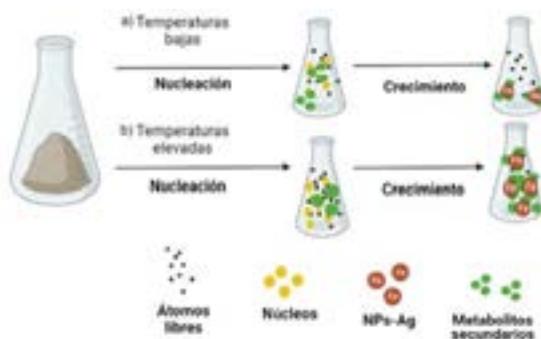
En otro estudio realizado por Azadi, Karimi-Jashni y Zerafat (2018), se evaluaron diferentes parámetros como: la temperatura, el tiempo, la concentración de los precursores metálicos y el pH en diferentes niveles para conocer la interacción y la significancia de cada uno de estos, encontrando que en el proceso de coprecipitación por síntesis verde las NPs- Fe_3O_4 a pH alcalinos, se genera una completa precipitación de las especies de hierro. Por lo tanto, generan núcleos más grandes y estables. El tamaño de las partículas también se ve influenciado por las condiciones de síntesis, pues parámetros tales como: la velocidad de agitación, los precursores de hierro usados, concentración de la solución alcalina, temperatura, tiempo y cantidad de metabolitos secundarios presentes, pueden afectar el tamaño de las partículas producidas.

Efecto de la temperatura en la síntesis de NPs- Fe_3O_4

Si bien se conoce que la temperatura de reacción es un factor importante en cualquier proceso que tenga como fin la generación de una especie química reactiva se ha descubierto que la temperatura en el caso de la síntesis de NPs-MTC es importante para la determinación del tamaño, forma y rendimiento en la síntesis de NPs-MTC (Shah *et al.*, 2015; Pal, Rai y Pandey 2019).

Las temperaturas altas favorecen la creación de núcleos, mientras que las temperaturas bajas favorecen el crecimiento de estas (figura 7a). Esto es debido a que el tamaño de las partículas es reducido con el aumento de la temperatura de reacción (Liu *et al.*, 2020). Esto también está mediado por la cantidad de precursores metálicos existentes, pues sin una cantidad mínima, las NPs tienden a nuclearse y crecer mejor en temperaturas elevadas (figura 7b) donde k_1 es la nucleación de las NPs y k_2 es el crecimiento

Figura 7. Comparación del crecimiento y nucleación de las NPs-Ag en temperaturas altas y temperaturas bajas.



Fuente: Elaboración de los autores.

En el caso de las NPs- Fe_3O_4 se ha reportado que a temperaturas altas (> 90 °C) se propicia una mayor generación y formación de NPs- Fe_3O_4 . También se ha observado que la velocidad de formación de las sales de hierro a NPs- Fe_3O_4 puede volverse más rápida cuando se aumenta la temperatura de reacción, lo cual resulta en NPs- Fe_3O_4 más pequeñas (< 10 nm) (Azadi, Karimi-Jashni y Zerafat 2018).

En la síntesis de NPs- Fe_3O_4 realizada por Gnanaprakash *et al.* (2007), encontraron que, con temperaturas de reacción superiores a 90 °C, los tiempos de reacción disminuían, presentando así una mayor velocidad de reacción en comparación a temperaturas más bajas. Para nanopartículas de 9 nm el tiempo requerido con una temperatura de 80 °C fue de 3 h, mientras que con una temperatura de 25 °C tomó alrededor de 3 meses. Estos hallazgos muestran que la velocidad de reacción para la obtención de Fe_3O_4 es fuertemente dependiente de la temperatura.

Efecto del tiempo de reacción y las concentraciones de sales de hierro en la síntesis de NPs- Fe_3O_4

En el proceso de síntesis, la nucleación da comienzo con una concentración específica de precursores hasta que estos se terminen en el proceso de nucleación. Los precursores sobrantes se precipitan sobre la superficie de los núcleos contribuyendo al crecimiento de las NPs. En consecuencia, al aumentar las concentraciones de los precursores se genera más material para la precipitación de los núcleos dando paso al crecimiento de las NPs (Vega-Chacón *et al.*, 2016)

Las concentraciones de sales de hierro y el tiempo de reacción van de la mano en la síntesis de NPs- Fe_3O_4 , ya que estas se relacionan con la nucleación y el crecimiento, como se muestra en la figura 8. Se requiere una concentración mínima de saturación que ayude a superar las barreras de energía que requiere para que dé comienzo la nucleación en ese lapso donde se alcanza la concentración mínima de saturación empieza la agregación y creación de núcleos de los átomos de hierro reducidos. Al producirse núcleos dispersos en la solución coloidal estos empiezan el proceso de agregación el cual reduce la energía termodinámica desfavorable estabilizando las NPs, así, entre mayor sea el lapso de reacción mayor serán los diámetros de las NPs sintetizadas (Cao y Wang, 2004).

Figura 8. Relación de la nucleación y crecimiento con el tiempo de reacción y concentraciones de los precursores metálicos.



Fuente: Elaboración de los autores.

Karade *et al.* (2018) comprobaron que las NPs magnéticas en tiempos de síntesis prolongados (> 8 h) los tamaños de cristales aumentan de 7.5-12 nm, incrementando el tamaño conforme aumenta el tiempo de reacción, de aquí que se obtuvieran mayores propiedades magnéticas en aquellas NPs que tenían un tamaño superior a 7.5 nm, esto se comprueba por la teoría de Stoner Wohlfarth donde mencionan que al incrementar el tamaño de cristal se incrementan de la misma manera las propiedades magnéticas de las NPs.

En otro estudio realizado por Azadi *et al.*, (2018), sintetizaron NPs- Fe_3O_4 utilizando extractos de la planta *Persicaria bistorta* como agente reductor y estabilizante y reportaron que al aumentar las concentraciones de 0.1-0.2 M, se genera la concentración mínima de saturación que propicia la precipitación de los núcleos permitiendo el crecimiento de estos, también se encontró que la magnetización de las nanopartículas de Fe_3O_4 aumenta, al incrementar la concentración de Fe_3Cl_2 de 0.1-0.2 M, En consecuencia, el aumento de las sales de hierro Fe_3Cl_2 , induce a un incremento del tamaño de los cristales presentes en la síntesis, lo que da como resultado una mejora en la variable de la magnetización.

Conclusión

En la actualidad, se ha logrado sintetizar NPs a partir de procesos, físicos, químicos y biológicos. La mayoría de estos métodos aún presentan deficiencias en la producción de NPs como puede ser la estabilidad, la agregación, el control en tamaño, formas y distribución de las mismas, sin mencionar que muchas de estas rutas de producir NPs generan costos elevados por materiales, equipos, reactivos y gastos en pretratamientos; además de que los residuos en algunos tipo de síntesis son dañinos, tanto para la salud como para el medio ambiente, es por esto que las rutas verdes se presentan como una estrategia prometedora para dar solución a las problemáticas que conlleva sintetizar NPs.

Además, diversos autores mencionan que las NPs-MTC producidas utilizando extractos de plantas son más estables en comparación de sus homólogas y presentan más variedad en tamaños y formas. Las NPs sintetizadas por extractos de plantas pueden reducir los iones metálicos de una forma más eficiente que por otro tipo de rutas verdes, siendo más eficiente y económica para la producción a escala industrial. La capacidad de reducción de los iones metálicos y la estabilización de las NPs es gracias a los biocompuestos pertenecientes de las plantas que proporcionan los agentes reductores (OH) y estabilizantes durante la síntesis, como pueden ser polifenoles, aminoácidos, polisacáridos, alcaloides, taninos, enzimas/proteínas y algunos tipos de vitaminas. Aunque, en la síntesis verde también se depende de otros factores para lograr una óptima producción de NPs- Fe_3O_4 como: la temperatura, el tiempo, el pH y la cantidad de biocompuestos disponibles en los extractos, ya que cuentan con diversas funciones en la producción de las NPs, en el caso de la temperatura aumenta la velocidad de reacción y con esto la producción de núcleos de NPs, por otro lado la manipulación del tiempo en la síntesis genera un mayor crecimiento de las NPs por aglomeración de los núcleos en tiempos prolongados. Diversos estudios demuestran que el pH es de vital importancia en la síntesis de NPs- Fe_3O_4 , ayudando no solo a la estabilización de las NPs- Fe_3O_4 agregando contra iones, sino también en la termodinámica de reacción proporcionando el ambiente idóneo para la síntesis de NPs- Fe_3O_4 . Es por esto por lo que se debe centrar la atención en comprender los procesos biológicos, químicos y físicos en la síntesis verde por extracto de plantas en la producción de NPs.

Referencias

- Abdullah, Mahmood, Ayman Atta, Hamad Allohedan, Hamad Alkhathlan, M. Khan y Abdelrahman Ezzat. (2018). Green synthesis of hydrophobic magnetite nanoparticles coated with plant extract and their application as petroleum oil spill collectors. *Nanomaterials* 8 (10): 855. <https://doi.org/10.3390/nano8100855>.
- Alvear, David, Salomé Gales, Víctor Hugo Guerrero y Alexis Debut. (2017). Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita. *Revista Politécnica*, 39(2): 220-226, Escuela Politécnica del Ecuador. https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/545.
- Astruc, Didier. (2008). *Nanoparticles and Catalysis*, 1. John Wiley & Sons.
- Azadi, Fatemeh, Ayoub Karimi-Jashni, y Mohammad Mahdi Zerafat. 2018. Green synthesis and optimization of nano-magnetite using *Persicaria bistorta* root extract and its application for rosewater distillation wastewater treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.
- Bandeira, Marina, Marcelo Giovanela, Mariana Roesch-Ely, Declan M. Devine y Janaina da Silva Crespo. (2020). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a review of the synthesis methodology and mechanism of formation. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15(marzo): 100223. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100223>.
- Bolade, Oladotun P., Akan B. Williams, y Nsikak U. Benson. (2020). Green synthesis of ironbased nanomaterials for environmental remediation: a review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 13(mayo): 100279. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100279>.
- Burlacu, Ema, Corneliu Tanase, Năstaca-Alina Coman y Lavinia Berta. (2019). A review of bark-extract-mediated green synthesis of metallic nanoparticles and their applications. *Molecules* 24(23): 4354. <https://doi.org/10.3390/molecules24234354>.
- Cao, Guozhong y Ying Wang. (2004). *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. Seattle Washington: Imperial College Press.
- Chakraborty, Samarshi, y Pradipta Kumar Panigrahi. (2020). Stability of nanofluid: a review. *Applied Thermal Engineering*, 174(junio): 115259. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115259>.
- Clarina, T., P. Joice Flomina, P. Thangeswari y V. Rama. (2018). Polpala flower extract mediated one step green synthesis and characterization of magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. *Asian Journal of Research in Chemistry*, 11(2): 459. <https://doi.org/10.5958/0974-4150.2018.00083.4>.
- Das, Chanchal, Subhadeep Sen, Tejinder Singh, Tanmoy Ghosh, Subha Sankar Paul, Tae Wan Kim, Seob Jeon, Dilip K. Maiti, Jungkyun Im y Goutam Biswas. (2020). Green synthesis, characterization and application of natural product coated magnetite nanoparticles for wastewater treatment. *Nanomaterials*, 10(8): 1615. <https://doi.org/10.3390/nano10081615>.
- Devatha, Chella Purushothaman y Arun K. Thalla. (2018). Green synthesis of nanomaterials. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, 169-84. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00007-5>.

- Ealias, Anu Mary y M. P. Saravanakumar. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 263 (3): 0-15. <https://doi.org/10.1088/1757899X/263/3/032019>.
- Fahmy, Heba Mohamed, Fatma Mahmoud Mohamed, Mariam Hisham Marzouq, Amira Bahaa El Din Mustafa, Asmaa M. Alsoudi, Omnia Ashoor Ali, Maha A. Mohamed y Faten Ahmed Mahmoud. (2018). Review of green methods of iron nanoparticles synthesis and applications. *BioNanoScience*, 8(2): 491-503. <https://doi.org/10.1007/s12668-0180516-5>.
- Finch, C. A., ed. (1983). *Chemistry and technology of water-soluble polymers*. Boston, MA: Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9661-2>.
- Gnanaprakash, G., S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, John Philip y Baldev Raj. (2007). Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 103(1): 168-75. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.011>.
- Herrera-Becerra, R., C. Zorrilla, J. L. Rius y J. A. Ascencio. (2008). Electron microscopy characterization of biosynthesized iron oxide nanoparticles. *Applied Physics A*, 91(2): 241-46. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4420-7>.
- Huang, Lanlan, Xiulan Weng, Zuliang Chen, Mallavarapu Megharaj y Ravendra Naidu. (2014). Synthesis of iron-based nanoparticles using oolong tea extract for the degradation of malachite green. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117(enero): 801-4. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.054>.
- Iravani, Siavash. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10): 2638. <https://doi.org/10.1039/C1GC15386B>.
- Kanagasubbulakshmi, S. y K. Kadirvelu. (2017). Green synthesis of iron oxide nanoparticles using lagenaria siceraria and evaluation of its antimicrobial activity. *Defence Life Science Journal*, 2(4): 422. <https://doi.org/10.14429/dlsj.2.12277>.
- Kanichi. y Ahmed. (2018). *Green metal nanoparticles, characterization and applications of nanoparticles. green synthesis, characterization and applications of nanoparticles*. <https://doi.org/10.1016/c2017-0-02526-0>.
- Karade, V. C., T. D. Dongale, Subasa C. Sahoo, P. Kollu, A. D. Chougale, P. S. Patil y P. B. Patil. (2018). Effect of reaction time on structural and magnetic properties of greens ynthesized magnetic nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 120(septiembre): 161-66. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.04.040>.
- Khalilzadeh, Mohammad A., Somayeh Tajik, Hadi Beitollahi y Richard A. Venditti. (2020). Green synthesis of magnetic nanocomposite with iron oxide deposited on cellulose nanocrystals with copper (Fe₃O₄@CNC/Cu): Investigation of catalytic activity for the development of a venlafaxine electrochemical sensor. *Industrial&Engineering Chemistry Research*, 59(10): 4219-28. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06214>.
- Khan, Ibrahim, Khalid Saeed y Idrees Khan. (2019). Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7): 908-31. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
- Liu, Hongyu, Huan Zhang, Jie Wang y Junfu Wei. (2020). Effect of temperature on

- the size of biosynthesized silver nanoparticles: deep insight into microscopic kinetics analysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1): 1011-19. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.09.004>.
- Malik, Parth, Ravi Shankar, Vibhuti Malik, Nitin Sharma y Tapan Kumar Mukherjee. (2014). Green chemistry based benign routes for nanoparticle synthesis. *Journal of Nanoparticles*, 2014: 1-14. <https://doi.org/10.1155/2014/302429>.
- Mandloi, Rakhi, Anamika Jain y Bindiya Sharma. (2021). Green synthesis of iron oxide (Fe_2O_3) nanoparticles using *Neolamarckia cadamba* leaves extract and photocatalytic degradation of malachite green. *International Journal of Innovative Science and Research Technology*.
- Marslin, Gregory, Karthik Siram, Qaisar Maqbool, Rajendran Selvakesavan, Dariusz Kruszka, Piotr Kachlicki y Gregory Franklin. (2018). Secondary metabolites in the green synthesis of metallic nanoparticles. *Materials*, 11(6): 940. <https://doi.org/10.3390/ma11060940>.
- Moran, Jose F, Robert V. Klucas, Renée J. Grayer, Joaquin Abian y Manuel Becana. (1997). Complexes of iron with phenolic compounds from soybean nodules and other legume tissues: prooxidant and antioxidant properties. *Free Radical Biology and Medicine*, 22(5): 861-70. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(96\)00426-1](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(96)00426-1).
- Nasrollahzadeh, Mahmoud, S. Mohammad Sajadi, Mohaddeseh Sajjadi y Zahra Issaabadi. (2019). Applications of nanotechnology in daily life. *Interface Science and Technology*, 28: 113-43. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00004-3>.
- Ndiaye, Edouard Mbarick, Y. El Idrissi Yousra, Sow Alioune, Nicolas Cyrille Ayessou, Hicham Harhar, Mady Cisse y Mohamed Tabyaoui. (2021). Secondary metabolites and antioxidant activity of different parts of the baobab fruit (&I>Adansonia Digitata&I> L.). *Food and Nutrition Sciences*, 12(07): 732-41. <https://doi.org/10.4236/fns.2021.127055>.
- Nnadozie, Ebenezer C. y Peter A. Ajibade. (2020). Green synthesis and characterization of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles using *Chromolaena odorata* root extract for smart nanocomposite. *Materials Letters*, 263(marzo): 127145. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127145>.
- Pabón-Guerrero, Santiago Eduardo, Ricardo Benítez-Benítez, Rodrigo Andrés Sarría-Villa y José Antonio. (2021). Synthesis of iron oxide nanoparticles using aqueous extract de *Eucalyptus grandis*. *DYNA*, 8(0), 16220-226. Universidad Nacional de Colombia. <https://doi.org/10.15446/dyna.v88n216.89031>.
- Pal, Gaurav, Priya Rai y Anjana Pandey. (2019). Green synthesis of nanoparticles: a greener approach for a cleaner future. *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, 1-26. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00001-0>.
- Pan, Zibin, Yuman Lin, Binoy Sarkar, Gary Owens y Zuliang Chen. (2019). Green synthesis of iron nanoparticles using red peanut skin extract: synthesis mechanism, characterization and effect of conditions on chromium removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 558 (noviembre): 106-14. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.106>.

- Parajuli, Kshama, Aravind Kumar Sah y Hari Paudyal. (2020). Green synthesis of magnetite nanoparticles using aqueous leaves extracts of *Azadirachta indica* and its application for the removal of As(V) from water. *Green and Sustainable Chemistry*, 16.
- Prakash, Dhan y Neeraj Kumar. (2011). Cost effective natural antioxidants. En Joe K. Gerald, Ronald Ross Watson y Victor R. Preedy (eds.), *Nutrients, dietary supplements, and nutraceuticals*. Totowa, N. J.: Humana Press, 163-87. https://doi.org/10.1007/978-1-60761-308-4_12.
- Rajan, Ramachandran, Krishnaraj Chandran, Stacey L. Harper, Soon-Il Yun y P. Thangavel Kalaichelvan. (2015). Plant extract synthesized silver nanoparticles: an ongoing source of novel biocompatible materials. *Industrial Crops and Products*, 70(agosto): 356-73. https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.015.
- Raveendran, Poovathinthodiyil, Jie Fu y Scott L. Wallen. (2003). Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 125(46): 13940-41. https://doi.org/10.1021/ja029267j.
- Shah, Monaliben, Derek Fawcett, Shashi Sharma, Suraj Tripathy y G errard Poinern. (2015). Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials*, 8(11): 7278-7308. https://doi.org/10.3390/ma8115377.
- Shamaila, Sajjad, Ahmed Khan Leghari Sajjad, Najam ul Athar Ryma, Sidra Anis Farooqi, Nyla Jabeen, Sania Majeed y Iqra Farooq. (2016). Advancements in nanoparticle fabrication by hazard free eco-friendly green routes. *Applied Materials Today*, 5: 150-99. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.09.009.
- Shou, Qinghui, Chen Guo, Liangrong Yang, Lianwei Jia, Chunzhao Liu y Huizhou Liu. (2011). Effect of PH on the single-step synthesis of gold nanoparticles using PEO-PPO-PEO triblock copolymers in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(2): 481-89. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.021.
- Singh, Jagpreet, Tanushree Dutta, Ki Hyun Kim, Mohit Rawat, Pallabi Samddar y Pawan Kumar. (2018). “Green” synthesis of metals and their oxide nanoparticles: Applications for environmental remediation. *Journal of Nanobiotechnology*, 16(1): 1-24. https://doi.org/10.1186/s12951-018-0408-4.
- Sirdeshpande, Karthikey Devadatta, Anushka Sridhar, Kedar Mohan Cholkar y Raja Selvaraj. (2018). Structural characterization of mesoporous magnetite nanoparticles synthesized using the leaf extract of *Calliandra haematocephala* and Their photocatalytic degradation of malachite green dye. *Applied Nanoscience*, 8(4): 675-83. https://doi.org/10.1007/s13204-018-0698-8.
- Song, Jae Yong y Beom Soo Kim. (2009). Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 32(1): 79-84. https://doi.org/10.1007/s00449-008-0224-6.
- Stankus, Dylan P., Samuel E. Lohse, James E. Hutchison y Jeffrey A. Nason. (2011). Interactions between natural organic matter and gold nanoparticles stabilized with different organic capping agents. *Environmental Science & Technology*, 45(8): 323844. https://doi.org/10.1021/es102603p.
- Vega-Chacón, Jaime, Gino Picasso, Luis Avil es-Félix y Miguel Jafelicci. (2016). Influence of synthesis experimental parameters on the formation of magnetite

nanoparticles prepared by polyol method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7(1): 015014. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/1/015014>.

- Veisi, Hojat, Lida Mohammadi, Saba Hemmati, Taiebeh Tamoradi y Pourya Mohammadi. (2019). *In situ* immobilized silver nanoparticles on *Rubia tinctorum* extract-coated ultrasmall iron oxide nanoparticles: an efficient nanocatalyst with magnetic recyclability for synthesis of propargylamines by A^3 coupling reaction. *ACS Omega*, 4(9): 13991-3. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01720>.
- Wang, Zhiqiang. (2013). Iron complex nanoparticles synthesized by eucalyptus leaves. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(12): 1551-54. <https://doi.org/10.1021/sc400174a>.
- Wang, Zhiqiang, Cheng Fang y Megharaj Mallavarapu. (2015). Characterization of iron-polyphenol complex nanoparticles synthesized by sage (*Salvia officinalis*) leaves. *Environmental Technology & Innovation*, 4(octubre): 92-97. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.05.004>.
- Weng, Xiulan, Li Ma, Mengyu Guo, Yaying Su, Rajarathnam Dharmarajan y Zuliang Chen. (2018). Removal of doxorubicin hydrochloride using Fe_3O_4 nanoparticles synthesized by *Euphorbia cochinchinensis* extract. *Chemical Engineering Journal*, 353(diciembre): 482-89. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.162>.

Tendencias en regeneración periodontal con el uso de nanopartículas: revisión sistemática de la literatura

Trends in periodontal regeneration with the use of nanoparticles: a systematic review of the literature

Vargas-Ruíz D. E.,* Serrano-Díaz P. N.,* Hernández-Gómez G.* y Acosta-Torres L. S.*[†]

ABSTRACT: To carry out a systematic review of the literature to identify the types of nanoparticles and the effect they have on periodontal regeneration, a systematic review of the literature was carried out in the ScienceDirect, PubMed and SciELO databases. As inclusion criteria, the full-text original articles that included the use of nanoparticles (0-100 nm) for periodontal regeneration purposes published between 2016 and 2022 were taken into account. The search terms were "Periodontal regeneration AND nanoparticles AND dental materials". 13 articles that met the inclusion and exclusion criteria were obtained and analyzed. nHA was found to have a high regenerative effect, followed by TiO₂NPs, gold, calcium phosphate, chitosan, and iron oxide, among others. These NPs showed a periodontal regeneration effect for one to four weeks, mainly promoting osteoinduction, cytocompatibility, cell adherence, degradability, analgesia and biomineralization properties. Nanotechnology in the dental field is emerging as an attractive platform for advanced therapy in conjunction with dental biomaterials. In this review, it was found that nHA and TiO₂NPs showed the best cellular response and in the shortest time to obtain regenerative results in periodontics in comparison to other NPs. There are still very few NPs analyzed for periodontal regeneration purposes, so their study is an emerging area. It is essential to recognize the possible limitations, consequences and adverse effects in short and long term, which must be studied in greater depth.

KEYWORDS: nanotechnology, periodontal defects, nanohydroxyapatite, TiO₂NPs, osteoinduction, biocompatibility, biomineralization, bone regeneration.

RESUMEN: Se realizó una revisión sistemática de la literatura en las bases de datos ScienceDirect, PubMed y SciELO. Como criterios de inclusión se tomaron en cuenta artículos originales, de texto completo que incluyeran el uso de nanopartículas (0-100 nm) con fines de regeneración periodontal publicados de 2016 a mayo del 2022. Los términos de búsqueda fueron "Periodontal regeneration AND nanoparticles AND dental materials". Se obtuvieron y analizaron 13 artículos que cumplieron los criterios de inclusión y exclusión. Se encontró que la nanohidroxiapatita tiene alto efecto regenerador, seguido de nanopartículas de dióxido de titanio, oro, fosfato de calcio, quitosano y óxido de hierro, entre otras. Estas nanopartículas mostraron efecto de regeneración periodontal de una a cuatro semanas promoviendo principalmente las propiedades de osteoinducción, citocompatibilidad, adherencia celular, degradabilidad, analgesia y biomineralización. La nanotecnología en el campo odontológico está emergiendo como una plataforma atractiva para la terapia avanzada en conjunto con los biomateriales dentales. En esta revisión

Recibido: 23 de agosto, 2021. Aceptado: 22 de junio, 2022. Publicado: 21 de septiembre, 2022.

* Universidad Nacional Autónoma de México, Escuela Nacional de Estudios Superiores Unidad León, ENES León.

[†] Autora de correspondencia: lacosta@enes.unam.mx

se encontró que las nHA y TiO₂NPs mostraron la mejor respuesta celular en el menor tiempo para obtener resultados regenerativos en periodoncia en comparación con otros tipos de NPs utilizadas. Aún hay muy pocas NPs analizadas con fines de regeneración periodontal, por lo que su estudio es un área emergente; sin olvidarnos de las posibles limitantes, consecuencias y efectos adversos a corto y largo plazo, los cuales deben ser estudiados con mayor profundidad.

PALABRAS CLAVE: nanotecnología, defectos periodontales, nHA, TiO₂NPs, osteoinducción, biocompatibilidad, biomineralización, regeneración ósea.

Introducción

La enfermedad periodontal es un padecimiento infeccioso que ha aumentado en los últimos años en la población (Takahashi *et al.*, 2019), está relacionada con la biopelícula formada entre el diente y la encía, provocando la disolución del tejido periodontal.

La microbiota subgingival de los individuos sanos difiere de los individuos con periodontitis, el conteo de la microbiota es mayor en individuos enfermos siendo predominante especies como *P. gingivalis*, *T. forsythia* y *T. denticola*, así como otras especies que se consideran incultivables. La enfermedad es iniciada por especies colonizadoras, produciendo el estado inflamatorio local y algunos pueden llevar a la pérdida de tejido periodontal, en ambos casos se produce una alteración en el hábitat (tejido del anfitrión) (Sigmund *et al.*, 2006).

Uno de los objetivos de la terapia periodontal es la eliminación de los factores que propician la enfermedad periodontal, los cuales clínicamente se manifiestan en ausencia o reducción (< 25%) de sangrado al sondeo, encías con ausencia de inflamación así como bolsas periodontales con profundidad al sondeo < 4 mm. Sin embargo, existen bolsas persistentes con profundidades > 5 mm que representan riesgo en la progresión de la enfermedad periodontal, desencadenando afecciones más graves tales como la pérdida de inserción de tejidos dando lugar a defectos óseos, aumento en la movilidad de las piezas dentales, hasta la pérdida dental entre otras afecciones (Sculean *et al.*, 2015)

La fase correctiva dentro del tratamiento periodontal conlleva a tratamientos restauradores (Lindhe *et al.*, 2015) que en el área de periodoncia corresponde a cirugía periodontal; entre ellas, la reconstrucción de las estructuras de soporte de los dientes (formación de nuevo hueso, cemento y la inserción de fibras colágenas sobre la superficie radicular) (Lang, 2016). Uno de los procedimientos utilizados es la regeneración tisular guiada (RTG) que implica la colocación de una barrera que separe el defecto óseo del tejido gingival (epitelio y tejido conectivo), para evitar el contacto con la superficie radicular durante la cicatrización. Durante este tiempo el espacio formado entre la barrera y la raíz permite a las células del ligamento periodontal, producir nuevo tejido conectivo de inserción y células óseas para producir nuevo hueso.

Los investigadores han tratado de lograr la regeneración al colocar diversas membranas sobre la superficie radicular expuesta, la aplicación ruti-

naria del procedimiento en tratamiento periodontal espera estudios controlados con mejores membranas y técnicas quirúrgicas refinadas para colocarlas.

En la búsqueda de nuevas técnicas se han desarrollado materiales modificados con la incorporación de las nanopartículas que poseen propiedades de osteoinducción, osteoconducción, adhesión celular, biocompatibilidad y antimicrobianas (Liaoa *et al.*, 2005). En el campo de la nanotecnología, los nanomateriales están en rápido desarrollo, su diminuto tamaño conduce a aumentar el área de superficie del volumen ya que poseen un tamaño cuántico que permite su fácil ingreso en las células y pueden ser utilizados como nanoportadores y suministro controlado de factores de crecimiento y oligonucleótidos *in vivo* (Ikono *et al.*, 2019).

La nanotecnología aplicada en la odontología tiene la capacidad de incorporar, encapsular o conjugar materiales para ser dirigidos a una población celular blanco y ser aplicados en un sitio específico de forma directa, para promover las características idóneas dentro del nicho ecológico que favorezca la regeneración del nuevo tejido. Las NPs son materiales en los cuales el agente activo (material biológico) es disuelto, atrapado, encapsulado, adsorbido o unido a estas, siendo de 1 a 100 nm su tamaño. Al tener un tamaño diminuto, favorece la entrada en el interior de las células, aunque esto también puede resultar una desventaja, pues dependiendo del tamaño y la NP de que se trate puede llegar al interior de células que no son consideradas blanco, aunque se sabe que NPs de 50 a 100 nm no tienen la capacidad de atravesar las células de tejido sano. Sin embargo, los efectos a corto y a largo plazo por la liberación de su concentración aun es un área que tiene que ser estudiada (Sánchez *et al.*, 2020).

En general, la importancia de esta condición para el periodoncista radica en ampliar el conocimiento acerca del uso de las NPs en el ámbito de regeneración periodontal. Se llevó a cabo una revisión sistemática de la literatura sobre los tipos de NPs que se han utilizado en diferentes procedimientos periodontales y que han mostrado efecto regenerativo de forma exitosa para obtener así las últimas tendencias.

Materiales y métodos

Se realizó una revisión sistemática de la literatura mediante búsquedas en las bases de datos PubMed, ScienceDirect y SciELO, considerando artículos publicados en un periodo de 6 años entre 2016 y 2022. Se emplearon como palabras clave “regeneración periodontal” y “nanopartículas” y “materiales dentales”, sus equivalentes en inglés, y se utilizó AND como elemento conector (booleano) entre cada palabra.

Esta búsqueda y selección de artículos se realizó mediante 2 observadores PSD y DEV en el periodo de tiempo comprendido de junio 2020 a mayo 2022, Los artículos seleccionados por cumplir con los criterios de inclusión fueron capturados y organizados en una tabla donde se ordenó cada uno por fecha de publicación y se registró el tipo de nanopartícula y tamaño, propie-

dades encontradas que favorecieron la regeneración, así como el tiempo en el que se logró la regeneración; se excluyeron todos aquellos que al analizarlos no contenían información suficiente, que era poco clara, o que estaban incompletos de acuerdo con nuestros criterios. Por lo cual fueron seleccionados al final 13 artículos de los 273 analizados.

Criterios de inclusión y exclusión

En la selección de artículos se tuvieron en cuenta los criterios de inclusión, exclusión y eliminación resumidos en la tabla 1.

TABLA 1. Criterios de inclusión, exclusión y eliminación para la selección de artículos.

Inclusión	Exclusión	Eliminación
Bases de datos ScienceDirect, SciELO, PubMed.	Artículos sin acceso para descargarlos.	Artículos con contenido poco específico en las secciones de método y resultados.
Artículos publicados del 2016 al 2021	Artículos incompletos.	Artículos repetidos
Artículos de investigación originales.	Artículos que utilicen nanopartículas en combinación con algún antibiótico.	
Artículos que incluyan información de nanopartículas de 0 a 100 nm y de cualquier morfología (nanotubos, nanohojas, nanoláminas, nanoesferas) de cualquier material que tenga efecto en la regeneración periodontal.	Artículos que utilicen nanopartículas con tamaño mayor de 100 nm.	

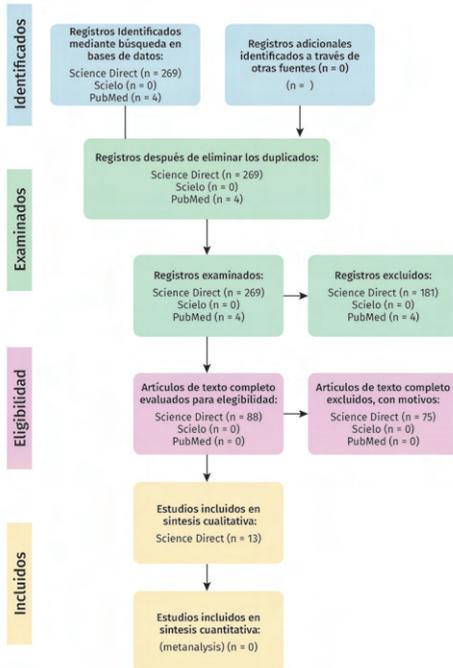
Fuente: Elaboración de las autoras.

Resultados

La búsqueda inicial en las bases de datos arrojó un total de 273 artículos: 269 encontrados en ScienceDirect y 4 en PubMed, mientras que en la base de datos SciELO no se encontró ninguno. Se analizó el contenido de la información de cada uno y se aplicaron los criterios de exclusión y eliminación mencionados en la tabla 1. Se incluyeron 88 artículos, descartando 185 de ellos por contener un método poco claro o en los cuales utilizaron NPs sin mostrar resultados relacionados con regeneración periodontal. Los 88 artículos se leyeron y analizaron nuevamente, eliminando los artículos cuya información en las secciones de método y/o resultados estaba incompleta, campos cruciales en nuestra investigación, quedando, finalmente, un total de 13 artículos (figura 1).

Los datos recolectados se tabularon creando una base de datos registrando autor y año, tipos de nanopartículas, tamaño de partículas, propiedades de las nanopartículas, método que se utilizó para comprobar la regeneración, efecto regenerativo de las nanopartículas, tiempo en el que se registró la regeneración, así como ventajas y desventajas del uso de las mismas.

FIGURA 1. Diagrama prisma en el que se muestra la estrategia de búsqueda y análisis de publicaciones.



Fuente: Elaboración de las autoras.

Resultados

En esta revisión de la literatura se encontró que las NPs con mayor frecuencia de uso fueron: nanohidroxiapatita (Nha) (23.07%) y nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂ NPs) (23.07%) reportadas en 3 artículos, nanopartículas de betafosfato-tricálcico, (nβ-TCP) (15.38%) y nanopartículas de fosfato de calcio (CaP NPs) en (15.38%) utilizadas cada una en 2 artículos. Otras NPs como las de oro (AuNPs), nanopolvo de vidrio bioactivo de SiO₂-P₂O₅-CaO, de óxido de hierro (nIONP), nanopartículas mesoporosas de silicato de calcio (nMesoCS) y nanopartículas de plata (nAg) fueron reportadas en un solo artículo representando el 7.69%. Las NPs reportadas presentan diferente tiempo (en semanas) para tener evidencia de regeneración periodontal, siendo de 2 semanas el tiempo que reportan la mayoría de los artículos (38.4%), mientras que otros autores reportaron el 30% a las 2 semanas, 23.07% en la semana 4 y el 7.06% durante la 3er semana (figura 2).

El tamaño de las NPs de 0 a 50 nm fue usado en 4 artículos, que corresponde al 30.76%; y de 50 a 100 nm en 9 artículos, que corresponde al 69.2%. Las NPs que se utilizaron con mayor frecuencia en combinación con otro tipo de NPs fueron: la nHA que se utilizó de manera exitosa sola o en combi-

nación con AgNP y con TiO₂ NPs con el respectivo andamio o membrana detallado en la tabla 2.

En la tabla 2 se redactan con detalle las propiedades de las NPs que fueron utilizadas por cada autor con fines de regeneración periodontal.

TABLA 2. Registro del tipo y propiedades de las nanopartículas que cada autor utilizó para elaborar materiales que promuevan la regeneración periodontal, así como el tiempo en el que se obtuvo el efecto regenerativo.

Autor y año	Tipo de nanopartículas	Material de regeneración preparado	Propiedades encontradas	Tiempo de regeneración	Efecto colateral por el uso de NPs
Abdelaziz et al. (2020)	Nanopartículas de plata (AgNP) de 3-5 nm.	Andamios nanofibrosos con AgNPs y HANP.	Efecto antimicrobiano contra <i>Enterococo faecalis</i> .	4 semanas	Es importante cuidar el porcentaje de concentración de estas NPs para evitar la toxicidad.
	Nanopartículas de hidroxiapatita (HANP) de 3-5 nm.		Adicionar nanopartículas creó una nanotopografía que estimula la adhesión y la proliferación celular.		
Tenkumo et al. (2018)	Nanopartículas esféricas bioactivas CaP/PEI/siRNA/SiO ₂ de 40-90 nm.	Pasta de fosfato de calcio con partículas bioactivas cargadas de siRNA.	Diámetro adecuado para reabsorción celular.	3 semanas	Alta concentración de CaNPs y PEI puede afectar la viabilidad celular y citotoxicidad.
			Reducción de la expresión del gen TNF.		
Wang et al. (2020)	Nanopartículas de oro (AuNPs) de 50-60 nm.	AuNPs cargadas con A. latifolia acuosa.	Potencial osteoinductivo, analgésico y citocompatible.	1 semana	
Ikono et al. (2019)	Nanopartículas de dióxido de titanio (TiO ₂) de 20 nm.	Fabricación de esponjas híbridas de quitosano-nanoTiO ₂ .	Actividad fotocatalítica, baja toxicidad, mejora de la robustez de la esponja del andamio, promueve la biomineralización y regeneración ósea.	2 semanas	
Xia et al. (2019)	Nanopartículas de óxido de hierro (IONP) de 9 nm.	Cemento de fosfato de calcio (CPC) funcionalizado con nanopartículas de óxido de hierro (IONP).	Aumenta la resistencia mecánica y la actividad celular, además promueve la diferenciación osteogénica y la formación de matriz ósea.	2 semanas	
Fahimipour et al. (2020)	Nanopartículas de betafosfato-tricálcico (n6-TCP) de 83. 21 nm.	Andamios de colágeno 3D-bicapa reforzada con nanopartículas betafosfato-tricálcico (n6-TCP) en combinación con fibrina rica en leucocitos y plaquetas (L-PRF).	Osteoconductor, estabilidad de fase y fijación firme al tejido óseo existente, biodegradable progresivamente con formación de estructura ósea normal.	4 semanas	
Acevedo et al. (2019)	Nanopartículas de dióxido de titanio (TiO ₂) de < 25 nm.	Nueva membrana polimérica a base de gelatina y quitosán que contiene nanopartículas de hidroxiapatita y dióxido de titanio.	Biocompatible, biodegradable y osteoconductor.	4 semanas	
	Nanopartículas de hidroxiapatita (HAp) de < 100 nm.		Resistencia mecánica, bioactivo, biodegradable y osteoconductor.		
			Aumenta la adhesión y proliferación de osteoblastos.		

Continúa ►

TABLA 2. Registro del tipo y propiedades de las nanopartículas que cada autor utilizó para elaborar materiales que promuevan la regeneración periodontal, así como el tiempo en el que se obtuvo el efecto regenerativo. (Continuación).

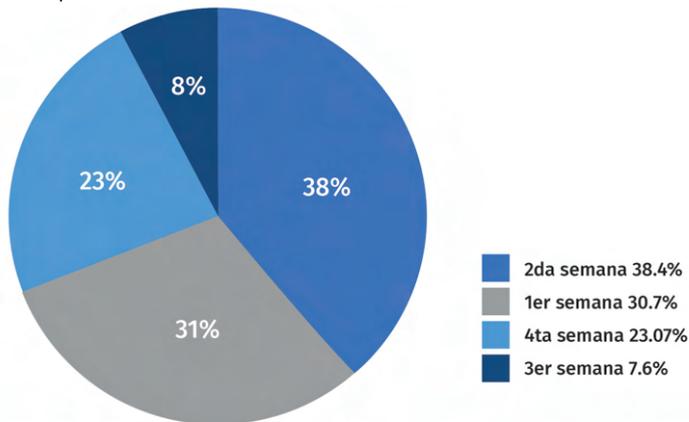
Autor y año	Tipo de nanopartículas	Material de regeneración preparado	Propiedades encontradas	Tiempo de regeneración	Efecto colateral por el uso de NPs
Huang <i>et al.</i> (2018)	Nanopartículas mesoporosas de silicato de calcio (MesoCS) de 70–100 nm.	Andamios mesoporosos de silicato de calcio cargados con BMP-2.	Bioactividad, biocompatibilidad, excelente liberador de fármacos y factores de crecimiento, microambiente adecuado para la diferenciación celular.	2 semanas	
Dehnavia <i>et al.</i> (2018)	Nanopolvo de vidrio bioactivo de SiO ₂ -P ₂ O ₅ -CaO de 67.5 nm.	Membrana nanocompuesta de: poli-ε-caprolactona (PCL), nanopolvo de vidrio bioactivo (BGs) y polietilenglicol (PEG).	Mejora la fijación y extensión de las células, presenta alta capacidad de mineralización ósea.	1 semana	Aunque el porcentaje de CuNPs fue bajo hubo un impacto citotóxico importante sobre las células durante las pruebas celulares <i>in vitro</i> .
Rad <i>et al.</i> (2017)	Nanopartículas de beta fosfato tricálcico (β-TCP) de 50-100 nm.	Membrana con glicerol (PGS)/policaprolactona (PCL) y fosfato tricálcico (β-TCP), adicionadas con quitosán.	Aumenta la bioactividad, proliferación celular, osteoconducción y flexibilidad.	2 semanas	
Türkkan <i>et al.</i> (2017)	Nanofosfato de calcio (nanoCaP) de 20 a 80 nm.	Membrana en bicapa compuesta de nanoCaP incorporado con fibroina de seda-(PCL-PEG-PC).	Aumenta la adhesión celular, proliferación celular y deposición de calcio.	2 semanas	
Dumont <i>et al.</i> (2016)	Nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) de 74 ± 15 nm.	Matrices de glicol quitosano (GLYCHI) incorporadas con nanopartículas de hidroxiapatita (nHA).	Osteoinductivas para células madre mesenquimales de médula ósea humana.	1 semana	El tamaño, forma y superficie electrostática de esta NP debe ser estricta para su correcta aplicación.
Castillo <i>et al.</i> (2016)	Nanopartículas de dióxido de titanio (TiO ₂) de 10 nm.	Membranas de ácido poliláctico-co-glicólico (PLGA) tratadas con plasma de oxígeno (PO ₂) y dióxido de titanio (TiO ₂).	Restaura las dimensiones del hueso y los contornos anatómicos, capacidad osteoinductiva y de adherencia celular.	1 semana	

Fuente: Elaboración de las autoras.

Discusión

Los hallazgos de esta revisión sistemática sugieren que el uso de NPs es una opción innovadora en materia de regeneración periodontal. Castillo y colaboradores afirman que la incorporación de capas nanométricas de NPs compuestas de TiO₂ en membranas de PLGA modificado con PO₂ puede ser una técnica prometedora para estimular la regeneración *in vivo* de defectos óseos, en comparación con las barreras de PLGA (membranas de ácido poliláctico-co-glicólico) sin tratar, ya que las membranas de PLGA/PO₂/TiO₂ promueven una mayor actividad osteosintética, formación de hueso nuevo y mineralización (Castillo *et al.*, 2016). Una de las principales NPs y utilizada con

FIGURA 2. Resultados del tipo de nanopartículas de acuerdo con el tiempo en semanas en que se logró la regeneración periodontal.



Nanopartículas que mostraron regeneración en 1 semana	Nanopartículas que mostraron regeneración a las 2 semanas	Nanopartículas que mostraron regeneración a las 3 semanas	Nanopartículas que mostraron regeneración a las 4 semanas
<ul style="list-style-type: none"> Nanopartículas de oro (AuNPs) de 50-60 nm. Nanopolvo de vidrio bioactivo de SiO₂-P2O5-CaO de 67.5 nm. Nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) de 74 ± 15 nm. Nanopartículas de dióxido de titanio (nTiO₂) de 10 nm. 	<ul style="list-style-type: none"> Nanopartículas de dióxido de titanio (nTiO₂) de 20 nm. Nanofosfato de calcio (nanoCaP) de 20 a 80 nm. Nanopartículas de óxido de hierro (IONP) de 9 nm. Nanopartículas de silicato de calcio (MesoCS) de 70-100 nm. Nanopartículas de beta fosfato tricálcico (β-TCP) de 50-100 nm. 	<ul style="list-style-type: none"> Nanopartículas esféricas bioactivas CaP/PEI/siRNA/SiO₂ de 40-90 nm. 	<ul style="list-style-type: none"> Nanopartículas de plata bioactiva (AgNP) de 3-5 nm con Nanopartículas de Hidroxiapatita (HANP) de 3-5 nm. Nanopartículas de betafosfato-tricálcico (nβ-TCP) de 83.21 nm. Nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂) de <25 nm con nanopartículas de hidroxiapatita (nHA) de <100 nm.

Fuente: Elaboración de las autoras.

mayor frecuencia es la nanohidroxiapatita (nHA) (tabla 2), por sus propiedades como citocompatibilidad, promoción de la migración de osteoblastos, además de ser termodinámicamente estable y permitir que los andamios perduren hasta que se concluye el proceso de regeneración. Dumont y colaboradores encontraron que los biocompuestos basados en nHA se consideran un biomaterial adecuado para el crecimiento celular hacia el interior y la osteoconducción en la reparación y restauración de tejido óseo (Dumont *et al.*, 2016). El adicionar NPs a las membranas favorece la durabilidad del andamio mejorando las características del microambiente como lo fue referido por Lee y colaboradores, quienes en su estudio concluyeron que el uso de una pequeña cantidad de nanopartículas de oro (AuNPs) induce la regeneración efectiva del tejido al permitir la circulación sanguínea a través de la regulación de la porosidad y el bloqueo de la infiltración de tejido (Lee *et al.*, 2018).

El estudio realizado por Fahimipou y colaboradores demostraron que el uso de un andamio con nano β-TCP (nβ-TCP) muestra resultados prometedores en la adhesión y proliferación celular así como diferenciación osteogén-

nica (Fahimipour *et al.*, 2020) así como en estudios reportados por Masoudi *et al.* (2017), donde se afirmó que el uso de la membrana que contenía el 10% de $\text{n}\beta\text{-TCP}$ presentó mejor bioactividad, biodegradabilidad, propiedades mecánicas y proliferación celular en comparación con la membrana nanofibrosa PCL/PGS sin nanopartículas; no obstante, también señalaron que el aumentar la concentración al 15% las propiedades mecánicas resultaban deficientes. Otro caso en el que se habló de la importancia de las concentraciones fue el mencionado por Xia *et al.*, donde concluyeron que con 3% de nanopartículas de óxido de hierro (IONP) el andamio duplicó su fuerza de flexión y tuvo la mayor promoción de la diferenciación osteogénica de las células madre, favoreciendo la propagación celular y la formación de matriz ósea por las células (Xia *et al.*, 2019).

Otras NPs interesantes son las mencionadas por Türkkan *et al.*, quienes fabricaron una membrana bicapada compuesta por nano CaP de fibra de seda incorporada (SPCA-PCL) y capa de membrana PCL usada por primera vez para aplicaciones de regeneración ósea guiada, el adicionar nanoCaP en las membranas aumentó la fuerza de tracción, aumentó la hidrofilia, la capacidad de absorción de agua, la fijación de células madre de pulpa dental, la proliferación y migración, desencadenó una mayor mineralización, mejores propiedades osteoinductivas y osteoconductoras; sus resultados sugieren que las membranas bicapas incorporadas de nanoCaP son buenos candidatos para GBR después de ser probados *in vitro* (Turkkan *et al.*, 2017). Por último, se encontró otro estudio realizado por Tenkumo y colaboradores, quienes utilizaron el nano CaP en combinación de andamios a base de colágeno donde las NPs de CaP estaban cargadas de ADN exógeno, ofreciendo una novedosa estrategia de terapia génica para la regeneración de tejidos (Tenkumo *et al.*, 2018).

La regeneración ósea es una parte crucial en el tratamiento de la regeneración del tejido periodontal, actualmente se realizan nuevos intentos junto con el desarrollo de nanomateriales, el efecto de las nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2NPs), en el estudio realizado por Ren *et al.* (2021) se descubrió el comportamiento celular y la función de las células madre del ligamento periodontal humano (hPDLSCs). Los resultados de CCK-8 y las pruebas del ciclo celular demostraron que las (CeO_2NPs) no solo tenían una buena biocompatibilidad, sino que también promueven la proliferación celular y la osteogénesis, ellos fabricaron membranas fibrosas electohiladas con CeO_2NPs ; su estudio fue aplicado en defectos craneales en ratas, las evaluaciones histopatológicas demostraron que estas membranas aceleran la formación de nuevo hueso, pudiendo ser un material prometedor para la terapia de regeneración periodontal.

Existen varios materiales a nanoescala para aplicación biológica que han fallado debido a su toxicidad, esta falla se debe a la complejidad de los organismos vivos, lo cual hace difícil de predecir las consecuencias, es decir, las posibles reacciones adversas de insertar un material en el sistema biológico:

la toxicidad de algunos nanomateriales implica vías muy complejas así como interacciones específicas entre tejidos biológicos y materiales sintéticos y las transformaciones que estos materiales pueden sufrir. Los factores importantes que influyen en la nanotoxicidad son el tamaño, forma, superficie de partículas, biopersistencia, química de la superficie, componentes químicos, dosificación, producción de radicales libres y liberación de iones tóxicos a través de la disolución en medios biológicos. Las NPs también pueden interactuar con el sistema inmune, provocando otros efectos secundarios en humanos (Sánchez *et al.*, 2020).

El uso de NPs en materia de regeneración periodontal muestra tener un futuro prometedor y se está avanzando en investigaciones para obtener las NPs que cumplan con las mejores características y la forma más adecuada para su aplicación.

Conclusiones

Se concluye en esta revisión sistemática que las nanopartículas (NPs) estudiadas muestran propiedades de osteoinducción, osteoconducción, adhesión celular y biocompatibilidad, entre otras, favoreciendo el proceso de regeneración periodontal. Las evidencias científicas consultadas demuestran que es posible lograr la regeneración de 7 a 28 días, dependiendo del tipo de NPs utilizadas en lo individual o formando compuestos. El uso de NPs representa grandes ventajas sobre el uso de materiales convencionales, por tener la capacidad de actuar a nivel nanométrico, pudiendo mejorar muchas de las deficiencias de los materiales convencionales. Sin embargo, en múltiples estudios se mencionó que aún existen campos por profundizar y NPs por descubrir, así como los posibles efectos adversos que pudieran tener, los cuales dependen específicamente del tipo de NP, de sus características y forma de aplicación en cada caso.

Referencias

- Abdelaziz, D., Hefnawy, A., Al-Wakeel, E., El-Fallal, A. y El-Sherbiny, I. M. (2020). New biodegradable nanoparticles-in-nanofibers based membranes for guided periodontal tissue and bone regeneration with enhanced antibacterial activity. *J Adv Res*, S2090-1232(20): 30123-5. <https://doi.org/10.1016/j.jare>.
- Acevedo, C., Olguín, Y., Briceño, M., Forero, J., Osses, N., Díaz-Calderón, P., Jaques, A., Ortiz, R. (2019). Design of a biodegradable UV-irradiated gelatin-chitosan/nanocomposed membrane with osteogenic ability for application in bone regeneration. *Materials Science & Engineering C*, 99: 875-886. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.01.135>.
- Castillo, G., Castillo, R., Terriza, A., Saffar, J., Batista, A., Lynch, C., Sloan, A., Gutiérrez, J. y Torres, D. (2016). Pre-prosthetic use of poly (lactic-co-glycolic acid) membranes treated with oxygen plasma and TiO₂ nanocomposite particles for

- guided bone regeneration processes. *Journal of Dentistry*, 47: 71-79. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2016.01.015>.
- Dehnavia, S., Mehdikhanib, M., Rafieniac, M., Bonakdar, S. (2018). Preparation and *in vitro* evaluation of polycaprolactone/PEG/bioactive glass nanopowders nanocomposite membranes for GTR/GBR applications. *Materials Science & Engineering C*, 90: 236-247. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.04.065>.
- Dumont, V., Mansur, H., Mansur, A., Carvalho, S., Capanema, N. y Barrioni, B. (2016). Glycol chitosan/nanohydroxyapatite biocomposites for potential bone tissue engineering and regenerative medicine. *International Journal of Biological Macromolecules*, 93: 1465-1478. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.04.030>.
- Fahimpour, F., Bastami, F., Khoshzaban, A., Jahangir, S., Baghaban, M., Khayyatan, E., Safiaghdam, H., Sadooghi, Y., Safa, M., Jafarzadeh, T., Dashtimoghdam, E. y Tayebi, L. (2020). Critical-sized bone defects regeneration using a bone-inspired 3D bilayer collagen membrane in combination with leukocyte and platelet-rich fibrin membrane (L-PRF): An *in vivo* study. *Tissue and Cell*, 63: 101326. <https://doi.org/10.1016/j.tice.2019.101326>.
- Huang, K., Chen, Y., Wang, C., Lin, Y., Wu, A., Shie, M., PhD, Lin, C. (2018). Enhanced capability of bone morphogenetic protein 2-loaded mesoporous calcium silicate scaffolds to induce odontogenic differentiation of human dental pulp cells. *Regenerative endodontics*, 44(11): 1677-1685. <https://doi.org/10.1016/j.joen.2018.08.008>.
- Ikono, R., Lid, N., Pratamaa, N., Vibriane, V., Yuniarnif, D., Luthfansyaha, M., Bachtarg, B., Bachtarg, E., Muliah, K., Nasikin, M., Kagamic, H., Lid, X., Mardiyatii, E., Rochmanj, N., Inouel, T., Tojo A. (2019). Enhanced bone regeneration capability of chitosan sponge coated with TiO₂ nanoparticles. *Biotechnology Reports*, 24: e00350. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2019.e00350>.
- Lang, K. (2006). *Periodontología clínica e implantología odontológica*, 4a ed. Argentina: Panamericana.
- Lee D, Jin S., Moon, J., Hyoung, J., Nyong, D., Beum, Nam Lim, H., Keun, I. (2018). Preparation of antibacterial chitosan membranes containing silver nanoparticles for dental barrier membrane applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 66: 196-202. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.05.030>.
- Liaoa, S., Wanga, W., Uoa, M., Ohkawaa, S., Akasakaa T., Tamuraa, K., Cuib, F y Wataria, F. (2005) A three-layered nano-carbonated hydroxyapatite/collagen/PLGA composite membrane for guided tissue regeneration. *Biomaterials*, 26: 7564-757. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.05.050>.
- Lindhe J, y Lang J. (2015). *Clinical periodontology and implant dentistry*, vol. 2. EUA: John Wiley & Sons, Incorporated.
- Masoudi, M., Nouri, S., Ghasemi, L., Prabhakaran, M., Reza, M., Kharaziha, M., Saadatkish, N. y Ramakrishna, S. (2017). Fabrication and characterization of two-layered nanofibrous membrane for guided bone and tissue regeneration application. *Materials Science and Engineering*, 80: 75-87. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.125>.
- Niklaus, P. Lang et al. (eds.) (2015). *Clinical periodontology and implant dentistry*, 2 vols. John Wiley & Sons, Incorporated.

- Rad, M., Khorasani, S., Mobarakeh, L., Prabhakaran, M., Foroughi, M., Kharaziha, M., Saadatkish, N. y Ramakrishna S. (2017). Fabrication and characterization of two-layered nanofibrous membrane for guided bone and tissue regeneration application. *Materials Science and Engineering*, 80: 75-87. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.05.125>.
- Ren, Shuangshuang, Zhou, Y., Zheng, Kai, Xu, Xuanwen, Jie, Yang, Xiaoyu, Wang, Miao, Leiyang, Wei, Hui, Xu, Yan. (2021). Cerium oxide nanoparticles loaded nanofibrous membranes promote bone regeneration for periodontal tissue engineering. *Bioactive Materials*, 2452. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.05.037>.
- Sánchez, Javier, Gaytan, César, Aguilera, Luis, Frausto, Silverio, Cepeda, Oscar. (2020). Implicaciones médico dentales de la nanotecnología y su toxicidad. *Contexto odontológico*, 10: 13-19. <https://doi.org/10.48775/rco.v10i19.944>.
- Sculean, A., Nikolidakis, D., Nikou, G., Ivanovic, A., Chapple, J. y Tavropoulos A. (2015). Biomaterials for promoting periodontal regeneration in human intrabony defects: a systematic review. *Periodontology 2000*, 68: 182-216. <https://doi.org/10.1111/prd.12086>.
- Sigmund, S., Haffajee, A. (2006). Ecología microbital periodontal. *Periodontology 2000*, 12: 135-187.
- Takahashi, C., Hattori, Y., Yagi, S., Murai, T., Tanemurae, M., Kawashima, Y. y Yamamoto, H. (2019). Ionic liquid-incorporated polymeric nanoparticles as carriers for prevention and at an earlier stage of periodontal disease. *Materialia*, 8: 100395. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2019.100395>.
- Tenkumo, T., Vanegas, J., Nakamura, K., Shimuzu, K., Sokolova, V., Epple, M., Kamao, Y., Egusa, H., Sugaya, T., Sasaki, T. (2018). Prolonged release of bone morphogenetic protein-2 *in vivo* by gene transfection with DNA-functionalized calcium phosphate nanoparticle-loaded collagen scaffolds. *Materials Science & Engineering C*, 92: 172-183. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.06.047>.
- Türkkan, S., Engin, A., Keskin, D., Machin, N., Duygulu, O. y Tezcaner, A. (2017). Nanosized CaP-silk fibroin-PCL-PEG-PCL/PCL based bilayer membranes for guided bone regeneration. *Materials Science & Engineering C*, 80: 484-493. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.06.016>.
- Wang, M. y Wang, L. (2020). Plant polyphenols mediated synthesis of gold nanoparticles for pain management in nursing care for dental tissue implantation applications. *J Drug Deliv Sci Technol*, 58: 101753. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.101753>.
- Xia, Y., Guoa, Y., Yanga, Z., Chena, H., Rend, K., Hael, W., Laurence, W., Reynoldsc, A., Zhanga, F. y Xu, H. (2019). Iron oxide nanoparticle-calcium phosphate cement enhanced the osteogenic activities of stem cells through WNT/ β -catenin signaling. *Materials Science & Engineering C*, 104: 109955. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.109955>.

POLÍTICA EDITORIAL

Vol. 16, Núm. 30, enero–junio 2023 / <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2023.30>

Objetivo y alcance

Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología es una publicación científica de acceso abierto que no cobra cuotas por procesamiento de artículos. Todos los textos que se postulan para su posible publicación son previamente revisados por pares, bajo la modalidad doble ciego. Tiene como objetivo dar a conocer los avances y principales resultados de investigación en el área, incluyendo sus implicaciones sociales, ambientales, éticas y legales, así como de aspectos regulatorios. Por su naturaleza, es una publicación de alcance internacional pero con mayor incidencia en Iberoamérica. Publica exclusivamente artículos de investigación y revisiones del campo de conocimiento de interés, escritos en español, inglés o portugués. La revista cuenta con un código de ética basado en los lineamientos del Comité de Ética en Publicaciones (COPE, por sus siglas en inglés) al cual se suscribe.

Se publica dos veces al año (aparece los meses de enero y julio), en formato electrónico, editada y patrocinada desde 2008, de forma ininterrumpida, por la Universidad Nacional Autónoma de México.

Secciones de la revista

Editorial

Esta sección es escrita por los editores. Tiene como objeto destacar las temáticas abordadas en cada fascículo, haciendo énfasis en las principales tendencias de investigación en el área. De igual forma, es un espacio donde se presentan los avances y logros de la revista, así como los temas de interés editorial.

Presentación

Esta sección es escrita por los(as) editores(as) invitados y da cuenta, de manera breve, del estado del arte del tema abordado. Esta sección no se somete a dictamen académico.

Artículos de investigación

Artículos de alto nivel que son producto de investigaciones originales e inéditas dentro del campo de las nanociencias y la nanotecnología, incluyendo sus implicaciones sociales, ambientales, éticas y legales, así como de aspectos regulatorios. Hallazgos o resultados originales de proyectos de investigación que evidencien una postura teórica, metodología clara, resultados, discusión y conclusiones. Todas las colaboraciones dirigidas a esta sección serán sometidas a dictamen académico bajo la modalidad de revisión por pares doble ciego.

Artículos de revisión

Por invitación de los editores o del Comité Editorial, incluyen avances y controversias en el campo de las nanociencias y la nanotecnología, con una amplia revisión bibliográfica, destacando puntos de vista analíticos. Su principal propósito es ofrecer una actualización integral acerca de los temas que trata la revista. Todas las colaboraciones solicitadas para esta sección serán sometidas a dictamen académico bajo la modalidad de revisión por pares doble ciego.

Sistema de arbitraje

Dictamen editorial

Los autores que postulen un artículo para su posible publicación en *Mundo Nano* deberán remitir —completa y en su versión final— la documentación que se indica en normas para autores(as), en la sección: requisitos para la pos-

tulación de originales, además del formato de originalidad disponible en el siguiente enlace:

<https://www.ceiich.unam.mx/wp-content/uploads/Carta-de-declaratoria-de-originalidad.docx>

Una vez que el equipo editorial acredite que el envío cumple con todos los requisitos de postulación, el texto será remitido a dictamen editorial el cual contempla las siguientes etapas:

1. Acreditar una revisión bajo el *software* IThenticate aprobada por el Comité Editorial para detección de plagio, solo posterior a ello será posible continuar con las siguientes etapas del dictamen editorial.
2. Se verificará que el texto postulado guarde relación con el enfoque y alcance de la revista. No se considerarán aquellos trabajos que no contemplen explícitamente como componente relevante la dimensión nano.
3. Se revisará que el texto cumpla con todas y cada una de las indicaciones señaladas en las normas para autores(as) y en los requisitos para la postulación y entrega de originales.
4. Se revisará que la bibliografía a la que se recurre sea pertinente y actualizada, y que esté debidamente estandarizada según la norma Chicago, ver:

http://www.chicagomanualofstyle.org/tools_citationguide.html

5. De acuerdo con los lineamientos de política editorial aprobados por el Comité Editorial, se dará prioridad a los textos cuya bibliografía se entregue gestionada electrónicamente y con hipervínculos activos a los DOI (Digital Object Identifier) respectivos, en los casos que así corresponda.

Una vez que el artículo postulado acredite el dictamen editorial, se notificará formalmente al autor de contacto el registro e inicio del proceso de dictamen académico.

Dictamen académico

Los artículos deberán acreditar favorablemente el proceso de dictamen académico el cual operará bajo la modalidad de revisión por pares doble ciego, donde la identidad tanto de los autores como de los dictaminadores permanecerán en anonimato, para ello se tomarán en consideración los siguientes lineamientos:

1. Los artículos que acrediten el dictamen editorial serán enviados a académicos expertos en la misma área disciplinar y temática que las del texto postulado. Los revisores serán seleccionados de la cartera de árbitros —integrada por especialistas de instituciones nacionales e internacionales— quienes emitirán comentarios acerca de la pertinencia y calidad académica del texto propuesto y determinarán la factibilidad de la publicación del texto en cuestión.
2. Los dictaminadores tendrán bajo su responsabilidad revisar y analizar la pertinencia académica, teórica y metodológica de todos y cada uno los artículos que les sean asignados. Serán ellos los responsables de revisar la presencia explícita del apartado teórico-metodológico, así como su congruencia respecto del campo de estudios, la coherencia entre el aporte académico y la relevancia de los hallazgos descritos, así como la actualidad y oportunidad de la bibliografía a la que se recurre.

3. Todos los textos serán remitidos a dos expertos —ads-critos a una institución distinta de la adscripción de los autores— quienes emitirán sus comentarios. En caso de discrepancia en los dictámenes, se recurrirá a un tercer evaluador para que dirima la diferencia.
4. Finalmente, con base en las recomendaciones de los revisores, la decisión de los editores de Mundo Nano será:
 - a. Recomendar su publicación sin modificaciones.
 - b. Recomendar su publicación con cambios menores, y que no hacen necesaria una segunda revisión por parte de los árbitros.
 - c. Condicionar su publicación a la realización de cambios importantes, lo que obliga a una nueva revisión por parte de los revisores. Este proceso se puede repetir hasta un máximo de tres rondas, si a este punto el documento aún no es recomendado para su publicación, el artículo será rechazado sin opción a un nuevo envío.
 - d. No recomendar su publicación.
5. Para que un texto sea aprobado para su publicación es indispensable que al menos dos de los tres dictámenes sean positivos.
6. Los editores garantizarán, en todos los casos, que los dictámenes entregados a los autores contengan argumentos sólidos que respalden la decisión editorial.
7. Los resultados del proceso de dictamen académico serán inapelables en todas las circunstancias.
8. La evaluación de los árbitros seleccionados tomará como guía el formato de dictamen disponible en el siguiente enlace:

<https://www.ceiich.unam.mx/wp-content/uploads/Formato-de-dictamen.docx>

9. En caso de recibir observaciones, el autor tendrá un plazo de quince días naturales para hacer llegar al editor en jefe la nueva versión del trabajo. De hacerlo fuera de este plazo el documento iniciará un nuevo proceso de dictamen.
10. El tiempo para que el documento sea turnado a dictamen estará en función del número de artículos en la lista de espera. Los árbitros, una vez recibido el artículo, tendrán cuatro semanas para realizar la revisión y entregar el resultado.
11. Los documentos aceptados para su publicación iniciarán el proceso de producción editorial: corrección de estilo, verificación de metadatos, formación, marcado de archivos XML, maquetación de archivos HTML, generación de archivos e-PUB, verificación de números DOI por artículo y fascículo completo.
12. La corrección de estilo de los textos en un idioma distinto al español (inglés y portugués) será responsabilidad de los autores.
13. Una vez concluido el proceso de producción editorial y con el visto bueno de los editores de la revista y los editores invitados, el artículo se publica en línea: publicación continua (en el portal de la revista), en tanto se integra el contenido completo del fascículo.

Política de acceso abierto

Esta revista es de acceso libre inmediato a su contenido, bajo el principio de hacer disponible al público gratuitamente las investigaciones publicadas.

Los autores que publiquen en *Mundo Nano* aceptan las siguientes condiciones:

1. De acuerdo con la legislación de derechos de autor, *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* reconoce y respeta el derecho moral de los autores, así como la titularidad del derecho patrimonial, el cual será transferido —de forma no exclusiva— a la revista para su difusión en acceso abierto.
2. *Mundo Nano* no realiza cargos a los autores por enviar y procesar artículos para su publicación.
3. Todos los textos publicados por Mundo Nano —sin excepción— se distribuyen amparados bajo la licencia [Creative Commons Atribución-NoComercial 4.0 Internacional](#), que permite a terceros utilizar lo publicado siempre que mencionen la autoría del trabajo y a la primera publicación en esta revista.



Esta obra está bajo una licencia *Creative Commons Atribución-NoComercial 4.0 Internacional*.

4. Los autores pueden realizar otros acuerdos contractuales independientes y adicionales para la distribución no exclusiva de la versión del artículo publicado en *Mundo Nano* por ejemplo incluirlo en un repositorio institucional o darlo a conocer en otros medios en papel o electrónicos, siempre que indique clara y explícitamente que el trabajo se publicó por primera vez en *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*.

Para todo lo anterior, los autores deben remitir el formato de carta de transmisión de derechos patrimoniales de la primera publicación debidamente requisitado y firmado disponible en el siguiente enlace:

<https://www.ceiich.unam.mx/wp-content/uploads/Carta-de-transmision-de-derechos-patrimoniales.docx>

Código de ética

Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología se suscribe al código de ética para la actuación y desempeño de los actores involucrados en el proceso de publicación de esta revista (editores, comité editorial, comité científico, autores(as) y revisores(as)) establecido por el Comité de Ética en Publicaciones (COPE, por sus siglas en inglés), y disponible en:

<https://publicationethics.org/resources/code-conduct>

Políticas de sanción a conductas antiéticas

El conjunto de conductas inadecuadas incluye: la falsificación de datos, la manipulación de datos a favor de ciertos resultados, la postulación de un artículo con información redundante o postulado previa o simultáneamente a otro espacio editorial, el uso indiscriminado de autocitas, así como también autoría injustificada o fantasma. En caso de identificar alguna de las prácticas mencionadas en algún artículo postulado, el Comité Editorial evaluará el caso y someterá a sanción de acuerdo al tipo de falta.

Detección de plagio

En *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* se utiliza un *software* especializado para la

detección de plagio IThenticate. Los textos recibidos serán sometidos a revisión antes de enviarlos a dictamen editorial y académico, se rechazarán si el porcentaje de similitud con otro texto publicado o disponible en internet sea superior a 35%.

Si se detecta o sospecha el uso de información redundante o duplicada en un texto postulado, el procedimiento a seguir es el que Comité de Ética de Publicaciones (COPE, por sus siglas en inglés), resume en el siguiente diagrama:

<https://publicationethics.org/files/Spanish%20%281%29.pdf>

Lineamientos y buenas prácticas editoriales

Estos lineamientos hacen referencia a las políticas de buenas prácticas editoriales del COPE y disponible en:

<http://publicationethics.org/resources/guidelines>

Funciones y responsabilidades del Comité Científico

- Promover entre la comunidad académica nacional e internacional la postulación de trabajos para su publicación en la revista.
- Sugerir lineamientos académicos para actualizar la política editorial de la revista.
- Promover la difusión de la revista en medios académicos nacionales e internacionales.
- Participar como dictaminadores de trabajos recibidos para su publicación o recomendar a otros expertos como dictaminadores.

Funciones y responsabilidades del Comité Editorial

- Promover entre la comunidad académica nacional e internacional la postulación de trabajos para su publicación en la revista.
- Apoyar en la selección de los dictaminadores para los trabajos recibidos, así como deliberar sobre las mejores opciones de dictaminadores en casos necesarios.
- Decidir sobre la pertinencia de publicación de los materiales recibidos, apoyándose en los dictámenes de expertos.
- Aprobar el contenido propuesto para cada número de la revista.
- Revisar y evaluar cada número publicado.
- Colaborar con las instancias correspondientes para mantener la periodicidad establecida para la publicación.

Funciones y responsabilidades del editor en jefe y editores

- Coordinar las acciones conducentes al cumplimiento de los objetivos de la revista.
- Procurar un alto nivel académico en el contenido que se publica.
- Recibir los trabajos propuestos para su publicación y solicitar los dictámenes académicos.
- Vigilar el cumplimiento de las recomendaciones de los dictaminadores.
- Informar a los autores la fase del proceso editorial en la que se encuentre el texto enviado.
- Informar al Comité Editorial sobre el proceso de arbitraje de todos los materiales recibidos, cuidando la confidencialidad.
- Proponer al Comité Editorial el contenido de cada número de la revista, a partir de los textos que estén corregidos y aprobados al momento.

Funciones y responsabilidad de los editores(as) invitados(as)

- El Comité Editorial podrá invitar a especialistas de un tema específico para coordinar, en colaboración con los editores de la revista, el contenido y orientación del tema a tratar en el fascículo correspondiente.
- Sus funciones incluyen invitar a potenciales autore(as), y dictaminadores, y colaborar con los editores de la revista en el proceso de dictamen académico, siempre garantizando su calidad y carácter de doble ciego.
- Elaborar un texto de presentación en el que posicionan la importancia temática del fascículo y presentan los trabajos que lo componen.

Funciones y responsabilidades del editor asociado

- Coordinar el proceso de dictamen editorial.
- Planificar y coordinar el proceso de producción editorial de la revista.
- Aplicar el *software* IThenticate para la detección de plagio.
- Supervisar el procesamiento técnico de los materiales aprobados por el Comité Editorial, una vez que han cubierto los requisitos académicos establecidos.
- Supervisar la corrección de estilo y la calidad técnica de la revista y cuidado de la edición.
- Colaborar para mantener la periodicidad establecida para la publicación de la revista y para que la difusión y distribución de cada número inicie durante el primer mes del periodo correspondiente.
- Mantener actualizada la información y procesos requeridos por los espacios en los que se encuentra indexada la revista, así como promover su incorporación a nuevos índices.

Funciones y responsabilidades del editor técnico

- Verificar los números DOI de cada artículo y el del fascículo correspondiente de la revista y actualizar, si es el caso, los metadatos de envío.
- Formación de los trabajos aprobados para su publicación.
- Incorporar correcciones a los trabajos formados.
- Gestión y actualización de contenidos y diseño de la plataforma OJS.
- Supervisar la elaboración de los archivos XML, HTML y ePUB de cada uno de los artículos y su incorporación a OJS.
- Supervisar el diseño de la portada y la página legal de cada número.

Responsabilidades de los autores

- Atender los requisitos de publicación de la revista relativos a: originalidad, que el texto sea inédito, pertinencia.
- Presentar sus resultados con honestidad y sin mentira, falsificación o manipulación de datos.
- Asumir la responsabilidad colectiva, si es el caso, para el trabajo presentado y publicado.
- Las fuentes de financiamiento y los conflictos de interés pertinentes deben señalarse en el artículo.
- Citar el trabajo de los demás con precisión y solo referir publicaciones utilizadas en el texto.
- Los autores deben informar a los editores si los resultados han sido publicados con anterioridad o si varios informes o análisis múltiples de un mismo conjunto de datos están bajo consideración para su publicación en otro lugar. Los autores deben proporcionar copias de las publicaciones o trabajos afines presentados a otras revistas.

Responsabilidades de los dictaminadores

- Aceptarán la revisión de textos que se ajusten a su área de especialidad, con el fin de realizar una evaluación adecuada.
- Declarará desde el inicio del proceso si existe conflicto de interés. Si sospecha la identidad del autor(es) notificar a la revista si este conocimiento plantea cualquier posible conflicto de intereses.
- Rechazarán la revisión de inmediato si no le es posible entregarla en el plazo acordado.
- Emitirán su evaluación basándose en la originalidad, la contribución del artículo a la temática, la metodología empleada, la pertinencia y actualidad de la bibliografía utilizada; el estilo, la coherencia y la calidad en la estructura y en la redacción del texto.
- Informará al editor de la revista, o editores(as) invitados, de inmediato, si durante la evaluación encuentra o descubre que no tiene la experiencia necesaria para evaluar todos los aspectos del texto.
- Sus críticas serán objetivas, específicas y constructivas.
- Definirán con claridad la aprobación, rechazo o condicionamiento del texto.
- Emitirán su evaluación en el plazo acordado.
- Respetarán la confidencialidad durante y después del proceso de evaluación.
- No utilizarán contenido del texto revisado o en revisión.
- No involucrarán a otras personas en la revisión que les fue solicitada.
- Comunicar al editor de la revista, o editores(as) invitados si detecta similitud del texto con otro que haya revisado o si identifica cualquier tipo de plagio.

No se permite transferir la responsabilidad de realizar un dictamen a ninguna otra persona, asistente o colaborador.

Registro en directorios y bases de datos de contenido científico

	Directory of Open Access Journals
	Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal (Latindex-Catálogo)
	Red Iberoamericana de Innovación y Conocimiento Científico
	Índice de Revistas Latinoamericanas en Ciencias
	Bibliografía Latinoamericana
	Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología
	Scientific Electronic Library Online
	Portal de difusión de la producción científica hispana

Garantizar una evaluación por pares anónima

Para asegurar la integridad de la evaluación por pares anónima para el envío a la revista, se debe intentar que los autores y los revisores desconozcan sus identidades entre ellos. Esto implica que los autores, editores y revisores (los cuales suben documentos como parte de su revisión) comprueben si los siguientes pasos se han seguido cuidadosamente en cuanto al texto y las propiedades del archivo:

1. Los autores del documento han eliminado sus nombres del texto, con "Autor/a" y el año que se usa en las referencias y en las notas a pie de página, en vez del nombre de los autores/as, el título del artículo, etcétera.
2. En los documentos de Microsoft Office, la identificación del autor también debe eliminarse de las propiedades del archivo.
3. En los PDFs, los nombres de los autores/as también deben ser eliminados de las propiedades del documento que se encuentran debajo de *Archivo* en el menú principal de Adobe Acrobat.

Requisitos para la postulación de originales

Los artículos que sean postulados para su posible publicación en *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología* deberán remitir la siguiente documentación completa y en su versión final a través de la interfase Open Journal Systems. No se aceptarán postulaciones que no sean enviadas por este medio:

1. **Carta de originalidad y no postulación simultánea**, esta carta también debe ser llenada con los datos del autor o autores, y, en el caso de artículos con dos o más autores, se deben proveer los datos de todos y cada uno de ellos, incluyendo su número de identificador normalizado ORCID. Se deberá identificar al autor que firma como responsable del texto, así como el autor de correspondencia.

<https://www.ceiich.unam.mx/wp-content/uploads/Carta-de-declaratoria-de-originalidad.docx>

2. **Formato de cesión de derechos patrimoniales**, debe ser llenado y firmado con los datos del autor o autores. En el caso de artículos con dos o más autores, se deben proveer los datos de todos y cada uno de ellos, y se deberá identificar al autor que firma como responsable del texto, así como al autor de correspondencia.

<https://www.ceiich.unam.mx/wp-content/uploads/Carta-de-transmision-de-derechos-patrimoniales.docx>

3. **Anexar el contenido completo** del artículo que se postula y los archivos adicionales, en su versión final. No se aceptarán cambios una vez iniciado el proceso.

Requisitos para la entrega de originales

1. Entregar el contenido textual en archivos en formato electrónico para procesador de textos, sin clave de contraseña (el envío de archivos en PDF no es pertinente para el proceso editorial).
2. Entregar fotografías e imágenes en archivos electrónicos en formato TIFF y/o JPG, (o compatible) con al menos 300 dpi de resolución. Las imágenes de gráficas,

cuadros o tablas podrán estar en el texto, aunque es indispensable anexar las gráficas en archivo independiente. Las tablas o cuadros se deberán entregar también por separado en hoja de cálculo

3. Contar con los derechos de reproducción del material gráfico, imágenes, fotografías, obra artística, etcétera, ya sea por parte del propio autor (autores), o bien de terceros.
4. Una vez cumplidos los requisitos de postulación el texto será remitido a dictamen editorial.

Política de recepción de materiales

1. **Exclusividad:** los trabajos enviados a Mundo Nano deberán ser inéditos y sus autores se comprometen a no someterlos simultáneamente a la consideración de otras publicaciones, por lo que es necesario adjuntar este documento: Carta de originalidad y no postulación simultánea.
2. **Naturaleza de los trabajos:** las contribuciones que se reciban para su eventual publicación deben ser resultados originales derivados de un trabajo académico de alto nivel. Solo se aceptarán documentos vinculados con la nanociencia y la nanotecnología, incluyendo abordajes que destaquen sus implicaciones sociales, ambientales, éticas y legales, así como de aspectos regulatorios, con la condición de presentar de manera explícita y detallada las estrategias teórico-metodológicas a las que se recurre y enfatizar los hallazgos producto de su aplicación.
3. **Anonimato en la identidad de los autores:** los artículos no deberán incluir en el cuerpo del artículo, ni en las notas a pie de página información que revele su identidad, ello con el fin de asegurar una evaluación anónima por parte de los pares académicos que realizarán el dictamen. El nombre de los autores, adscripción laboral, el número de identificación normalizado ORCID, agradecimientos, se incluirán en un archivo separado denominado "carta de presentación".
4. **Coautorías:** de acuerdo con la política editorial y respecto de la autoría colectiva, se aceptarán como máximo cuatro autores, si se postularan artículos con más autores se deberá justificar la razón y naturaleza de la coautoría, quedando a juicio del Comité Editorial la aceptación o rechazo editorial del documento. En todos los casos se deberá indicar el tipo de participación de cada uno de los autores. Por ningún motivo se aceptará cambio en el orden en que fueron presentados los autores al momento de la postulación, y no será posible omitir ni agregar ningún autor que no hubiese sido señalado desde el inicio, por lo que será necesario identificar dicha información en los datos de registro.
5. **No se publicarán más de 2 trabajos del mismo autor(a) o coautor(a) en el mismo número de la revista.**
6. **Frecuencia de publicación:** cuando un autor(a) ha publicado en Mundo Nano, deberá esperar un año para publicar nuevamente. El Comité Editorial podrá autorizar la publicación consecutiva, de acuerdo con la pertinencia y relevancia del trabajo puesto a consideración.
7. **Idiomas de publicación:** se recibirán textos escritos en español, inglés o portugués. La revisión de estilo se hará solo en trabajos escritos en español.

Presentación de originales

1. La **página de presentación** se deberá integrar en el siguiente orden:

- Título del artículo, de no más de 15 palabras, deberá incluirse tanto en español como en inglés, lo más descriptivo, claro y conciso posible.
 - Es indispensable que todos y cada uno de los autores proporcionen su número de identificador normalizado ORCID. Para mayor información ingresar a www.orcid.org
 - Se deberán indicar las instituciones de adscripción y país de todos y cada uno de los autores, evitando el uso de siglas o acrónimos. Se debe evitar la traducción de los nombres de instituciones.
 - En esta página también se deberá precisar al autor que firma como responsable del texto, así como el autor de correspondencia. En caso de ser el mismo esto debe ser aclarado explícitamente.
 - Se deberá indicar el correo electrónico, solo en el caso del autor de correspondencia.
2. **Resumen estructurado:** en español e inglés, y deberá integrar los siguientes elementos en un máximo de 200 palabras:
 - Objetivo del artículo
 - Diseño y metodología
 - Principales resultados y conclusiones.
 3. **Palabras clave:** en español e inglés que describan temática y analíticamente el objetivo del artículo.
 4. **Extensión y formato:** los artículos de investigación podrán tener una extensión entre 8,000 y 10,000 palabras y las revisiones entre 5,000 y 8,000 palabras. Deberán estar escritos en procesador de texto, en tamaño carta con márgenes de 2.54 centímetros, en fuente Times New Roman de 12 puntos, interlineado doble, sin espacio entre párrafos. Las páginas deberán estar foliadas desde la primera hasta la última en el margen inferior derecho. La extensión total incluye abordaje textual, bibliografía, tablas, gráficas, figuras, imágenes y todo material adicional.
 5. **Estructura de los artículos:** los artículos incluirán una introducción que refleje con claridad los antecedentes del trabajo, el método o estrategia de análisis a la que se recurre, discusión, resultados, conclusiones y bibliografía. Si así lo consideran los autores se podrán presentar secciones y apartados propiamente jerarquizados y diferenciados solo con el uso de tipografía (sin usar números arábigos o romanos).
 6. **Uso de siglas y acrónimos:** para el uso de acrónimos y siglas en el texto, la primera vez que se mencionen, se recomienda escribir el nombre completo al que corresponde y enseguida colocar la sigla entre paréntesis. Ejemplo: Petróleos Mexicanos (Pemex), después solo Pemex.
 7. **Material suplementario:** refiere a información o figuras que son útiles para aquellos lectores interesados en mayores detalles, pero que no son imprescindibles para la comprensión de los principales resultados del artículo. El material suplementario debe ser claro, sintético y consistente con el artículo. Este será publicado, por separado, como archivo digital con su correspondiente DOI.
 8. **Notas:** las notas deberán indicarse a pie de página, estar numeradas y ser las estrictamente necesarias. Las notas a pie de página se reservarán para ampliaciones al texto o aclaraciones, no podrán utilizarse para indicar bibliografía con locuciones latinas.
 9. **Tablas y figuras:** podrán estar incluidas en el texto, o se anotarán con indicaciones precisas sobre su lugar en el texto. Por ejemplo: "tabla 1 aquí". La numeración de las tablas será consecutiva, en orden ascendente y con números arábigos. De la misma manera, el título se colo-

cará en la parte superior y la fuente completa en la parte inferior. Los autores tendrán la responsabilidad de verificar que la fuente de todas las tablas y figuras aparezca en la bibliografía final.

- Elementos gráficos:** todos los elementos gráficos, esquemas, mapas, etc., se nombrarán Figuras y tendrán una numeración consecutiva en números arábigos. El título se ubicará en la parte superior y la fuente completa a pie de cada figura. El autor tendrá la obligación de revisar que la fuente de todas las figuras estén indicadas en la bibliografía final. Además de poderlos incluir en el texto del artículo, todo elemento gráfico se entregará en archivo independiente en formato TIFF y/o JPG, con una resolución mínima de 300 dpi. Si las gráficas son elaboradas en Microsoft Excel, se deberá anexar el archivo fuente.
- Información adicional:** los artículos no incluirán epígrafes ni dedicatorias.
- Las referencias y citas bibliográficas:** al final del artículo deberán indicarse todas y cada una de las fuentes citadas en el cuerpo del texto (incluyendo notas, fuentes de las tablas y figuras). El autor debe revisar cuidadosamente que no haya omisiones ni inconsistencias entre las obras citadas y la bibliografía. Se incluirán en la lista de referencias solo las obras citadas en el cuerpo y notas del artículo. La bibliografía deberá presentarse estandarizada recurriendo a la norma Chicago, tomando como guía los siguientes ejemplos:

- Artículos en revistas (no se abrevien los títulos ni de los artículos ni de las revistas):
Takeuchi, N. 1998. Cálculos de primeros principios: un método alternativo para el estudio de materiales. *Ciencia y Desarrollo*, 26(142): 18.
- Libros:
Delgado, G. C. 2008. *Guerra por lo invisible: negocio, implicaciones y riesgos de la nanotecnología*. México: CEIICH, UNAM.
- Internet:
NobelPrice.org. 2007. The Nobel Prize in Physics 1986. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/press.html

Se dará prioridad a los textos cuya bibliografía se entregue gestionada electrónicamente y con hipervínculos activos a los DOI respectivos, en todos los casos que así corresponda.

Enviar un artículo

El registro y el inicio de sesión son necesarios para enviar elementos en línea y para comprobar el estado de los en-

víos recientes. Ir a [Entrar](#) para una cuenta existente o [Registrarse](#) para una nueva cuenta.

Lista de comprobación de preparación de envíos

Como parte del proceso de envío, los autores/as están obligados a comprobar que su envío cumpla todos los elementos que se muestran a continuación. Aquellos envíos que no cumplan con estas directrices serán devueltos a los autores/as.

- El envío no ha sido publicado previamente ni se ha enviado previamente a otra revista.
- El archivo enviado está en porcesador de palabras, sin contraseña de lectura.
- Se ha incluido el número de identificación normalizado ORCID de los(as) autores(as).
- El texto tiene interlineado doble; el tamaño de fuente es 12 puntos; se usa cursiva en vez de subrayado (exceptuando las direcciones URL).
- Todas las ilustraciones, figuras y tablas podrán estar dentro del texto en el sitio que les corresponde, o indicar, por ejemplo: "Figura 1 aquí". Las imágenes, si las hay, se incluirán en archivos separados en formato TIFF o JPG. Es indispensable anexar las gráficas, tablas o cuadros en hoja de cálculo por separado.
- El texto cumple con los requisitos bibliográficos y de estilo indicados en las Normas para autores/as, que se pueden encontrar en la sección: Sobre la revista.
- Bibliografía gestionada electrónicamente y con hipervínculos activos a los DOI respectivos, en todos los casos que así corresponda.
- Si está enviando a una sección de la revista que se revisa por pares, asegúrese de que las instrucciones en garantizar una evaluación por pares anónima han sido seguidas.

Declaración de privacidad

Los nombres y direcciones de correo-e introducidos en esta revista se usarán exclusivamente para los fines declarados por la revista y no estarán disponibles para ningún otro propósito u otra persona.

— o o o —

Estos lineamientos, que actualizan los establecidos el 12 de febrero de 2018, fueron aprobados por el Comité Científico y el Comité Editorial de Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología, el 18 de abril de 2022, y se reflejará en los contenidos que se publiquen a partir del segundo semestre de 2022.

