

ISSN 2448-5691

Vol. 17, No. 32, enero-junio 2024

Mundo Nano
Revista Interdisciplinaria en
Nanociencias y Nanotecnología

Síntesis de nanoestructuras

**Algunos usos de materiales,
películas y partículas nanométricas**

- **Evaluación de actividad antimicrobiana**
- **Enseñanza de las nanociencias
en bachillerato**

➤ **Mundo Nano cumple 15 años** ◀

Universidad Nacional Autónoma de México



Mundo Nano Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología

Vol. 17, Núm. 32, enero-junio 2024

www.mundonano.unam.mx

DIRECTORIO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Leonardo Lomelí Vanegas
Rector
Patricia Dolores Dávila Aranda
Secretaria General
Hugo Alejandro Concha Cantú
Abogado General

Miguel Armando López Leyva
Coordinador de Humanidades
María Soledad Funes Argüello
Coordinadora 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 Ñíguez
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> • giancarlo@unam.mx

Leonel Cota Araiza • leonel@ens.cny.n.unam.mx

Editor asociado

Mario Rogelio López Torres • mrlt@unam.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.cny.n.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 Francisco José de Caldas, Colombia

Gabriela Alicia Díaz Guerrero

<https://orcid.org/0000-0003-2160-2732>
• 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

• rlazos@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 Ñíguez

• frojas@ens.cny.n.unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México, México

Noboru Takeuchi Tan

• takeuchi@ens.cny.n.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. 17, Núm. 32, enero-junio 2024: *Síntesis de nanoestructuras*, 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 5º 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. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo Núm. 04-2015-06251212 2500-203, 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: 15 de diciembre de 2023. 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. 17, Núm. 32, enero–junio 2024

doi: <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2024.32>

Síntesis de nanoestructuras

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

1e-4e **PRESENTACIÓN / PRESENTATION**

Mundo Nano a 15 años de su lanzamiento: aportes, avances, retos y perspectivas
Gian Carlo Delgado Ramos, Rodolfo Zanella,
Leonel Cota Araiza y Rogelio López Torres

ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN / RESEARCH ARTICLES

1e-20e **Efecto de la temperatura en la formación de nanoestructuras luminiscentes en el KBr:Eu²⁺**

E. V. Mejía-Urriarte, J. N. Delgado-Medina, R. Y. Sato-Berrú, M. Navarrete,
C. Flores-Jiménez, O. Kolokoltsev

1e-13e **Biosíntesis de nanopartículas de plata con actividad antimicrobiana por *Pseudomonas aeruginosa* ambiental**

Rafael Jiménez Mejía, Ángel Daniel Ramírez Herrera, Jesús Alejandro Orozco Ceja,
Martha Isabel González Domínguez

1e-18e **Propiedades fisicomecánicas y funcionales de películas a base de quitosano incorporadas con nanopartículas de plata**

Dulce María González López, Jaime Amadeo Bustos Martínez, Aída Hamdan Partida, Beatriz Sofía Schettino-Bermúdez, Francisco Héctor Chamorro-Ramírez

1e-14e **Graphene oxide nanoparticles and graphite microparticles on seeds germination and growth of *Solanum lycopersicum* seedlings**

Ileana Vera-Reyes, Mariana López-García, Norma Angélica Ruiz-Torres,
Bulmaro Méndez-Argüello, Ricardo Hugo Lira-Saldivar

1e-32e **Retos y perspectivas para la enseñanza de las nanociencias y nanotecnología en el bachillerato**

Fernando Flores-Camacho, Eduardo José Vega-Murguía,
Jesús Manuel Cruz-Cisneros, Leticia Gallegos-Cázares

ARTÍCULOS DE REVISIÓN / REVIEW ARTICLES

1e-48e **Aplicaciones de los nanodiamantes fluorescentes**

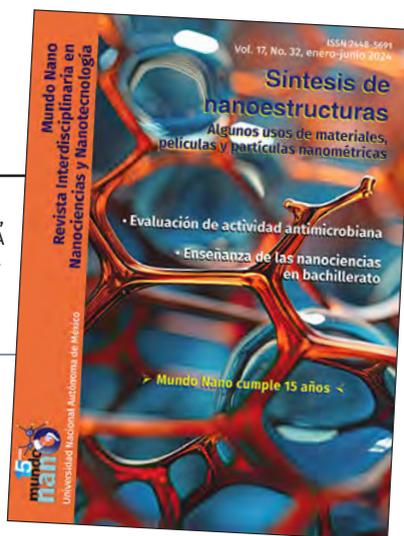
Ana Carolina Rodríguez-Báez, Nayeli Pérez-Morales, Santos Adriana Martel Estrada

- 1e-17e **El rol de las plantas silvestres o cultivables de México en la síntesis de nanopartículas**
Maleni N. Hernández-Díaz, Nina Torres-Valencia, Mariana Miranda-Arámula, Ada M. Ríos-Cortés, Fabián Fernández-Luqueño, Valentín López-Gayou, Fernando López-Valdez
- 1e-39e **Nanopartículas de TiO₂ fotocatalíticas incorporadas en materiales de construcción. ¡Construyamos edificios inteligentes!**
Luis Felipe Rodríguez-Alfaro, Edith Luévano Hipólito, Leticia Myriam Torres-Martínez
- 1e-50e **Implicaciones de los nanomateriales utilizados en la agricultura: una revisión de literatura de los beneficios y riesgos para la sustentabilidad**
Hermes Pérez Hernández, Fernando López-Valdez, Antonio Juárez-Maldonado, Alonso Méndez-López, César Roberto Sarabia-Castillo, Selvia García-Mayagoitia, Andrés Patricio Torres-Gómez, Jessica Denisse Valle-García, Andrea Yakelín Pérez-Moreno
- 1e-20e **Potencial de los nanomateriales en la agricultura: retos y oportunidades**
Vicente Rodríguez-González, Erik Díaz-Cervantes
- 1e-6e **POLÍTICA EDITORIAL / EDITORIAL POLICY**

DISEÑO DE PORTADA: Martha Laura Martínez Cuevas,
con una imagen de nanoestructuras generada con IA
por Car, con licencia de Adobe Stock.

CORRESPONDENCIA:

Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología
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



Editorial

Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología cumple 15 años. En este periodo se ha convertido en un espacio de referencia en el idioma español al brindar a los autores la posibilidad de difundir trabajos originales y de revisión relacionados con las nanociencias y la nanotecnología, sin cobrar ninguna cuota por procesamiento de artículos ni para su acceso por parte de sus lectores. Esto ha sido posible gracias al apoyo generoso de la UNAM a través de las Coordinaciones de la Investigación Científica y de Humanidades, de la Secretaría Administrativa, del Instituto de Ciencias Aplicadas y Nanotecnología, así como de los Centros de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades y de Nanociencias y Nanotecnología.

Los editores de *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* aprovechamos este espacio para agradecer a las dependencias universitarias que nos financian, a los cientos de autores que han enviado sus contribuciones a la revista durante estos 15 años, a los colegas que nos han apoyado con la revisión y dictamen de los trabajos que se publican en la revista, a los editores invitados coordinadores de algunos de nuestros números temáticos y, sobre todo, a nuestros lectores.

En la presentación de este número se ofrece un recuento de la historia de la revista advirtiendo su evolución y la de su equipo editorial, destacando los aportes y retos afrontados, así como los esfuerzos realizados para su constante mejora y consolidación. También se delinearán algunas visiones sobre el futuro de la revista.

El presente número, que se suma al continuo esfuerzo realizado a lo largo de estos primeros 15 años, está integrado por cinco artículos de investigación y cinco de revisión. Las temáticas de los artículos de investigación son diversas, aunque mayormente se relacionan con la síntesis de nanoestructuras y algunos usos de materiales, películas y partículas nanométricas.

En un primer artículo, presentado por autores de la Universidad Nacional Autónoma de México (Institutos de Ciencias Aplicadas y Tecnología e Ingeniería), se discute sobre el efecto de la temperatura en la formación de nanoestructuras luminiscentes compuestas de bromuro de potasio y europio, y se describe la síntesis de las muestras y su caracterización por espectroscopía óptica y microscopía de fuerza atómica.

En un segundo artículo de investigación, colegas de la Universidad de La Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo presentan una metodología para sintetizar nanopartículas de plata a través de biosíntesis, ello a partir del sobrenadante de un cultivo de *Pseudomonas aeruginosa* como agente reductor del nitrato de plata lo cual, se precisa, favorece la formación de nanopartí-

culas. Los autores adelantan que este tipo de métodos no supone riesgos a la salud, además de ser ambientalmente sostenibles.

En otro estudio relacionado con nanopartículas de plata, autores de la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Xochimilco, presentan un trabajo sobre la incorporación de estas en películas biodegradables de quitosano, estudiando sus propiedades físico-mecánicas, funcionales y microbiológicas y revisando algunas de sus aplicaciones, sobre todo en la industria alimenticia para el envasado de alimentos.

En el área de materiales relacionados con la agricultura, académicos del Centro de Investigación en Química Aplicada, de la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro y de la Universidad para el Bienestar Benito Juárez García, presentan un trabajo sobre el efecto de las nanopartículas de óxido de grafeno y micropartículas de grafito como potenciales promotores de la germinación de semillas y el crecimiento de plántulas de tomate, mostrando que los tratamientos con nanopartículas de óxido de grafeno superaron a los de micropartículas de grafito, estimulando, entre otros, la longitud de la radícula con respecto a las plántulas testigo.

Finalmente, académicos del Colegio de Ciencias y Humanidades, campus Sur y del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología, ambos de la UNAM, presentan un interesante trabajo de investigación en el que se analizan las dificultades de los estudiantes del bachillerato para la representación y ubicación de objetos y procesos en la nanoescala, así como sus concepciones sobre las nanociencias y nanotecnología. A través de la aplicación de un cuestionario, analizan su interés para que este tema se incorpore curricularmente en el bachillerato dando sugerencias para la enseñanza de las nanociencias en este nivel educativo.

En cuanto a los trabajos de revisión, académicos de las Universidades Tecnológica y Autónoma de Ciudad Juárez presentan un compendio sobre las aplicaciones de los nanodiamantes fluorescentes como transporte de fármacos, rastreadores y biomarcadores celulares. Asimismo, discuten algunos de los retos relacionados con los métodos de síntesis de estos.

Un segundo trabajo de revisión presentado por colegas del Instituto Politécnico Nacional y del Cinvestav-Unidad Saltillo aborda el rol de las plantas silvestres o cultivables de México como fuente de metabolitos y extractos para ser empleados como medio de síntesis de nanopartículas. Dado que los extractos pueden utilizarse como reductores o agentes funcionalizantes para sintetizar o estabilizar nanopartículas, este tipo de métodos, advierten los autores, son ambientalmente sostenibles.

Otra contribución, presentada por autores de la Universidad Autónoma de Nuevo León, discute las ventajas de incorporar nanopartículas de TiO_2 fotocatalíticas en materiales para la construcción como una tecnología para remediar la contaminación atmosférica urbana y mantener la estética y funcionalidad de las infraestructuras. Estos materiales se pueden aplicar en forma de pinturas, en vidrio, pavimentos y cementos. Además, en este trabajo se dan a conocer las limitaciones para su aplicación.

Finalmente, se presentan dos contribuciones relacionadas con el uso de nanomateriales en la agricultura. La primera de ellas, presentada por académicos de la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, del Instituto Politécnico Nacional y el Cinvestav-Unidad Saltillo, aborda el potencial de nanomateriales como bioestimulantes del crecimiento, de las características morfológicas y bioquímicas de las plantas, el control de plagas, enfermedades y arvenses. Los autores también advierten los efectos indeseables que pueden surgir por la aplicación de dichos materiales en la agricultura y en la cadena trófica y probablemente en el ser humano. En ese mismo sentido, investigadores del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica y de la Universidad de Guanajuato entregan otro trabajo sobre los retos y oportunidades de los nanomateriales en la agricultura para habilitar procesos sostenibles. En tal tenor, se aborda el suministro controlado de fertilizantes, la remediación de contaminantes en el agua y el aire, así como el control de algunos microorganismos fitopatógenos. También, se discute sobre la legislación en la materia.

Como podrán apreciar los lectores, este es un número con aportaciones variadas y ciertamente interesantes, por abarcar aspectos relativos a la síntesis y caracterización, aplicaciones, legislación, retos, riesgos y oportunidades del uso de los nanomateriales, así como la enseñanza de estos temas, en este caso, a nivel bachillerato.

Como siempre, reiteramos nuestra invitación a los especialistas para enviar sus contribuciones relacionadas con las nanociencias y la nanotecnología, incluyendo sus implicaciones sociales, ambientales, éticas y legales, así como de aspectos regulatorios.

Presentación

Mundo Nano a 15 años de su lanzamiento: aportes, avances, retos y perspectivas

En el mes de julio de 2008 se publicó el primer número de *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*. La naciente revista cristalizaba el esfuerzo conjunto que desde principios de ese año realizaron el Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades (CEIICH), el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN) y el entonces Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), hoy Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT).

El proyecto editorial apostó entonces por la construcción de puentes interdisciplinarios entre las ciencias naturales, exactas y las ingenierías, y de estas con las ciencias sociales y las humanidades. Para ello, se establecieron bases de colaboración que dieron origen al consorcio académico “nanoUNAM” para que desde ahí se impulsaran, de manera paralela a la revista, encuentros académicos internacionales de carácter itinerante y anual (ello además de la publicación de otros materiales, entre los que caben mencionar dos libros y un video).

NanoMex 2008 – 1er Encuentro Internacional e Interdisciplinario en Nanociencias y Nanotecnología se realizó en el museo Universum con el apoyo de la Dirección General de Divulgación de la Ciencia de la UNAM. El evento tuvo participaciones tanto académicas como del sector privado, abordando aspectos propios de investigación básica y aplicada, procesos de innovación y escalamiento industrial, así como aspectos sociales, éticos y ambientales relacionados con las nanociencias y la nanotecnología. Además, incluyó actividades de formación y divulgación paralelas. Los coordinadores de dicho encuentro, Gian Carlo Delgado Ramos del CEIICH y Noboru Takeuchi Tan del CNyN, eran los dos editores que en ese entonces tenía *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*. A dicho evento le siguieron cinco ediciones anuales similares, cada una en diferentes lugares del país: Ensenada, Baja California, en 2009; Cuernavaca, Morelos, en 2010; Mérida, Yucatán, en 2011 (en colaboración con el CINVESTAV-Mérida); Puebla, Puebla, en 2012 (con la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla y alojando el 1er Simposio Iberoamericano de Divulgación y Formación en Nanotecnología); y Pachuca, Hidalgo, en 2013 (en el marco del Congreso Internacional Multidisciplinario de Nanociencias y Nanotecnología auspiciado por diversos institutos tecnológicos de la región).

Cabe hacer notar que desde 2011, las ediciones de NanoMex fueron integrando más aliados y colaboraciones, lo cual era necesario para, entre otras



cuestiones, impulsar el interés sobre las nanociencias y nanotecnología en México, incluyendo la docencia. Alcanzada dicha meta, se hizo eventualmente patente la necesidad de replantear la naturaleza de tales eventos para encauzarse hacia modalidades temáticamente focalizadas y cada vez más especializadas, tarea asumida por diversos espacios académicos, los cuales, después, se articularían en torno a la Red de Nanociencias y Nanotecnología creada con apoyo del Conacyt en 2016. Así fue como, desde 2014, el consorcio “nanoUNAM” se avocó exclusivamente a la edición de *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*. Fue un momento clave, pues permitió renovar y fortalecer de manera notoria los procesos y prácticas editoriales, los contenidos e indexación de la revista.

A partir del volumen 8, número 14, correspondiente al primer semestre de 2015, el Comité Editorial se modificó y amplió. Se pasó de dos editores y un editor asociado a tres editores y un editor asociado, el M. en C. Rogelio López Torres, quien ha coordinado el proceso editorial de la revista con el apoyo del editor técnico, el Lic. Isauro Uribe Pineda y la responsable del cuidado de la edición, Mat. Alida Casale Núñez. En ese momento, el Dr. Noboru Takeuchi Tan dejó el Comité, sumándose en su lugar los doctores Rodolfo Zanella Specia y Fernando Rojas Íñiguez como editores. Un año después, a partir del número 16, el Dr. Rojas del CNyN sería sustituido por el Dr. Oscar Edel Contreras López y, más adelante, por el Dr. Leonardo Morales de la Garza y él, a su vez, por el Dr. Leonel Cota Araiza, todos de esa misma entidad universitaria. Los editores del CEIICH y el ICAT se mantendrían hasta la fecha.

Más adelante, se verificaría un cambio de estructura que daría paso al actual equipo editorial, compuesto por un editor en jefe, dos editores, un editor asociado, un editor técnico y una responsable del cuidado de edición, ello además del Comité Científico asesor y el Comité Editorial de la revista.

Los cambios antes mencionados se acompañaron de modificaciones en el formato de la revista la cual en un inicio se publicaba impresa y digital, para luego asumir una versión completamente digital, haciendo uso de la plataforma Open Journal Systems. Este paso fue central para impulsar la indexación de la revista, y se hizo posible gracias al apoyo financiero de la UNAM. Lo anterior supuso ajustar algunas prácticas, delinear el código de ética de la revista, así como precisar la política de acceso abierto, las fuentes de financiamiento, el funcionamiento del sistema de arbitraje y de detección de plagio. Asimismo, y derivado de los lineamientos que establecen los diversos índices, se dieron cambios en los componentes de la revista. Se dejó de publicar la sección de noticias y entrevistas, de reseñas y promoción de eventos académicos y se delinearón tres tipos de contribuciones, más allá de la editorial: una presentación por parte de los editores responsables del número, artículos de investigación y artículos de revisión. Mientras los primeros presentan resultados de investigación, los segundos ofrecen una revisión del estado del arte sobre alguna temática puntual. Estos últimos han sido particularmente bien

recibidos por la comunidad de estudiantes de grado y posgrado de México y otras regiones hispano hablantes.

Hoy día, *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* está en los siguientes índices: CONAHCYT, Scielo México, DOAJ, Latindex, REDIB, Periódica, Biblat y Dialnet. Esfuerzos en curso buscan incorporarla a otros índices y bases de datos.

Derivado de ese proceso de mejora permanente, *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* pasó de un momento inicial en el que la recepción de trabajos era escasa, a una participación más vigorosa de la comunidad científica, misma que ha derivado en la preparación adelantada de varios números de la revista y un creciente número de trabajos enviados para su evaluación y eventual difusión en la modalidad de “Publicación continua”.

El papel que los editores invitados han jugado en dicho proceso ha sido fundamental, no solo porque potencia el alcance de la revista en términos de las *expertices* y temas que se cubren, sino también porque ha permitido articular múltiples y muy diversas comunidades, entidades y geografías de la investigación en las nanociencias y la nanotecnología en México e Iberoamérica.

Los aportes de los cientos de autores que han publicado sus trabajos en la revista son diversos, cubriendo cuestiones de estudios teóricos de nanomateriales y su comportamiento, fabricación y caracterización de nanomateriales, y de procesos a la nanoescala. También se ha discutido el potencial de las nanociencias y la nanotecnología en aplicaciones como electrónicos, generación de energía, medicina (incluyendo la odontología), catálisis, producción agrícola, remediación ambiental y protección de monumentos históricos, entre otras. También se han abordado diversos aspectos relativos a las implicaciones éticas, legales, sociales y ambientales del avance de las aplicaciones nanotecnológicas, incorporando temas relativos a la nanotoxicología, regulación, normalización y estandarización, análisis del mercado, patentes y otras formas de propiedad intelectual, hasta aspectos relativos a la enseñanza. Denotan también los dos números especiales de 2016, los cuales conformaron el “Catálogo nacional de instituciones de investigación con actividades en nanociencias y nanotecnología”, dando paso al proyecto “Numeralia: nanociencias y nanotecnología en México”, un repositorio vivo lanzado en marzo de 2022, donde se recaban datos sobre instituciones que relizan IyD en NyN en México; patentes internacionales y nacionales; publicaciones donde participan autores adscritos a alguna institución mexicana; programas de grado y posgrado en NyN en México; financiamiento; empresas en el país y potencial del mercado en NyN.

Las perspectivas a futuro, además de culminar el proceso de actualización de la plataforma que aloja el repositorio Numeralia, se centran en la incorporación de la revista a otros índices internacionales, proceso que estará acompañado de la continua mejora de prácticas editoriales, de internacionaliza-

ción del Comité Editorial y de los autores contribuyentes, así como de la actualización del código de ética de la revista, incluyendo nuevas consideraciones relativas al uso de la inteligencia artificial regenerativa.

Los próximos números de la revista, desde los cuales se buscará seguir consolidando este espacio editorial, abordarán temas relacionados con bio-nanomateriales, nanomedicina y la liberación controlada de fármacos y estudios toxicológicos de los nanomateriales, su regulación e implicaciones sociales.

Gian Carlo Delgado Ramos, Rodolfo Zanella,
Leonel Cota Araiza y Rogelio López Torres
Editores



Efecto de la temperatura en la formación de nanoestructuras luminiscentes en el KBr:Eu²⁺ [◇]

Effect of temperature on the formation of luminescent nanostructures in KBr:Eu²⁺

E. V. Mejía-Urriarte,^{*} J. N. Delgado-Medina,^{*} R. Y. Sato-Berrú,^{*} M. Navarrete,^{**} C. Flores-Jiménez^{***} y O. Kolokoltsev^{*}

ABSTRACT: The study of the effect of temperature on the formation of luminescent nanostructures (NsL) in the single crystal of KBr:Eu²⁺ is presented. The samples were stored for 16 weeks at 100 and 200 °C to form the Suzuki phase (FS) and dihalide phase (FD), respectively, the concentration of impurities in both cases was ~380 ppm. The formation of nanostructures was studied by optical spectroscopy (OE) and the images were obtained by atomic force microscopy (AFM). The absorption and emission spectra report important changes in 10 Dq for the FS at 11365.2 cm⁻¹, with a mission peak at 433 nm, and for the FD 10 Dq at 5319.3 cm⁻¹ with two characteristic emission peaks at 428.5 and 450.7 nm of the dihalide phase. The images observed by AFM show that the NsL for the FS range from 40 to 435 nm in diameter with heights of 9 to 120 nm, in contrast to the FD where there is a dispersion of sizes is from 20 nm to 500 nm in diameter, but with limited heights in the range 1 to 7 nm. These results prove theoretical suppositions that indeed the DF is of the laminar type, the results obtained are in agreement with the literature data.

KEYWORDS: Suzuki phase, dihalide phase, europium, luminescent nanostructures, atomic force microscopy.

RESUMEN: Se presenta el estudio del efecto de la temperatura en la formación de nanoestructuras luminiscentes (NsL) en el monocristal de KBr:Eu²⁺. Las muestras se almacenaron durante 16 semanas a 100 y 200 °C para formar la fase de Suzuki (FS) y fase dihaluro (FD), respectivamente, la concentración de impurezas en ambos casos fue ~380 ppm. La formación de nanoestructuras fue estudiada por espectroscopía óptica (EO) y las imágenes fueron obtenidas por microscopía de fuerza atómica (AFM). Los espectros de absorción y emisión reportan cambios importantes en 10 Dq para la FS a 11365.2 cm⁻¹, con pico de misión a 433 nm y para la FD 10 Dq a 5319.3 cm⁻¹ con dos picos de emisión a 428.5 y 450.7 nm, característicos de la fase dihaluro. Las imágenes observadas por AFM muestran que las NsL para la FS van desde 40 a 435 nm de diámetro con alturas de 2 a

Recibido: 22 de marzo 2022.

Aceptado: 2 de febrero 2023.

Publicado: 1 de marzo 2023.

[◇] Los autores agradecen el apoyo de la DGAPA-UNAM con los proyectos PAPIIT IN108519 y PAPIIME PE-435 107521. Asimismo, agradecemos al Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica, (LUCE) del ICAT-UNAM por las facilidades para este proyecto. A la Dra. América Vázquez Olmos por las facilidades para el uso del equipo de fluorescencia y al Mtro. José Guadalupe Bañuelos Muñetón por las imágenes de AFM obtenidas para este trabajo. En especial, agradecemos al Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez, *in memoriam*, por todo el conocimiento compartido en esta investigación.

^{*} Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología.

^{**} Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ingeniería, Polo Universitario de Tecnología Avanzada, Apodaca, Nuevo León, México.

^{***} Universidad Nacional Autónoma de México Instituto de Física.

[†] Autora de correspondencia: elsi.mejia@icat.unam.mx



120 nm, en contraste con la FD donde hay dispersión de tamaños es desde 20 nm hasta de 500 nm de diámetro, pero con alturas limitadas en el intervalo de 1 a 7 nm. Estos resultados comprueban suposiciones teóricas que, efectivamente, la FD es de tipo laminar, los resultados obtenidos están de acuerdo con la literatura reportada.

PALABRAS CLAVE: fase Suzuki, fase dihaluro, europio, nanoestructuras luminiscentes, microscopía de fuerza atómica.

Introducción

Los monocristales de halogenuros alcalinos impurificados con iones divalentes tienden a formar precipitados dentro de la matriz mediante la difusión de las impurezas en la red cristalina, buscando sitios de baja energía donde se generan segundas fases dando lugar a la formación de nanoestructuras, en este caso nanoestructuras luminiscentes (NsL) (Mejía-Uriarte *et al.*, 2009a y b, 2015). Este tipo de monocristales impurificados han sido útiles por mucho tiempo para estudiar el proceso de difusión de las impurezas, y una de las aplicaciones más importantes es su uso como materiales centelladores para la detección de radiación ionizante como rayos x, gamma o UV profundo, la formación de segundas fases en el cristal refuerza sus propiedades como centellador (Kim *et al.*, 2018; Stand, Zhuravleva y Melcher, 2015; Soundara Pandian *et al.*, 2021; Farzaneh y Reza Abdi, 2018). El estudio de estos materiales sigue vigente tanto para ser usados en la protección durante los tratamientos de radioterapia, así como en las zonas donde hay reactores nucleares. Con este tipo de monocristales impurificados se han realizado muchas investigaciones (Cordero-Barboa y Jiménez-García, 2005; Cordero-Barboa y Unda-Angeles, 2021; López *et al.*, 1980; Hernández, Cory y Rubio, 1980), sin embargo, todavía hay varios aspectos de las propiedades ópticas del ion Eu^{2+} que no están bien caracterizados. En trabajos anteriores se comprobó la relación entre el coeficiente de absorción óptica, pico de emisión y el tamaño y forma de los precipitados, formando nanoestructuras, y cómo el tamaño y la forma de estas modifican las propiedades de la muestra (Mejía-Uriarte *et al.*, 2003, 2005a y b). En este caso particular, estudiamos el efecto de la temperatura para la formación de nanoestructuras luminiscentes del europio divalente en la matriz monocristalina de bromuro de potasio, $\text{KBr}:\text{Eu}^{2+}$. La formación de las NsL en el cristal tiene dos procesos: la primera, durante la etapa de enfriamiento después del crecimiento del cristal y, la segunda, realizando tratamientos térmicos posteriores al crecimiento. En esta investigación se presentan los resultados del segundo caso; es conocido que en este tipo de cristales las impurezas se precipitan y tienden a formar segundas fases, según la temperatura de almacenamiento y la cantidad de impurezas, las segundas fases pueden estar formadas por NsL. Para este estudio, las muestras de cada grupo se almacenaron durante dieciséis semanas a 100 y 200 °C para obtener NsL en fase Suzuki (FS) (Suzuki 1961) y en fase dihaluro (FD) (Zaldo *et al.*, 1985), respectivamente, la concentración de impurezas de europio divalente en ambos casos fue de ~352 a 394 ppm. La formación de nanoestructuras fue estudiada por

espectroscopía óptica (EO) y se obtuvieron imágenes por microscopía de fuerza atómica (AFM) (Horcas *et al.*, 2007).

Los espectros de absorción reportan cambios importantes en el valor espectroscópico de 10 Dq para la FS a 11365 cm^{-1} y 5319 cm^{-1} para la FD. El pico de la emisión a 433 nm para la FS y dos picos de emisión a 428.5 nm y 450.7 nm para la FD, característicos de la fase dihaluro (Zaldo *et al.*, 1985). Las imágenes de nanoestructuras observadas por AFM, muestran gran dispersión en el diámetro de las NsL para ambos tratamientos, pero en la altura hay mucha diferencia, para la FS la altura de las NsL es de 9 a 120 nm y en la FD van de 1 hasta 7 nm de altura. Con estos resultados se confronta lo especulado por mucho tiempo: el considerar la fase dihaluro como laminar, pero no había sido observada, estos resultados demuestran que, efectivamente, la FD formada a 200 °C es de tipo laminar con solo como máximo de unos cuantos nanómetros de altura.

Materiales y metodología

Las muestras de KBr:Eu^{2+} se crecieron mediante el método de Czochralski (Hernández *et al.*, 1980). La distribución de impurezas no es uniforme a lo largo del eje de crecimiento debido a la difusión de impurezas; este inconveniente proporciona tener muestras con diferentes concentraciones de iones desde 100 a 670 ppm de iones de europio, pero, para este experimento se utilizaron muestras de aproximadamente 352 a 394 ppm de impurezas de europio. Las muestras se calentaron a 500 °C durante una hora y posteriormente se templaron en nitrógeno líquido para disolver los precipitados que pueden haberse formado durante el crecimiento del cristal; a los iones en este estado se les conoce como dipolos libres (DL). Se utilizaron diez muestras para cada tratamiento térmico; las muestras fueron almacenadas a 100 °C y a 200 °C durante dieciséis semanas. De experiencias previas reportadas se sabe que es el tiempo suficiente para formarse las fases precipitadas. Para conocer si los cristales contienen las fases deseadas, se hace un seguimiento en función del tiempo. Se toma un espectro de emisión cada semana de una muestra de control, es decir, para hacer este experimento, se colocan 16 muestras de control (Mejía-Uriarte, 2003).

Los espectros de absorción óptica se obtuvieron con un espectrofotómetro Cary 5000 de Agilent y las medidas de luminiscencia se realizaron con un Fluorolog 3-3 de Horiba. Las imágenes de AFM se obtuvieron en los planos (001) del KBr:Eu^{2+} en el AFM AutoProbe CP de Park Scientific Instruments.

La cantidad de impurezas en las muestras fue determinada mediante el espectro de absorción; conociéndose el espesor de la muestra y el valor de la densidad óptica calculada del espectro de absorción se obtiene la proporción de partes por millón de impurezas, para ello se usó la siguiente fórmula (Hernández, Cory y Rubio, 1980):

$$N(\text{ppm}) = A\alpha_m (\text{cm}^{-1}) \quad (1)$$



Donde:

$A = 9.6$ es la constante de calibración para el KBr

$\alpha_m = (2.303D_o)/\chi$

D_o = densidad óptica

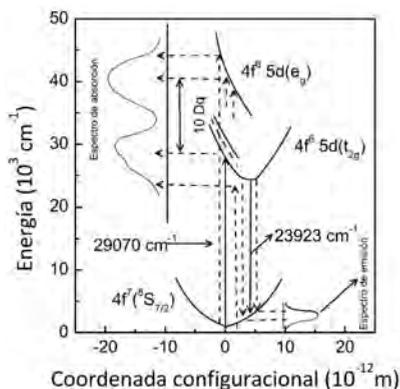
χ = espesor de cristal en cm.

Spectroscopía óptica del KBr:Eu²⁺

Absorción del Eu²⁺

Se sabe que el espectro de absorción del europio divalente consiste en dos bandas anchas en la región ultravioleta (UV) del espectro electromagnético. El espectro de absorción es sensible a cualquier cambio en la distribución de las impurezas en el cristal, estos cambios se reflejan en la estructura de las bandas de absorción y se supone que ellos surgen de las transiciones del estado base al estado de configuración $4f^65d$ en un campo cristalino octaédrico. Las bandas de absorción son atribuidas a las transiciones del estado base $4f^7(^8S_{7/2})$ del Eu²⁺ a los estados e_g (banda de absorción de alta energía) y t_{2g} (banda de absorción de baja energía). La banda de baja energía presenta un triplete y la banda de alta energía presenta un doblete, debido a la interacción entre el nivel de campo cristalino del electrón 5d y estados del multiplete de la configuración $4f^6$, como se muestra en la figura 1 (Hernández, Cory y Rubio, 1980).

FIGURA 1. Diagrama de la coordenada configuracional, donde se muestra la absorción y emisión del europio. (Absorción del Eu²⁺).



Fuente: Elaboración de los autores.

Emisión del KBr:Eu²⁺

El espectro de emisión para todos los haluros alcalinos dopados con europio consta de una sola banda ancha atribuida a la transición t_{2g} , componente de la configuración $4f^65d$ en el estado base.



La variación de la luminiscencia del Eu^{2+} en función de la temperatura en los halogenuros alcalinos ha sido estudiada en el intervalo de 77 hasta 600 K, donde la intensidad del espectro de emisión es fuertemente dependiente de la temperatura de almacenaje de la muestra y de la concentración de los iones de europio divalente. La emisión del ion de Eu^{2+} puede ser excitada por luz de longitud de onda dentro del rango de las bandas del espectro de absorción, la banda de emisión para las muestras de DL está centrada en el pico de 420 nm y se les atribuye a dipolos aislados, así como a los primeros productos de agregación (Aguilar *et al.*, 1982).

Fases precipitadas

Cuando son introducidas impurezas en una matriz cristalina, estas pueden formar agregados o precipitados, la primera se refiere a aglomerados de tamaño reducido, y si estos aglomerados son más grandes (~500 nm) se llama precipitación; aunque el término muchas veces es usado indistintamente, ahora se conoce que los agregados o precipitados forman NsL. Estas nanoestructuras pueden ser estables o metaestables, formando fases coherentes o incoherentes, la formación de las NsL se debe a la temperatura de almacenaje y a la concentración. Si la concentración de impurezas rebasa el límite de solubilidad a una temperatura dada se forman los precipitados o NsL. Cuando las concentraciones de impurezas son intermedias de 200 a 400 ppm, la temperatura es una variable importante en la precipitación. Cuando las concentraciones son muy altas, es decir, que sobrepasen el límite de solubilidad del cristal, se puede producir la precipitación de forma espontánea (Suzuki, 1961; Bannon, Corish y Jacobs, 1985).

Fase precipitada tipo Suzuki

La movilidad del Eu^{2+} dentro de la matriz, depende de la temperatura y se produce por difusión a través de la vacancia catiónica con energías de activación del orden de 3 eV. Cuando la temperatura se incrementa, las impurezas se difunden más rápido en la red, acelerando la formación de precipitados. Las energías de enlace que estabilizan un agregado de dipolos provienen de una interacción tipo dipolo-dipolo, lo cual crea energías de estabilización y razones de captura inferiores a los procesos de formación de los complejos vacancia-impureza a partir de la impureza y la vacante aislada. Además, la difusión de la vacancia tiene menor energía de activación, por lo cual a temperatura ambiente una agregación puede tardar muchos años, mientras que la formación de dipolos tarda solo algunos segundos incluso a temperaturas menores de 50 °C. Dependiendo de la temperatura de la matriz y de la impureza, estos pequeños agregados son conocidos como nanoestructuras y pueden adquirir formas bien estructuradas dentro de la matriz hasta llegar incluso a formar segundas fases dentro del cristal, las cuales pueden modificar de manera importante las propiedades intrínsecas del mismo (Suzuki, 1961).

Kazuo Suzuki realizó estudios por difracción de rayos X, de diferentes precipitados en los halogenuros alcalinos con impurezas catiónicas diva-

lentes. En el sistema NaCl: Cd se encontró que los iones se precipitan en los planos (100) formando plaquetas de una fase metaestable cuya estequiometría es $6\text{NaCl}:\text{CdCl}_2$. Esta fase consiste en un arreglo ordenado sobre la red de NaCl de vacancias y de los iones Na^+ , Cd^{2+} y Cl^- los cuales conservan sus posiciones originales, pero debido a la repulsión electrostática con la vacancia catiónica, se ven ligeramente desplazados hacia el ion divalente. Investigaciones posteriores mostraron que otras impurezas divalentes como Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} y Mn^{2+} se precipitan en la red cristalina formando también la fase de Suzuki.

Este tipo de precipitados no se forman en todos los sistemas, por ejemplo, en NaCl: Ca^{2+} se lleva a cabo una distribución en forma de varillas. En este caso, Suzuki observó reflexiones difusas de rayos X, interpretándolas como debidas a la precipitación de pequeñas estructuras en forma de placas paralelas a los planos (111) y (310) de la red de NaCl. Después de un mes, observó placas formadas en los planos (111) y a tiempos mayores, pequeños cristales de la fase CaCl_2 en la matriz de NaCl. Al envejecer los cristales a una temperatura menor a $100\text{ }^\circ\text{C}$ se observaron ambas plaquetas. A medida que la temperatura aumentaba, las plaquetas (111) daban lugar a puntos difusos más intensos en el patrón de difracción, mientras que las plaquetas de los planos (310) desaparecían casi por completo. Suzuki propuso que la estructura de las plaquetas (111) y (310) consistían en un arreglo periódico en dos dimensiones en direcciones paralelas al plano de la plaqueta, con estequiometría similar a la de CaCl_2 , pero coherente con la matriz. Además de esta estructura, se observó que, a expensas de la plaqueta encontrada en los planos (111), crecía la fase estable del dihaluro CaCl_2 , la cual era incoherente con la matriz. La FS tiene dos características principales: a) el parámetro de red es aproximadamente el doble que el de la matriz de KBr, y, b) los iones no quedan tan lejos de los centros de inversión (Suzuki, 1961; Bannon, Corish y Jacobs, 1985).

Fase precipitada tipo dihaluro

El almacenamiento de los cristales a temperaturas moderadamente altas produce diferentes fases precipitadas en el interior de las matrices cristalinas. El espectro de emisión consiste en la superposición de varias bandas, de forma gaussiana, cada una de las cuales está asociada con cada tipo de precipitado. Esto es de gran importancia porque nos permite identificar cuál es el grado de precipitación y cuáles son las fases precipitadas que se han formado. Si las muestras son mantenidas entre 150 y $300\text{ }^\circ\text{C}$, durante un largo periodo, el espectro de emisión inicialmente formado por una sola banda va cambiando y forma un espectro amplio con dos bandas sucesivas; una ubicada a una longitud de onda corta, tipo gaussiana, y otra a longitud de onda larga con tendencia lorentziana. La emisión de luz con longitud de onda más corta ha sido asociada con la fase estable dihaluro y la otra banda con fases metaestables. Se ha comprobado que estas fases intermedias se desarrollan a lo largo de planos de red (111) y (310) y suelen llamarse plaquetas metaestables.

La diferencia entre los diferentes tipos de precipitados es que la precipitación de estructuras tipo dihaluro lleva aparejada una disminución de valor de 10 Dq, en este segundo tipo de fase precipitada tipo Suzuki, el valor de 10 Dq aumenta cumpliéndose en general la relación (Zalco *et al.*, 1985).

$$10 Dq_{\text{dihaluro}} < 10 Dq_{\text{metaestable}} < 10 Dq_{\text{disuelto}} < 10 Dq_{\text{Suzuki}} \quad (2)$$

En la fase tipo dihaluro se muestran deformaciones plásticas que las hace incoherentes con la matriz, a diferencia de la fase Suzuki que es coherente con la estructura de la matriz.

Resultados experimentales y discusión

Selección de muestras

Se seleccionaron las muestras presentadas en la tabla 1, distribuidas de menor a mayor cantidad de impurezas de europio divalente expresados en partes por millón (ppm). Diez muestras fueron seleccionadas para cada grupo tomando conjuntos con intervalos de aproximadamente 50 ppm de europio divalente y agrupándolas como se muestra a continuación:

Grupo de estudio:

De 352 – 394 y de 355 – 387 ppm de europio divalente almacenados a 100 y 200 °C, respectivamente.

TABLA 1. Grupo de muestras almacenadas a 100 y 200 °C, la concentración de las impurezas están en un intervalo de 352 a 394 ppm.

Muestra	Densidad óptica (Do)	Espesor (cm)	Cantidad de imp. (ppm)	Temperatura (°C)
M ₁	1.1449	0.0720	352	100
M ₂	1.2766	0.0798	354	100
M ₃	1.2510	0.0760	364	100
M ₄	1.3833	0.0824	371	100
M ₅	1.1321	0.0666	376	100
M ₆	1.7922	0.1048	378	100
M ₇	1.7211	0.1002	380	100
M ₈	1.5144	0.0872	384	100
M ₉	1.5347	0.0881	385	100
M ₁₀	1.1399	0.0640	394	100
M ₁	1.9444	0.1210	355	200
M ₂	1.7841	0.1110	355	200
M ₃	2.4037	0.1490	357	200
M ₄	1.2675	0.0777	361	200
M ₅	1.1124	0.0677	363	200
M ₆	1.7847	0.1080	365	200
M ₇	1.2144	0.0726	370	200
M ₈	1.8747	0.1084	382	200
M ₉	1.8355	0.1050	386	200
M ₁₀	1.4701	0.0840	387	200

Fuente: Delgado-Medina y Mejía-Uriarte (2012).



Spectros de absorción

A continuación, se presentan los resultados de los espectros de absorción de las muestras.

- Templado: las muestras son sometidas a una temperatura de 500 °C por 60 minutos y enfriadas rápidamente en nitrógeno líquido, este estado es conocido como de dipolos libres.
- Almacenamiento térmico: para formar las fases las muestras son mantenidas a 100 °C para formar la fase de Suzuki, y a 200 °C para la fase dihaluro, estas muestras fueron almacenadas por un periodo de 16 semanas aproximadamente.

Fase tipo Suzuki: resultados de las muestras almacenadas a 100 °C

Los resultados mostrados en la tabla 2 presentan los valores de los espectros de absorción en estado de dipolos libres, los cuales tiene un valor de 10 Dq de 10222 cm⁻¹ en promedio, y para la fase precipitada tipo Suzuki, tienen un 10 Dq en promedio de 11073 cm⁻¹. En la figura 2a, se presentan los espectros de absorción del europio en estado de dipolos libres y en la 2b se muestran los espectros correspondientes después del tratamiento térmico de 100 °C por aproximadamente 16 semanas, donde se formó la fase Suzuki.

Haciendo una comparación de los espectros de absorción cuyos valores se muestran en la tabla 2, se observa que las bandas de energía para la fase precipitada se ensanchan, es decir, cambia su estructura; esto se nota más fuertemente en la banda de alta energía, aunque el desplazamiento del pico de la banda de alta energía es pequeño (~1 nm) comparado con el pico de la banda de alta energía en dipolos libres. La banda de baja energía sí es fuertemente desplazada hacia el rojo (~15 nm), este comportamiento comprueba que la muestra se encuentra en fase de Suzuki.

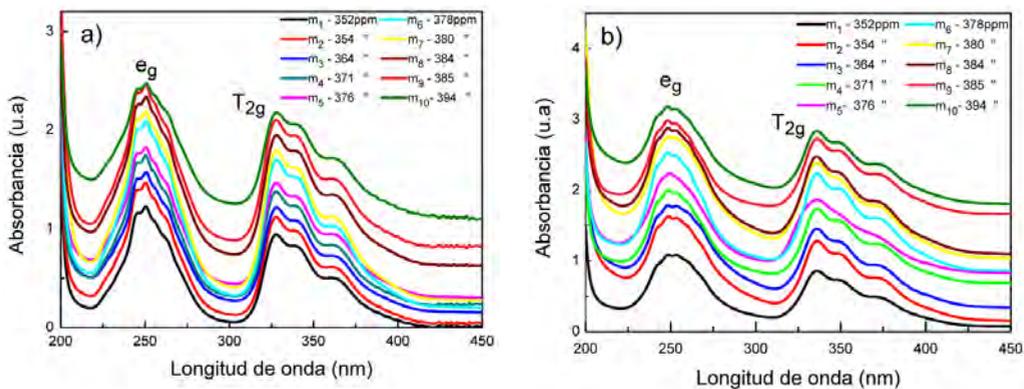
TABLA 2. Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de KBr:Eu²⁺ en estado de dipolos libres y en fase precipitada tipo Suzuki almacenada a 100 °C.

Grp.	Conc. de imp.	Dipolos libres					Fase de Suzuki: 100 °C				
		Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
ppm	nm	cm ⁻¹	nm	cm ⁻¹	cm ⁻¹	nm	cm ⁻¹	nm	cm ⁻¹	cm ⁻¹	
M ₁	351.5	253.0	39526	342.0	29240	10286	255.0	39215	359.0	27855	11360
M ₂	353.6	252.5	39604	341.5	29283	10321	254.0	39370	355.0	28169	11201
M ₃	363.9	252.5	39604	341.0	29326	10278	255.5	39138	355.0	28169	10969
M ₄	371.0	252.5	39604	341.5	29283	10321	254.0	39370	361.5	27662	11708
M ₅	375.8	252.5	39604	341.5	29283	10321	254.0	39370	353.0	28328	11042
M ₆	378.0	252.5	39604	342.5	29197	10407	254.0	39370	361.0	27700	11670
M ₇	379.7	253.0	39526	342.0	29240	10286	254.5	39292	356.5	28050	11242
M ₈	383.9	252.5	39604	342.0	29240	10365	254.0	39370	355.0	28169	11201
M ₉	385.1	252.5	39604	342.5	29197	10407	253.0	39525	362.0	27624	11901
M ₁₀	393.7	252.5	39604	342.0	29240	10364	253.5	39447	356.0	28089	11358

Nota: Conc. de imp. = Concentración de impurezas; B. = Banda.
 Fuente: Elaboración de los autores.

En la tabla 2 se presenta el valor promedio del $10 Dq$ de 10336 cm^{-1} para dipolos libres y en fase Suzuki de 11365 cm^{-1} , indicando que la energía del desdoblamiento del campo cristalino es mayor, esto se observa en la figura 2, donde se muestra que hay un ensanchamiento de las bandas de absorción en fase tipo Suzuki.

FIGURA 2. Espectros de absorción del KBr:Eu^{2+} para muestras almacenadas a 100°C : a) ión de europio en estado de dipolos libres; b) en fase tipo Suzuki.



Fuente: Elaboración de los autores.

Fase tipo dihaluro: resultados de las muestras almacenadas a 200°C

Se muestran los espectros de absorción para las muestras con tratamientos térmicos: templadas a 500°C y enfriadas en nitrógeno líquido y fase precipitada tipo dihaluro, esta última fase se obtuvo por almacenamiento a 200°C por aproximadamente 16 semanas. Los parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción analizados se muestran en la tabla 3, en grupos de menor a mayor cantidad de impurezas.

También se muestran en la tabla 3 los resultados de los espectros de absorción correspondientes a la figura 3, cuyos valores promedio del $10 Dq$ para ambas fases son: 10375 cm^{-1} para el estado de dipolos libres y para la fase dihaluro 5319 cm^{-1} . Se observa que la primera y segunda banda se desplazan hacia el IR y el valor de $10 Dq$ va disminuyendo (Delgado-Medina, 2012).

Análisis de los resultados de los espectros de absorción

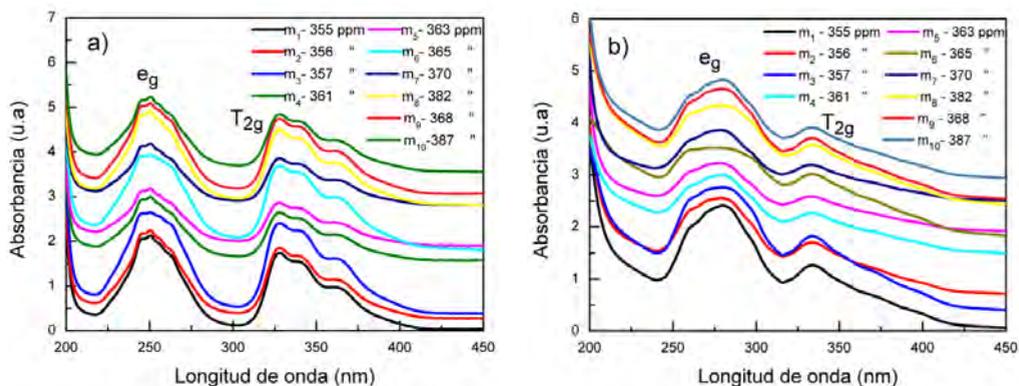
Los parámetros espectroscópicos obtenidos de los espectros de absorción de las muestras sometidas a diferentes temperaturas de almacenamiento reportan valores muy diferentes del campo cristalino. Para las diez muestras analizadas el valor de $10 Dq$ en la FS aumenta como promedio a 11365 cm^{-1} en comparación con los valores para las 10 muestras para dipolos libres en promedio a 10336 cm^{-1} . Mientras que en la FD el valor para las diez mues-

TABLA 3. Parámetros espectroscópicos de los espectros de absorción, para las muestras de KBr:Eu²⁺ en dipolos libres y en fase precipitada tipo dihaluro formada a 200 °C.

Grp.	Conc. de imp.	Dipolos libres					Fase tipo dihaluro: 200 °C				
		Absorción					Absorción				
		B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq	B. de alta energía		B. de baja energía		10 Dq
ppm	nm	cm ⁻¹	nm	cm ⁻¹	cm ⁻¹	nm	cm ⁻¹	nm	cm ⁻¹	cm ⁻¹	
M ₁	355.2	253.0	39526	343.0	29155	10371	303.6	32938	364.4	27442	5496
M ₂	355.3	253.0	39526	342.5	29197	10329	304.9	32797	363.4	27517	5280
M ₃	356.6	253.0	39526	344.0	29070	10456	307.7	32499	365.6	27352	5147
M ₄	360.6	252.5	39604	341.5	29283	10321	306.0	32679	365.8	27337	5342
M ₅	363.2	252.5	39604	341.0	29326	10278	304.2	32873	362.6	27578	5295
M ₆	365.3	252.5	39604	343.5	29112	10492	305.6	32722	364.6	27427	5295
M ₇	369.8	252.5	39604	342.0	29240	10364	304.4	32851	363.7	27495	5356
M ₈	382.3	252.5	39604	342.5	29197	10407	305.9	32690	365.5	27359	5331
M ₉	368.4	252.5	39604	342.5	29197	10407	304.5	32840	364.2	27457	5383
M ₁₀	386.9	252.5	39604	341.5	29283	10321	303.6	32938	361.4	27670	5268

Nota: Conc. de imp. = Concentración de impurezas; B. = Banda.
 Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 3. Espectros de absorción del KBr:Eu²⁺ para muestras almacenadas a 200 °C: a) ión de europio en estado de dipolos libres; b) en fase dihaluro.



Fuente: Elaboración de los autores.

tras analizadas en promedio disminuye a 5319 cm⁻¹, siendo su valor en dipolos libres de 10375 cm⁻¹, valor similar al de las muestras para la FS. Con la concentración de impurezas utilizada como promedio de 352 a 394 ppm, consideramos que, aunque existe una mayor cantidad de impurezas dispersas en el cristal, la distribución de las nanoestructuras en la matriz hace que haya una disminución significativa del valor del 10 Dq para la FD debido a la interacción entre el ion impureza y la red ya que la fase tipo dihaluro no es coherente con la matriz y, por tanto, se detecta una disminución significativa del campo.

Espetros de emisión

Fase tipo Suzuki: resultados de las muestras almacenadas a 100 °C

El análisis de los resultados de los espectros de emisión en FS se muestra en la tabla 4.

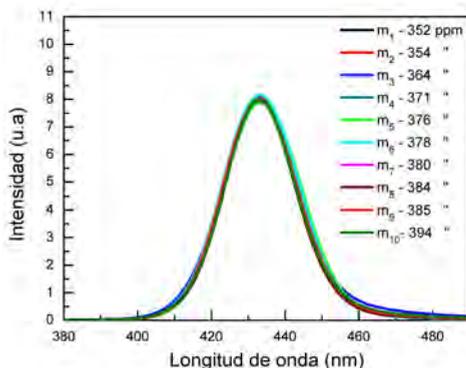
TABLA 4. Parámetros de los espectros de emisión, para las muestras de KBr:Eu²⁺ correspondientes al grupo en fase Suzuki.

Muestra	ppm	Pico de emisión (nm)	Ancho medio (nm)	Ancho medio (eV)
M ₁	352	433.4	24.2	0.1598
M ₂	354	433.4	24.0	0.1585
M ₃	364	432.8	23.5	0.1554
M ₄	371	433.2	24.0	0.1583
M ₅	376	433.6	24.8	0.1634
M ₆	378	433.4	24.4	0.1611
M ₈	384	433.0	22.5	0.1488
M ₉	385	433.0	23.9	0.1579
M ₁₀	394	432.8	22.7	0.1501

Fuente: Elaboración de los autores.

La tabla 4 se corresponde con la figura 4, vemos que los picos de emisión tienen comportamiento similar y son bastante uniformes, la energía del ancho de banda es de 0.157 eV. La desviación hacia la derecha es mínima comparada con la de los grupos anteriores. A cantidades mayores de 300 ppm de impurezas de europio, las bandas de emisión mantienen un pico ~433 nm y el ancho de la banda es más estable. Estos resultados son corroborados con artículos previos reportados por el autor de este artículo (Mejía-Uriarte, 2009a).

FIGURA 4. Espectro de emisión del KBr:Eu²⁺ en fase tipo Suzuki.



Nota: El pico de la emisión está centrado en aproximadamente 433 nm, valor típico para la FS.
 Fuente: Elaboración de los autores.

Fase dihaluro: resultados de las muestras almacenadas a 200 °C

En esta fase se muestran los espectros de emisión correspondientes a la fase dihaluro, esta fase se formó al almacenar las muestras a 200 °C por un periodo de 16 semanas. Estos espectros de emisión poseen tres bandas de emisión deconvolucionadas: λ_1 , dipolos libres (~420 nm); λ_2 , dihaluro (~428 nm), y λ_3 , plaquetas metaestables (~454 nm). Para poder determinar el valor de cada espectro se hizo una deconvolución de la curva usando el programa PeakFit v4.12. La tabla 5 presenta los valores para la FD.

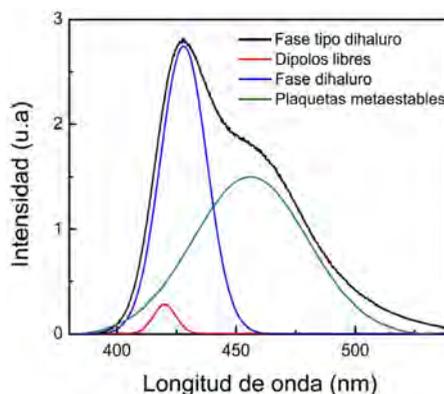
TABLA 5. Longitudes de onda de los espectros de emisión, para las muestras de KBr:Eu²⁺ correspondientes al grupo en fase dihaluro.

Grupo	Longitud de onda (nm)		
Muestras	λ_1	λ_2	λ_3
M ₁	420.0	428.7	447.4
M ₂	420.2	428.5	452.4
M ₃	420.0	428.9	451.2
M ₄	420.5	428.2	451.7
M ₅	420.4	429.0	454.5
M ₆	420.1	429.0	450.0
M ₇	420.0	429.0	450.0
M ₈	420.1	429.5	453.1
M ₉	420.1	427.9	450.1
M ₁₀	420.7	427.6	451.0

Fuente: Elaboración de los autores.

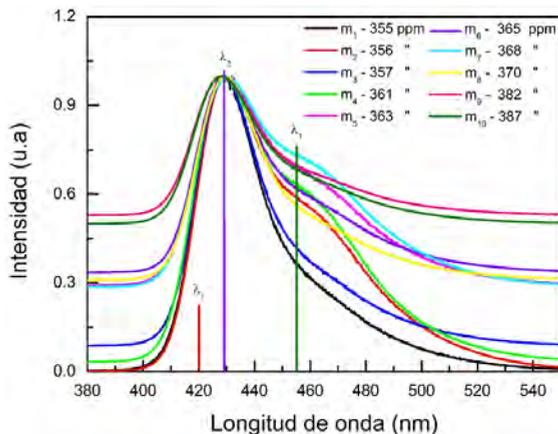
La figura 5 muestra el proceso de deconvolución del espectro de emisión en FD.

FIGURA 5. Deconvolución del espectro de emisión del KBr:Eu²⁺ en fase dihaluro.



Nota: Se observa la composición de bandas para las muestras en FD.
 Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 6. Espectro de emisión del KBr:Eu²⁺ en fase dihaluro.



Nota: Se muestran los picos de las bandas que componen el espectro de emisión.
Fuente: Elaboración de los autores.

Análisis de los resultados de los espectros de emisión

Se sabe que la posición del pico de emisión del ion europeo en la matriz de KBr está en relación con el tipo de fase que se haya formado en el cristal. Cuando los iones de europio están dispersos en la matriz, solo hay una emisión característica posicionada en ~420 nm, cuando se incrementa la cantidad de impurezas existe poca dispersión en la posición de longitud de onda, pero cuando por tratamientos térmicos se forman otras fases, la posición del ion europeo se ve fuertemente modificada cuando las fases tipo Suzuki o dihaluro están presentes en el cristal. A continuación, se analizarán los espectros de emisión de las muestras y sus tendencias.

Fase de Suzuki

Se conoce que la posición del máximo de emisión del ion europeo en fase de Suzuki se ubica entre 430 a 433 nm, cuando las impurezas son mayores a 300 ppm, la posición de longitud de onda solo oscila un nanómetro y medio del centro de emisión, ubicándose entre 432 a 433.5 nm. Este comportamiento puede entenderse como que la emisión predominante de las nanoestructuras de cierto tamaño influencia en la posición final del pico de emisión del ion europeo.

La figura 4 muestra la variación del ancho medio de la banda de emisión, como se observa alrededor de 300 ppm, el ancho de la banda se mantiene aproximadamente del mismo orden, para bajas concentraciones la dispersión es muy alta, presenta un efecto parecido cuando se grafica en función del pico de emisión. Este comportamiento podría interpretarse en relación con el efecto de tamaño de las nanoestructuras, cuando son pequeñas del orden 50 a 100 nm de diámetro y están dispersas en el cristal, el efecto del

campo es mayor sobre ellas (Mejía-Urriarte *et al.*, 2009a y b) Esta posición en longitud de onda comprueba que la muestra contiene NsL en FS que son coherentes con la matriz y la característica principal es que en esa fase las impurezas forman una estructura cuyo el parámetro de red es del doble de la matriz que lo contiene (Suzuki, 1961).

Fase tipo dihaluro

La emisión del ion europio en esta fase está compuesta por la emisión del ion en tres estados; λ_1 , dipolos libres (~420 nm); λ_2 , dihaluro (~428 nm), y, λ_3 , plaquetas metaestables (~454 nm). Esta fase se forma a 200 °C, por lo cual se sabe que la posición de la emisión del ion europio en dipolos libres es única, esta aportación se tiene que considerar en todos los espectros de emisión en la FD. Para la banda de emisión del dihaluro existe una tendencia de solamente un nanómetro hacia longitudes de onda mayores, esto es debido a que la fase tipo dihaluro (EuBr₂) es muy estable térmicamente, y no presenta grandes cambios cuando se incrementa la cantidad de impurezas. Para la banda del estado de plaquetas metaestables, el comportamiento, como se aprecia, es diferente, hay un desplazamiento aleatorio cuando se incrementan la cantidad de impurezas, esta banda se conoce como inestable e incoherente con la matriz (Muñoz Santiuste, 1988; López, 1980).

Microscopía de fuerza atómica

Los resultados que se muestran con esta técnica reportan el crecimiento de las nanoestructuras en función de la temperatura; como se podrá ver, la temperatura de almacenamiento determina el tipo de fase formada.

Fase tipo Suzuki: resultados de las muestras almacenadas a 100 °C

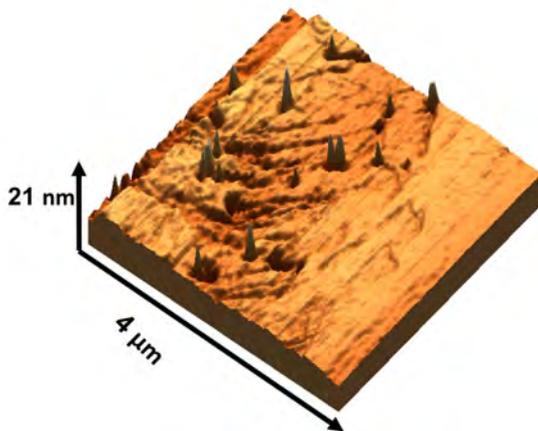
Las imágenes que se muestran en las figuras 7 y 8 tienen un tiempo de almacenamiento de 16 semanas a una temperatura constante de 100 °C, y corresponde a la muestra 7 con 380 ppm de impurezas de europio divalente. Esta muestra presentada aquí es representativa del resto de muestras, las muestras adicionales tienen una distribución similar con gran dispersión en el diámetro de las nanoestructuras 20 a 435 nm y la altura de 2 a 120 nm. Las NsL de la figura 7 tienen en promedio de 70 a 120 nm de diámetro y de 2 hasta 18 nm de altura, y en la figura 8 se observan estructuras medianas desde 100 nm de diámetro y de 20 a 50 nm de altura, siendo las estructuras más grandes de 250 a 435 nm de diámetro con alturas de 100 y 120 nm, respectivamente.

Las muestras están clivadas en el plano (001), en estas imágenes es posible observar que las NsL son de altura reducida en comparación con su diámetro, es decir, del tipo “disco” (Suzuki, 1961).

Fase tipo dihaluro: resultados de las muestras almacenadas a 200 °C

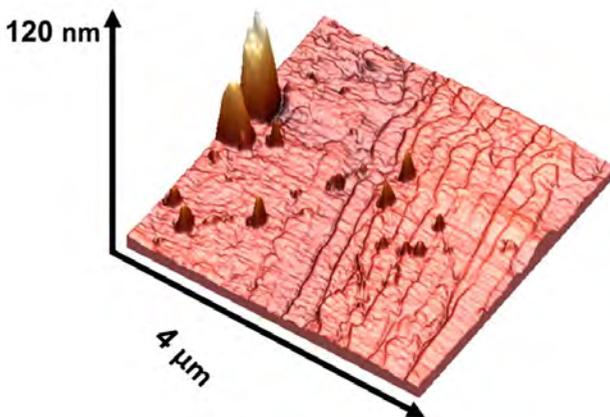
El tiempo de almacenamiento de la muestra con 360 ppm de europio divalente fue de 16 semanas, a una temperatura constante de 200 °C. En la figura 9

FIGURA 7. Imagen de AFM, 4 x 4 μm, muestra 7, con 380 ppm de europio divalente.



Nota: Se observa NsL de ~120 nm de diámetro y ~18 nm de altura como promedio.
Fuente: Elaboración de los autores.

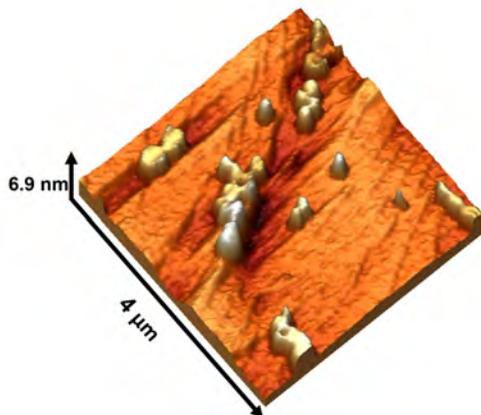
FIGURA 8. Imagen de AFM, 4 x 4 μm, otra zona de la muestra 7, con 380 ppm de europio divalente.



Nota: Hay presencia de NsL de ~120, 140, 250 y 435 nm de diámetro con alturas de 5, 20, 100 y 120 nm, respectivamente.
Fuente: Elaboración de los autores.

se presenta la muestra 3, representativa del grupo de muestras, donde se observan NsL con geometría circular del orden de ~20, 100, 120, 180, 200, 300, 350, 450, 500 nm de diámetro y entre ~1 a 7 nm de altura. La figura 9 muestra, asimismo, una gran cantidad de nanoestructuras localizadas en la muestra 3, una ampliación de una zona de la muestra 3 puede ser apreciada en la figura 10, las NsL denominadas por 1, 2 y 3 llegan a tener alturas de 3.5 a 5

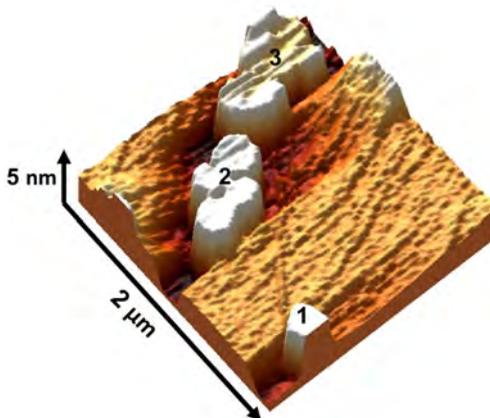
FIGURA 9. Imagen de AFM de 4 x 4 μm de la muestra 3 del KBr:Eu²⁺ en FD.



Nota: Se observan NSL circulares con diámetros de 100, 200, 300 y 500 nm, pero con alturas de hasta solo 5 nm.

Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 10. Ampliación de la muestra 3, imagen de AFM de 2 x 2 μm .



Nota: Se muestran NSL de tipo laminar agrupadas y con espesores en: 1) 3.5 nm; 2) 3 a 5 nm, y, 3) 5 nm.

Fuente: Elaboración de los autores.

nm de altura medidas desde su base. Las imágenes de AFM de la muestra presenta un pico de emisión a 420, 428.86 y 451.21 nm, correspondientes a λ_1 , λ_2 y λ_3 , de la fase dihaluro. En este tipo de muestras se ha formado la fase tipo dihaluro y se observan diversas topologías de las nanoestructuras. Las figuras 9 y 10 presentan imágenes de la muestra 3, donde se observan estructuras circulares de tipo laminar.

Análisis de las imágenes de AFM de las muestras de KBr:Eu²⁺

Fase tipo Suzuki

Las imágenes obtenidas para las muestras en fase tipo Suzuki, con concentración de impurezas de ~352 a 394 ppm, presentan estructuras circulares, con geometría definida, y, en los valores encontrados en promedio para muestras con impurezas superiores a 300 ppm de Eu divalente hay algunas estructuras de ~20 a 500 nm de diámetro y ~2 a 120 nm de altura. Estos resultados son congruentes con los reportados en la literatura con efecto del tamaño y la longitud de onda de emisión (Mejía-Uriarte *et al.*, 2009a).

Fase tipo dihaluro

En esta fase hay una característica especial: son estructuras laminares a bajas y altas concentraciones, la altura de las estructuras no rebasa los 7 nm, y, mientras más se incrementa la concentración, tienden a hacerse más laminares de 3 y 5 nm de altura. Además, presentan nanoestructuras en formas de disco y estructuras de forma irregular, para muestras con impurezas entre 350 a 394 ppm de europio divalente, las estructuras tienen dispersión de tamaños de hasta 500 nm de diámetro, pero solo hasta 7 nm de altura. Suponemos que este tipo de estructuras irregulares y de diferentes formas y tamaños, para esta fase se debe a la coexistencia de las fases de iones libres, dihaluro, que es estable, y a la de plaquetas metaestables. La presencia de grandes estructuras junto con las pequeñas, y el ensanchamiento de la banda de 454 nm de cada una de las muestras, posiblemente representa la respuesta de la estructura más grande posicionada originalmente en 454 nm, la cual, según los espectros de emisión, va ensanchándose conforme aumenta la cantidad de impurezas (Delgado-Medina y Mejía-Uriarte, 2012).

Conclusiones

El objetivo sobre el estudio de la formación de las nanoestructuras de europio por la temperatura se ha realizado y las técnicas usadas nos reportan: que hay un cambio de respuesta óptica cuando se han formado diferentes NsL en función de la temperatura de almacenaje; esta respuesta se verifica con las imágenes de AFM donde se observan las NsL y su geometría.

- De acuerdo con los resultados obtenidos para los valores espectroscópicos de 10 Dq, se cumple la relación:

$$5319 \text{ cm}^{-1} (10 \text{ Dq}_{\text{dihaluro}}) < \sim 10299 \text{ cm}^{-1} (10 \text{ Dq}_{\text{disuelto}}) < 11073 \text{ cm}^{-1} (10 \text{ Dq}_{\text{Suzuki}})$$

reportada en la literatura (Zaldo, 1985), de donde se puede concluir que la FS es coherente con la matriz, pero la FD distorsiona la red, reportando un valor de casi la mitad de 10 Dq de la FS, mostrando que es una fase estable

pero incoherente con la matriz. Este comportamiento está asociado con cada tipo de fase, donde se conoce que cada una de ellas tiene un arreglo cristalino diferente reflejado como un aumento o disminución del valor de $10 Dq$.

- Los espectros de emisión en la FS para muestras en un intervalo de 352 a 394 ppm presentan un pico de emisión a ~ 433 nm, el ancho de banda y la posición central son similares para las 10 muestras estudiadas. En la FD se tiene la convolución de tres bandas: la de dipolos libres, siempre localizada a 420 nm, no se desplaza y no tiene efectos por incremento de la cantidad de impurezas; la banda de la fase dihaluro, estable con desplazamientos que van entre 1 a 3 nm, y, la banda de las plaquetas metaestables, donde hay un desplazamiento errático y aleatorio del pico de emisión, pero lo más importante es que la intensidad de dicha banda decrece de manera importante, ratificando su comportamiento de fase inestable e incoherente con la matriz.
- En las imágenes de AFM en la FS se observan discos de ~ 20 a 435 nm de diámetro con espesores que van desde 2 a 120 nm de altura. En la FD, se observan estructuras circulares con una gran dispersión en el diámetro llegando a medir hasta 500 nm, pero están limitadas en su altura, únicamente miden de 1 a 7 nm. En esta fase se forman estructuras muy grandes en diámetro, pero siempre de tipo laminar, las imágenes muestran que la mayoría de las impurezas tienden a agruparse en grandes nanoestructuras favorecidas por la temperatura de almacenaje a 200 °C.

Con esta investigación se comprueba que las NsL que se forman en el KBr:Eu²⁺ son de tipo laminar, la diferencia principal radica en que las Ns en FS poseen más altura y las Ns en FD son muy delgadas, y mientras más crecen más delgadas se vuelven, indicando su incoherencia con la matriz, ya que solo pueden crecer en diámetro al deformar la red y deben mantenerse a muy baja energía para poder coexistir con las otras fases presentes en el cristal. Es importante mencionar que es la primera vez que se observan las imágenes de NsL en fase tipo dihaluro.

Referencias

- Aguilar M., Rubio, O., López F. *et al.* (1982). Optical absorption and fluorescence investigation of the precipitate phases of Eu²⁺ in KBr single crystals. *Solid State Communications*, 44(2): 141-144.
- Bannon, N. M., Corish J. y Jacobs, P. W. M. (1985). A theoretical study of the formation and aggregation of vacancy-impurity dipoles in divalently doped alkali halide crystals. *Philosophical Magazine A*, 51(6): 797-814. <https://doi.org/10.1080/01418618508237588>.
- Cordero-Barboa A. E., Jiménez-García L. F. (2005). Epifluorescence optical micros-

- copy: a sensitive tool for determining the spatial distribution of europium-dihalide precipitates in KCl:KBr:Eu²⁺ crystals. *Philosophical Magazine Letters*, 85: 345-357. <https://doi.org/10.1080/09500830500229378>.
- Cordero-Borboa A. E. y Unda-Angeles R. (2021). Quadruple node of triple junctions of grain boundaries in a Eu²⁺-doped solid solution of the ions K⁺, Rb⁺, Cl⁻ and Br⁻: an epifluorescence microscopy study using the doping ion as a fluorochrome. *Microscopy*, dfab047. <https://doi.org/10.1093/jmicro/dfab047>.
- Delgado Medina, José Nicolás. (2012). *Formación de nanoestructuras de europio en matriz de KBr por efecto de la temperatura*, tesis de licenciatura, asesorada por E. V. Mejía-Uriarte. Universidad Nacional Autónoma de México, México. https://ru.dgb.unam.mx/handle/DGB_UNAM/TES01000695887.
- Farzaneh A. y Reza Abdi M. (2018). CsI nanocrystal doped with Eu²⁺ ions for radiation detection. *Journal of Luminescence*, 194: 424-427. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.10.034>.
- Hernández J., Cory W. K. y Rubio O. (1980). Optical investigation of divalent europium in the alkali chlorides and bromides. *Journal Chemistry of Physics*. 72: 198-205. <https://doi.org/10.1063/1.438875>.
- Horcas, I., Fernández, R., Gómez-Rodríguez, J., Colchero, J., Gómez-Herrero, J. y Baro, A. (2007). WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review Scientific Instrument*, 78: 013705-1-013705-8. <https://doi.org/10.1063/1.2432410>.
- Kim, H. J., Rooh G., Khan A., Park, H., Kim, S. (2018). Scintillation performance of the TlSr₂I₅ (Eu²⁺) single crystal. *Optical Materials*, 82: 7-10. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.036>.
- López, F. J., Murrieta, H., Hernández, J. Rubio, O. (1980). Optical absorption and luminescence investigations of the precipitated phases of Eu²⁺ in NaCl and KCl single crystals. *Journal Physics Rev B*, 22: 6428-6439. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.6428>.
- Mejía-Uriarte, E. V., Castañeda-Guzmán, R., Villagrán-Muniz, M., Camarillo, E., Hernández, J., Murrieta, H. y Navarrete, M. (2003). Studies of the thermal dissolution process of the Suzuki phase of the Eu²⁺ ion in KBr single crystals by analysis of the photoacoustic signals. *Journal Physics: Condensed Matter* 15(40): 6889-6898. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/40/024>.
- Mejía-Uriarte, E. V., Navarrete, M., Villagrán-Muniz, M., Camarillo, E., Hernández, J. y Murrieta, H. (2005a). Dissolution studies about the aggregate-precipitate of the divalent europium ions into KBr crystals by photoacoustic technique. *Journal de Physique IV*, 125: 277-280. <https://doi.org/10.1051/jp4:2005125066>.
- Mejía-Uriarte, E. V., Camarillo, E., Hernández, J., Navarrete, M., Villagrán-Muniz, M. y Murrieta, H. (2005b). Thermal dissolution of Eu²⁺ Suzuki phase nanostructures in KBr crystals monitored by pulsed photoacoustic and photoluminescence techniques. *Optical Materials*, 27(7): 1316-1319. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT>.
- Mejía-Uriarte, E. V., Bañuelos, J., Kolokoltsev, O. et al. (2009a). Influence of europium nanostructure size on the emission of KBr:Eu²⁺. *Solid State Communications*, 149: 445-447. <https://doi.org/10.1016/J.SSC>.

- Mejía-Uriarte, E. V., Bañuelos, J., Kolokoltsev, O. *et al.* (2009b). Self-assembled rings EuBr₂ nanostructures. *Materials Letters*, 63(5):554-556. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2008.11.039>.
- Mejía-Uriarte, E.V., Kolokoltsev, O., Navarrete, M., *et al.* (2015). Study of NaCl:Mn²⁺ nanostructures in the Suzuki phase by optical spectroscopy and atomic force microscopy. *Journal of Luminescence*, 160: 293-298. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2014.12.015>.
- Muñoz Santiuste, J. E. y García Solé, J. (1988). Precipitation-induced quenching of Eu²⁺ luminescence in NaCl:EuCl₂. *Physical Review B*, 38, 10874.
- Stand, L., Zhuravleva, M. y Melcher, H. C. L. (2015). Crystal growth and scintillation properties of potassium strontium bromide. *Optical Materials*, 46: 59-63. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.04.002>.
- Soundara Pandian, L. *et al.* (2021). TlSr₂I₅:Eu²⁺ - A new high-density scintillator for gamma-ray detection. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 988: 164876. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.164876>.
- Suzuki, K. (1961). X-ray studies on precipitation of metastable centers in mixed crystals NaCl-CdCl₂. *Journal of the Physical Society of Japan*, 6(1): 67-78. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.16.67>.
- Zaldo, C., Orozco, E., Mendoza, A. y Rubio, O. (1985). Eu precipitation in plastically deformed alkali halides. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 18(2): 247-258. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/18/2/012>.

Biosíntesis de nanopartículas de plata con actividad antimicrobiana por *Pseudomonas aeruginosa* ambiental

Biosynthesis of silver nanoparticles with antimicrobial activity by environmental *Pseudomonas aeruginosa*

Rafael Jiménez Mejía,^{*,†} Ángel Daniel Ramírez Herrera,^{**} Jesús Alejandro Orozco Ceja^{*} y Martha I. González Domínguez,^{*,†}

ABSTRACT: Silver nanoparticles (NPs-Ag) are of great interest due to the potential applications in different areas. In order to find methodologies that not represent human health risk and also an ecofriendly one, biosynthesis of these nanoparticles has been a viable option. It is known that diverse biomolecules present in microorganisms can function as an oxidative, reductor and/or stabilizer agents, thanks to that silver nanoparticles synthesis could be favored. In this work the main objectives were the biosynthesis, characterization, and evaluation of antibacterial activity of NPs-Ag. Biosynthesis was made using the culture supernatant of *Pseudomonas aeruginosa*. The NPs-Ag were characterized using UV-Vis spectroscopy, scanning electron microscopy, X-ray diffraction and the antimicrobial effect was evaluated by dilution assays in Muller Hinton broth and the minimum inhibitory concentration (MIC) and minimum bactericidal concentration (MBC) were determined against Gram-positive and Gram-negative bacteria. A mixture containing 20% of supernatant and 3 mM AgNO₃ was the best way to obtain silver nanoparticles. Nanoparticles with mixed morphology were observed. The NPs-Ag showed antibacterial activity over Gram-positive and Gram-negative bacteria with MIC of 1 to 2 µg/ml and MBC of 2 to 4 µg/ml. In conclusion, culture supernatant of *P. aeruginosa* is a viable pathway for the synthesis of NPs-Ag with antibacterial activity.

KEYWORDS: *Pseudomonas aeruginosa*, biosynthesis, nanoparticles, antibacterial activity, Gram positives, Gram negatives.

RESUMEN: Las nanopartículas de plata (NPs-Ag) son de gran interés debido a las aplicaciones potenciales en diferentes áreas. En busca de metodologías que no presenten riesgos a la salud y sean amigables con el ambiente, la biosíntesis de nanopartículas ha sido una opción viable. Se sabe que diversas biomoléculas presentes en los microorganismos pueden tener las funciones de agente oxidante, reductor y estabilizador, favoreciendo la formación de nanopartículas. En el presente trabajo se tuvo como objetivo la biosíntesis, caracterización y evaluación de la actividad antibacteriana de NPs-Ag. La biosíntesis se realizó a partir de sobrenadante de un cultivo de

Recibido: 22 de diciembre, 2020.

Aceptado: 30 de noviembre, 2022.

Publicado: 3 de marzo, 2023.

* Universidad de La Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo, Genómica Alimentaria. Sahuayo, Michoacán, México.

** Universidad de La Ciénega del Estado de Michoacán de Ocampo, Ingeniería en Nanotecnología. Sahuayo, Michoacán, México.

† Autores de correspondencia: migonzalez@ucemich.edu.mx y rjimenez@ucemich.edu.mx



Pseudomonas aeruginosa, las nanopartículas se caracterizaron mediante espectroscopía UV-VIS, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, y la actividad antibacteriana se evaluó con ensayos de dilución en caldo Mueller Hinton, se determinó la concentración mínima inhibitoria (CMI) y concentración mínima bactericida (CMB) sobre bacterias Gram positivas y negativas. Se encontró que la mejor síntesis fue con una mezcla de 20% de sobrenadante conteniendo 3 mM de AgNO_3 , observando nanoestructuras con morfologías mixtas. Presentaron actividad contra bacterias Gram positivas y negativas con CMI de 1 a 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ y CMB de 2 a 4 $\mu\text{g}/\text{ml}$. En conclusión, el sobrenadante de cultivos de *P. aeruginosa* es una alternativa viable para la síntesis de NPs-Ag con actividad antibacteriana.

PALABRAS CLAVE: *Pseudomonas aeruginosa*, biosíntesis, nanopartículas, actividad antibacteriana, Gram positivas, Gram negativas.

Introducción

La síntesis y aplicación de materiales a nanoescala (1-100 nm) es un área emergente de las nanociencias, los nanomateriales representan soluciones tecnológicas y ambientales en áreas como la conversión de energía, catálisis, tratamiento de aguas y medicina (Sharma *et al.*, 2009). Por sus propiedades fisicoquímicas únicas, las nanopartículas (NPs) han mostrado diversas aplicaciones en el área médica, por ejemplo, en la liberación de agentes terapéuticos, detección de patógenos, reparación de tejidos e inmunoensayos, destrucción de tumores, entre otras (Khan *et al.*, 2017; Huq *et al.*, 2022). Además, la creciente resistencia a los antibióticos por diferentes microorganismos patógenos ha impulsado en la comunidad científica la búsqueda de alternativas para su control. Por esto, en los últimos años se ha potenciado el uso de la nanotecnología para el desarrollo de materiales con actividad antimicrobiana. De esos materiales, las nanopartículas han demostrado actividad antimicrobiana efectiva contra una gran gama de bacterias tanto Gram positivas como negativas (Rudramurthy *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2017). Con este propósito, se han sintetizado NPs de varios metales, entre las más estudiadas se encuentran las de plata (Ag), oro (Au) y cobre (Cu); de igual forma, se han sintetizado NPs de óxidos de metales como óxido de plata (Ag_2O), óxido de zinc (ZnO) y óxido de cobre (CuO) (Rudramurthy *et al.*, 2016).

Las nanopartículas de metales se sintetizan generalmente mediante procesos físicos, químicos y biológicos. Entre las ventajas que ofrece la síntesis biológica se encuentran que es amigable con el ambiente, económica y fácilmente escalable, por lo cual, en las últimas décadas, se ha fomentado el desarrollo de nuevos métodos de la llamada “síntesis verde” (Huq *et al.*, 2022). Para ello se han empleado plantas o sus extractos, algas, hongos, levaduras y bacterias (Thakkar *et al.*, 2010). Debido a las ventajas que presentan las bacterias como son abundancia en el ambiente, facilidad para adaptarse, crecimiento rápido, económico y manipulación de las condiciones de crecimiento, esos microorganismos se han utilizado muy frecuentemente con buenos resultados para la síntesis de NPs de diversos metales (Iravani, 2014; Pantidos y Horsfall, 2014). Para el caso particular de la síntesis de NPs de plata (NPs-Ag) se han utilizado bacterias de los géneros *Aeromonas*, *Bacillus*, *Corynebacterium*, *Enterococcus*

bacter, *Escherichia*, *Klebsiella*, *Lactobacillus*, *Nocardiosis* y *Pseudomonas* (Iravani, 2014). Sin embargo, aunque existen diversos organismos capaces de sintetizar NPs tanto intracelular como extracelularmente, hay interés en la búsqueda de microorganismos y condiciones que permitan obtener las NPs de acuerdo con las características deseadas (Thakkar *et al.*, 2010). Los componentes celulares asociados con la síntesis bacteriana de NPs-Ag son muy variados e incluyen a surfactantes, enzimas, exopolisacáridos, flagelina, ramnolipidos, celulosa, pigmentos, esporas y polisacáridos (Singh *et al.*, 2016).

En el presente trabajo se describe la síntesis de NPs-Ag utilizando sobrenadantes de cultivos de un aislado ambiental de *P. aeruginosa*. También se describe la caracterización de las NPs-Ag y su actividad antibacteriana contra bacterias patógenas tanto Gram negativas como positivas.

Materiales y métodos

Síntesis de nanopartículas

Para la síntesis de NPs-Ag se utilizó el sobrenadante de un cultivo de *Pseudomonas aeruginosa* J3, la cual fue aislada de una muestra de suelo contaminado con hidrocarburos (Flores-Pantoja *et al.*, 2022). La bacteria se creció a 37 °C por 24 h en estático en 50 ml de caldo nutritivo (BD), después, el cultivo se centrifugó a 7,000 rpm a 4 °C, el sobrenadante se filtró en una membrana de 0.22 µm de tamaño de poro (Millex®-GV, Merk Millipore). Se mezclaron 20 ml de sobrenadante bacteriano filtrado y 80 ml de agua destilada estéril, a la mezcla se le adicionó 3 mM de AgNO₃ (Sigma Aldrich). La mezcla se incubó a 37 °C en estático por 20 h, transcurrido ese tiempo la síntesis de nanopartículas se monitoreó observando el cambio de coloración y midiendo la absorbancia de 300 a 800 nm en un espectrofotómetro Lambda 25 (Perkin Elmer). Posteriormente, la purificación se realizó de acuerdo con lo descrito en la literatura, para lo cual la mezcla de síntesis se centrifugó a 8,000 rpm por 15 min, se retiró el sobrenadante, el sedimento se lavó una vez más con agua bidestilada estéril y las nanopartículas resultantes se resuspendieron en agua estéril (Gul *et al.*, 2016). La concentración fue determinada centrifugando por duplicado 2 ml de la mezcla de NPs-Ag a 14,000 rpm por 15 min en un tubo de 2 ml previamente pesado, el sobrenadante fue retirado con ayuda de una micropipeta y la pastilla resultante se secó a 65 °C. Se determinó nuevamente el peso del tubo con las nanopartículas y la concentración se estimó por diferencia de peso del tubo (Huq, 2020).

Caracterización de las NPs por difracción de rayos X (DRX)

El producto de la síntesis fue centrifugado a 8,000 rpm durante 15 min y el precipitado obtenido se colocó a 65 °C hasta la completa eliminación del agua. Los difractogramas se obtuvieron utilizando un difractómetro de rayos X (D8 Avance A25, Bruker) con radiación CuKα (0.15405 nm), con ángulo de inicio de 20°, ángulo final de 100°, paso de 0.04°, voltaje de 40 kV e intensidad de

corriente de 35 mA. La calibración del equipo se efectuó mediante la medición de un patrón estándar de alúmina.

Caracterización de las NPs-Ag por microscopía electrónica de barrido (MEB)

Las NPs-Ag en polvo se colocaron sobre un portamuestra de aluminio y fueron recubiertas con oro durante 40 segundos. Después, se les realizó el análisis de microscopía electrónica en el equipo JEOL 66-10LV, equipado con espectrometría de energía dispersiva de rayos X (EDS) para observar la morfología y conocer la composición elemental de la muestra. Las imágenes se obtuvieron a distintas magnificaciones utilizando una potencia de 20 kV y una distancia de trabajo (WD) de 10 mm.

Actividad antibacteriana de las NPs-Ag

Para determinar la actividad antibacteriana de las NPs-Ag se hicieron curvas de crecimiento con diferentes concentraciones en caldo Mueller Hinton (CMH) contra bacterias Gram positiva y negativas, representantes de los principales grupos de patógenos de humanos y animales. Las bacterias que se estudiaron fueron *Escherichia coli* ATCC 25922, *Klebsiella pneumoniae* ATCC 700603, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Bacillus cereus* 183, *Listeria monocytogenes* ATCC 19115 y *Staphylococcus aureus* ATCC 27543. Para ello, se crecieron cultivos bacterianos en CMH por 4 h en agitación constante de 150 rpm a 37 °C, a partir de esos cultivos se prepararon diluciones equivalentes al tubo 0.5 de la escala de McFarland (1.5×10^8 UFC/ml). De cada cultivo diluido se mezclaron 10 μ l con 190 μ l de CMH conteniendo 0, 0.25, 0.5, 1, 2, 4, 8 y 16 μ g/ml de NPs-Ag. Las placas de Elisa se incubaron por 20 h a 35 °C. Después, se midió la densidad óptica a 630 nm en un lector de placas de Elisa (H reader 1, HLab). Los valores de densidad óptica obtenidos se transformaron a porcentajes, tomando como 100% el valor de la concentración cero de NPs-Ag. El experimento se repitió tres veces por triplicado y con los datos obtenidos se calcularon los promedios y desviaciones estándar para cada bacteria y se construyeron las gráficas correspondientes en Excel®.

Determinación de la concentración mínima inhibitoria (CMI) y concentración mínima bactericida (CMB)

Para este experimento se crecieron las bacterias en las mismas condiciones que en el apartado anterior y la CMI se consideró como aquella concentración en la que ya no se observó crecimiento de bacterias en el medio de cultivo.

Para la determinación de la CMB, se sembraron 5 μ l de cada uno de los pozos de la placa de Elisa en cajas Petri con AMH. Se incubaron a 37 °C por 24 h y la CMB fue aquella concentración a la que no se obtuvo crecimiento sobre el agar. Los experimentos tanto para la CMI como para la CMB se repitieron tres veces de forma independiente.

Resultados y discusión

Síntesis de NPs-Ag

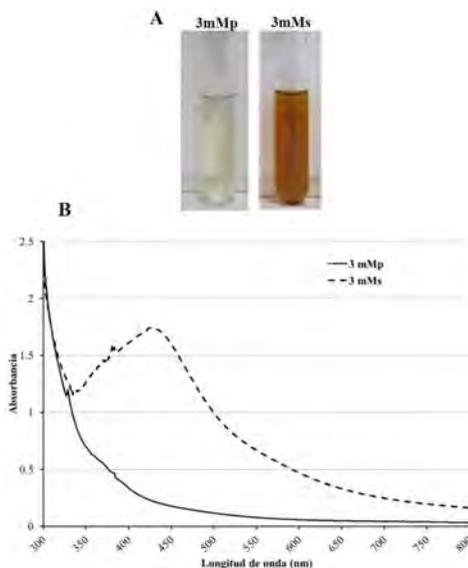
La síntesis biológica de nanopartículas se ha descrito mediante el uso de bacterias, hongos y extractos de plantas, lo cual genera nanomateriales biocompatibles con diversas aplicaciones (Singh *et al.*, 2016). Para el caso de bacterias se ha reportado la síntesis de NPs-Ag tanto por Gram negativas como positivas, dependiendo de la localización de la síntesis se puede considerar como intracelular o extracelular. Para el caso de la síntesis extracelular se ha logrado sintetizar NPs con diferentes morfologías, para lo cual se han usado células completas, sobrenadante de cultivos o extractos acuosos libres de células (Singh *et al.*, 2016; Siddiqi *et al.*, 2018). La síntesis de nanopartículas por bacterias de forma extracelular o mediante el uso de sobrenadantes de cultivos tiene varias ventajas respecto a la síntesis intracelular, entre las que se destacan la facilidad de recuperación de las nanopartículas, bajo costo y, por lo tanto, representa una buena opción para la síntesis a mayor escala (Singh *et al.*, 2016; Siddiqi *et al.*, 2018). También, se ha observado que la síntesis por este método produce nanopartículas de menor tamaño, más estables, tamaño más uniforme y mayor eficiencia de producción (Rabiee *et al.*, 2022).

Aunque los mecanismos de síntesis de NPs pueden variar entre las diferentes bacterias, se ha sugerido que las nanopartículas pueden formarse principalmente por la reducción enzimática de los iones metálicos. De acuerdo con esto, se ha propuesto que una de las principales enzimas involucrada en la síntesis de NPs-Ag es la de nitrato reductasa, aunque también se ha descrito que participan otras enzimas y diversas moléculas como polisacáridos, aminoácidos y vitaminas (Singh *et al.*, 2016; Naganthran *et al.*, 2022). Para el caso particular de *P. aeruginosa* se sabe que contiene varios sistemas de secreción, a través de los cuales la bacteria secreta al exterior proteínas con funciones diversas que incluyen lipasas, proteasas, fosfatasas, toxinas, entre otras (Filloux, 2011).

En este trabajo para la biosíntesis de nanopartículas de plata se utilizó sobrenadante de un cultivo de un aislado ambiental de *P. aeruginosa* J3. Inicialmente, se probaron varias concentraciones de AgNO_3 como material de partida, proporciones variables de sobrenadante en la mezcla de reacción y tiempos de incubación. Derivado de lo anterior, se encontró que una solución acuosa con concentraciones de 3 mM de AgNO_3 , mezclada con 20% de sobrenadante del cultivo bacteriano crecido a 37 °C en condiciones estáticas e incubación de 20 h, mostró los mejores resultados en la síntesis de NPs. Por lo cual, se decidió continuar el trabajo en esas condiciones, en la figura 1A se muestran las mezclas de reacción previa (3mMp) y 20 h después de iniciada la síntesis de NPs (3mMs). En donde se puede apreciar el cambio en la tonalidad de verde claro a café, lo cual es debido a la reducción de la plata y es característica distintiva de la síntesis de NPs-Ag (Singh *et al.*, 2018). También se muestran los espectros de absorción UV-visible antes y después de la sín-

tesis (figura 1B). En estos espectros se puede apreciar el pico de absorción característico para el plasmon de resonancia superficial de las NPs de Ag alrededor de los 420 nm (Amendola *et al.*, 2010); asimismo, se puede distinguir un pico cercano a los 380 nm después de la síntesis que es característico para las NPs de AgCl (Kim *et al.*, 2010), lo cual indica que la formación de estas NPs se lleva a cabo a partir de la interacción del precursor y el sobrenadante.

FIGURA 1. Síntesis de nanopartículas con sobrenadante bacteriano. A) Mezclas de reacción previo a la síntesis (3mMp) y después de la síntesis (3mMs). B) Espectro de absorción de 300 a 800 nm de las mezclas de reacción antes (línea continua) y después de la síntesis de las nanopartículas de plata (línea punteada).



Fuente: Elaboración de los autores.

Caracterización por DRX de las NPs

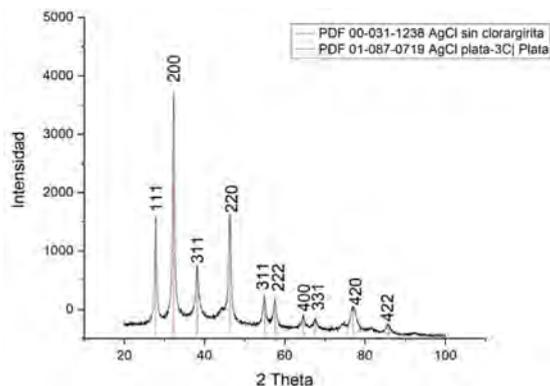
En el análisis de DRX se obtuvo una mezcla de fases siendo el patrón de difracción principal el cloruro de plata y el patrón secundario la plata metálica, los cuales concuerdan con los patrones de difracción indexados en las cartas cristalográficas. Para la fase cúbica de AgCl pura (JCPDS: 31-1238) se obtuvieron las reflexiones de Bragg en valores de 2θ de 27.8° , 32.2° , 46.2° , 54.8° , 57.4° , 67.4° , 74.4° y 76.7° pertenecientes a los planos (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420), por su parte, la fase cúbica de Ag pura (JCPDS: 65-2871) mostró valores en las reflexiones de Bragg de 38.2° , 44.4° , 64.7° y 77.7° correspondientes a los planos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) (figura 2).

Una vez identificados los compuestos que conformaban las NP's mediante el difractograma de acuerdo con la ecuación de Debye Scherrer (Tada *et al.*, 2017) se calculó el tamaño de cristalito:

$$D = (k \lambda) / \beta \cos \theta \quad \text{eq. (1)}$$

Donde k es una constante asumida de ser esférica ($k = 0.9$), λ es la longitud de onda de los rayos X ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), β es la anchura a media altura del pico de mayor intensidad y θ es el ángulo de difracción de Bragg, para ello se eligieron los planos (111) de Ag y (200) de AgCl para realizar el cálculo. El tamaño de cristalita fue de 8.5 nm para la Ag y de 11.9 nm para el AgCl.

FIGURA 2. Difractograma de rayos X de las NPs de plata y cloruro de plata.

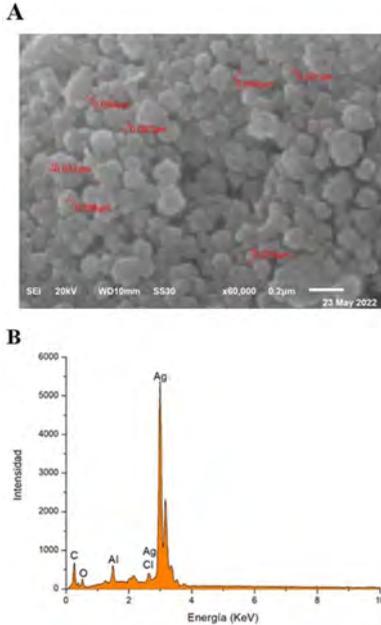


Fuente: Elaboración de los autores.

Caracterización microscópica de las NPs-Ag

Mediante el análisis de microscopía electrónica de barrido de las nanopartículas sintetizadas se observó que formaron aglomerados de partículas con morfologías cuasi esféricas, cúbicas y algunas más amorfas. Los tamaños estimados oscilaron entre los 50 y 100 nm (figura 3A). La diversidad de morfologías de las NPs puede ser atribuida a la gran variedad de moléculas presentes en el sobrenadante del cultivo bacteriano, pues estas biomoléculas interactúan a nivel fisicoquímico de diversas formas para la reducción de los iones de plata, su agregación y estabilización, generando que las NPs-Ag no tengan un crecimiento equiaxial otorgando diferentes características morfológicas (Kumar *et al.*, 2010). Por otra parte, la pureza de las nanopartículas se verificó mediante el análisis de EDS validando la presencia de plata (Ag) como componente principal de las nanopartículas, también se puede observar cloro (Cl) confirmando la presencia de NPs de AgCl, corroborando lo observado en el DRX, así como también se encontraron elementos como, magnesio (Mg), oxígeno (O) y carbono (C), de los cuales algunos pueden ser parte de las biomoléculas presentes en el sobrenadante del cultivo utilizado para la síntesis (Kumar *et al.*, 2010), mientras que el aluminio (Al) corresponde al portamuestra utilizado (figura 3).

FIGURA 3. A) Micrografía de SEM de las NPs-Ag sintetizadas a partir 3 mM de AgNO_3 , y, B) espectro de EDS las nanopartículas de plata sintetizadas con sobrenadante de cultivos de *P. aeruginosa*.



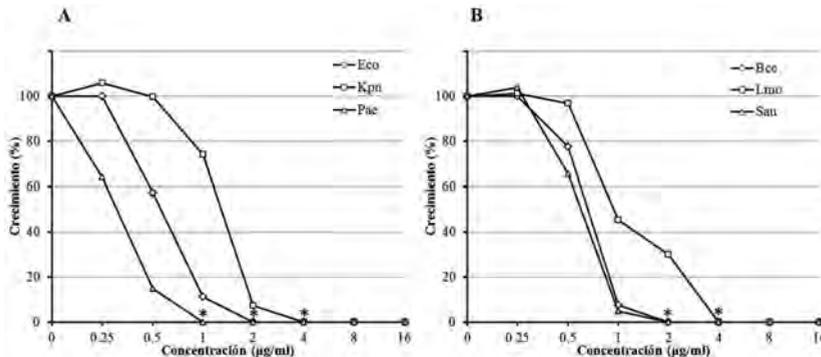
Fuente: Elaboración de los autores.

Actividad antibacteriana

En los últimos años las NPs-Ag han atraído la atención ya que por sus propiedades tienen aplicación en biomedicina y agricultura, así como en áreas ambientales y fisicoquímicas (Singh *et al.*, 2016). En este sentido, las NPs-Ag son consideradas muy atractivas para el desarrollo de nuevos antibacterianos, al mostrar actividad contra una gran variedad de bacterias Gram positivas y negativas, tanto susceptibles como multirresistentes a los antibióticos (Rai *et al.*, 2012; Franci *et al.*, 2015).

De acuerdo con lo anterior, se realizó el análisis de actividad antibacteriana de las NPs-Ag sintetizadas en este trabajo, contra tres bacterias Gram negativas y tres Gram positivas, representativas de patógenos de humanos y animales. Como se puede observar en la figura 4, se obtuvo inhibición del crecimiento para las seis bacterias en forma dependiente de la concentración. Por ejemplo, *P. aeruginosa* fue la más susceptible, reduciendo su crecimiento en 36% a 0.25 µg/ml e inhibiéndose completamente en 1 µg/ml (figura 4A), mientras que *E. coli*, *B. cereus* y *S. aureus* se inhibieron 42%, 22% y 36% a 0.5 µg/ml y no se observó crecimiento en concentraciones de 2 y 4 µg/ml (figura 4A y 4B). Las bacterias que mostraron mayor tolerancia a las NPs-Ag fueron *K. pneumoniae* y *L. monocytogenes*, las cuales redujeron su crecimiento en 26% y 55% a 1 µg/ml de NPs-Ag y no crecieron a 4 µg/ml (figuras 4A y 4B).

FIGURA 4. Determinación de la actividad antimicrobiana de las NPs-Ag. A) *E. coli* (Eco), *K. pneumoniae* (Kpn) y *P. aeruginosa* (Pae); B) *B. cereus* (Bce), *L. monocytogenes* (Lmo) y *S. aureus* (Sau). En el eje y se indica el crecimiento bacteriano expresado como porcentaje (%) y en el eje x las concentraciones de NPs-Ag probadas. Los asteriscos indican las CMI para cada una de las bacterias. Las gráficas representan el promedio de tres repeticiones.



Fuente: Elaboración de los autores.

Determinación de la concentración mínima inhibitoria (CMI) y mínima bactericida (CMB)

La actividad antimicrobiana de nanopartículas sintetizadas por bacterias o sobrenadante de cultivos bacterianos pertenecientes al género *Pseudomonas* ha sido documentada en la literatura (Kumar *et al.*, 2011). En este sentido, Kumar y Mamidyala, (2011) encontraron que NPs-Ag sintetizadas con sobrenadante de *P. aeruginosa* mostraron actividad antimicrobiana contra bacterias Gram negativas y positivas en concentraciones de 4 a 32 µg/ml. En otro estudio, se describió que la CMI de NPs-Ag biosintetizadas con sobrenadante de *Pseudoduganella eburnea* MAHUQ-39 contra *P. aeruginosa* fue de 6.25 µg/ml y para *S. aureus* de 100 µg/ml, de igual forma en ese trabajo se encontró que la CMB fue de 50 µg/ml y 200 µg/ml para esas bacterias (Huq, 2020). También se ha descrito que las NPs-Ag sintetizadas a partir de ramnolípidos de *P. aeruginosa* BS-161R fueron activas contra bacterias Gram positivas y negativas con CMI de entre 7.81 y 15.62 µg/ml (Kumar *et al.*, 2010). De acuerdo con lo anterior, las NPs-Ag sintetizadas en este trabajo fueron muy efectivas contra bacterias Gram negativas y positivas con valores de CMI de entre 1 y 4 µg/ml (figura 4). Por otro lado, la CMB fue de 2 µg/ml *E. coli*, *P. aeruginosa* y *S. aureus* y 4 µg/ml para las restantes bacterias (figura 5). Tanto los valores de la CMI como de la CMB son menores a los mencionados anteriormente, lo cual indica que las NPs-Ag sintetizadas en este trabajo tienen mayor actividad antimicrobiana que las obtenidas en esos trabajos. La razón específica de las diferencias en la actividad antimicrobiana no está clara, ya que las nanopartículas sintetizadas en este trabajo tienen un tamaño mayor (50-100 nm), con diferentes morfologías, mientras que las NPs-Ag descritas en los estudios previamente mencionados tienen tamaños entre 8 y 24 nm y morfología monodispersa y esférica, principalmente. Sin embargo,

FIGURA 5. A) Determinación de la CMB de las nanopartículas de plata contra bacterias Gram positivas y Gram negativas. Los guiones (-) indican la concentración mínima bactericida (CMB).

µg/ml	Ec	Kp	Pa	Bc	Lm	Sa
0						
0.5						
1						
2	-		-			-
4		-		-	-	
8						

Fuente: Elaboración de los autores.

las diferencias en la actividad antimicrobiana pueden deberse a las variaciones en los métodos de síntesis o a la composición de los sobrenadantes utilizados como agentes reductores, los cuales pueden influir en la composición de la cubierta, carga y estabilidad de las nanopartículas y, por tanto, variar su actividad (Restrepo y Villa, 2021; Madani *et al.*, 2022). Por otro lado, en la literatura algunos autores han encontrado que las bacterias Gram positivas presentan mayor tolerancia que las Gram negativas a las nanopartículas de plata y ese efecto se ha atribuido a diferencias en la pared celular (Huq, 2020). Sin embargo, en este estudio no se encontró diferencia en la CMI o de la CMB entre los dos grupos de bacterias.

El mecanismo específico de actividad antimicrobiana se desconoce aún, pero en la literatura se ha descrito que las NPs-Ag presentan actividad variable contra una gran diversidad de bacterias tanto Gram positivas como negativas. En este sentido, se ha descrito que por sus propiedades físicas y químicas, las NPs-Ag se adhieren a la superficie bacteriana y, debido a que constantemente liberan iones Ag⁺, inducen cambios en la estructura y función de la membrana y pared celular de las bacterias. Además, las nanopartículas de tamaño más pequeño pueden ingresar a la célula e inducir la formación de especies reactivas de oxígeno, que provocan daños en el ADN, así como otras biomoléculas importantes para el funcionamiento celular (Durán *et al.*, 2016; Yin *et al.*, 2020).

En conclusión, los datos descritos en este trabajo indican que el uso de sobrenadante de cultivos de *P. aeruginosa* J3 es una alternativa viable para la síntesis verde de nanopartículas de plata, las cuales tienen actividad antibacteriana contra bacterias tanto Gram positivas como negativas patógenas de humanos y animales.

Referencias

- Amendola, V., Bakr, O. M. y Stellacci, F. (2010) A study of the surface plasmon resonance of silver nanoparticles by the discrete dipole approximation method: Effect of shape, size, structure, and assembly. *Plasmonics*, 5: 85-97. <https://doi.org/10.1007/s11468-009-9120-4>.
- Durán, N., Durán, M., De Jesús, M. B., Seabra, A. B., Fávoro, W. J. y Nakazato, G. (2016). Silver nanoparticles: a new view on mechanistic aspects on antimicrobial activity. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 12(3): 789-799. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2015.11.016>.
- Filloux, A. (2011). Protein secretion systems in *Pseudomonas aeruginosa*: an essay on diversity, evolution, and function. *Frontiers in Microbiology*, 2, 155.x. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2011.00155>.
- Flores-Pantoja, L. E., Briseño-Silva, E, Loeza-Lara, P. D. y Jiménez-Mejía, R. (2022). Actividad antifúngica y características de promoción de crecimiento vegetal de *Pseudomonas aeruginosa* y *Enterobacter* sp. degradadoras de hidrocarburos aisladas de suelo contaminado. *Acta Biológica Colombiana*, 27(3). <https://doi.org/10.15446/abc.v27n3.92758>.
- Franci, G., Falanga, A., Galdiero, S., Palomba, L., Rai, M., Morelli, G. y Galdiero, M. (2015). Silver nanoparticles as potential antibacterial agents. *Molecules*, 20(5): 8856-8874. <https://doi.org/10.3390/molecules20058856>.
- Gul, S., Ismail, M., Khan, M. I., Khan, S. B., Asiri, A. M., Rahman, I. U., Kahn, M. A. y Kamboh, M. A. (2016). Novel synthesis of silver nanoparticles using melon aqueous extract and evaluation of their feeding deterrent activity against housefly *Musca domestica*. *Asian Pacific Journal of Tropical Disease*, 6(4): 311-316. [https://doi.org/10.1016/S2222-1808\(15\)61036-2](https://doi.org/10.1016/S2222-1808(15)61036-2).
- Huq, M. (2020). Green synthesis of silver nanoparticles using *Pseudoduganella eburnea* MAHUQ-39 and their antimicrobial mechanisms investigation against drug resistant human pathogens. *International Journal of Molecular Sciences*, 21(4): 1510. <https://doi.org/10.3390/ijms21041510>.
- Huq, M. A., Ashrafudoulla, M., Rahman, M. M., Balusamy, S. R. y Akter, S. (2022). Green synthesis and potential antibacterial applications of bioactive silver nanoparticles: a review. *Polymers*, 14(4), 742. <https://doi.org/10.3390/polym14040742>.
- Iravani, S. (2014). Bacteria in nanoparticle synthesis: current status and future prospects. *International Scholarly Research Notices*, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/359316>.
- Khan, I., Saeed, K. y Khan, I. (2017). Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12: 908-931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
- Kim, S. W., Chung, H. E., Kwon, J. H., Yoon, H. G. y Kim, W. (2010) Facile synthesis of silver chloride nanocubes and their derivatives. *Bulletin of the Korean Chemical Society*; 31: 2918-22. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2010.31.10.2918>.
- Kumar, C. G. y Mamidyala, S. K. (2011). Extracellular synthesis of silver nanoparticles using culture supernatant of *Pseudomonas aeruginosa*. *Colloids and Surfaces B*:

- Biointerfaces*, 84(2): 462-466. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2011.01.042>.
- Kumar, C. G., Mamidyala, S. K., Das, B., Sridhar, B., Devi, G. S. y Karuna, M. S. (2010). Synthesis of biosurfactant-based silver nanoparticles with purified rhamnolipids isolated from *Pseudomonas aeruginosa* BS-161R. *Journal of Microbiology and Biotechnology*, 20(7): 1061-8. <https://doi.org/10.4014/jmb.1001.01018>.
- Madani, M., Hosny, S., Alshangiti, D. M., Nady, N., Alkhursani, S. A., Alkhalidi, H., Al-Gahtany, S. A., Ghobashy, M. M. y Gaber, G. A. (2022). Green synthesis of nanoparticles for varied applications: Green renewable resources and energy-efficient synthetic routes. *Nanotechnology Reviews*, 11(1): 731-759. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0034>.
- Naganthran, A., Verasoundarapandian, G., Khalid, F. E., Masarudin, M. J., Zulkhar-nain, A., Nawawi, N. M., Karim, M., Che Abdullah, C. A. y Ahmad, S. A. (2022). Synthesis, characterization and biomedical application of silver nanoparticles. *Materials*, 15(2): 427. <https://doi.org/10.3390/ma15020427>.
- Pantidos, N. y Horsfall, L. E. (2014). Biological synthesis of metallic nanoparticles by bacteria, fungi and plants. *Journal of Nanomedicine and Nanotechnology*, 5(5): 1. <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7439.1000233>.
- Rabiee, N., Ahmadi, S., Akhavan, O. y Luque, R. (2022). Silver and gold nanoparticles for antimicrobial purposes against multi-drug resistance bacteria. *Materials*, 15(5): 1799. <https://doi.org/10.3390/ma15051799>.
- Rai, M. K., Deshmukh, S. D., Ingle, A. P. y Gade, A. K. (2012). Silver nanoparticles: the powerful nanoweapon against multidrug-resistant bacteria. *Journal of Applied Microbiology*, 112(5): 841-852. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2672.2012.05253.x>.
- Restrepo, C. V. y Villa, C. C. (2021). Synthesis of silver nanoparticles, influence of capping agents and dependence on size and shape: A review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 15, 100428. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100428>.
- Rudramurthy, G. R., Swamy, M. K., Sinniah, U. R. y Ghasemzadeh, A. (2016). Nanoparticles: alternatives against drug-resistant pathogenic microbes. *Molecules*, 21(7): 836. <https://doi.org/10.3390/molecules21070836>.
- Sharma, V. K., Yngard, R. A. y Lin, Y. (2009). Silver nanoparticles: green synthesis and their antimicrobial activities. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145(1-2): 83-96. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.09.002>.
- Siddiqi, K. S., Husen, A. y Rao, R. A. (2018). A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. *Journal of Nanobiotechnology*, 16(1): 14. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0334-5>.
- Singh, H., Du, J., Singh, P. y Yi, T.H. (2018). Extracellular synthesis of silver nanoparticles by *Pseudomonas* sp. THG-LS1.4 and their antimicrobial application. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 8: 258-264. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2018.04.004>.
- Singh, P., Kim, Y. J., Zhang, D. y Yang, D. C. (2016). Biological synthesis of nanoparticles from plants and microorganisms. *Trends in Biotechnology*, 34(7): 588-599. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.02.006>.
- Tada, S., Watanabe, F., Kiyota, K., Shimoda, N., Hayashi, R., Takahashi, M., Nariyuki, A., Igarashi, A., Satokawa, S. (2017). Ag addition to CuO-ZrO₂ catalysts promotes

- methanol synthesis via CO₂ hydrogenation. *Journal of Catalysis*, 351 (2017): 107-118. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2017.04.021>.
- Thakkar, K. N., Mhatre, S. S. y Parikh, R. Y. (2010). Biological synthesis of metallic nanoparticles. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 6(2): 257-262. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.07.002>.
- Wang, L., Hu, C. y Shao, L. (2017). The antimicrobial activity of nanoparticles: present situation and prospects for the future. *International Journal of Nanomedicine*, 12: 1227. <https://doi.org/10.2147/IJN.S121956>.
- Yin, I. X., Zhang, J., Zhao, I. S., Mei, M. L., Li, Q. y Chu, C. H. (2020). The antibacterial mechanism of silver nanoparticles and its application in dentistry. *International Journal of Nanomedicine*, 15, 2555-2562. <https://doi.org/10.2147/IJN.S246764>.

Propiedades fisicomecánicas y funcionales de películas a base de quitosano incorporadas con nanopartículas de plata

Physical-mechanical and functional properties of chitosan-based films incorporated with silver nanoparticles

Dulce M. González-López,* Jaime Bustos-Martínez,** Aida Hamdan Partida,**
Beatriz S. Schettino-Bermúdez,* Francisco H. Chamorro-Ramírez*,†

ABSTRACT: Developing biodegradable, compatible, and non-toxic films based on chitosan that allows the incorporation of nanocomposites can be favorable for its application in various industries such as food industry. The objective was to develop films based on a chitosan biopolymer matrix added with silver nanoparticles (AgNPs) and evaluate their physical-mechanical, physico-chemical, and microbiological properties for food packaging applications. AgNPs (by the Lee-Meisel method), and chitosan 1% (Q) solutions were synthesized, to evaluate the antimicrobial activity. Films of Q and Q-AgNPs were developed by the casting method and were evaluated by field emission scanning electron microscopy, color assessment, resistance to tension, elongation, elasticity, humidity, solubility, degree of swelling, permeability to water vapor, speed of transmission of water vapor and thickness. The combination of Q-AgNPs showed bacteriostatic effect, while AgNPs showed a delay in the onset of the logarithmic growth phase and decreased growth, compared to control. The Q and Q-AgNPs films were observed homogeneous without porosity. The color of the Q-AgNPs films was slightly more yellow and less luminous, which could confer protection from light. In the same sense, they were less permeable to water vapor which can give them a barrier function, offering a better protective effect for food, in addition, they were 9% more resistant to elongation, which makes them more malleable, under these conditions, it is concluded that Q-AgNPs films are feasible to be applied as coatings or packaging for food.

KEYWORDS: antimicrobial activity, biodegradable films, nanocomposites, food packaging.

RESUMEN: Desarrollar películas biodegradables, compatibles y no tóxicas a base de quitosano que permitan la incorporación de nanocompuestos puede ser favorable para su aplicación en diversas industrias como la alimenticia. El objetivo fue desarrollar películas a base de una matriz biopolimérica de quitosano adicionadas con nanopartículas de plata (AgNPs) y evaluar sus propiedades fisicomecánicas, fisicoquímicas y microbiológicas para aplicaciones de envasado de alimentos. Se sintetizaron soluciones AgNPs por el método Lee-Meisel y quitosano (Q), para evaluar la actividad antimicrobiana. Se desarrollaron películas de Q y Q-AgNPs por el método

Recibido: 11 de abril, 2022.

Aceptado: 31 de enero, 2023.

Publicado: 21 de marzo, 2023.

* Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, Departamento de Producción Agrícola y Animal, México.

** Universidad Autónoma Metropolitana-Xochimilco, Departamento de Atención a la Salud, México.

† Autor de correspondencia: fchamorro@correo.xoc.uam.mx



casting y se evaluaron las propiedades fisicomecánicas mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo, color, resistencia a la tensión, elongación, elasticidad, humedad, solubilidad, grado de hinchamiento, permeabilidad al vapor de agua, velocidad de transmisión del vapor de agua y grosor. La combinación de Q-AgNPs mostró efecto bacteriostático, mientras que las AgNPs mostraron un retraso en el inicio de la fase de crecimiento logarítmico y disminuyó el crecimiento, respecto al control. Las películas Q y Q-AgNPs se observaron homogéneas sin porosidad. El color de las películas Q-AgNPs fue ligeramente más amarillo y menos luminoso, lo que podría conferir protección de la luz. En el mismo sentido, fueron menos permeables al vapor de agua lo que puede conferirles una función de barrera, ofreciendo un mejor efecto protector de los alimentos; además, fueron 9% más resistentes a la elongación, lo cual las hace más maleables; bajo estas condiciones, se concluye que las películas Q-AgNPs son factibles para aplicarse como recubrimientos o empaques para alimentos.

PALABRAS CLAVE: actividad antimicrobiana, películas biodegradables, nano compuestos, empaque alimenticio.

Introducción

El desarrollo de nuevas tecnologías que permitan la conservación y alargamiento de la vida útil de los alimentos se ha convertido en uno de los principales desafíos de la industria alimentaria. El envasado es una de las estrategias más utilizadas para el control de los productos al facilitar la manipulación, el transporte y el almacenamiento de los alimentos en la cadena de producción, actúa como medio de barrera, retrasando el deterioro al mantener los alimentos aislados de factores ambientales (Geueke *et al.*, 2018). Sin embargo, la creciente exigencia por productos amigables con el medio ambiente ha dado paso al desarrollo de nuevos empaques (activos, inteligentes, biodegradables) (Kalpana *et al.*, 2019).

Bajo este contexto, las películas creadas a partir de polímeros han tenido especial interés en los últimos años, debido a su compatibilidad, biodegradabilidad, no toxicidad y bajo costo de producción, haciendo posible su utilización como matrices transportadoras de diversos compuestos confiriéndoles la capacidad de aumentar su vida útil, protegiéndolos de daños físicos y biológicos (Yong *et al.*, 2019).

Entre los biopolímeros más utilizados destaca el quitosano por ser una biomolécula obtenida a partir de la desacetilación de la quitina en medios alcalinos, proveniente del exoesqueleto de crustáceos, siendo, además, reconocido ante la Unión Europea y la Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos (FDA) como polímero seguro (Haghighi *et al.*, 2019); también, de ser el único polisacárido con carga positiva, soluble en soluciones ácidas, con capacidad antimicrobiana para distintos microorganismos como bacterias (Gram positivas y negativas), hongos y levaduras (Azmy *et al.*, 2019). Sin embargo, la variación en las características mecánicas (alta permeabilidad al vapor de agua, degradación ultravioleta y grado de hinchamiento) hacen necesaria la incorporación de otros polímeros que ayuden a la estabilidad de la matriz. Debido a las modificaciones en las propiedades que puede llegar a sufrir el quitosano hacen que su uso en la industria alimentaria sea limitado y crea la necesidad de incor-

porar compuestos que permitan mejorar sus características fisicoquímicas y disminuir las desventajas (Qin *et al.*, 2019).

Actualmente, las nanopartículas se han utilizado en la formación de películas nanocompuestas (nanoarcilla, silicato de calcio, celulosa) ayudando a mejorar las características fisicoquímicas, como menor permeabilidad al agua y oxígeno y mayor resistencia a la tensión (Pawcenis *et al.*, 2019). De igual forma, la incorporación de nanopartículas de plata (AgNPs) en una matriz de quitosano han podido destacar por su efecto antimicrobiano contra bacterias y hongos (Parthiban *et al.*, 2018; Khalil *et al.*, 2019), confiriéndole una alta estabilidad y baja toxicidad (Wu *et al.*, 2018; Jamaledin *et al.*, 2019). De esta forma, el presente trabajo tiene como objetivo desarrollar y evaluar las propiedades fisicoquímicas y microbiológicas de biopelículas de quitosano con AgNPs para su posible utilización como recubrimiento alimenticio.

Material y métodos

Síntesis de nanopartículas de plata

La síntesis de AgNPs se realizó mediante el método de reducción de sales metálicas de plata (disolución coloidal) por el método Lee-Meisel (Chen *et al.*, 2019), tomando como precursor nitrato de plata (AgNO_3) y como agente reductor citrato de sodio. Se prepararon 2 L de una solución concentrada de AgNPs a una concentración de 500 ppm. Se colocó 1 g de AgNO_3 en un vaso de precipitado con 900 mL de agua desionizada, se calentó hasta ebullición en una parrilla de agitación a 95 °C y 400 rpm; posteriormente, se agregaron 22 mL de citrato de sodio al 1%, se dejó en agitación por 1 h y a continuación se agregaron 1,100 mL de agua desionizada dejando en agitación durante 5 minutos más y se aforó a 2 L. La solución fue almacenada a temperatura ambiente en un lugar oscuro hasta su uso.

Determinación del efecto antimicrobiano de las AgNPs y quitosano

Preparación de material biológico

Se utilizaron cuatro cepas bacterianas: *Salmonella* ATCC 6017, *Escherichia coli* ATCC 10586, *Staphylococcus aureus* ATCC 29213 y *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 25619. Las cepas fueron activadas en tubos de caldo soya tripticaseína (10 mL) incubados por 24 h a 37 °C. Más adelante, se obtuvo una solución de 108 UFC/mL, se midió la densidad de la solución con ayuda de un espectrofotómetro Densimat (Biomérieux modelo 69280), los cultivos fueron ajustados para obtener un valor de 0.5 Mc Farland.

Cinética de crecimiento bacteriano

Se determinó la cinética de crecimiento de cada cepa activada, para probar el efecto antimicrobiano de las siguientes soluciones: AgNPs (20, 60 y 100 ppm), quitosano (1%) con AgNPs (Q-AgNPs; 20, 60 y 100 ppm), una solución de quitosano al 1% y un control (cada cepa sin tratamientos). Se adicionó 1

mL del inóculo (cepa bacteriana) a tubos de caldo Mueller Hinton, más 1 mL de solución a probar (con excepción del control), se incubaron a 37 °C y movimiento constante a 200 rpm en una incubadora (bioSan Modelo ES-20). Se determinaron los valores Mc Farland cada hora durante 11 h, y a las 24 h después de la incubación. Las mediciones se realizaron por triplicado.

Desarrollo de películas

Se realizaron 52 películas, 26 películas de quitosano y 26 películas de quitosano con 100 ppm de AgNPs (Q-AgNPs) mediante el método *casting* descrito por Chang *et al.* (2019). En un matraz Erlenmeyer se colocaron 600 mL de agua desionizada, 13 mL de ácido acético (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), 13 g de quitosano (190-310 kDa, grado de desacetilación de 75-85%, Sigma-Aldrich), la solución se agitó a 200 rpm a temperatura ambiente por cuatro horas. Paralelamente, en un vaso de precipitado se agregaron 500 mL de agua desionizada, 65 g de alcohol polivinílico (densidad media, Sigma-Aldrich) y 65 mL de glicerol (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), se agitó a 200 rpm a 80 °C por cuatro horas. Una vez que ambas soluciones cumplieron cuatro horas, se mezclaron en un matraz volumétrico y se agitó a 200 rpm por dos horas más; finalmente, se aforó a 1.3 L, con lo cual se obtuvo la solución de quitosano 1%, ácido acético 1%, alcohol polivinílico 5% y glicerol 5% (QAPG).

Se tomaron 650 mL de la solución QAPG, se vertieron 25 ml en cajas Petri (26 cajas) se dejaron reposar por 12 h a temperatura ambiente y, posteriormente, fueron colocadas en una estufa a 45 °C por 24 h, una vez formadas las películas de quitosano se retiraron de la caja Petri y fueron envueltas en papel aluminio, envasadas en bolsas de plástico herméticas y almacenadas a temperatura ambiente hasta su uso.

Para el desarrollo de las películas con AgNPs (Q-AgNPs) se partió de la solución QAPG restante (650mL) a la cual se le adicionaron 162.5 mL de la solución de AgNPs [500 ppm], se agitó durante 30 minutos más a 200 rpm a temperatura ambiente, se vertieron 25 ml en cajas Petri (26 cajas) se dejaron reposar por 12 h a temperatura ambiente y, más adelante, fueron colocadas en una estufa a 45 °C por 24 h, ya formadas las películas de quitosano se retiraron de la caja Petri y fueron envueltas en papel aluminio, envasadas en bolsas de plástico herméticas y almacenadas a temperatura ambiente hasta su uso.

Propiedades fisicomecánicas de las películas

Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM)

La FE-SEM se realizó en un equipo JEOL 7600 con alto vacío. Las membranas se colocaron en un desecador a vacío durante 24 h para eliminar humedad. Posteriormente, se colocaron en una portamuestra de aluminio con cinta adhesiva

doble cara de aluminio-carbono y se introdujeron en una ionizadora para cubrir con una película delgada de oro, durante 5 min.

Las condiciones instrumentales fueron de un voltaje de aceleración de 0.5 kV y una distancia de trabajo (WD) entre 4.3 y 5.9 mm (Regiel *et al.*, 2013).

Color

El color de las películas y las diferencias de estas fueron analizadas siguiendo el método descrito por Hasim *et al.* (2016), las mediciones se realizaron con un espectrofotómetro CM-600d (Konica Minolta, Inc.), las muestras fueron colocadas en una superficie con fondo blanco, tomando tres mediciones por muestra. Con ayuda de los parámetros de la escala CIELab donde L^* representa luminosidad, a^* tendencia al rojo y b^* tendencia al amarillo, se determinó la diferencia de color total (ΔE^*), la cual compara la diferencia de color general de una muestra experimental con una muestra de referencia con ayuda de la siguiente fórmula:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

Donde: ΔL^* representa la diferencia de luminosidad entre las películas, Δa^* representa la diferencia de tendencia a rojo entre las películas y Δb^* representa la diferencia de tendencia al amarillo entre las películas.

Cuanto mayor sea el valor de ΔE^* obtenido, la diferencia de color entre las muestras y el control es mayor. Los valores de ΔE^* entre 0 y 0.2 indican una diferencia de color indetectable, 0.2-0.5 para una diferencia muy pequeña, 0.5-1.5 para una pequeña diferencia, 1.5-3.0 para poco distintas, 3.0-6.0 para distinta, 6.0-12.0 para muy distintas y > 12 para una gran diferencia.

Resistencia a la tensión (RT), elongación (E) y el módulo de elasticidad (EM)

Las propiedades mecánicas de las películas (RT, E y EM) se determinaron con ayuda de una máquina de prueba universal Zwick/Roell (modelo Z005) de acuerdo con el método estándar ASTM D 882 (Mathew *et al.*, 2019) mediante la aplicación de una celda de carga de 500 Newtons a una velocidad de cruceta de 5 mm/min. La separación inicial del agarre y la velocidad de la cruceta se estableció en 50 mm/min. Las películas con espesor conocido se cortaron en tiras rectangulares (5 x 2 cm²). Las mediciones se repitieron 5 veces, y los cálculos se realizaron con ayuda del *software* TestXpert® II (V3.31) (Zwick / Roell, Ulm, Alemania). El RT se determinó dividiendo la carga máxima para romper la película por el área de la sección transversal (espesor) de la película y se expresó en MPa. El EAB se calculó dividiendo el alargamiento de la película en la rotura por la separación inicial de agarre expresada en porcentaje (%). EM se obtuvo a partir de la pendiente inicial de la curva de tensión-deformación y se expresó en MPa.

Propiedades fisicoquímicas

Contenido de agua, solubilidad y grado de hinchamiento

Se determinó siguiendo la metodología descrita por Souza *et al.* (2017), con ligeras modificaciones

Las muestras de cada tratamiento se cortaron en cuadros de 2 x 2 cm y fueron pesados en una balanza analítica (ADAM Modelo PW 254) con una precisión de 0.0001 g, el cual fue considerado como peso inicial (M1). Posteriormente, las muestras fueron colocadas en un horno Felisa (modelo FE-293AD) a 55 °C durante 24 h, transcurrido el tiempo se sacaron y pesaron nuevamente para obtener la masa seca inicial (M2), para después colocarlas en un vaso de precipitado cubriéndolas con 30 mL de agua desionizada y dejándolas a 25 °C ± 2 °C durante 24 h, pasado el tiempo fueron sacadas con pinzas quitando el exceso de agua superficial con ayuda de un papel filtro y pesadas nuevamente (M3). Las películas fueron colocadas una vez más en el horno a 55 °C durante 24 h para determinar la masa seca final (M4). Se calculó el promedio de las tres repeticiones de cada parámetro con las siguientes fórmulas:

$$\text{Contenido de agua \%} = \frac{(M1 - M2)}{M2} \times 100$$

$$\text{Solubilidad \%} = \frac{(M2 - M4)}{M2} \times 100$$

$$\text{Grado de hinchamiento \%} = \frac{(M3 - M2)}{M2} \times 100$$

Permeabilidad al vapor de agua (PVA) y velocidad de transmisión del vapor de agua (VTVA)

La PVA y la VTVA se realizó siguiendo lo descrito por Chang *et al.*, (2019), tomando como base el método ASTM E96, con algunas modificaciones.

Las películas se colocaron en vasos permeables con un diámetro interno de 6.4 cm y una profundidad de 7.5 cm con 10 mL de agua desionizada. Los vasos fueron colocados en una cámara ambiental con gel de sílice anhidro a 20 °C y 51% de humedad relativa y un ventilador dentro para mover el aire interno y asegurar la homogeneidad de las condiciones. La VTVA se determinó por la pérdida de peso en los vasos en función del tiempo. Se calculó mediante regresión lineal ($r^2 > 0.99$). Los vasos fueron pesados cada dos horas por 10 horas continuas y, posteriormente, cada 24 horas por 3 días. La VTVA (g/día m²) y PVA (g mm/kPa día m²) se calcularon mediante las siguientes fórmulas:

$$VTVA = \frac{K}{S} \quad PVA = \frac{(VTVA * L)}{\Delta P}$$

Donde: K es la pendiente de la variación del peso frente a la función lineal del tiempo (g/día), S es el área de la superficie de la película expuesta (m^2), L es el espesor medio de la película (mm) y ΔP es la diferencia de presión de vapor a través de la película (kPa), calculada en función de la temperatura de la cámara y la humedad relativa dentro y fuera del vaso.

Grosor

El grosor de las películas fue determinado con ayuda de un micrómetro exterior de 0-25mm (OBI, China) con escala de 0.001 mm de exactitud tomando 9 mediciones en distintos puntos por muestra, los resultados obtenidos se expresaron como el promedio de las mediciones (Haghighi *et al.*, 2019).

Análisis estadístico

Los datos obtenidos de la evaluación de la actividad antimicrobiana y propiedades físico-mecánicas de las películas fueron evaluados considerando un modelo completamente al azar, a través de análisis de varianza de un solo factor, utilizando el programa estadístico JMP® mediante el siguiente modelo:

$$Y_{ij} = \mu + \tau_{ij} + e_{ij}$$

Donde:

Y_{ij} = variable de respuesta

μ = Media general

τ_{ij} = efecto de la i -ésima solución evaluada / i -ésimo tipo de película evaluado

e_{ij} = error aleatorio

Resultados y discusión

Actividad antimicrobiana de AgNPs y quitosano

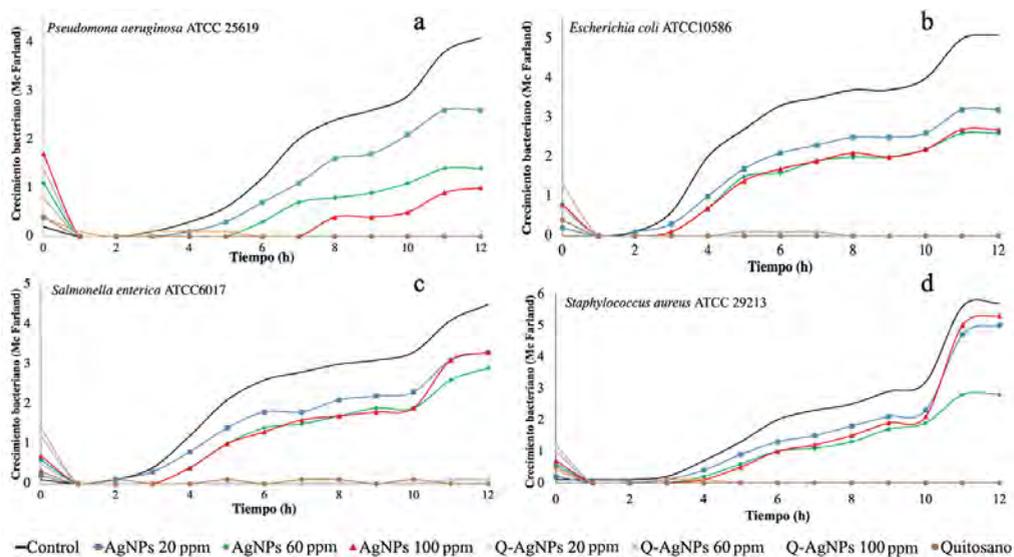
La figura 1a ilustra el comportamiento que presentó *P. aeruginosa* ATCC 25619. El crecimiento de *P. aeruginosa* se inhibió en las soluciones de AgNPs con sus diferentes concentraciones 20, 60 y 100 ppm, esto fue observado como un retraso en el crecimiento y fue proporcional a la concentración de AgNPs haciendo que la fase de crecimiento logarítmico iniciara a la hora 5, 6 y 8, respectivamente. Por otro lado, las soluciones de quitosano y Q-AgNPs (20, 60 y 100 ppm) mostraron un efecto bacteriostático desde la primera hora.

Salmonella ATCC 6017 (figura 1c) mostró el inicio de su crecimiento a partir de la hora 3 para el control y la solución de AgNPs con 20 ppm, mientras que el crecimiento en las soluciones AgNPs con 60 y 100 ppm fue a partir de la hora 4; del mismo modo, todas las soluciones de AgNPs mostraron un crecimiento por debajo del control. Mientras que las soluciones quitosano y Q-AgNPs (20, 60 y 100 ppm) mostraron un efecto bacteriostático para el crecimiento bacteriano.

El crecimiento de *E. coli* ATCC 10586 se muestra en la figura 1b, donde se observa un ligero retraso en el inicio del crecimiento en todas las concentraciones de AgNPs, iniciando a partir de la hora 3. Por otra parte, las soluciones de AgNO_3 100 ppm, quitosano y Q-AgNPs (20, 60 y 100 ppm) mostraron efecto bacteriostático.

El crecimiento de *S. aureus* (figura 1d) mostró una fase lag más amplia que las otras cepas (*Salmonella*, *E. coli* y *P. aeruginosa*), para las soluciones de AgNPs (20, 60 y 100 ppm) observándose el inicio de la fase logarítmica a partir de la hora 4. El crecimiento logarítmico para estas soluciones siempre estuvo por debajo del control. Contrario a esto, las soluciones de quitosano y Q-AgNPs (20, 60 y 100 ppm) mostraron un efecto bacteriostático al no permitir el crecimiento de la bacteria.

FIGURA 1. Gráficos de cinética de crecimiento de *Pseudomona aeruginosa* (a), *Escherichia Coli* (b), *Salmonella enterica* (c) y *Staphylococcus aureus* (d), expuestas a soluciones acuosas de AgNPs, quitosano con AgNPs (en distintas concentraciones: 20, 60 y 100 ppm) quitosano al 1% y un control positivo.



Fuente: Elaboración de los autores.

El efecto antimicrobiano de las AgNPs depende de múltiples factores tales como el método de síntesis, la concentración, el tamaño de nanopartícula formada, pH, fuerza iónica, entre otros. Los resultados mostrados en las cepas analizadas al estar en contacto con las soluciones de AgNPs sugieren que su efectividad depende de la concentración de la solución, de tal forma que cuanto mayor sea la concentración de AgNPs mayor será el efecto inhibitorio. Esto es debido a que al aumentar la cantidad de nanopartículas se alcanza una mayor superficie de contacto en la pared celular de la bacteria por lo cual es más fácil

que se ejerzan los mecanismos de acción con mayor facilidad y por periodos más prolongados; modificando la permeabilidad de membrana plasmática o actuando sobre el ADN de las bacterias (Mythili *et al.*, 2018).

El efecto observado en el crecimiento de *S. aureus*, *E. coli*, *Salmonella* y *P. aeruginosa* al estar en contacto con soluciones de AgNPs indicó un retraso en el crecimiento, tanto para bacterias Gram negativas como Gram positivas. La inhibición inducida por las AgNPs fue dependiente de su concentración, soluciones con 20 ppm presentaron la menor inhibición, mientras que soluciones con una concentración de 100 ppm mostraron la mayor inhibición. Sin embargo, también se observó una menor inhibición sobre *S. aureus*. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Ravichandran *et al.* (2016) quienes reportaron un mayor efecto antimicrobiano contra *E. coli* y *P. aeruginosa* mostrando halos de inhibición de 10 y 9 mm, respectivamente, al utilizar AgNPs con 100 µg/mL en comparación con los 8 mm de halo obtenidos para *S. aureus*. Por otro lado, resultados reportados por Mathew *et al.* (2020) indicaron un mayor efecto antimicrobiano contra bacterias Gram positivas (*Bacillus subtilis*) obteniendo halos de inhibición de 10 mm comparado con los halos de inhibición de *P. putida* y *E. coli*. (8.5 y 9.5 mm, respectivamente), al estar en contacto con AgNPs con 100 µg/mL.

La adición de AgNPs a la solución de quitosano en sus diferentes concentraciones demostró un efecto sinérgico que dio como resultado la inhibición total del crecimiento para todas las cepas, indicando un efecto bacteriostático, posiblemente al actuar simultáneamente los mecanismos de ambos compuestos (Senthilkumar *et al.*, 2019). Donde, además de los mecanismos antes descritos de las AgNPs, los grupos amino del quitosano interactúan con la membrana plasmática permitiendo la fuga de contenido citoplasmático (Azmy *et al.*, 2019). De igual manera, esto también implica una mayor estabilidad de las AgNPs conferida por el quitosano, el cual ayuda a la dispersión homogénea al captar las nanopartículas mediante un efecto quelante, gracias a los átomos de nitrógeno de los grupos amina del quitosano, esto mantiene estables las AgNPs permitiendo una liberación de iones plata por más tiempo (Kalaivani *et al.*, 2018). Esto nos indica que la actividad antibacteriana mostrada por las soluciones de Q-AgNPs pueden ser utilizada para aplicaciones en la industria alimentaria.

Propiedades fisicomecánicas de las películas

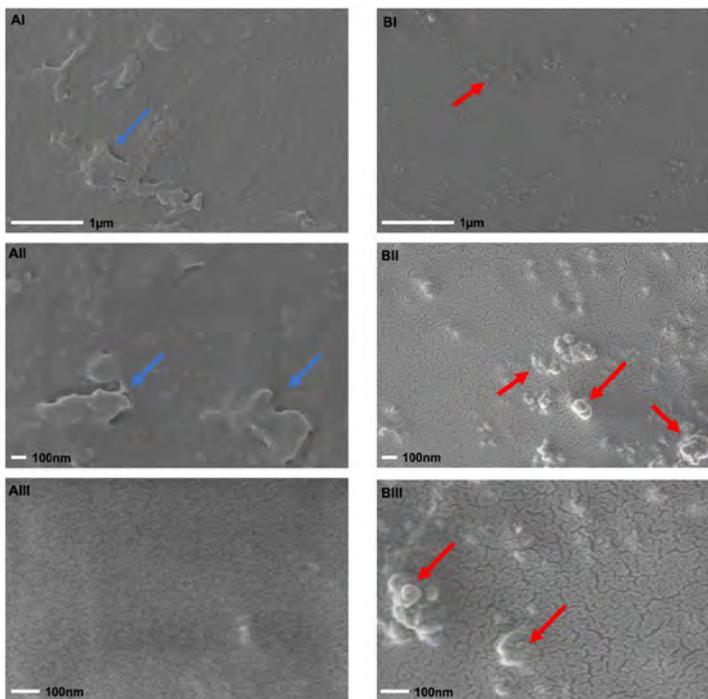
Estructuras microscópicas de películas por FE-SEM

Las películas fueron caracterizadas por medio de FE-SEM para evaluar la topografía y morfología. Las micrografías superficiales de películas de quitosano y Q-AgNPs desarrolladas se muestran en la figura 2. La micrografía de películas de quitosano se observa con una superficie morfológica homogénea a una resolución a 25000x (figura 2; AI) y 50000x (figura 2; AII) se pueden encontrar diversas manchas blancas en la película; sin embargo, a una resolución de 100000x (figura 2; AIII) se puede observar que la superficie tiene una textura

uniforme, lo cual indicó que no existe presencia de porosidad en la película, por lo tanto, es viable para una aplicación como recubrimiento de otro tipo de superficie. Mientras que la micrografía (figura 2; BI) de la película Q-AgNPs mostró una morfología uniforme y suave sin ser visible la presencia de poros o huecos. Se observó la presencia de pequeñas aglomeraciones dispersas en toda la superficie, mientras que al aumentar la resolución a 100000x (BIII), fue posible observar aglomeraciones esféricas y cilíndricas de un tamaño aproximado entre los 100 y 200 nm correspondientes a las AgNPs.

Las microestructuras observadas en las películas de Q-AgNPs indican la compatibilidad entre la matriz de quitosano y las AgNPs, lo cual se asocia con un efecto de reticulación entre la interacción electrostática de las AgNPs y los grupos funcionales del quitosano que disminuyen los enlaces hidrógeno intermolecular, corroborando que el quitosano promueve la aglomeración o dispersión de AgNPs al actuar como estabilizador (Kadam *et al.*, 2019). Imágenes de películas de quitosano semejantes fueron reportadas por Zhang y

FIGURA 2. Micrografías de películas de quitosano a 25000x (AI), a 50000x (AII) y 100000x (AIII) y Q-AgNPs a 25000x (BI), a 50000x (BII) y 100000x (BIII) de resolución. Las flechas azules en las películas de quitosano indican imperfecciones superficiales que no afectan la homogeneidad y porosidad de la película. Las flechas rojas indican la presencia de AgNPs dispersas sobre la superficie de la película sin alterar su porosidad.



Fuente: Elaboración de los autores.

Jiang (2020) atribuyendo la presencia de manchas blancas a la dispersión desigual del polímero; de igual forma, Elmehbad y Mohamed (2020) reportaron una mejora en las superficies que fueron adicionadas con AgNPs, mostrando superficies homogéneas con AgNPs dispersas uniformemente.

Color de películas

El color de un envase para alimentos es una de las características tomadas en cuenta por los consumidores, a través del cual el alimento es valorado para su compra o consumo, este puede ser similar al color del producto, permitir ligeros cambios que favorezcan la apariencia o proteger al alimento de los cambios fisicoquímicos (Ortega *et al.*, 2017). El color de las películas se muestra en la tabla 1, las películas de quitosano mostraron un patrón de color tendiente al azul debido a que el valor de b^* fue negativo, siendo significativamente ($P < 0.05$; 1.49 unidades del valor de b) más bajo, con respecto a las películas de Q-AgNPs, las cuales presentaron una mayor tendencia al amarillo (b^*) aunque con una menor luminosidad.

El cambio de color fue observado desde la adición de AgNPs a la solución de quitosano y esto concuerda con un patrón de cambio de color característico al sintetizar AgNPs, ya que este cambio es utilizado como indicador en la presencia y formación de AgNPs cambiando de tonalidades que van del amarillo hasta el negro entre mayor sea su concentración (Mathew *et al.*, 2020; Parthiban *et al.*, 2018).

La adición de AgNPs a la solución de quitosano dio como resultado películas con una superficie 2.68 (unidades del valor de L^*) menos luminosa ($P < 0.05$), dicho efecto es atribuido a la dispersión de la luz generada por presencia de AgNPs, respecto a las películas de quitosano, lo cual podría indicarnos que películas con AgNPs podrían conferir una mayor protección de la luz y esta podría ser aplicada como protección para alimentos al retardar la oxidación de los lípidos y preservar las propiedades organolépticas del alimento.

Una tendencia similar fue reportada por Zhang y Jiang (2020), los cuales obtuvieron películas con tendencias al amarillo más elevadas y una disminución de luminosidad al adicionar AgNPs. Por otra parte, Yong *et al.* (2019) reportaron un patrón de color verdeazulado característico de las películas de quitosano, el cual va de -0.19 a -2.44 ($-a^*$) y -0.94 a -6.03 ($-b^*$), concluyendo que el color fue atribuido al pH de la solución; no obstante, las películas obtenidas en esta investigación mostraron una tendencia hacia el rojo con valores positivos y un valor de 1.61 más de luminosidad (L^*), esta diferencia pudiese ser atribuida al método y soluciones utilizadas para el desarrollo de las películas.

A pesar de las variaciones observadas en a^* , b^* y L^* , la diferencia de color total presentada no mostró diferencias significativas ($P > 0.05$) entre los tratamientos, teniendo una pequeña diferencia según la metodología descrita por Hasim *et al.* (2016), las mínimas diferencias reportadas son atribuidas a la presencia y distribución de AgNPs dentro de la matriz de quitosano (Salari *et al.*, 2018).

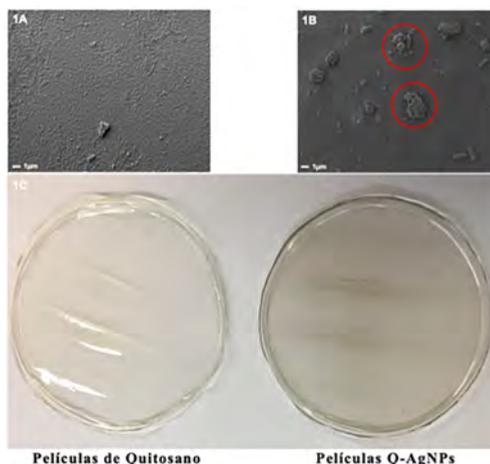
TABLA 1. Valores de color de películas de quitosano y Q-AgNPs.

Película	L*	a*	b*	ΔE^*
Quitosano	93.11 ± 0.43 ^a	0.65 ± 0.22 ^a	-2.01 ± 0.68 ^b	0.09 ± 0.12 ^a
Q-AgNPs	90.43 ± 1.18 ^b	0.62 ± 0.44 ^a	0.52 ± 2.10 ^a	0.61 ± 1.45 ^a

Nota: Luminosidad (L*), tendencia al rojo (a*), tendencia al amarillo (b*) y diferencia total de color (ΔE^*). Los valores se dan como media ± DE (n = 12). Diferentes letras en la misma columna indican significativamente diferente (P < 0.05).

Fuente: Elaboración de los autores.

En la apariencia general, en la figura 3 (1C) se observan películas homogéneas, tanto de quitosano como de Q-AgNPs; aun así, la adición de AgNPs dió como resultado películas con predominación al color amarillo-marrón y menos luminosas, aunque esto no representó una diferencia significativa (P > 0.05) en la diferencia total de color (ΔE) entre las películas. Por otro lado, en las micrografías FE-SEM realizadas a cada una de las películas, se distinguieron conglomerados de AgNPs (figura 3 1B, en círculo rojo) presentes en la superficie de la película de Q-AgNPs, mientras que en las películas de quitosano se percibió homogeneidad (figura 3 1A).

FIGURA 3. Películas de quitosano y Q-AgNPs.

Fuente: Elaboración de los autores.

Grosor, resistencia a la tensión (σT), elongación (E) y módulo de elasticidad (ME)

Las propiedades fisicomecánicas de un empaque representan la durabilidad y la capacidad de preservar los alimentos durante su manipulación en la cadena

de producción (Homez *et al.*, 2018), en la tabla 2 se muestran los valores de grosor, resistencia a la tensión, elongación y módulo de elasticidad.

El grosor de las películas de Q-AgNPs fue significativamente menor ($P < 0.05$) que el de las películas de quitosano. En este sentido, Souza *et al.* (2017) mencionan que el contenido de sólidos acumulados en una superficie determina el grosor final de la película, por lo que si se aumenta la concentración de AgNPs el grosor de las películas podría aumentar, tal como lo reportan Shah *et al.* (2018) pasando de 25 mm (película control) a 52 mm con la adición de AgNPs; del mismo modo, Deepak Kadam *et al.* (2019) reportan un aumento en el grosor de las películas adicionadas con AgNPs. De este modo, lo observado en esta investigación indicó un efecto contrario al adicionar AgNPs, posiblemente debido a la alta compactación de las estructuras moleculares observadas, por lo que un aumento de sólidos no repercutió en el aumento de grosor de las películas, esto podría significar una mejor capacidad de manipulación al momento de recubrir alimentos.

La σT representa la capacidad de un material para resistir la fractura bajo tensión de tracción, elongación representa la flexibilidad de la película y ME muestra la rigidez (Shankar *et al.*, 2016), las películas de Q-AgNPs no mostraron diferencias significativas ($P > 0.05$) en la σT y el ME en comparación con las películas de quitosano; por otro lado, la flexibilidad de las películas Q-AgNPs se vio reducida significativamente ($P < 0.05$) siendo 8.93 Mpa menos flexibles. Diversos factores pueden modificar las propiedades de una película, factores como el tipo de polímero, en tamaño y la forma de las nanopartículas (Kadam *et al.*, 2019), o la interacción molecular entre las cadenas poliméricas y las AgNPs para formar enlaces hidrógeno y enlaces éster que determinan la estabilidad de la matriz al contener enlaces más fuertes o débiles para soportar algún factor alterante ya sea físico o químico (Zhang y Jiang, 2020; Roy *et al.*, 2019). De tal forma, las aglomeraciones formadas por la adición de AgNPs pudieron actuar como nano relleno en los espacios estructurales de las películas de quitosano (Gu *et al.*, 2021)

TABLA 2. Propiedades fisicomecánicas de películas de quitosano y Q-AgNPs.

Película	Grosor (mm)	ME (Mpa)	σT (Mpa)	Elongación (%)
Quitosano	93.11 \pm 0.43 ^a	0.65 \pm 0.22 ^a	-2.01 \pm 0.68 ^b	0.09 \pm 0.12 ^a
Q-AgNPs	90.43 \pm 1.18 ^b	0.62 \pm 0.44 ^a	0.52 \pm 2.10 ^a	0.61 \pm 1.45 ^a

Nota: ME = Módulo de elasticidad, σT = Resistencia a la tensión. Los valores se dan como media \pm DE (n = 5 y n = 12 para grosor). Diferentes letras en la misma columna indican significativamente diferente ($p < 0.05$). Fuente: Elaboración de los autores.

Propiedades fisicoquímicas de películas

Propiedades como la permeabilidad al vapor de agua, grado de hinchamiento, resistencia a la tracción y elongación son parámetros ampliamente utili-

zados en la industria de empaques, pues estos podrán determinar la capacidad de preservar las características de los productos alimenticios (Zhang y Jiang, 2020).

Contenido de humedad (H), solubilidad (S) y grado de hinchamiento (GH)

Los resultados de contenido de humedad, solubilidad en agua y grado de hinchamiento de películas se muestran en la tabla 3; el contenido de humedad en las películas es un indicador relacionado con el espacio vacío que ocupan las moléculas de agua en la microestructura de la matriz polimérica, las cuales podrían afectar las propiedades fisicomecánicas y microbiológicas de las mismas. La adición de AgNPs a la matriz de quitosano afectó significativamente ($P < 0.05$) el contenido de humedad, con un incremento de 9.33% en comparación con las películas de quitosano; de igual manera, la solubilidad de las películas Q-AgNPs se incrementó significativamente, esto pudo deberse a la interacción molecular de los compuestos ya que, aunque el quitosano es un polisacárido poco soluble en soluciones neutras o básicas, al estar unidas con AgNPs sus enlaces pueden romperse con mayor facilidad, permitiendo mayor interacción con el medio acuoso haciendo que las películas puedan disolverse en agua a pH neutro (Haghighi *et al.*, 2019). Fenómenos similares fueron observados por Yong *et al.*, (2019) al mezclar quitosano con pulpa de papaya donde se ven modificados el contenido de agua y la solubilidad de las películas. Kadam *et al.* (2019) mencionan que las características del quitosano y el plastificante utilizado para la formación de las películas son factores que pueden modificar la solubilidad final. Por otra parte, el grado de hinchamiento se vio disminuido al adicionar AgNPs indicando la pérdida de la capacidad de absorber agua, un fenómeno similar fue reportado por Souza *et al.*, (2016) al utilizar aceites esenciales en la matriz de quitosano. Se sabe que la naturaleza hidrofílica del quitosano representa un inconveniente al hincharse, disolverse o desintegrarse al estar en contacto con alimentos con altos contenido de humedad, esta desventaja se puede reducir al agregar AgNPs pues se podría bajar el grado de hinchamiento tal como se muestra en los resultados obtenidos. En el mismo sentido, Mathew *et al.* (2019) mencionan que existe la necesidad de una menor capacidad de absorción de agua en un material de envasado, probando que los nanocompuestos incorporados a una matriz mejoran significativamente esta propiedad.

Permeabilidad al vapor de agua (PVA)

La PVA es uno de los indicadores más importantes para determinar si un material de empaque podrá evitar la transferencia de humedad entre el producto y el ambiente para mantener la estabilidad de un producto alimenticio, conservar sus propiedades y garantizar la vida útil del alimento, es por esto que

el control de esta transferencia es un punto clave en la fabricación de envases, de esta manera el valor de PVA debería ser lo más bajo posible para reducir o evitar la transferencia de humedad de la atmósfera al alimento (Yong *et al.*, 2019; Qin *et al.*, 2019). En la tabla 3, se muestra la VTVA y la PVA de las películas de quitosano y Q-AgNPs, donde se observa que hubo un efecto ($P < 0.05$) sinérgico en la disminución de ambos parámetros al adicionar AgNPs a la matriz polimérica, este efecto es atribuido a la formación de una barrera discontinua, aumentando la interacción entre las cadenas poliméricas más compactas, que hace vías masivas para la difusión en las moléculas de agua (Shankar *et al.*, 2016; Salari *et al.*, 2018; Roy *et al.*, 2019). Por tal motivo, al observarse niveles bajos, tanto en la VTVA como en la PVA, las películas de Q-AgNPs podrían ser consideradas como una mejor opción para garantizar un alargamiento de la vida de anaquel de un alimento.

TABLA 3. Propiedades fisicoquímicas de películas de quitosano y Q-AgNPs.

Película	H (%)	S (%)	GH (%)	PVA (g mm/kPa día m ²)	VTVA (g/día m ²)
Quitosano	14.3 ± 0.88 ^b	42.5 ± 0.76 ^b	85.11 ± 3.83 ^a	0.8811 ± 0.004 ^a	0.2031 ± 0.001 ^a
Q-AgNPs	24.2 ± 3.08 ^a	47.8 ± 3.32 ^a	79.96 ± 5.87 ^b	0.8607 ± 0.004 ^b	0.1992 ± 0.001 ^b

Nota: Contenido de humedad (H), solubilidad (S) y grado de hinchamiento (GH), permeabilidad al vapor de agua (PVA) y la velocidad de transmisión del vapor de agua (VTVA). Los valores se dan como media ± DE (n = 12). Diferentes letras en la misma columna indican significativamente diferente ($P < 0.05$). Fuente: Elaboración de los autores.

Conclusión

Se desarrollaron con éxito películas de quitosano y Q-AgNPs mostrando actividad bacteriostática *in vitro* contra bacterias Gram positivas y negativas. Al incorporar AgNPs a las películas de quitosano, estuvieron aglomeradas en la superficie de la película, lo que dio como resultado una superficie libre de poros, opaca, lisa y suave, además de una permeabilidad al vapor de agua y una velocidad de transmisión del vapor de agua bajos, lo cual le confiere funciones de barrera física ideal para proteger a los alimentos de factores ambientales como el oxígeno y la luz.

Las películas Q-AgNPs mostraron propiedades fisicomecánicas apropiadas para un envase para alimentos al ser un material compacto y resistente ante factores físicos

Bajo las condiciones de este estudio, se concluye que las películas Q-AgNPs son factibles para aplicarse como recubrimientos o empaques para alimentos.

Referencias

- Azmy, E., Hashem, H., Mohamed, E., Negm, N. (2019). Synthesis, characterization, swelling and antimicrobial efficacies of chemically modified chitosan biopolymer. *Journal of Molecular Liquids*, 284: 748-754. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.054>.
- Chang, W., Liu, F., Rizwan, H., Huang, Z., Douglas, H., Zhong, F. (2019). Preparation of chitosan films by neutralization for improving their preservation effects on chilled meat. *Food Hydrocolloids*, 90: 50-61. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.09.026>.
- Chen, X., Liu, X., Huang, K. (2019). Large-scale synthesis of size-controllable Ag nanoparticles by reducing silver halide colloids with different sizes. *Chinese Chemical Letters*, 30: 797-800. <https://doi.org/10.1016/j.ccl.2018.11.011>.
- Deepak, K., Bilal, M., Shanooba, P., S. S. Lele. (2019). Physicochemical and functional properties of chitosan-based nano-composite films incorporated with biogenic silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 211: 124-132. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.005>.
- Elmehbad, N. y Mohamed, N. (2020). Designing, preparation and evaluation of the antimicrobial activity of biomaterials based on chitosan modified with silver nanoparticles. *International Journal of Biological Macromolecules*, 151: 92-103. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.298>.
- Geueke, B., Groh, K., Muncke, J. (2018). Food packaging in the circular economy: Overview of chemical safety aspects for commonly used materials. *Journal of Cleaner Production*, 193: 491-505. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.005>.
- Gu, B., Jiang, Q., Luo, B., Liu, C., Ren, J., Wang, X. y Wang, X. (2021). A sandwich-like chitosan-based antibacterial nanocomposite film with reduced graphene oxide immobilized silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 260: 1-11, 117835. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117835>.
- Haghighi, H., De Leo, R., Bedin, E., Pfeifer, F., Wilhelm, H., Pulvirenti, A. (2019). Comparative analysis of blend and bilayer films based on chitosan and gelatin enriched with LAE (lauroyl arginate ethyl) with antimicrobial activity for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 19: 31-39. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.11.015>.
- Hasim, S., Romero, M., Morris, M. (2016). The potential application of antimicrobial silver polyvinyl chloride nanocomposite films to extend the shelf-life of chicken breast fillets. *Food Bioprocess Technol*, 9: 1661-1673. <https://doi.org/10.1007/s11947-016-1745-7>.
- Homez-Jara, A., Daza, L. D., Aguirre, D. M., Muñoz, J. A., Solanilla, J. F. y Váquiro, H. A. (2018). Characterization of chitosan edible films obtained with various polymer concentrations and drying temperatures. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113: 1233-1240. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.057>.
- Jamaledin P., Hadi, S., Pournasir, N., Mohammadzadeh P. (2019). Properties of active starch-based films incorporating a combination of Ag, ZnO and CuO nanoparticles for potential use in food packaging applications. *Food Packaging and Shelf*

- Life*, 22: 100420. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100420>.
- Kadam, D., Momin, B., Palamthodi, S., Lele, S. (2019). Physicochemical and functional properties of chitosan-based nanocomposite films incorporated with biogenic silver nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, 211: 124-132. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.02.005>.
- Kalaivani, R., Maruthupandy, M., Muneeswaran, T., Beevi, A. H., Anand, M., Ramakritinan, C. M. y Kumaraguru, A. K. (2018). Synthesis of chitosan mediated silver nanoparticles (AgNPs) for potential antimicrobial applications. *Frontiers in Laboratory Medicine*, 2(1):30-35. <https://doi.org/10.1016/j.flm.2018.04.002>.
- Kalpna, S., Priyadarshini, S. R., Leena, Maria, Moses, J. A., Anandharamakrishnan, C. (2019). Intelligent packaging: Trends and applications in food systems. *Trends in Food Science & Technology*, 93: 145-157. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.09.008>.
- Khalil, N., El-Ghany, N., Rodríguez-Couto, S. (2019). Antifungal and anti-mycotoxin efficacy of biogenic silver nanoparticles produced by *Fusarium chlamydosporum* and *Penicillium chrysogenum* at non-cytotoxic doses. *Chemosphere*, 218: 477-486. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.129>.
- Mathew, S., Snigdha, S., Mathew, J. y Radhakrishnan, E. (2019). Biodegradable and active nanocomposite pouches reinforced with silver nanoparticles for improved packaging of chicken sausages. *Food Packaging and Shelf Life*, 19: 155-166. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2018.12.009>.
- Mathew, S., Victório, C. P., Sidhi, J. y BH, B. T. (2020). Biosynthesis of silver nanoparticle using flowers of *Calotropis gigantea* (L.) WT Aiton and activity against pathogenic bacteria. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(12): 9139-9144. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.10.038>.
- Mythili, R., Selvankumar, T., Kamala-Kannan, S., Sudhakar, C., Ameen, F., Al-Sabri, A. y Kim, H. (2018). Utilization of market vegetable waste for silver nanoparticle synthesis and its antibacterial activity. *Materials Letters*, 225: 101-104. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.111>.
- Ortega, F., Giannuzzi, L., Arce, V., García, M. (2017). Active composite starch films containing green synthesized silver nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 70: 152-162. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.03.036>.
- Parthiban, E., Manivannan, N., Ramanibai, R., Mathivanan, N. (2018). Green synthesis of silver-nanoparticles from *Annona reticulata* leaves aqueous extract and its mosquito larvicidal and anti-microbial activity on human pathogens. *Biotechnology Reports*, 20: xx-xxx. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2018.e00297>.
- Pawcenis, D., Chlebda, D., Jędrzejczyk, R., Leśniak, M., Sitarz, M., Łojewska, J. (2019). Preparation of silver nanoparticles using different fractions of TEMPOoxidized nanocellulose. *European Polymer Journal*, 116: 242-255. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.04.022>.
- Qin, Y., Liu, Y., Yuan, L., Yong, H., Liu, J. (2019). Preparation and characterization of antioxidant, antimicrobial and pH sensitive films based on chitosan, silver nanoparticles and purple corn extract. *Food Hydrocolloids*, 96: 102-111. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.05.017>.

- Ravichandran, V., Vasanthi, S., Shalini, S., Shah, S. A. A. y Harish, R. (2016). Green synthesis of silver nanoparticles using *Atrocarpus altilis* leaf extract and the study of their antimicrobial and antioxidant activity. *Materials Letters*, 180: 264-267. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.05.172>.
- Regiel, A., Irusta, S., Kyzioł, A., Arruebo, M., Santamaria, J. (2013). Preparation and characterization of chitosan-silver nanocomposite films and their antibacterial activity against *Staphylococcus aureus*. *Nanotechnology*, 24: 1-13. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/1/015101>.
- Roy, S., Shankar, S., Rhim, J. (2019). Melanin-mediated synthesis of silver nanoparticle and its use for the preparation of carrageenan-based antibacterial films. *Food Hydrocolloids*, 88: 237-246. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.10.013>.
- Salari, M., Khiabani, M., Mokarram, R., Ghanbarzadeh, B., Kafil, H. (2018). Development and evaluation of chitosan based active nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 84: 414-423. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.05.037>.
- Senthilkumar, P., Yaswant, G., Kavitha, S., Chandramohan, E., Kowsalya, G., Vijay, R. y Kumar, D. R. S. (2019). Preparation and characterization of hybrid chitosan-silver nanoparticles (Chi-Ag NPs); A potential antibacterial agent. *International Journal of Biological Macromolecules*, 141: 290-298. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.234>.
- Shah, A., Hussain, I. y Murtaza, G. (2018). Chemical synthesis and characterization of chitosan/silver nanocomposites films and their potential antibacterial activity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 116: 520-529. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.05.057>.
- Shankar, S., Wang, L., Rhim, J. (2016). Preparations and characterization of alginate/silver composite films: Effect of types of silver particles. *Carbohydrate Polymers*, 146: 208-216. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.026>.
- Souza, V., Fernando, A., Pires, J., Freitas P., López, A., Braz, F. (2017). Physical properties of chitosan films incorporated with natural antioxidants. *Industrial Crops & Products*, 107: 565-572. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.04.056>.
- Wu, Z., Huang, X., Yi-Chen, Li, Xiao, H. y Wang, X. (2018). Novel chitosan films with laponite immobilized Ag nanoparticles for active food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 199: 210-218. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.030>.
- Yong, H., Wang, X., Bai, R., Miao, Z., Zhang, X., Liu, J. (2019). Development of antioxidant and intelligent pH-sensing packaging films by incorporating purple-fleshed sweet potato extract into chitosan matrix. *Food Hydrocolloids*, 90: 216-224. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.12.015>.
- Zhang, W. y Weibo Jiang, W. (2020). Antioxidant and antibacterial chitosan film with tea polyphenols mediated green synthesis silver nanoparticle via a novel one-pot method. *International Journal of Biological Macromolecules*, 155: 1252-1261. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.093>.

Graphene oxide nanoparticles and graphite microparticles on seeds germination and growth of *Solanum lycopersicum* seedlings[◇]

Nanopartículas de óxido de grafeno y micropartículas de grafito en la germinación y crecimiento de semillas de plántulas de *Solanum lycopersicum*

Ileana Vera-Reyes,* Mariana López-García,* Norma Ruiz-Torres,**
Bulmaro Méndez-Arguello,*** Ricardo Hugo Lira-Saldivar*

ABSTRACT: Nanotechnology (NT) can modernize agriculture with new tools that allow better nourished and protected crops. Graphene oxide (GO) is a new kind of carbon-based nanomaterial with unique structural and physicochemical properties, which is very useful for many agricultural applications. GO, the two-dimensional carbon nanoparticles, have attracted increasing attention in the last few years because these contain large amounts of functional oxygen groups; therefore, they could be used as a fertilizer carrier to slow the release rate and improve the nutrients use efficiency, which makes this material suitable for developing new slow-release fertilizers. In this study, the application of GO nanoparticles (NPs) and graphite microparticles were compared as potential promoters of tomato seed germination and seedlings growth. Concentrations of 0, 50, 100, 200, and 500 mg L⁻¹ were applied, using distilled water and micro-size graphite as controls. GO treatments improved root growth dose-dependently by increasing the seed vigor and showing significant differences ($P \leq 0.05$) between treatments applied, increasing antioxidant enzymes activities. When using the dose of 200 mg L⁻¹ GONPs, the radicle length was stimulated (31%) compared to the control seedlings. The graphite NPs performed better than the control in all variables; however, they were surpassed by the treatments with GONPs.

KEYWORDS: agronanotechnology, nanocarbon, nanofertilizers, tomato.

RESUMEN: La nanotecnología (NT) puede modernizar la agricultura con nuevas herramientas que permitan cultivos mejor nutridos y protegidos. El óxido de grafeno (GO) es un nuevo tipo de nanomaterial basado en carbono con propiedades estructurales y fisicoquímicas únicas, muy útil para muchas aplicaciones agrícolas. El GO son nanopartículas de carbono bidimensionales, que

Received: February 22, 2022.

Accepted: March 3, 2023

Published: May 11, 2023.

[◇] Acknowledgments to Conacyt-Mexico for the master's scholarship number 635188 granted to the author Mariana López, and for the economic support to project 268 of Frontiers of Science.

* Centro de Investigación en Química Aplicada (CIQA), Departamento de Biociencias y Agrotecnología. Saltillo, Coahuila, México.

** Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Departamento de Tecnología de Semillas. Saltillo, Coahuila, México.

*** Universidad Para el Bienestar Benito Juárez García. Ciudad de Chilón, Chiapas, México.

[†] Corresponding author: hugo.lira@ciqa.edu.mx



han atraído una atención cada vez mayor en los últimos años porque contienen grandes cantidades de grupos funcionales de oxígeno, por lo tanto, podrían usarse como portadores de fertilizantes para reducir la velocidad de liberación y mejorar la eficiencia de utilización de nutrientes, lo cual hace que este material sea adecuado para el desarrollo de nuevos nanofertilizantes de liberación lenta. En el presente estudio, se evaluó la aplicación de nanopartículas de GO (GONPs) y micropartículas de grafito (MG), como potenciales promotores de la germinación de semillas y el crecimiento de plántulas de tomate. Se aplicaron concentraciones de 0, 50, 100, 200 y 500 mg L⁻¹, utilizando como controles agua destilada y micrografito. Los tratamientos GO mejoraron el crecimiento de las raíces de manera dependiente de la dosis, al aumentar el vigor de las semillas, revelando diferencias significativas ($P \leq 0.05$) entre los tratamientos aplicados, lo anterior fue acompañado por un incremento en la actividad de las enzimas antioxidantes. Al utilizar la dosis de 200 mg L⁻¹ de GONPs se estimuló la longitud de la radícula (31%) con respecto a las plántulas testigo. Las MG se desempeñaron mejor que el control en todas las variables; sin embargo, fueron superadas por los tratamientos con GONPs.

PALABRAS CLAVE: agronanotecnología, nanocarbón, nanofertilizantes, tomate.

Introduction

Nanotechnology (NT) studies using nanomaterials (NMs) of nanometric size (10^{-9}) have great potential for modern production systems, including agriculture, as is introducing new tools to improve existing crop management techniques through the incorporation of nanopesticides, nanofertilizers, nanoherbicides, and plant growth regulators; which promise to be more environmentally friendly and less toxic to humans and animals (Shing *et al.*, 2023). Using NMs in agriculture also includes nanosensors to monitor biotic and abiotic stresses affecting plant nutrition, crop quality, water, and nutrient availability (Johnson *et al.*, 2021; Tshabalala *et al.*, 2022). It is essential to point out that carbon NMs include different forms of low-dimensional carbon, such as single-walled and multi-walled carbon nanotubes, fullerenes, graphene, GO, and carbon dots (Gazzi *et al.*, 2020), which have proven to stimulate and promote beneficial plant responses on alfalfa crop (Chen *et al.*, 2022). The report by Kalwani *et al.* (2022) shows that the application of NT in the form of nanofertilizer provides an innovative, efficient, and eco-friendly alternative to synthetic fertilizers, because not only supports plant growth but also conserve the diversity of the beneficial microbiome.

Due to its excellent material properties, such as its large surface area and superb mechanical and thermal characteristics, GO is likely to be applied in various biomedical and agricultural fields (Andelkovic *et al.*, 2018). These applications may lead to GO entrance into terrestrial ecosystems; however, there are few scientific reports regarding the impact of GO on plants upon such entrances (Lee *et al.*, 2021). The superiority of modified GO for enhancing the growth, yield, and antioxidant potential of pearl millet plants (*Pennisetum glaucum* L.) under salt stress, has been reported by Mahmoud and Abdelhameed (2021). Similarly, the GO treatments applied by Guo *et al.* (2021) considerably improved tomato growth in a dose-dependent manner by increasing the cortical cells number, cross-sectional area, diameter, and vascular-column

area. In addition, these authors argue that GO promoted morphological root system development and increased biomass accumulation.

López-Vargas *et al.* (2020) reported that tomato seeds primed with graphene increased chlorophyll content, vitamin C, β -carotene, phenols, flavonoids, and H_2O_2 . Therefore, they suggest that this nanomaterial can induce biostimulation and provide an easy way to apply carbon NMs to plants. According to Park *et al.* (2020), GO positively affected plant growth by increasing root length, leaf area, leaf number, and flower bud formation. In addition, GO affected the watermelon ripeness, increasing the perimeter and fruit sugar content. Hence, they consider that GO may be used to accelerate both plant growth and the fruit ripening process. Lira-Saldivar *et al.* (2018) pointed out that carbon-based materials like GONPs represent potential NMs for developing modern sustainable agrochemicals for their use as nanopesticides and nanofertilizers of low environmental impact, and Kalwani *et al.* (2022) indicate that using nanofertilizers provides an innovative, efficient, and eco-friendly alternative to synthetic fertilizers, because permit a slow and sustained release of nutrients, supporting plant growth and preserves the biodiversity of beneficial microbiome in the soil.

Different physiological and biochemical responses of *Vigna radiata* and *S. lycopersicum* seeds induced by graphene quantum dots (GQDs) were studied by Feng *et al.* (2019). Results showed that both seeds exposed to GQDs could germinate easily. However, the growth of seedlings was harmfully affected by the GQDs, being *V. radiata* plants more sensitive than tomato seedlings. In hydroponic experiments, the appropriate concentration of GQDs enhanced the accumulation of chlorophyll in seedlings of *V. radiata* (250–1250 mg L⁻¹) and tomato (250–500 mg L⁻¹), after exposure for two weeks. He *et al.* (2018) describe that GO may act as a water transporter and promote plant germination in soil. In this sense, Zhang *et al.* (2021) described that GO membranes with stable porous structures have the potential for ultrahigh permeability and ultrafast water transport. It has been reported that wild-type (WT) tomato germplasm ‘New Yorker’ and corresponding transgenic plants (Prd29A: LeNCED1), were evaluated by Jiao *et al.* (2016) with suspensions of GO. The seminal root length of the WT tomato was longer than that of the control samples, when the seedlings were exposed to 20 mg L⁻¹ GO during 15 days. By contrast, the same treatment resulted in shorter seminal roots length in transgenic plants compared with the control samples. In addition, GO treatments led to lower enzymes activities of superoxide dismutase, peroxidase, and malondialdehyde content in the WT tomato and transgenic plants.

Germination and vigor are the two most important attributes associated with the physiological quality of seeds in the growth and development of plant stands, crucial to achieving an adequate establishment and plant performance under protected agriculture conditions and in open field environments (Wijewardana *et al.*, 2019). Our study hypothesized that GONPs would improve seed germination and growth of *S. lycopersicum* seedlings. So, our

objective was to determine the responses of tomato seeds primed with several concentrations of GONPs and graphite microparticles to determine the changes in seeds vigor, percent germination, growth, and antioxidant enzymatic activation of tomato seedlings.

Materials and methods

Graphene oxide nanoparticles

HD PlasTM graphene from Cheap Tubes Inc., was used, with an average flake length of 1-3 μm , surface area $> 700 \text{ m}^2/\text{g}$, purity of approximately 99% by weight, and density of $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$. Concentrated stock suspensions of 500 mg L^{-1} were prepared, and later different dilutions were made to obtain the suspensions of each treatment. Before application, they were dispersed in water, using a Branson 2510 ultrasonic cleaner; the suspensions were sonicated for 30 min (two times of 15 min). The graphite microparticles used as the control were evaluated and compared to GONPs as if they were a double control since the absolute control was pure deionized water. This was done to elucidate whether the effect derived from the treatments was due to the product itself or the size of the particles applied to tomato seeds.

Treatments applied

In order to determine the effect of the GONPs treatments on tomato seeds Floradade variety, *in vitro* bioassays were performed, which were carried out according to the standards of the International Seed Testing Association (ISTA, 2004), to evaluate the physiological quality of seeds by its germination capacity and vigor. Treatments consisted of GONPs suspensions at concentrations of 0, 50, 100, 200, and 500 mg L^{-1} . Regarding graphite microparticles assessed, stock suspensions were prepared in similar concentrations as the GONPs. The bioassays, with nano and micro carbon-based particles treatments, were established using a completely randomized experimental design with nine treatments and four replicates, with 25 seeds per replicate. Treatments were applied once by priming the seeds in 25-30 mL of the GONPs and microsized graphene solutions for 18 hours. The seeds were placed on filter paper in Petri dishes and kept in a bioclimatic chamber (EICS 351 HR, Equitec). When the priming period was completed, four replicates of 25 seeds were sown on anchor paper, which was moistened with distilled water, later the seeds were placed in a row horizontally on the paper, taking care that the embryo of the seed were situated downwards; then another anchor paper of the same size was moistened to cover the seeds, and it was rolled into a *taco* shape. Subsequently, the plugs were randomly settled in a polyethylene bag that was placed inside a basket, which was kept in a Lab-line Instruments germinating chamber at a constant temperature of $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ and 80% relative humidity.

Assessed variables

The computations of the analyzed variables were made on the sixth and 14th day after sowing. On the sixth day, the number of normal seedlings was evaluated (seedlings with roots and plumule, each one with 2 centimeters of development), indicating the seeds' vigor. In addition to counting the total number of germinated seeds, a second count was made on seedlings on the 14th day. This allowed us to determine the germination percentage, measuring the normal, abnormal, and ungerminated seedlings. Plumule and radicle length were also determined in all normal seedlings.

Vigor index

The first count of normal seedlings was carried out on the sixth day after sowing and was expressed as a percentage. This variable is an indicator of the vigor that the seed possesses to germinate in less time and that the plants can be properly established under field conditions. Normal seedlings are those that show the potential to continue developing with satisfactory characteristics when grown under favorable conditions of humidity, temperature, and light (FAO, 2019). The equation used to calculate this variable is the one indicated by Peretti (1994):

$$\text{Vigor index} = \frac{\text{Normal seedlings (First counting)}}{\text{Total seeds sown}} * 100$$

Germination percentage

At the end of the bioassay, a count of normal seedlings was performed and the information obtained was expressed as GP (%). The equation used to calculate this variable was the following:

$$\text{Germination percentage} = \frac{\text{Normal seedlings (Second count)}}{\text{Total seeds sown}} * 100$$

Mean plumule length (MPL) and radicle length (MRL)

Regarding the effect of applied treatments on seedlings' growth, all normal seedlings were characterized, which were those that did not present any abnormality trait; this variable was expressed in cm.

Statistical analysis

The data obtained was analyzed in the statistical program INFOSTAT (Balzarini *et al.*, 2001), using the one-way or wholly randomized analysis of variance and the Tukey multiple range test ($P \leq 0.05$) to determine its statistical significance.

Antioxidant enzyme assays

According to Elevarthi and Martin (2010), protein was extracted for assessing the enzymatic activities. Frozen plantlets (200 mg) were ground with liquid ni-

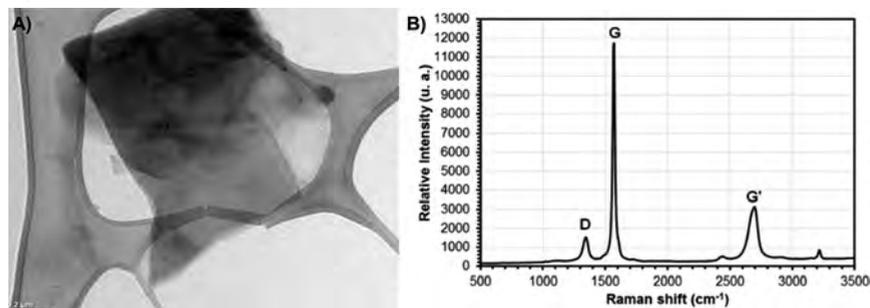
trogen to a fine powder in a prechilled mortar with 5% (w/w) polyvinylpyrrolidone. Extraction buffer (0.1 M potassium phosphate pH 7.8, 0.1 mM EDTA) in a 1:2.5 ratio (v/w) was added and mixed to obtain a homogeneous slurry. After centrifugation at 10,000 g for 15 min at 4 °C, the supernatant was collected. The eluted samples were used for enzyme assays. Protein preparations were stored at -20 °C until use. Protein concentration was determined using the Bradford Reagent (Sigma, USA) and bovine serum albumin as standard. Peroxidase activity (POX) was carried out spectrophotometrically using guaiacol, the formation of the oxidized product (tetraguaiacol) was measured at 470 nm using the extinction coefficient of 26.6 mM⁻¹ cm⁻¹ (Putter, 1974). Ascorbate peroxidase activity (APX) was determined by measuring the decrease in absorbance of ascorbate at 290 nm (ϵ 2.8 mM⁻¹ cm⁻¹). One unit of enzyme activity was defined with the oxidization of 1 μ mol AsA at 25 °C in 1 min (Nakano and Asada, 1987). Catalase activity (CAT) was measured by following the decline in absorbance at 240 (ϵ 36 M⁻¹ cm⁻¹) as H₂O₂ was catabolized, according to Aebi (1984).

Results and discussion

Graphene oxide nanoparticles

To reduce the number of graphene layers, treatment was performed using ultrasound in the absence of solvent (González-Morones *et al.*, 2011). The GONPs were characterized microscopically and by *Raman spectroscopy* (figure 1). Figure 1A shows the graphene treated with ultrasound, where it can be seen that the particle size ranges between 1.0 and 5.0 micron. Likewise, it can be seen that graphene is composed by a smaller number of stacked layers and has well-defined edges. Figure 1B shows the Raman spectrum of graphene exfoliated by ultrasound, where it is possible to detect the three main bands for graphene. The D band at 1336 and 1342 cm⁻¹ was associated with sp³ hybridization caused by defects in the graphene layer. The G band at 1559 and 1566 cm⁻¹ is related to all forms of sp² carbon, and finally is presented the 2D band at 2692 and 2676 cm⁻¹ (Sole *et al.*, 2014).

Figure 1. Micrograph of a graphene oxide slide obtained by transmission electron microscope (TEM).



Source: Author's elaboration.

Seed germination and vigor

Results indicate that seeds primed with GONPs and graphite MPs improved their vigor, by reporting higher values on this variable than control treatments. The dose of 50 mg L⁻¹ graphite MPs reported the best vigor average (95.0 ± 1.0%), superior to the treatment with 50 mg L⁻¹ of GONPs, which reached a vigor value of 88.0 ± 1.63% (table 1). These results show differential effects on the physiological quality of the seeds due to the size of particles applied (GONPs and graphite MPs). Regarding the effect of graphite MPs, the data shows high germination (%) at concentrations of 50, 100, and 200 mg L⁻¹, being these values higher compared to the control treatment (distilled water). However, the germination percentage decreased compared to the control treatment (distilled water) at higher concentrations of GONPs.

Table 1. Comparison on the effect of graphene oxide (GO) nanoparticles and graphite microparticles (GMPs), on vigor and germination of tomato seeds cv. Floradade.

Treatments (mg L ⁻¹)	Vigor (%)		Germination (%)	
	GONPs	GMPs	GONPs	GMPs
Control	80.0 ± (2.31)b		93.0 ± (1.91)a	
50	85.0 ± (4.12)ab	95.0 ± (1.0)a	92.0 ± (2.83)a	97.0 ± (1.0)a
100	88.0 ± (1.63)ab	89.0 ± (1.91)ab	98.0 ± (2.0)a	95.0 ± (1.91)a
200	85.0 ± (4.12)ab	90.0 ± (3.83)ab	95.0 ± (1.91)a	95.0 ± (2.52)a
500	84.0 ± (4.32)ab	88.0 ± (2.31)ab	93.0 ± (3.42)a	91.0 ± (1.0)a
p ≤ F	0.1105		0.3943	

Note: Different letters represent significant statistical differences * Significant differences, (Tukey P ≤ 0.05).
 Source: Author's elaboration.

The results of the present study agree with those of Lee *et al.* (2021), who analyzed the effects of GO concentrations (0, 0.2, 0.4, 0.8, and 1.6 mg mL⁻¹) on germination and growth of various plants (lettuce, radish, perennial ryegrass, alfalfa, and cucumber). These authors also state that the germination rate decreased with GO concentration for lettuce plants. However, no significant effects were observed on the germination rate of other species. Similarly, the growth of lettuce, alfalfa, and radish seedlings decreased by GO treatment. Such outcomes suggest that germination and early growth of seedlings are adversely affected in a species-specific manner under high concentrations of GO particles.

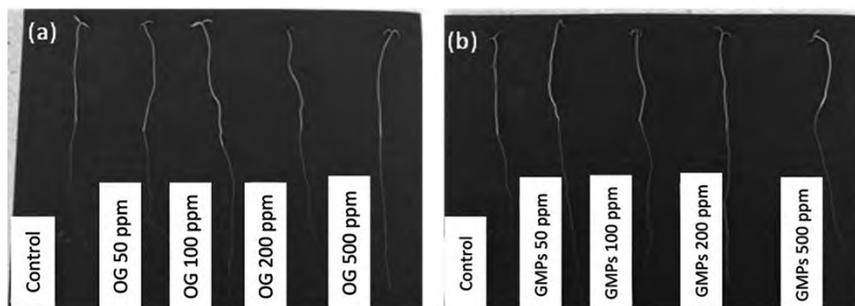
On the other hand, GO exhibited positive effects on the growth of *Aloe vera* plants. Zhang *et al.* (2021), demonstrated that GO with a dose of 50 mg L⁻¹, enhance the photosynthetic capacity, increases yield and morphological characteristics of root and leaf, and improves the nutrient contents of leaves (protein and amino acids), without reducing the content of aloin, the main

bioactive compound. Although the electrolyte leakage and malondialdehyde content were increased at high concentrations, GO treatments did not increase the root antioxidant enzyme activity or decrease the root vigor.

Plumule and radicle length

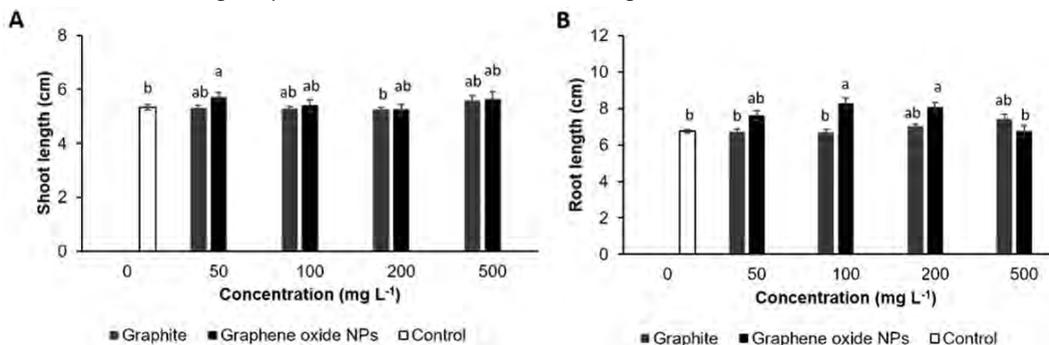
Figure 2 shows the morphological changes induced by the materials assayed. The size of tomato seedlings was altered by treatments of carbon-based materials since the length of plumule and radicle revealed statistically significant differences ($P \leq 0.05$) due to the treatments with GONPs (figure 3). The 50 mg L⁻¹ doses induced a more significant plumule length (6.58 ± 0.15 cm), increasing this value by 11% compared to the control treatment (5.93 ± 0.22 cm). Highly significant differences ($P \leq 0.01$) were revealed for radicle length when the seeds were primed with GONPs. The 200 mg L⁻¹ dose reported the maximum value (9.32 ± 0.36 cm) reached.

Figure 2. Effect of graphene oxide nanoparticles (a) and graphite microparticles (b) on tomato seedlings.



Source: Author's elaboration.

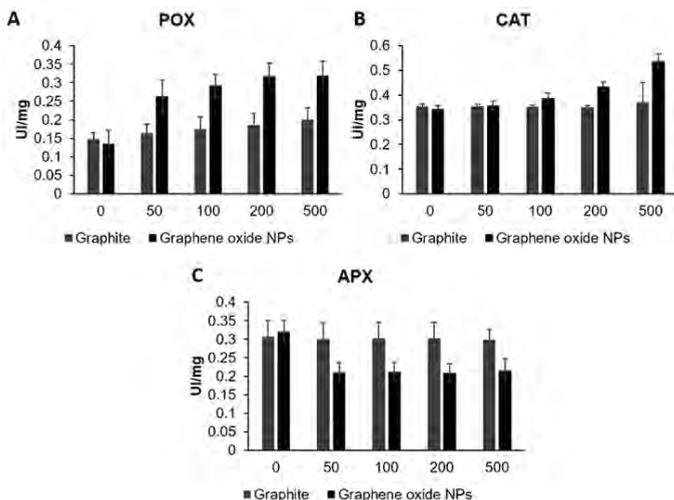
Figure 3. Comparison of the effect of graphene oxide nanoparticles and graphite microparticles on the length of plumule (A) and radicle of tomato seedlings (B) cv. Floradade.



Source: Author's elaboration.

This shows that GONPs positively influenced the attributes related to seedlings' growth (figure 4); since, at this concentration, the radicle length increased by 31% to the control (7.11 ± 0.30 cm). It was also observed that when GONPs increased to 500 mg L^{-1} , this variable's values were harmed, indicating this a possible effect of toxicity in plants (Park *et al.*, 2020).

Figure 4. Effect of graphene oxide nanoparticles on the antioxidants enzymes of tomato seedlings: A) peroxidase activities (POD); B) catalase activities (CAT), and C) ascorbate peroxidase activities (APX). The bars correspond to the standard error.



Source: Author's elaboration.

Those mentioned above could be related to the adverse effect GONPs could cause on cell structure and function at relatively high concentrations. This outcome agrees with Zhang *et al.* (2016), who found that concentrations of graphene in the range of $250\text{-}1500 \text{ mg L}^{-1}$ inhibited the growth of *Triticum aestivum* seedlings due to the oxidative stress caused by GONPs. Shen *et al.* (2018) found that GO affected the hormonal level since ABA and IAA concentrations caused a negative impact on the roots growth of *Oryza sativa* plants. However, these results depended on plant genotype and complex regulation in the hormone content level. The present study exposed the role of GONPs in tomato seedlings, on growth promotion by stimulating seeds germination, vigor and seedlings growth, which could provide some basis for GONPs application as a potential nanofertilizer in some agricrops of high economic importance such as *S. Lycopersicon*.

Antioxidant enzyme assays

We evaluated the antioxidant enzyme activity in 14 days-old seedlings after GO treatment. The results showed that at the tested graphene concentration

range of 50 - 500 mg L⁻¹, the activity of POD and CAT increased dose-dependent (figure 4A, B). However, APX activity decreased with respect to control plants (figure 4C). These results are similar to the effect of graphene nanomaterials on other higher plants (Ren *et al.*, 2020; González-García *et al.*, 2019). Compared with the control, POD, and CAT activities at 500 mg L⁻¹ were increased by 59% and 44%, respectively.

GO could stimulate the generation of reactive oxygen species in plants at high concentrations. As a result, maintaining cellular homeostasis on plants activates a complex system to control the stresses, which requires several physiological and biochemical mechanisms, including enzymatic and non-enzymatic compounds to develop stress tolerance. On the other hand, some reports suggest that the activation of APX is under catalase deactivation (Rajput *et al.*, 2021). Our result showed a 27 % inhibition of APX activity at 500 mg L⁻¹, corresponding with a more significant CAT activity. These oxidative and biochemical disturbances are among the significant causes of successful germination.

The results obtained in the present work indicate that differential effects were generated between the application of OGNPs and MPs of graphite oxide with respect to the seeds of physiological quality. This behavior described above could be because the suspensions of OGNPs decreased the seeds development phases, inhibiting germination and preventing cell division and elongation, thus causing a negative effect on the vigor percent due to the possible toxic effect of these suspensions. In previous studies, the NPs derived from coal at high concentrations (500 mg L⁻¹) suggest that the electrical conductivity (EC) of a suspension increases when plant tissues are immersed in NMs of carbon, so as the EC increases, the freedom of ions movement and molecules decreases, causing negative effects on seedlings development (Xie *et al.*, 2005).

The above-mentioned suggests that the OG penetrated the interior of seeds, allowing the absorption of water at low concentrations and promoting root growth (less than 200 mg L⁻¹), which agrees with Zhang *et al.* (2015), who made TEM micrograph observations of the peel of tomato seeds treated with graphene, having observed OG sheets inside the peel. It is interesting to note that the seeds showed a significantly higher level of moisture compared to the seeds of the control treatment, endorsing the hypothesis that OG is capable of penetrating the seed coats and modifying certain physiological aspects. In a similar way (Wu *et al.*, 2023) reported that the effectiveness of graphite-derived NMs in phytonanotechnology was reflected by the promotion of seed priming and germination, root and seedling growth, biomass accumulation, and the improvement of final yield.

Conclusion

Graphene oxide NPs, derived from graphene, contains various functional groups with unique physical properties that can translate into potential ap-

plications in agriculture, such as nanofertilizer and promoter of tomato plants growth. In the present work, this GO accelerated seed germination and seedling growth through increasing ROS at concentrations as low as 200 mg L⁻¹ obtaining rapid seed germination and higher germination rates, which was attributed to better water uptake. Excess ROS resulted in oxidative stress, the most important mechanism in growth-limiting effects on plants. Therefore, it is feasible to consider that this carbon-based nanomaterial at the right concentration could serve as a promising non-toxic chemical to increase seeds germination and vigor, as well as growth and possibly the yield of *S. lycopersicum* plants.

References

- Aebi, H. (1984). Catalase. In L. Packer (Ed.), *Methods in enzymology*, 105: 121-126. Orlando: Academic pres. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(84\)05016-3](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(84)05016-3).
- Andelkovic, I. B., Kabiri, S., Tavakkoli, E., Kirby, J. K., McLaughlin, M. J. and Losic, D. (2018). Graphene oxide-Fe (III) composite containing phosphate—A novel slow release fertilizer for improved agriculture management. *Journal of Cleaner Production*, 185: 97-104. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.050>.
- Balzarini, M., Casanoves, F., Di Rienzo, J., González, I. A., Robledo, C., Tablada, M. (2001). *Software estadístico InfoStat. Manual de usuario*, Version 1.
- Chen, Z., Guo, Z., Niu, J., Xu, N., Sui, X., Kareem, H. A. and Wang, Q. (2022). Phytotoxic effect and molecular mechanism induced by graphene towards alfalfa (*Medicago sativa* L.) by integrating transcriptomic and metabolomics analysis. *Chemosphere*, 290: 133368. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133368>.
- Elavarthi, S. y Martin, B. (2010). Spectrophotometric assays for antioxidant enzymes in plants. *Plant Stress Tolerance: Methods and Protocols*, 273-280. https://doi.org/10.1007/978-1-60761-702-0_16.
- FAO. (2019). Materiales para capacitación en semillas. Módulo 3: Control de calidad y certificación de semillas. <http://www.fao.org/3/ca1492es/CA1492ES.pdf>. <https://doi.org/10.4060/cb8248es>. (Consult, August 18, 2021).
- Feng, P., Geng, B., Cheng, Z., Liao, X., Pan, D. and Huang, J. (2019). Graphene quantum dots-induced physiological and biochemical responses in mung bean and tomato seedlings. *Brazilian Journal of Botany*, 42(1): 29-41. <https://doi.org/10.1007/s40415-019-00519-0>.
- Gazzi, A., Fusco, L., Orecchioni, M., Ferrari, S., Franzoni, G., Yan, J. S. and Delogu, L. G. (2020). Graphene, other carbon nanomaterials and the immune system: toward nanoimmunity-by-design. *Journal of Physics: Materials*, 3(3): 034009. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ab9317>.
- González-García, Y., López-Vargas, E. R., Cadenas-Pliego, G., Benavides-Mendoza, A., González-Morales, S., Robledo-Olivo, A. y Juárez-Maldonado, A. (2019). Impact of carbon nanomaterials on the antioxidant system of tomato seedlings. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(23): 5858. <https://doi.org/10.3390/ijms20235858>.

- González-Morones, P., Hernández-Hernández, E., Fernández-Tavizón, S., Ledezma-Rodríguez, R., Sáenz-Galindo, A., Cadenas-Pliego, G. and Ziolo, R. F. (2018). Exfoliation, reduction, hybridization and polymerization mechanisms in one-step microwave-assist synthesis of nanocomposite nylon-6/graphene. *Polymer*, 146: 73-81. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.05.014>.
- Guo, X., Zhao, J., Wang, R., Zhang, H., Xing, B., Naeem, M. y Wu, J. (2021). Effects of graphene oxide on tomato growth in different stages. *Plant Physiology and Biochemistry*, 162: 447-455. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.03.013>.
- He, Y., Hu, R., Zhong, Y., Zhao, X., Chen, Q. and Zhu, H. (2018). Graphene oxide as a water transporter promoting germination of plants in soil. *Nano Research*, 11(4): 1928-1937. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1810-1>.
- International Seed Testing Association (ISTA). (2004). *International rules for seed testing*. Zurich, Switzerland, 243 pp. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1810-1>.
- Kalwani, M., Chakdar, H., Srivastava, A., Pabbi, S. and Shukla, P. (2022). Effects of nanofertilizers on soil and plant-associated microbial communities: Emerging trends and perspectives. *Chemosphere*, 287: 132107. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132107>.
- Jiao, J., Cheng, F., Zhang, X., Xie, L., Li, Z., Yuan, C and Zhang, L. (2016). Preparation of graphene oxide and its mechanism in promoting tomato roots growth. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(4): 4216-4223. <https://doi.org/10.1166/jnn.2016.12601>.
- Johnson, M. S., Sajeev, S. and Nair, R. S. (2021). Role of nanosensors in agriculture. En *2021 International Conference on Computational Intelligence and Knowledge Economy (ICCIKE)*, 58-63. IEEE. <https://doi.org/10.1109/ICCIKE51210.2021.9410709>.
- Lee, J. Y., Kim, M. J. and Chung, H. (2021). Effects of graphene oxide on germination and early growth of plants. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 21(10): 5282-5288. <https://doi.org/10.1166/jnn.2021.19361>.
- Lira-Saldivar, R. H., Argüello-Méndez, B., de los Santos-Villarreal, G., Reyes-Vera, I. (2018). Nanotechnology potential in sustainable agriculture. *Acta Universitaria*, 28: 9-24. <https://doi.org/10.15174/au.2018.1575>.
- López-Vargas, E. R., González-García, Y., Pérez-Álvarez, M., Cadenas-Pliego, G., González-Morales, S., Benavides-Mendoza, A. and Juárez-Maldonado, A. (2020). Seed priming with carbon nanomaterials to modify the germination, growth, and antioxidant status of tomato seedlings. *Agronomy*, 10(5): 639. <https://doi.org/10.3390/agronomy10050639>.
- Mahmoud, N. E. and Abdelhameed, R. M. (2021). Superiority of modified graphene oxide for enhancing the growth, yield, and antioxidant potential of pearl millet (*Pennisetum glaucum* L.) under salt stress. *Plant Stress*, 2: 100025. <https://doi.org/10.1016/j.stress.2021.100025>.
- Nakano, Y., Asada, K. (1987). Purification of ascorbate peroxidase in spinach chloroplasts; its inactivation in ascorbate-depleted medium and reactivation by

- monodehydroascorbate radical. *Plant and Cell Physiology*, 28: 131-140. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.pcp.a077268>.
- Park, S., Choi, K. S., Kim, S., Gwon, Y. and Kim, J. (2020). Graphene oxide-assisted promotion of plant growth and stability. *Nanomaterials*, 10(4): 758. <https://doi.org/10.3390/nano10040758>.
- Peretti, A. (1994). *Manual para análisis de semillas*. Argentina: Editorial Hemisferio Sur.
- Putter, J. (1974). Peroxidases. In Bergmeyer, H. U. (ed.), *Methods of enzymatic analysis: II*. New York: Academic Press, 685-690.
- Rajput, V. D., Singh, R. K., Verma, K. K., Sharma, L., Quiroz-Figueroa, F. R., Meena, M. and Mandzhieva, S. (2021). Recent developments in enzymatic antioxidant defence mechanism in plants with special reference to abiotic stress. *Biology*, 10(4): 267. <https://doi.org/10.3390/biology10040267>.
- Ren, W., Chang, H., Li, L. and Teng, Y. (2020). Effect of graphene oxide on growth of wheat seedlings: Insights from oxidative stress and physiological flux. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 105(1): 139-145. <https://doi.org/10.1007/s00128-020-02888-9>.
- Shen, S., Liu, Y., Wang, F., Yao, G., Xie, L. and Xu, B. (2018). Graphene oxide regulates root development and influences IAA concentration in rice. *Journal of Plant Growth Regulation*, 1-8. <https://doi.org/10.1007/s00344-018-9836-5>.
- Singh, S. P., Keswani, C., Minkina, T. Ortiz, A. and Sansinenea, E. (2023). Nano-inputs: a next-generation solution for sustainable crop production. *Journal of Plant Growth Regulation*, 1-14. <https://doi.org/10.1007/s00344-023-10943-y>.
- Sole, C., Drewett, N. E. and L. J. Hardwick. (2014). *In situ* Raman study of lithium-ion intercalation into microcrystalline graphite. *Faraday Discuss*, 172: 223-237. <https://doi.org/10.1039/C4FD00079J>.
- Tshabalala, Z. P., Mokoena, T. P. and Motaung, D. E. (2022). Current commercial nanosensors and devices/products used in agriculture. En *Nanosensors for smart agriculture*. Elsevier, 165-181. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824554-5.00034-3>.
- Wijewardana, C., Reddy, K. R., Krutz, L. J., Gao, W. and Bellaloui, N. (2019). Drought stress has transgenerational effects on soybean seed germination and seedling vigor. *PLoS One*, 14(9): e0214977. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0214977>.
- Wu, Q., Fan, C., Wang, H., Han, Y., Tai, F., Wu, J. and He, R. (2023). Biphasic impacts of graphite-derived engineering carbon-based nanomaterials on plant performance: Effectiveness vs nanotoxicity. *Advanced Agrochem*, <https://doi.org/10.1016/j.aac.2023.01.001>.
- Zhang, X., Cao, H., Zhao, J., Wang, H., Xing, B., Chen, Z. and Zhang, J. (2021). Graphene oxide exhibited positive effects on the growth of Aloe vera L. *Physiology and Molecular Biology of Plants*, 27(4): 815-824. <https://doi.org/10.1007/s12298-021-00979-3>.
- Zhang, M., Gao, B., Chen, J., Li, Y. (2015). Effects of graphene on seed germination and seedling growth. *Journal of Nanoparticle Research*, 17(2): 1-8.

- Zhang, P., Zhang, R., Fang, X., Song, T., Cai, X., Liu, H. (2016). Toxic effects of graphene on the growth and nutritional levels of wheat (*Triticum aestivum* L.): short-and long-term exposure studies. *Journal of Hazardous Materials*, 317: 543-551. <https://doi.org/10.1007/s11051-015-2885-9>.
- Zhang, W. H., Yin, M. J., Zhao, Q., Jin, C. G., Wang, N., Ji, S. and An, Q. F. (2021). Graphene oxide membranes with stable porous structure for ultrafast water transport. *Nature Nanotechnology*, 16(3): 337-343. <https://doi.org/10.1038/s41565-020-00833-9>.
- Xie, H., Fujii, M., Zhang, X. (2005). Effect of interfacial nanolayer on the effective thermal conductivity of nanoparticle-fluid mixture. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 48(14): 2926-2932. <https://doi.org/10.1016/j.ijheat-masstransfer.2004.10.040>.

Retos y perspectivas para la enseñanza de las nanociencias y nanotecnología en el bachillerato

Challenges and perspectives for teaching nanoscience and nanotechnology in high school

Fernando Flores-Camacho,^{*}† Eduardo José Vega-Murguía,^{*}
Jesús Manuel Cruz-Cisneros,^{**} Leticia Gallegos-Cázares,^{*}

ABSTRACT: This exploratory study is about high school students' difficulties in representing objects and processes on the nanoscale. Their knowledge about the relevance and implications of nanoscience and nanotechnology, their relationships with different areas of knowledge, and their interest in incorporating this field into the science school curriculum were analysed. A questionnaire was built incorporating previous research questions and new ones and was applied online during the COVID-19 pandemic, and to other sample post-pandemic with students returned to school. Results show that the nanoscale objects and processes are the most difficult for them. Students conceive that physical laws are applicable in all scale spectrums showing a misunderstanding of the fundamentals of physics. The relevance of nanoscience and nanotechnology for science and technology and their implications for the modern way of life are clear to students. However, their interest that this topic should be incorporated into the curriculum is not enthusiastic. Some suggestions about teaching awareness to be considered to teach nanoscience are proposed in the analysis of results.

KEYWORDS: nanoscience, science education, high school.

RESUMEN: En el presente estudio exploratorio se analizan las dificultades de los estudiantes del bachillerato para la representación y ubicación de objetos y procesos en nanoescala, así como sus concepciones sobre las nanociencias y nanotecnología en cuanto a sus implicaciones y áreas del conocimiento con las que se relaciona. También se analiza su interés para que este campo se introduzca curricularmente en el bachillerato. Para ello, se construyó un cuestionario que se aplicó en línea a alumnos de bachillerato durante la pandemia de COVID 19 y, posterior a la misma, con los estudiantes ya de forma presencial en la escuela. El cuestionario incorpora algunas preguntas de investigaciones previas y otras nuevas. Los resultados detallan los rangos de escala en la que los estudiantes presentan mayores dificultades, tanto en la determinación del tamaño de objetos como de procesos. También se encontró que, en su mayoría, generalizan las leyes físicas a toda escala. Se muestra que los alumnos tienen clara la importancia de las nanociencias y la nanotecnología en el desarrollo científico y tecnológico, así como para la vida cotidiana, pero no muestran interés porque se incorporen al currículo de ciencias del bachillerato. En el escrito se establecen algunas sugerencias sobre aspectos educativos a considerar para incorporar en este nivel educativo la enseñanza de las nanociencias.

PALABRAS CLAVE: nanociencias, enseñanza de las ciencias, bachillerato.

Recibido: 25 de abril, 2022. Aceptado: 10 de diciembre, 2022. Publicado: 23 de marzo, 2023.

^{*} Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología.

^{**} Universidad Nacional Autónoma de México, Colegio de Ciencias y Humanidades-Sur.

† Autor de correspondencia: fernando.flores@icat.unam.mx



Introducción

Entre los campos científicos y tecnológicos con un notable desarrollo en las últimas décadas se encuentran la nanociencia y la nanotecnología (NyN). Ambos campos son interdisciplinarios y están estrechamente relacionados. Sus avances tienen implicaciones diversas y relevantes en medicina, ambiente, energía, tecnologías digitales, materiales y en muchas otras áreas del conocimiento.

La gran cantidad de aplicaciones y avances científicos de las NyN han impulsado a diversos países y comunidades científicas a desarrollar programas y propuestas orientadas hacia la inclusión en la formación de los jóvenes, de aspectos básicos de la nanociencia y nanotecnología (Greenberg, 2009). Estos esfuerzos se han encaminado, principalmente, hacia los niveles medio superior y superior, con apoyos especiales a profesores (Jackman *et al.*, 2016), e, incluso, con su incorporación en los currículos de ciencia —de manera adicional o incluyendo tópicos en los temas tradicionales. También se han llevado a cabo programas internacionales como el desarrollado por la comunidad europea bajo el nombre de *IRRESISTIBLE* (<http://www.irresistible-project.eu>), en programas nacionales de formación docente como en Taiwan (Lan, 2012) o el caso colombiano que ha desarrollado un programa para niños, en el cual, estos interactúan con instrumentos de observación y medición de escalas pequeñas (Rodríguez y Ávila, 2011). Una síntesis de los primeros logros y avances de los proyectos estadounidenses está descrita en Greenberg (2009), donde se describen trabajos en torno a la integración de las nanociencias en *high school* y en *college*, así como en el desarrollo de profesores. Jackman *et al.* (2016), por su parte, sintetizan recomendaciones provenientes de diversas propuestas como inspirar a los alumnos a visualizar qué es y qué no es posible en nanociencias, promover modelos relevantes que impactan en la sociedad, promover la colaboración global en el campo educativo y promover, también, que se tengan experiencias tempranas dentro y fuera del laboratorio.

Proyectos como los señalados se han dirigido, principalmente, a la formación y actualización docente. Algunos, con la participación de comunidades de aprendizaje en las cuales se integran docentes con especialistas de diversas disciplinas (Sgorous y Stavrou, 2019). Otros, con cursos de formación tanto presenciales como a distancia (Lan, 2012; Blonder y Mamlok-Naman, 2016). Desde luego, hay también proyectos cuyos principales objetivos son los de proporcionar a los alumnos información sobre estos campos como las lecturas de la NBC (NBC Learn) y muchos otros esfuerzos individuales de profesores en diversos países.

En México, no se tiene noticia de proyectos a gran escala para introducir en las escuelas de enseñanza media superior y superior las NyN. Hay algunos esfuerzos individuales, como el caso de Meinger (2019) que trata el tema con alumnos del bachillerato con una estrategia basada en artículos de divulgación. Sin embargo, esos esfuerzos no son colegiados, esto es, no son llevados a cabo por colectivos de docentes o bien institucionales y, como en muchos

campos, la alfabetización científica en nuestro país queda atrás en el tiempo y en los logros que debieran y pudieran llevarse a cabo para mejorar la enseñanza de las ciencias.

Debido a lo anterior y a la importancia cada vez mayor de las NyN en todos los ámbitos, es necesario fomentar la incorporación de estos campos en la enseñanza de las ciencias en diversos niveles escolares, si bien con esfuerzos incipientes y de corto alcance, pero sin perder de vista lo importante de analizar a qué tipo de problemas de aprendizaje —de comprensión y conceptuales— se enfrentarán las propuestas diversas que puedan llevarse a cabo para introducir en las escuelas las nanociencias y la nanotecnología.

Antecedentes

Como se ha descrito, hay diversos proyectos para incorporar las NyN a la formación de profesores y estudiantes en diversos países. Asimismo, la investigación sobre lo que ocurre en las aulas se ha centrado en los profesores, con énfasis en cómo las incorporan en el aula (Lan, 2012; Blonder y Mamlol-Naaman, 2016; Sgouros y Stavrou, 2019) y en los temas que consideran relevantes (Sakhnini y Blonder, 2018). Las investigaciones sobre los alumnos en cuanto a los problemas y dificultades que presentan para comprender las NyN son aún escasas, por lo cual no se tienen instrumentos estandarizados. Se sabe muy poco de las representaciones que los alumnos tienen para interpretar la información y actividades relacionadas con NyN.

A continuación, se describirán, de manera breve, algunos hallazgos de esas investigaciones. Uno de los proyectos tomados como base para averiguar sobre las concepciones y dificultades de los alumnos es el proyecto *IRRESISTIBLE*, mencionado previamente. Entre los primeros estudios está el elaborado por Shank, Wise, Stanford y Rosenquist (2009) donde se analizan las ideas de los estudiantes sobre su comprensión en temas como filtros solares, filtros de partículas, energía solar y tamaño y escala, y que participaron en uno de los programas de ese proyecto. Los resultados muestran mejoras en todos los temas tratados. En un desglose, en términos de lo que aprenden y lo que se les dificulta, obtuvieron:

Avances presentados:

- Diferenciar que hay propiedades diferentes entre la materia en nanoescala y macroescala.
- Los beneficios y posibles contras de la nanotecnología.
- Determinar cómo los filtros solares son distintos con nanotecnología que sin ella.
- Las diferencias entre lo que filtran los filtros cuya dimensión se sitúa en la escala nanométrica (bacterias, etc.) a diferencia de los filtros estándar.
- Algunos aspectos de las celdas solares.

Problemas presentados:

- Que no se pueden trasladar los principios científicos de la macroescala a la nanoescala.
- Entender la interacción de la luz con la materia, que hace que las cosas cambien de color, problemas de tamaño y escala.
- Comprender las fuerzas dominantes a escala nanométrica.
- Pueden describir en general las cosas pero no explicarlas, y tienen problemas con otros conceptos fundamentales de las disciplinas científicas.

Como podrá apreciarse, una de las dificultades principales es la escasa o nula conexión que hacen los estudiantes de los conceptos y relaciones básicas de las ciencias (física, química y biología) con los procesos en escala nanométrica, si bien son capaces de reconocer algunas de las diferencias entre lo que ocurre en esa escala y en la macroscópica, así como algunos beneficios de las nanociencias .

En el estudio de Magnana, Brophy y Bryan (2012) se analizaron los procesos de comparación y de establecimiento de relaciones de proporcionalidad a diferentes escalas. Parten de que, previamente, se sabe que los alumnos después de lo micro, no tienen ninguna aproximación adecuada y todo parece ser lo mismo en cuanto a diferenciar tamaños y escalas con lo que explican, en parte, el traslado de propiedades macroscópicas a escalas nano y atómicas que se encuentra en los alumnos.

Sus resultados muestran que, si bien en términos cualitativos, los estudiantes (primer año de licenciatura) pueden ordenar adecuadamente tamaños y escalas, conforme se va pasando a otros niveles de comparación (muy pequeños y muy grandes) entre los objetos, los fallos son mayores, indicando que, aun en estudiantes de nivel superior, la construcción de un sistema coherente que relacione tamaños y escalas sigue siendo un problema que hay que abordar.

Sobre la comprensión de las nanociencias en lo que respecta a las escalas pequeñas en exhibiciones de museo, se cuenta con el estudio de Sánchez-Mora y Tagüeña (2011), basado en una exhibición sobre nano escalas, en la que emplean ejemplos con imágenes de objetos y sus diferentes escalas y una escala comparativa, todo sobre ejemplos con humanos, plantas, etc. Los resultados muestran que la exhibición del museo es poco efectiva para que los alumnos generen una perspectiva de lo que implican las escalas y los tamaños a los que corresponden. Sin embargo, también muestra que se obtienen mejores resultados cuando se analizan imágenes siguiendo un caso, como el de un árbol hasta el átomo de carbono o el de una jeringa, y las bacterias y virus que contiene hasta el ADN.

Un estudio más específico sobre los modelos que construyen los alumnos para representar la fricción entre superficies a diferentes escalas incluyendo la nano escala, es el de De Guzman y Sanjay (2019), quienes llevaron a cabo un estudio cualitativo donde analizan los modelos que los alumnos construyen para representar cómo ocurre la fricción entre los materiales. Lo que

muestra el estudio son las dificultades de abordar los temas a pequeñas escalas y cómo los diversos modelos que surgen pueden afectar la comprensión de los procesos a escalas nano o atómica.

Como puede notarse, los alumnos presentan dificultades que, en algunos casos, provienen de otras ideas previas correspondientes a cada una de las disciplinas científicas (Adadan, Akaygun y Sanyal, 2017) pero, además, aparecen otras relacionadas con sus representaciones a escalas micro y nano y otras que tienen que ver con su traslado de lo macro a lo micro en cuanto a procesos y propiedades de la materia.

Planteamiento del problema

Resultados como los mostrados en las investigaciones descritas dan cuenta de las dificultades de comprensión de los alumnos de diversos niveles escolares cuando se analizan objetos y procesos a escala muy pequeña (desde luego también a escala muy grande), no son resultados sorprendentes sino esperados. No obstante, para introducir propuestas de enseñanza de las NyN en un nivel escolar específico, como en el bachillerato, es necesario conocer con mayor detalle los problemas particulares que presentan los alumnos. Por ejemplo, conocer cuál es el límite en el que no logran diferenciar las escalas pequeñas: si logran relacionar las escalas pequeñas con su nomenclatura, si son capaces de clasificar e identificar algunas entidades físicas con su tamaño, por mencionar algunos.

Otro de los aspectos necesarios por comprender de los alumnos es su posibilidad de relacionar procesos en escala pequeña con leyes y conceptos. Por ejemplo, las fuerzas que se aplican en las distintas escalas, o si todas las leyes físicas son aplicables en los procesos físicos en todas las escalas.

Además de lo anterior, hay aspectos generales relevantes por develar sobre esa población estudiantil, como saber qué información tienen sobre las implicaciones y aplicaciones de las NyN y las ciencias con las que se relacionan, así como su interés para que estos temas sean llevados a la escuela.

Para abordar esos aspectos se llevó a cabo el presente estudio exploratorio, en el cual se desarrolló y aplicó un cuestionario y su análisis a alumnos de bachillerato, y en el que se contemplan dos cuestiones: 1) las dificultades para enseñar NyN que abarcan los aspectos sobre comprensión de escalas, identificación de procesos y su relación con propiedades de la materia, aplicación de las leyes físicas en diversas escalas, y, 2) las percepciones de los alumnos, donde se abordan los temas de relación de las NyN con diversas áreas del conocimiento, sus implicaciones y aplicaciones, así como el interés que tienen para que las NyN sean incorporadas en sus actividades escolares.

Los ejes temáticos que orientaron el cuestionario son:

- Cómo se representan de manera comparativa las diversas escalas correspondientes a los tamaños inferiores a lo macro.

- Reconocimiento y diferenciación de procesos que ocurren en las escalas pequeñas: micro, nano y atómica.
- Reconocimiento y diferenciación de las propiedades de la materia, leyes y relaciones que se aplican en las escalas pequeñas comparadas con las del nivel macro.
- Conocimiento de las nanociencias y la nanotecnología, y los campos en los que se investiga.
- Conocimiento del impacto de la nanociencia y nanotecnología.
- Interés por la nanociencia y nanotecnología.

Método

Muestra

La muestra se estableció en dos etapas. La primera, que denominaremos M-C19 (muestra encuestada durante la pandemia), consistió de dos grupos escolares ($N = 35$) del sexto semestre del CCH-Sur. Los alumnos cursaban la materia de física y, dada las condiciones de la pandemia del COVID-19, la aplicación del cuestionario se llevó a cabo en línea. El profesor de los grupos fue quien presentó el cuestionario, dio las indicaciones y el propósito del cuestionario, a lo cual todos los alumnos dieron su consentimiento. La segunda etapa llevada a cabo con fines de comparación, consistió de una muestra 45 alumnos que denominaremos M-PC19 (muestra PostCovid 19), en la cual se procuró tener condiciones similares a la primera, como tomar clase con el mismo profesor, mismo turno y semestre escolar, y llevarse a cabo en línea. La aplicación del cuestionario a esta segunda muestra se llevó a cabo postpandemia, año y medio después. Ninguna de las muestras recibió intervención alguna previa sobre el tema de las nanociencias y nanotecnología, como lo hizo constar el profesor de los grupos, pues el propósito era conocer, en las condiciones habituales de los alumnos en sus cursos regulares, los problemas de comprensión a los que se enfrentarían posibles propuestas de enseñanza sobre esta temática.

Cuestionario

El cuestionario consistió en 11 preguntas: la primera parte del cuestionario acerca de las dificultades sobre las NyN consta de siete, de las cuales, las primeras cuatro abordaron temas sobre escalas y procesos, y, las siguientes tres, sobre las propiedades de la materia y las leyes físicas. En la segunda parte se abordan las percepciones de los alumnos y constó de las cuatro preguntas restantes (ver anexo).

Para garantizar la comprensión de las preguntas por los alumnos de ese nivel escolar, se aplicó el cuestionario previamente a un conjunto pequeño de alumnos distintos a los de la muestra, gracias a lo cual se realizó un ajuste a varias de las preguntas.

Proceso de análisis

Para el análisis de los resultados se elaboró una rúbrica con el fin de asignar valores a los resultados de los cuestionarios aplicados, y garantizar que no hubiese desviaciones en la consideración de las respuestas. Esta rúbrica es un indicador para cada pregunta. En el cuadro 1, se presenta un ejemplo de la rúbrica.

CUADRO 1. Ejemplo de la estructura de la rúbrica. Se muestra la pregunta 3 del cuestionario.

3. A qué escala piensas que ocurren los siguientes procesos: a) Emisión de luz de un led _____; b) división de una célula _____; c) evaporación del agua _____																	
El orden de magnitud al que ocurren estos fenómenos corresponde a la dimensión del objeto donde ocurren. Se valora que el alumno exprese el valor de uno o dos órdenes de magnitud próximos al nivel del objeto donde ocurre el fenómeno:																	
En la pregunta a), el fenómeno es al nivel atómico o de la red cristalina que forma un semiconductor, por lo cual la respuesta correcta se considera que está en el orden de una décima de un ángstrom o 0.01 nm.																	
En la pregunta b), el tamaño de la célula puede ser desde una micra hasta 100 micras, por lo cual se puede considerar que la respuesta correcta está dentro ese orden de magnitud.																	
Y, en la pregunta c), la evaporación del agua es la separación de las moléculas de agua de su fase líquida para formar vapor de agua. Al estar el tamaño de una molécula de agua entre 3 y 5 ángstroms, se puede considerar que la respuesta correcta es entre 1 y 10 ángstrom o, equivalentemente, de 0.1 a 1 nanómetro.																	
Para la valoración de cada pregunta, se asigna el número 1 cuando es correcto o el número 0 cuando no lo es. En la tabla se muestran los intervalos de las respuestas correctas de las tres preguntas y debajo de ellas los valores máximos con que se valoran al ser correctas.																	
<table border="1"><thead><tr><th colspan="3">Pregunta 3</th></tr><tr><th>a</th><th>b</th><th>c</th></tr></thead><tbody><tr><td>0.01 a 0.1</td><td>1 a 100</td><td>0.1 a 1</td></tr><tr><td>nm</td><td>micras</td><td>nm</td></tr><tr><td>1</td><td>1</td><td>1</td></tr></tbody></table>			Pregunta 3			a	b	c	0.01 a 0.1	1 a 100	0.1 a 1	nm	micras	nm	1	1	1
Pregunta 3																	
a	b	c															
0.01 a 0.1	1 a 100	0.1 a 1															
nm	micras	nm															
1	1	1															

Fuente: Elaboración de los autores.

Como es un estudio exploratorio con dos muestra pequeñas, el análisis es principalmente cualitativo, por lo cual solo se determinaron porcentajes y/o frecuencias de respuesta para describir las características de los resultados, y para organizar jerárquicamente los temas de acuerdo con el nivel de conocimiento que, de cada uno, presentaron los alumnos, así como detallar algunas respuestas textuales de los alumnos y sus implicaciones en cuanto a los posibles orígenes de los problemas de comprensión que se presentan.

Resultados y análisis

Como se ha descrito, el cuestionario presenta diversas partes para determinar las aproximaciones que tienen los alumnos del bachillerato en cuanto a los aspectos de escala, procesos, relación con los elementos básicos de las ciencias y sus percepciones y conocimientos generales de los usos y aplicaciones de las nanociencias y la nanotecnología.

Estos temas se abordan para contar con un panorama que permita tener elementos para conocer los retos y dificultades que se pueden enfrentar en la enseñanza de las nanociencias en este nivel educativo y con la finalidad de ir un poco más allá de la divulgación, como es su incorporación, en alguna medida, en el currículo de ciencias de los bachilleratos.

El análisis está dividido en dos partes. La primera da cuenta de los elementos y dificultades que se esperarían de inicio, para abordar temas de NyN compuestos por: a) su percepción y comprensión de los tamaños y su escala; b) su comprensión de los procesos ocurridos a escalas pequeñas, y, c) cómo relacionan las propiedades de la materia y las leyes de la física con las escalas pequeñas. La segunda, da cuenta de las percepciones e interés que tienen los alumnos al respecto, y que se compone de: d) su conocimiento de los campos científicos en los que se investiga en nanociencias; e) su percepción del impacto o relevancia de las nanociencias en su entorno, y, f) su interés para que en la escuela se enseñen NyN. En cada una de las partes del análisis se presentan los resultados de ambas muestras y su comparación.

Parte 1. Dificultades para enseñar nanociencias

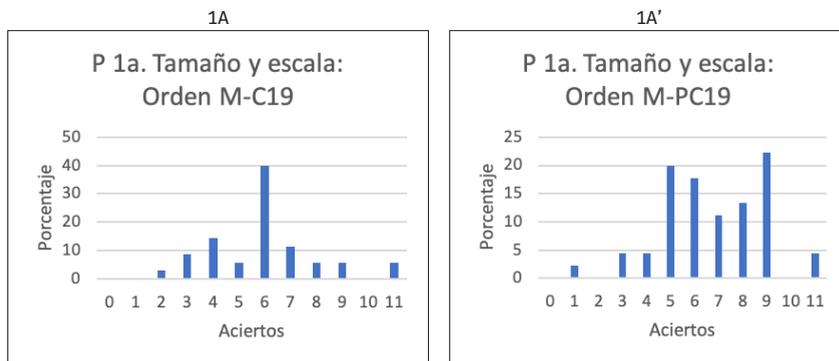
Escalas y procesos

Uno de los primeros aspectos y el que más se ha analizado (Shank *et al.*, 2009; Sánchez-Mora y Tagüena, 2011; Magnana, Brophy y Bryan, 2012) es la comprensión y percepción que tienen los alumnos de los tamaños de las cosas y de las escalas relativas a los tamaños. Esto se aborda en el cuestionario, en las preguntas 1, 2 y 3. La primer pregunta pide ordenar por tamaños una serie de figuras desde un humano hasta un átomo y también, a esas mismas figuras, asignarles su intervalo de escala correspondiente, escala que se encuentra en metros.

Con respecto al ordenamiento por tamaño, la respuesta correcta contempla ordenar 11 figuras de entidades y objetos (1-huevo de gallina, 2-bacteria, 3-glóbulo rojo, 4-doble hélice de DNA, 5-célula de huevo humano, 6-molécula de agua, 7-hormiga, 8-cabello humano, 9-virus, 10-átomo de carbón, 11-niño) por su tamaño, lo cual solo lo logra el 5.7% de la muestra M-C19 y el 4.4% de la M-PC19. En la M-C19, el 40% logra ordenar aproximadamente la mitad de los objetos (niño, huevo, hormiga, cabello, célula, átomo) y el 2.9% solo logra ordenar el humano y el huevo, y, correspondientemente, en la M-PC19 se obtiene el 37% y el 2.2%. En el caso del intervalo nanométrica, los alumnos de ambas muestras presentan más problemas para or-

denar los objetos que en el dibujo (ver anexo, pregunta 1) corresponden a los objetos que tienen asignados el número cuatro (doble hélice) y nueve (virus). Esto está relacionado con otros estudios en el área de la biología, donde los alumnos muestran dificultades para diferenciar los procesos biológicos de lo macro a lo micro y entre lo micro (Mills-Shaw, Van-Horne, Zhang y Boughman, 2008; Duncan, Rogat y Yarder, 2009). Las figuras 1A y 1A' muestran los porcentajes correspondientes al número de aciertos en el ordenamiento de los objetos.

FIGURAS 1A Y 1A'. Las figuras muestran los porcentajes de aciertos en los cuales los alumnos de cada muestra asignan el orden adecuado a los objetos por su tamaño, en las que el número 11 corresponde al ordenamiento correcto de los once objetos.



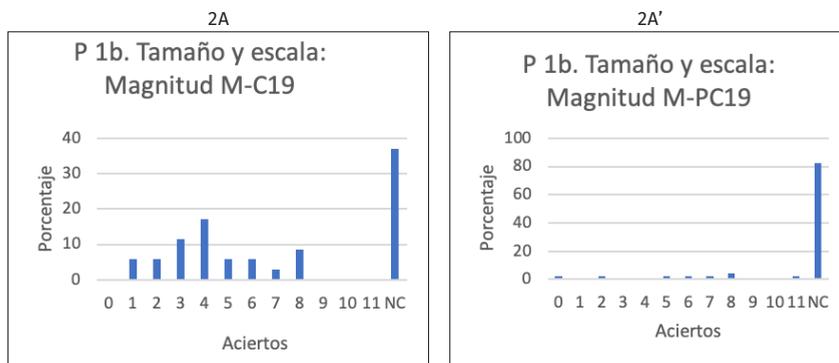
Fuente: Elaboración de los autores.

Como podrá notarse, si bien en cuanto a un ordenamiento correcto, ambas muestras obtienen porcentajes similares (5.7% y 4.4%, respectivamente), la muestra de alumnos postpandemia presenta mayor número de ordenamientos correctos (22.2% y 13.3% para nueve y ocho ordenamientos correctos).

Este reconocimiento de tamaños en las figuras, cambia significativamente en la segunda parte de la pregunta cuando los alumnos tienen que asignar a esos tamaños una escala (expresada en m). Para M-C19 un porcentaje significativo de alumnos 37.1% no asigna ninguna escala a los objetos, cerca del 10% acierta 8 objetos con su escala, siendo el porcentaje más bajo de 5.7%. Si se atiende a los intervalos, nuevamente el intervalo nano-micro es el de menor frecuencia con solo dos alumnos que asignan correctamente el tamaño del objeto con su escala. Por su parte, para M-PC19 82.2% no asigna ninguna escala, 4.4% acierta 8 objetos y solo 2.2% (un alumno) ordena adecuadamente los 11 objetos. Aquí, los resultados parecen invertirse, pues en la muestra M-PC19 son muchos más los alumnos que no contestan y prácticamente no hay alumnos que logren hacer corresponder los objetos con sus escalas.

Las diferencias de ambas muestras con los resultados de la primer pregunta están asociadas con dos factores; por un lado que han tenido mayor exposición escolar a representaciones gráficas de los elementos de esa pregunta —por ejemplo en las figuras de los libros de texto— y, por otro, al deficiente manejo que usualmente tienen los alumnos de las potencias de diez, aspecto que deberá reforzarse en cualquier proyecto para enseñar la ciencia en escalas nanométricas o menores (figuras 2A y 2A').

FIGURAS 2A Y 2A'. Las figuras muestran los porcentajes de aciertos en los cuales los alumnos de cada muestra asignan el orden adecuado a los objetos por su tamaño, en las que el número 11 corresponde al ordenamiento correcto de los once objetos.



Fuente: Elaboración de los autores.

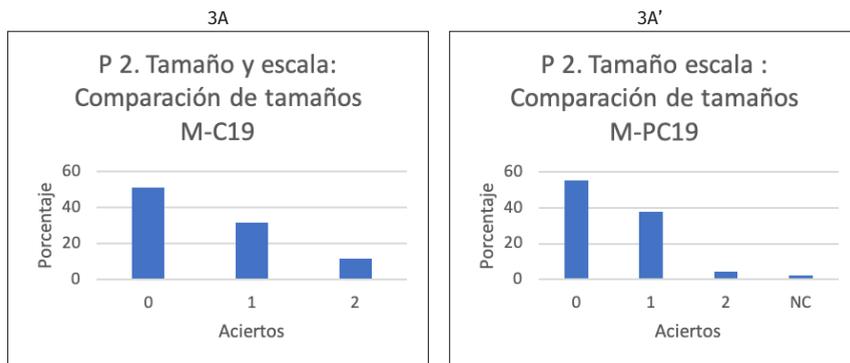
Cabe aclarar que para determinar si los alumnos respondían de forma correcta a las escalas, se tomaron como referencia los siguientes tamaños de los objetos: átomo de carbón, aprox. 0.2 nm (átomos entre 0.1–0.4 nm); molécula de agua, de 0.3-0.45 nm; ADN, aprox. 2 nm; virus, aprox. 100 nm; bacterias (procariontes), entre 1-15 micras; glóbulo rojo, aprox. 5 micras; óvulo, entre 0.1–0.14 mm; diámetro de cabello humano, aprox. 0.1 mm; hormiga, entre 0.5 y 1.0 cm; huevo de gallina, entre 6 y 8 cm, y niño, aprox. 1 m.

La dificultad que presentan los alumnos para reconocer las escalas de forma numérica, se corrobora en la pregunta 2, en la que se solicita determinen el tamaño relativo entre dos objetos¹ (cuántas veces es mayor uno que otro). Como podrá notarse de la figura 3, un poco más de la mitad de los

¹ Considerando que el tamaño de cada objeto puede ser diverso según la especie de que se trate (hormiga o bacteria) o etapa del crecimiento del ser vivo con que se compara (niño o bacteria), para determinar la respuesta correcta se ha definido un intervalo en donde puede estar la proporcionalidad solicitada. Para la proporción entre el niño y la hormiga se ha considerado un niño de 1 m de altura y una hormiga entre medio y un centímetro, lo que da una proporción entre 200 y 100. Respecto a la proporción entre el glóbulo rojo y la bacteria, se considera un glóbulo rojo de 5 micras y la bacteria de 1 a 15 micras, lo que da que el glóbulo rojo puede ser desde 5 veces mayor a 0.3 de la bacteria.

alumnos (51.4% y 55.5%, correspondientemente) no responde correctamente ninguna de las dos comparaciones, descendiendo al 31.4% (M-C19) y 37.7% (M-PC19) para una respuesta correcta y a un porcentaje alrededor del 10% para ambas comparaciones correctas, siendo un poco mayor para la primera muestra que para la segunda.

FIGURAS 3A Y 3A'. Porcentaje de aciertos en la asignación de tamaños relativos entre objetos.



Fuente: Elaboración de los autores.

Estos resultados, desde luego no sorprenden como ya ha sido descrito. Sin embargo, sí enfatizan que los alumnos de ambas muestras no pueden ubicar las escalas y asignarlas a los tamaños de las cosas. Desde luego, esto constituye uno de los retos que todo intento de enseñar aspectos de nanociencias en las escuelas tiene que tomarse en cuenta. Si consideramos que cuando nos referimos a entidades pequeñas, todos los sujetos, incluidos quienes trabajan en el campo de NyN, construyen visualizaciones imaginadas de entidades físicas (ej. moléculas o conglomerados de moléculas) a escala humana perceptible para representarlos y generar ideas y acciones posibles con esas representaciones, resulta relevante que esas visualizaciones imaginadas puedan ser ubicadas en su escala correspondiente y tener así, una clara conceptualización de que una entidad a escala nanométrica es mucho más pequeña que, por ejemplo, una célula y más grande que un átomo. De la misma manera, es conveniente tener claro que entidades físicas en el rango de la nanoescala, puede tener distintos tamaños. Por ejemplo, una entidad puede ser centenares de veces mayor que otras y, sin embargo, seguir perteneciendo al dominio de las NyN. Si aspectos como estos no logran clarificarse en los alumnos, su único referente de los objetos es que son muy pequeños, sin que puedan ubicarlos entre las distintas entidades pequeñas.

Si bien es relevante conocer sobre las dificultades que presentan los alumnos en relación con el tamaño de los objetos, es necesario también conocer cómo ubican y en qué escala ocurren diversos procesos físicos, qui-

micos y biológicos. Esto permitiría tener un panorama más completo del reto sobre la visualización de escala que los alumnos tienen para abordar temas de nanociencia. Para ello, las preguntas tres y cuatro nos proporcionan ese panorama.

En la pregunta tres del cuestionario se intenta averiguar si los alumnos pueden identificar la escala a la que ocurre la emisión de luz en un led, la división celular y la evaporación del agua. Para la evaluación de sus respuestas se tomó en cuenta que el orden de magnitud al que ocurren estos fenómenos corresponde a la dimensión del objeto donde ocurren y, en lugar de considerar una respuesta exacta, se plantea la posibilidad de que el alumno exprese el valor de uno o dos órdenes de magnitud próximos al nivel del objeto donde ocurre el fenómeno.²

La cuarta pregunta pretende conocer las posibilidades de los alumnos de, a partir de un proceso observado en la escala humana como, por ejemplo, la fricción, establecer hasta qué entidades pequeñas ese proceso puede ser analizado. Así, en esta pregunta (la 4a) se pide a los alumnos describir hasta qué tamaño se debe considerar, para tener una explicación lo más completa posible sobre la fricción y, en su caso, que describan a qué escala ocurriría esa explicación (pregunta 4b).

Como pregunta abierta, en esta cuarta pregunta hay la posibilidad de que los alumnos expresen su respuesta de múltiples formas, recurriendo a diversos modelos físicos. Para valorarlas, se establecieron cuatro categorías de acuerdo con el tipo de modelo y nivel de referencia a las dimensiones requeridas para la explicación a la que hagan alusión. Las categorías son: (1) hay fricción entre las partes de cualquier tamaño; (2) la fricción ocurre por la interacción entre gránulos o rugosidades de las superficies en contacto; (3) la fricción ocurre por la interacción electromagnética entre moléculas, átomos de las superficies en contacto; (0) cualquier otra explicación fuera de las tres categorías previas.

Ejemplos de lo que responden los alumnos:

4a. —*El tamaño es invariablemente atómico porque la fricción es el resultado de las vibraciones atómicas de una parte del material que, de manera concomitante, hace vibrar los átomos del otro material. ... Cuando friccionan dos diamantes (nivel macroscópico), una molécula de etano (nivel microscópico) pierde un átomo de hidrógeno y se convierte en un radical etilo que estará ligado a la estructura del*

² En la pregunta sobre la luz de un led, el fenómeno ocurre a nivel atómico o de la red cristalina en un semiconductor, por lo cual se consideró como respuesta correcta el orden de una décima de ángstrom. Sobre la división celular, el tamaño de la célula puede ser desde una micra hasta 100 micras, por lo que se consideraron correctas respuestas dentro de ese orden de magnitud, y, sobre la evaporación del agua que ocurre por la separación de las moléculas de agua de su fase líquida para formar vapor de agua, se consideró que el tamaño de una molécula de agua está entre 3 y 5 ángstroms, tomándose como correctas las respuestas entre 1 y 10 ángstroms (de 0.1 a 1 nanómetros).

diamante. Por lo que las fuerzas atómicas son la principal causa del deslizamiento y no las superficies rugosas.

4b —*La escala está determinada por unidades atómicas. En las reacciones químicas intervienen fuerzas eléctricas, fuerzas de Van der Waals, ... (Estudiante 31, M-C19).*

Como podrá apreciarse, si bien este alumno reconoce que la fricción ocurre dentro de la categoría tres, su explicación está en función de reacciones químicas y, si bien menciona fuerzas eléctricas, muestra confusión entre los procesos que menciona.

4a —*Puede ser a una escala de un ser humano, ya que sería más sencillo explicarlo, como hacer un proceso de rozamiento con las manos o con otros objetos.*

4b —*De 0.1 a 0.01 (centi).* (Estudiante 9, M-PC19).

En este segundo ejemplo, las respuestas se ubican en la categoría dos, que es la más habitual que se dé en las clases de física en el bachillerato, pues la fricción se analiza como fuerzas de contacto, lo que refuerza lo conveniente de que, aún en casos como la enseñanza de la mecánica clásica, los alumnos pudieran tener una representación de las distintas escalas a las que ocurren los procesos físicos.

Las respuestas a las preguntas tres y cuatro muestran, nuevamente, que los alumnos no logran ubicar los procesos con los tamaños de los objetos y su correspondiente escala. En relación con la pregunta tres, se encuentra que, para M-C19, 22.85% de los alumnos (7 alumnos), identifican la escala de emisión de luz (1), 17.5% (cinco alumnos) la de división celular (2) y 5.7% (dos alumnos) la evaporación del agua (3). Por lo que toca al reconocimiento del nivel en el que puede explicarse la fricción, solo el 2.7% (dos alumnos) reconoce el nivel atómico-molecular, 22.85% (siete alumnos) el micrométrico y 2.85% (un alumno) el milimétrico. Para M-PC19, los porcentajes correspondientes son: 24.4% para la emisión de luz, 11.1% para la división celular y 2.2% para la evaporación del agua. En cuanto a la fricción, 2.2% reconoce el nivel atómico-molecular, 4.4% el micrométrico y 6.6% el milimétrico. Es de notar que el porcentaje de alumnos que no respondieron es mucho más alto en este caso (86.8%).

Este resultado de ambas muestras indica que, en un proceso de enseñanza de las NyN, no bastará con atender el problema de las escalas, sino que también habrá que poner atención a las dimensiones en las que ocurren los procesos, hacer comparaciones con los tamaños de los objetos y generar estrategias para abordarlos, como la presentación de imágenes correspondientes como se detallará más adelante.

Estos resultados, como veremos en el siguiente apartado, están estrechamente relacionados con su conceptualización de la materia y su comprensión de la generalización o no de las leyes físicas.

Propiedades de la materia y leyes físicas

Otro de los aspectos analizados para conocer los elementos con los que cuentan los alumnos para interpretar y representarse los temas que abordan las NyN son sus concepciones en torno a las propiedades de la materia y la universalidad de aplicación o validéz de las leyes de la física para el caso de las entidades pequeñas de la materia. Para ello se establecieron tres preguntas en el cuestionario.

En la pregunta cinco, se les presenta a los alumnos una sustancia (oro), en la que se enfatiza sobre algunas de sus características macroscópicas como maleabilidad y el color, y se pide a los alumnos establecer hasta qué escala se conservan estas características. Para valorar las respuestas de los alumnos, se tomó en consideración que el color amarillo y la maleabilidad del oro son propiedades macroscópicas que se pueden apreciar en láminas o polvo, esto es, en escala milimétrica. En cuanto al color, se estimó también que en joyería el denominado baño de oro es una capa de oro de espesor de 2 a 5 micras sobre otro metal base. Incluso el uso de nanopartículas de oro en coloides coloridos sirve para dar tonos dorados, por ejemplo, en la cerámica.

Las escalas sobre las cuales los alumnos podían ubicar sus respuestas fueron: a) miliescala, b) nanoescala, c) microescala, d) escala atómica (picoescala), e) macroescala. Las respuestas se valoraron de acuerdo con lo siguiente: cuando se incluye la opción d les asignó el valor 0; a las respuestas que incluyen todas las escalas excepto d se les asignó el valor 3; el valor 2 corresponde a las respuestas que incluyen hasta tres escalas válidas, y el valor 1 a las que seleccionan solo dos escalas válidas.

De los resultados se tiene que, el 40% (M-C19) y 49% (M-PC19) de los alumnos piensan que las propiedades de color y maleabilidad del oro se cumplen en todas las escalas, incluida la atómica, asignando así color y maleabilidad a los átomos de oro. Esto es consistente con diversas investigaciones sobre ideas previas en las que los alumnos trasladan las propiedades macroscópicas de las sustancias hasta los átomos, asignándoles color, dureza, etc. Son pocos los alumnos que logran reconocer todas las escalas válidas (8.6% y 5%) y buena parte de ellos (31.4% y 46%) aunque logra excluir la escala atómica, al parecer, de manera aleatoria, identifica tres escalas válidas pues seleccionan tres o dos de esas escalas de manera inconsistente.

Otro aspecto relevante es conocer las fuerzas fundamentales que los alumnos identifican que se aplican al nivel de la nanoescala. Para ello, se elaboró la sexta pregunta. En ella se indica a los alumnos que determinen si las fuerzas gravitacional, magnética, eléctrica y nuclear ocurren en los procesos a nivel nanoescala. Los alumnos pueden indicar si todas o algunas de esas fuerzas se aplican en ese nivel, por lo que sus respuestas se clasifican y valoran de acuerdo con los conjuntos de selecciones que llevan a cabo. Así, a los casos en los que incluyen las fuerzas nucleares y gravitacionales se les asigna el valor 0, aquí cabe aclarar que si bien la fuerza gravitacional está presente en escala nanométrica, es extremadamente pequeña, por lo tanto no es signifi-

cativa en los procesos a esa escala y, desde luego, las fuerzas nucleares tampoco son relevantes. Al nivel nanométrico, la interacción se da principalmente entre las moléculas por las fuerzas eléctricas y magnéticas o de estas moléculas con la radiación electromagnética, por ello, se les asignó el valor 2 a las respuestas que incluyen las fuerzas eléctrica y magnética y el valor de 1 a los que incluyen estas dos fuerzas pero introducen la gravitacional o la nuclear. Como se aprecia en la gráfica de las figuras 4A y 4A', solo el 11.4% y 13.3% de los alumnos, correspondientes a cada muestra, reconoce que únicamente aplican las fuerzas eléctrica y magnética, mientras que en los demás casos incluyen a la fuerza gravitacional, la nuclear o ambas. Este resultado, puede estar asociado con los mismos procesos de enseñanza como se ha señalado, donde es común, como lo muestran diversos libros de texto, que cuando se explican esas fuerzas, sobre todo las de nivel macroscópico, no se hace énfasis en las condiciones de validez de las fuerzas fundamentales.

FIGURAS 4A Y 4A'. Porcentajes de respuesta de acuerdo con el valor de reconocimiento de fuerzas: 0 si incluyen las fuerzas gravitacional y nuclear; 1 si incluye la fuerza gravitacional o la nuclear; 2 si solo incluyen fuerzas eléctrica y magnética.



Fuente: Elaboración de los autores.

Como complemento a la pregunta seis, la pregunta siete pretende determinar si los alumnos pueden distinguir que no todas las leyes de la física son aplicables a todas las escalas. Para ello, se pide que respondan sí o no a la afirmación de que las leyes de la física se aplican en todos los casos desde las galaxias hasta los átomos y que justifiquen su respuesta. En este caso en M-C19, el 57% de los alumnos responde que sí hay diferencia y 37% que no. Para M-PC19 los datos son semejantes 51% responden que sí hay diferencias y 42.2% que no. Esto está estrechamente relacionado con su ambigüedad para determinar las fuerzas que se aplican en la nanoescala pues, nuevamente, pone de relieve que no hay una clara distinción entre el tamaño de la materia y sus interacciones, sean estas expresadas como fuerzas o como leyes.

En cuanto a sus argumentos, como podrá notarse de los siguientes ejemplos de respuestas, son poco explícitos y se limitan a remarcar su selección de sí o no.

Las leyes de la física no se aplican por igual a todos los objetos.

- *A mi consideración no es así, debido a que depende el tamaño de ciertas cosas, depende de sus propiedades o bien de sus elementos, y esto no se puede aplicar por igual, se tiene que tener esa consideración, es como si se dijera que la casa de una persona con enanismo será igual a la casa de una persona con acromegalia, evidentemente no, ya que las dos cuentan con necesidades diferentes, al igual que con otras cosas.* (Estudiante 7, M-C19)

Las leyes de la física se aplican por igual a todos los objetos.

- *Las leyes de la física aplican para nivel macroscópico cómo nanoscópico ya que para que se vuelvan una ley tienen que pasar por experimentos que las comprueben en ambos niveles.* (Estudiante 14, M-PC19)

Los resultados obtenidos a los cuestionamientos sobre estructura de la materia y aplicabilidad de las leyes físicas ponen de manifiesto que los alumnos presentan dificultades de comprensión de los aspectos básicos de la física y, por lo tanto, que toda propuesta de enseñanza de las NyN requiere de no dar por supuesto que los alumnos tienen una clara concepción de la materia y los fundamentos de la física, así como reconocer las principales ideas previas que tienen para abordarlas en las propuestas.

Como es de notar de las respuestas de los alumnos en esta sección, son semejantes para ambas muestras con dos contextos escolares distintos (a excepción de la identificación de escalas con objetos). Los resultados de ambas muestras presentan un panorama de las dificultades que tienen los alumnos sobre la materia y sus tamaños, sobre los procesos físicos y las escalas a las que estos ocurren, así como a su percepción de las fuerzas y leyes y su aplicabilidad en toda escala. Estos aspectos son importantes de tomar en cuenta pues, de no tener ninguna consideración al respecto, es probable que toda acción educativa o de divulgación, contribuya a esa confusión y, en lugar de hacer notar lo relevante de las nanociencias y que los alumnos dimensionen lo que implica en términos de los procesos y valoren las investigaciones y desarrollos que implican, solo quedará la difusa idea de que las nanociencias tienen que ver con pequeñas partes de la materia.

Parte 2. Las percepciones de los alumnos

Las siguientes preguntas se elaboraron con la finalidad de saber si los alumnos tienen información sobre las relaciones que guardan las nanociencias con las ciencias básicas y diversos campos disciplinarios. También, para saber si conocen algunas de sus aplicaciones y, del interés que tienen por conocer más sobre las NyN. A diferencia de estudios que indican las problemáticas que pre-

sentan los alumnos para la comprensión de los temas de nanociencias como se mostró previamente, en cuanto la percepción, interés y conocimiento general sobre las implicaciones de las NyN, se han llevado a cabo diversos estudios en el ámbito nacional. Algunos de ellos han mostrado las percepciones de estudiantes universitarios sobre la regulación, confianza y uso de las NyN así como sus campos de aplicación (Delgado y Peña, 2011; Mata y Peña, 2012).

Sin embargo, no se tienen estudios sobre el nivel de bachillerato que den cuenta de ese tipo de temas y, sobre todo, de cuál es el interés que tienen los alumnos para que las NyN se introduzcan en la escuela, por lo que esta segunda parte del análisis nos aportará datos sobre esos aspectos.

La pregunta ocho pide a los alumnos establecer con cuáles de las ciencias, física, química y/o biología, las nanociencias están estrechamente relacionadas o forman parte. Para ello se ha considerado que las nanociencias se fundamentan, principalmente, en la física y la química, y puede tener repercusiones en cualquier área de la ciencia y la tecnología, como pueden ser las ingenierías y las ciencias de la vida. La valoración de esta pregunta se determinó por el número de ciencias que indican los alumnos con las cuales se relacionan las NyN, en una escala de tres a uno, con cero cuando no hay respuesta. Los resultados muestran que la mayoría de los alumnos de la muestra M-C19, esto es 65.7% relaciona las tres ciencias (biología, física y química) y el 11.4% dos de ellas, principalmente, física y química, sin embargo, es significativo el número de alumnos que no responde (23%). Por lo que toca a M-PC19, los porcentajes de respuesta son menos orientados hacia las tres ciencias pues el porcentaje que las incluye es 38%, la inclusión de dos de ellas 24% y al igual que en M-C19 eligiendo principalmente física y química y, a diferencia de la primera muestra, en M-PC19, 38% selecciona física como ciencia relacionada con NyN, probablemente influenciados por las clases presenciales de física.

Para ampliar el espectro de posibles relaciones que los alumnos conocen, se cuestiona (pregunta nueve) sobre los campos de relación y aplicación con las que las NyN tiene un vínculo estrecho. La pregunta pide que los alumnos establezcan y expliquen la relación entre las NyN y ocho áreas o campos del conocimiento: 1) medicina, 2) nuevos materiales, 3) partículas elementales, 4) bioquímica, 5) desarrollo de computadoras, 6) sociología, 7) ingeniería espacial y 8) ingeniería mecánica. Desde luego no es una lista que agote todas las aplicaciones e implicaciones de las nanociencias, pero se han considerado algunas de las más conocidas y de las que los profesores han mostrado mayor conocimiento (Sakhnini y Blonder, 2018). En este caso la valoración fue de siete a cero, considerando un óptimo de siete relaciones (excepto sociología). En la figura 5A y 5A', se puede apreciar que son pocos los alumnos (6.1% y 2%) que relacionan las siete áreas significativas y, con porcentajes similares, diversos tipos de relaciones. Como en la pregunta anterior, es significativo el número de alumnos que no responde (más de 40% en ambas muestras).

Como podrá notarse, los alumnos reconocen una relación más estrecha de las NyN con medicina y bioquímica, seguido del desarrollo de nuevos ma-

teriales y computadoras. Las relaciones con las ingenierías son menores y solo un estudiante de la primera muestra y uno de la segunda establecen relación con la sociología. En la pregunta 9 también se solicita la argumentación de los alumnos. Ejemplos de sus respuestas en relación con las áreas de aplicación son:

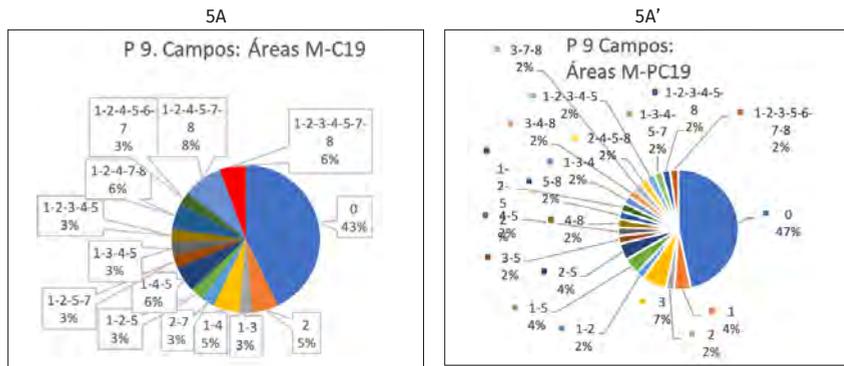
Medicina:

Se relacionan porque la nanotecnología en la medicina permite la creación de órganos artificiales y con este tipo de innovaciones tecnológicas se consigue manipular estructuras y propiedades a nanoescala como manejar células, virus o incluso piezas de ADN. (Estudiante 1, M-C19)

Desarrollo de computadoras:

La biotecnología se aplica a las ciencias de la vida. La nanotecnología se centra generalmente en incrementos o avances computacionales, en un mejor rendimiento electrónico y en la producción y almacenamiento de energía para diversas aplicaciones. (Estudiante 13, M-PC19)

FIGURAS 5A Y 5A'. Porcentajes de alumnos que relacionan de siete hasta un área de conocimiento con las aplicaciones de las nanociencias. El 0 indica que no hay respuesta y los números y secuencia de números indican con qué campo de conocimiento los alumnos relacionan las nanociencias.



Fuente: Elaboración de los autores.

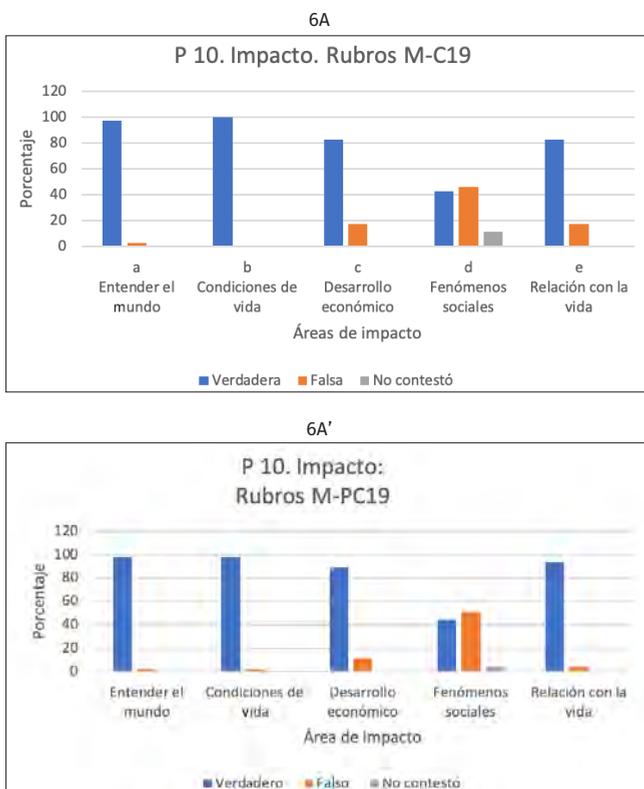
Como podrá notarse, si bien los resultados tanto de quienes no responden como de quienes relacionan todos los campos de conocimiento son semejantes en ambas muestras, la dispersión de respuestas en la muestra pospandemia es mayor, indicando, posiblemente una selección más aleatoria.

¿Qué implicaciones conocen los alumnos que han tenido las nanociencias y la nanotecnología? Esta pregunta se abordó en el ítem 10 del cuestionario. La pregunta tiene cinco oraciones que los alumnos deben clasificar como falso o verdadero y argumentar su elección. Las oraciones son: a) las nanociencias nos ayudan a entender mejor nuestro mundo; b) la nanotecnología mejora

nuestras condiciones de vida; c) la nanotecnología promueve el desarrollo económico; d) la nanotecnología puede utilizarse para analizar fenómenos sociales, y, e) la nanotecnología está fuertemente relacionada con nuestra vida diaria.

Las gráficas de la figuras 6A y 6A', dan cuenta de cómo es la relación falso-verdadero para cada una de las opciones. Se aprecia que, en ambas muestras, en las oraciones a), b), c), y, e), la mayoría de los alumnos las consideran verdadera, mientras que para la oración d) no hay tendencia clara. Como en los casos precedentes, la argumentación de los alumnos es precaria, la mayoría se limitan a reafirmar su selección.

FIGURAS 6A Y 6A'. Porcentaje de respuestas falso-verdadero para las cinco opciones de la pregunta 10.



Fuente: Elaboración de los autores.

Considerando las justificaciones expresadas en las preguntas 9 y 10, se puede afirmar, en general, que la visión de los estudiantes de las NyN, está en el desarrollo de nuevos materiales y dispositivos que pueden tener aplicación, impacto y relación con diversas áreas; principalmente en medicina, ciencias de

la vida y en el desarrollo de dispositivos tecnológicos. Los resultados de ambas preguntas nos indican que los alumnos son conscientes de que las NyN son relevantes para el desarrollo científico y tecnológico.

¿Quiéren los alumnos conocer de nanociencias en la escuela?, ¿bajo qué modalidad prefieren que se enseñe nanociencias en el bachillerato? Para conocer sus ideas sobre esas preguntas se cuestionó a los alumnos (ítem 11) si, en caso de incorporar el tema de las nanociencias cuál sería su preferencia. Se propusieron para ello ocho opciones:

- a) Debería integrarse el tema de nanociencias y nanotecnología en el currículum. ()
- b) Hacer experimentos sencillos para aprender los principios de las nanociencias y la nanotecnología. ()
- c) Desarrollar actividades en mi escuela para promover las nanociencias y nanotecnología. ()
- d) Proporcionar diversas lecturas sobre nanociencias y nanotecnología. ()
- e) No incorporar este tema de ninguna forma en la escuela. ()
- f) Solamente dar pláticas o conferencias sobre las nanociencias y nanotecnología. ()
- g) Enseñarán las aplicaciones prácticas de las nanociencias y nanotecnología. ()
- h) Enseñar estos temas solamente en la universidad. ()

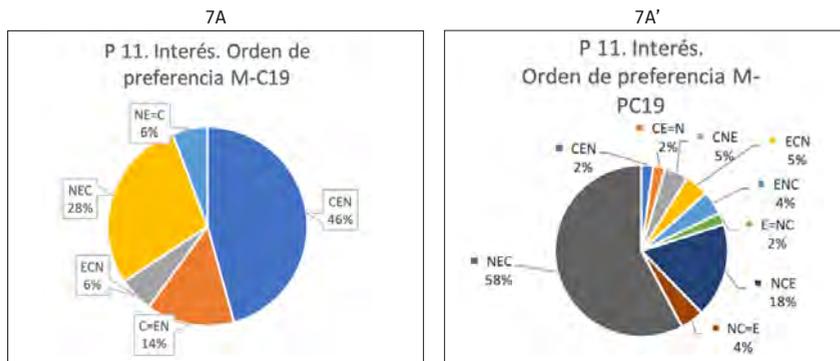
Estas opciones se clasificaron para su análisis en tres categorías: *curricular* (C). Son las opciones que, de alguna manera, implican la incorporación de los temas de NyN en los planes y programas de estudio. Este grupo lo integran las opciones a, b, d y g; *escolar* (E). Son las opciones que aceptan la difusión o divulgación de los temas de las NyN en actividades extracurriculares dentro de los planteles escolares. Este grupo lo integran las opciones c y f; *no escolar* (N). Las acciones elegidas están fuera del ámbito escolar del bachillerato o bien no tienen ningún interés para los alumnos, lo que se corresponde con las opciones e y h. Para asignar valor a sus respuestas y cómo cada alumno hace una selección de posibilidades en orden de preferencia, se determinaron los patrones de respuesta según el promedio de preferencia, es decir, un patrón puede ser CEN indicando que el mayor promedio está en la selección de la categoría C, después la categoría E y, finalmente, el menor promedio para la categoría N. En caso de igualdad de promedios por categoría, esto señala en la cadena con un signo de igual. Por ejemplo, el patrón C = EN, indica que los alumnos tienen la misma preferencia por la categoría curricular que por la escolar. Los patrones encontrados fueron CEN, C = EN, ECN, NEC, NE = C.

En las figuras 7A y 7A' se muestran los porcentajes para cada cadena o patrón de respuesta. Como puede apreciarse, este es otro caso con resultados diferentes en cada muestra. Mientras que para M-C19 un porcentaje significativo de alumnos (46%) muestran interés en que las NyN se incorporen al

currículo y a las actividades escolares y, prácticamente, no consideran que no deben ser enseñadas en el bachillerato (CEN), en M-PC19 el resultado es opuesto, 58% no muestra interés en que se incorporen al currículo ni a las actividades escolares (NEC). Para M-C19, 28% de los alumnos prefieren, en primer lugar, que no se enseñe en el bachillerato, seguido de que se enseñen sin incorporar al currículum y muy pocos los que sí prefieren su incorporación curricular (NEC) y, para M-PC19, es muy bajo el porcentaje que tiene interés porque las NyN se incorporen al currículo escolar (2% para CEN) y prevalece la negativa a incorporarlo al currículo con 18% para NCE, que combinado con NEC, da como resultado que la mayoría de los alumnos de esta muestra (76%) no tiene interés en la incorporación curricular y escolar de las NyN. Los demás patrones de ambas muestras dan indicios de no tener una preferencia clara.

Estos resultados muestran que, a pesar de reconocer la relevancia de las NyN para la forma actual de vida y los beneficios tecnológicos que puede traer, no manifiestan gran entusiasmo en una muestra y prácticamente nulo en la otra, para que este tema forme parte del programa curricular sino, en todo caso, como actividades que pueden llevarse en la escuela y fuera de ella pero complementarias como las de divulgación.

FIGURAS 7A Y 7A'. Las gráficas muestran el nivel de interés por incluir las NyN en el currículum, esto es, como temas obligatorios y con actividades escolares así como la falta de interés por su incorporación en la escuela.



Fuente: Elaboración de los autores.

Como podrá notarse, la mayoría de los datos son semejantes en ambas muestras, dando cuenta de los mismos problemas y dificultades para comprender las escalas y asociarlas con objetos y procesos, así como las relaciones entre propiedades de la materia y leyes físicas a escala nanométrica. También, son semejantes sus percepciones sobre los temas y áreas que tienen relación con las NyN.

Los dos resultados que muestran diferencia significativa son la identificación de esclas para el tamaño de los objetos y el interés que muestran para que

este campo de la ciencia y la tecnología se incorpore de manera curricular y escolar. Dado el tamaño de las muestras y el carácter exploratorio del presente estudio, no es posible establecer alguna hipótesis explicatoria fundamentada. Sin embargo, sí indica aspectos en los que es necesario profundizar, especialmente en la falta de interés mucho mayor en la muestra que ya ha estado presencialmente en la escuela, de la que estuvo a distancia durante la pandemia, puesto que inicialmente podría haberse pensado que los alumnos en la escuela presentarían mayor interés.

Consideraciones finales

Sin duda las NyN son temas importantes en la formación de los jóvenes y cada vez lo serán más y, probablemente en el futuro, formarán parte de los currículos de ciencias como lo ha sido la estructura de la materia y las energías renovables. Así, es relevante que se lleven a cabo esfuerzos para ir encontrando mejores formas educativas de hacerlo. Para ello, es necesario conocer los problemas a los que esos esfuerzos se enfrentarán y que, como se muestra en este breve estudio, van desde los problemas de reconocimiento y comprensión de procesos y objetos a escalas pequeñas hasta el escaso interés de los alumnos para que este tema sea incorporado a su ámbito escolar. Aspectos todos ellos que no pueden pasarse por alto en el diseño y desarrollo de proyectos que pretendan llevar las NyN a las escuelas, sea del bachillerato o de otros niveles escolares.

En el desarrollo de proyectos de incorporación de las NyN en las escuelas de una forma que tome en cuenta las problemáticas que este tema implica en cuanto a comprensión de las entidades pequeñas en los procesos físicos, químicos y biológicos, es importante tomar en cuenta enfoques educativos recientes como el de transformación representacional apoyados con el uso de múltiples representaciones externas (Pozo y Flores, 2007; Prain y Tytler, 2012; Flores-Camacho, García-Rivera, Gallegos-Cázares y Calderón-Canales, 2020). Este enfoque educativo implica reconocer que, más allá de los conceptos, los alumnos construyen representaciones que implican la contextualización de los conocimientos específicos y procesos de interpretación, que les permiten hacer inferencias sobre los fenómenos naturales.

El desarrollo de propuestas educativas con este enfoque implica que, todo proceso que se implemente debe contemplar que cada temática, como la de que los alumnos puedan diferenciar qué leyes físicas son aplicables en las escalas pequeñas, cuente con diversas formas de representación. Esto es, establecer formas narrativas (directas o con analogías), situaciones experimentales, gráficas, esquemas y dibujos entre otros, de manera que el alumno tenga elementos para, a su vez, elaborar sus propias representaciones con los mayores elementos interpretativos posibles, pues como se ha mostrado en la literatura, cada forma de representación tiene características y construcciones, que permiten llevar a cabo inferencias específicas y, por tanto, diversas formas de comprensión de los temas (Rost y Knuuttila, 2022). Como

un ejemplo indicativo del uso de estos resultados para el desarrollo de procesos didácticos, se presenta una breve introducción para abordar el tema de las leyes físicas y su aplicabilidad en distintas escalas. Así, un primer paso es considerar que, cuando se aborde este tema en una propuesta de introducción de las NyN, para cada ley física que se considere en la propuesta, hay que presentar, además de su formulación matemática y su descripción, su ámbito de aplicación, lo cual puede hacerse, en primer lugar, con imágenes, las cuales pueden ser fotografías, videos e incluso dibujos. A partir de estas imágenes es deseable preguntar a los estudiantes sobre los tamaños (escala) de lo que están observando y hacerlos conscientes del rango de aplicabilidad, así como de que ellos expliciten con algunas formas de representación ese reconocimiento. En segundo lugar, proponer llevar a cabo acciones donde se apliquen esas leyes, por ejemplo resolviendo alguna situación matemática, haciendo alguna deducción o explicación que implique la ley, o bien llevando a cabo una actividad práctica donde sea posible, todo lo cual deberá ser acompañado, nuevamente, de la explicitación, por parte del estudiante de su escala de aplicabilidad, ejemplificada no solamente con los valores de la escala misma, sino también de expresiones con diversas formas de representación como esquemas, dibujos o imágenes que lo ejemplifiquen. Con las acciones precedentes (desde luego puede haber otras que los docentes o proponentes del proyecto pueden desarrollar) se espera que los alumnos tengan una representación más completa y contextualizada de las leyes físicas, por lo cual, en principio, podría llevarse a cabo otra acción como el analizar con los alumnos las situaciones donde no se aplican esas leyes y sus causas; esto, de nueva cuenta, deberá hacerse con diversas formas de representación. Es deseable que las propuestas finalicen con un reporte en el cual expliciten la comprensión de tema como si fueran a explicarlo a otras personas.

Desde luego, todo enfoque, como el de transformación representacional aquí propuesto, tiene diversas formas de instrumentarse, y esto dependerá de los elementos con los que cuenten tanto quienes hagan la propuesta como los docentes.

Si bien lo que aquí se presenta tiene la restricción de haber analizado una muestra pequeña en cada caso, sus resultados son coincidentes con otros estudios más amplios desarrollados en diversos países, esto no impide reconocer sus limitaciones y la necesidad de ampliar la muestra y profundizar en varios aspectos, así como incluir otros contextos escolares y obtener con ello un conjunto de conclusiones fortalecidas que orienten futuros desarrollos para incorporar curricularmente las NyN.

Referencias

- Adadan, E., Akaygun, S. y Sanyal, A. (2017). Size-dependent properties of matter: is the size of a pill important? *Science Activities*, 54(3-4): 86-95. <https://doi.org/10.1080/00368121.2017.1395790>.

- Blonder, R. y Mamlok-Naaman, R. (2016). Learning about teaching the extracurricular topic of nanotechnology as a vehicle for achieving a sustainable change in science education. *International Journal of Science and Mathematics Education*, 14: 345-372. <https://doi.org/10.1007/s10763-014-9579-0>.
- De Guzma, E. y Sanjay, N. (2019). Refining student's explanations of an unfamiliar physical phenomenon-microscopic friction. *Research on Science Education*, 49: 1177-1211. <https://doi.org/10.1007/s11165-017-9650-2>.
- Delgado, G. C. y Judith Sarí Peña, J. S. (2011). Análisis de percepción sobre la nanociencia y la nanotecnología: el caso de la comunidad universitaria de la UNAM. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinarias en Nanociencias y Nanotecnología*, 4(1): 85-97. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2011.1.51138>.
- Duncan, R. G., Rogat, A. D. y Yarder, A. (2009). A learning progression for deepening students' understandings of modern genetics across the 5th-10th grades. *Journal of Research in Science Teaching*, 46(6): 655-674. <https://doi.org/10.1002/tea.20312>.
- Flores-Camacho, Fernando, Beatriz Eugenia García-Rivera, Leticia Gallegos-Cázares y Elena Calderón Canales. (2020). *Representaciones y aprendizaje de las ciencias*. México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Greenberg, A. (2009). Integrating nanoscience into de classroom: perspectives on nanoscience education projects. *ACS Nano*, 3(4): 762-69. <https://doi.org/10.1021/nn900335.r>.
- IRRESISTIBLE Project .(2022). <http://www.irresistible-project.eu>.
- Jackman, J., Cho, D. J., Lee, J., Ming, J., Blesenbacher, F., Bonnell, D. A., Hersam, M. C., Weiss, P. S. y Cho, N. J. (2016). Nanotechnology education for the global world: training the leaders of tomorrow. *ACS Nano*, 10: 5595-5599. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b03872>.
- Lan, Y. L. (2012). Development of an attitude scale to asses K-12 teachers' attitudes toward nanotechnology. *International Journal of Science Education*, 34(8): 1189-1210. <https://dx.doi.org/10.1080/09500693.2011.651657>.
- Magana, A. J., Brophy, S. P. y Bryan, L. A. (2012). An integrated knowledge framework to characterize and scaffold size and scale cognition (FS2C). *International Journal of Science Education*, 34(14): 1281-2203. <https://dx.doi.org/10.1080/09500693.2012.715316>.
- Mata, J. M. y Peña, J. S. (2012). Análisis de la percepción de la nanociencia y nanotecnología: el caso de la comunidad universitaria de UAM, UDLAP e IPN. *Mundo Nano. Revista de Nanociencias y Nanotecnología*, 5(9): 81-96. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2012.9.45238>.
- Meinguer, J. (2019). La comunicación de la nanotecnología del carbono como una herramienta para impulsar el pensamiento crítico en la educación química preuniversitaria. *MundoNano. Revista Inmterdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 12(22): 3-35. <https://dx.doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2019.22.61953>.
- Mills Shaw, K. Van Horne, K., Zhang., H. y Boughman, J. (2008). Essay contest reveals misconceptions of high school students in genetics content. *Genetics*, 178(3): 1157. <https://doi.org/10.1534/genetics.107.084194>.

- Pozo, J. I. y Flores, F. (eds.). (2007). *Cambio conceptual y representacional en el aprendizaje y la enseñanza de la ciencia*. Madrid: Antonio Machado Libros.
- Prain, V. y Tytler, R. (2012). Learning through constructing representations in science: a framework of representational construction affordances. *International Journal of Science Education*, 34(17): 2751-2773. <https://doi.org/10.1080/09500693.2011.626462>.
- Rodríguez, D. D. y Ávila, A. G. (2011). Experiencias en micro y nano escalas para niños y jóvenes. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 4(2): 121-128. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2011.2.45080>.
- Rost, M. y Knuuttila, T. (2022). Models as epistemic artifacts for scientific reasoning in science education research. *Education Sciences*, 12(276): 1-20. <https://doi.org/10.3390/educsci12040276>.
- Sánchez-Mora, M. y Tagüeña, J. (2011). El manejo de las escalas como obstáculo epistemológico en la divulgación de la nanociencia. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 4(2): 83-102. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2011.2.45011>.
- Sakhnini, S. y Blonder, R. (2016). Nanotechnology applications as a context for teaching the essential concepts of NST. *International Journal of Science Education*, 38(3): 521-538. <https://dx.doi.org/10.1080/09500693.2016.1152518>.
- Sakhnini, S. y Blonder, R. (2018). Insertion points of the essential nanoscale science and technology (NST) concepts in the Israeli middle school science and technology curriculum. *Nanotechnology Review*, 7(5): 373-391. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2018-0026>.
- Shank, P., Wise, A., Stanford, T. y Rosenquist, A. (2009). *Can high school students learn nanoscience? An evaluation of the viability and impact of the nanoscience curriculum*. SRI International.
- Sgouros, G. y Stavrou, D. (2019). Teachers' professional development in nanoscience and nanotechnology in the context of a community learners. *International Journal of Science Education*, 41(15): 2070-2093. <https://dx.doi.org/10.1080/09500693.2019.1659521>.

ANEXO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
ESCUELA NACIONAL COLEGIO DE CIENCIAS Y HUMANIDADES
PLANTEL SUR
PROYECTO NANOCIENCIA Y NANOTECNOLOGÍA EN EL BACHILLERATO
PAPIME PE103420

El presente cuestionario tiene por propósito saber qué es lo que un estudiante del Bachillerato opina sobre la nanociencia y la nanotecnología en un contexto general, no cuánto sabe sino qué información tiene respecto a estos conceptos con el fin de estructurar actividades para poder atender estas inquietudes dentro de sus clases normales en el nivel referido. No es con el fin de evaluación del curso sino por la investigación educativa.

Nombre: _____ Grupo: _____

Por favor responda en función de lo que usted tiene entendido sobre estos conceptos:

I Tamaño y escala.

1. Ordene los objetos de acuerdo con su tamaño. Ponga el número correspondiente en la casilla. (Note que los objetos no están a escala real).

										
Huevo de gallina	Bacteria	Célula de glóbulo rojo	Doble hélice de DNA	Célula de huevo humano	Molécula de agua	Hormiga	Cabello humano (diámetro)	Virus	Átomo de carbón	Niño
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
<input type="text"/>	<input type="text"/>									

Fuente: Tomado de Magnana et al. (2012).

Coloque en los espacios correspondientes a diversas escalas los objetos que corresponden por su tamaño a cada escala. Coloca el número correspondiente del objeto en cada escala.

Objetos	Escala en metros
Huevo de gallina (1)	10 — 1.0
Bacterias (2)	
Diámetro de un glóbulo rojo (3)	1.0 — 0.1 (deci)
Diámetro de la doble hélice del DNA (4)	
Célula del huevo humano (5)	0.1 — 0.01 (centi)
Molécula de agua (6)	
Hormiga (7)	0.01 — 0.001 (mili)
Diámetro del cabello humano (8)	
Virus (9)	0.001 — 0.000001 (micro)
Átomo de carbón (10)	
Altura de un niño (11)	0.000001 — 0.000000001 (nano)
	0.000000001 — 0.000000000001 pico (escala atómica)

2. Aproximadamente: a) ¿cuántas veces es mayor la altura de un niño que la longitud de una hormiga? _____ ; b) ¿cuántas veces es mayor el diámetro de un glóbulo rojo que la longitud de una bacteria? _____ .

II Procesos que ocurren en las escalas pequeñas.

3. ¿A qué escala piensas que ocurren los siguientes procesos?: a) emisión de luz de un led _____ ; b) división de una célula _____ ; c) evaporación del agua _____ .
4. La fricción entre dos superficies es un proceso que has observado diariamente. Explicarlo implica considerar las fuerzas entre superficies grandes como las suelas de nuestros zapatos con el piso, hasta en las

partes muy pequeñas de la materia de las superficies entre las que ocurre.

- a) ¿Hasta qué tamaño crees que se deba llegar para tener una explicación más completa de la fricción entre materiales? Elabora una explicación de tus ideas:

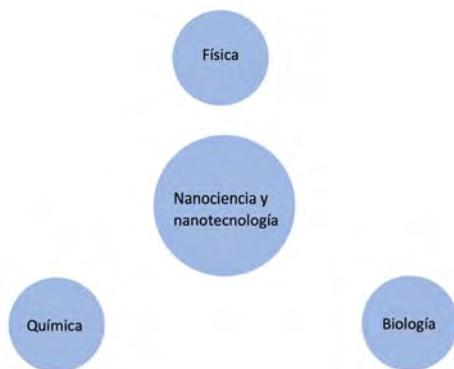
- b) ¿En qué escala crees que se ubican las partes más pequeñas que permitirían la explicación que has elaborado? Proporciona el nombre de la escala o escribe aproximadamente en potencias de 10 o con decimales de la escala aproximada que has pensado resuelve la pregunta.

III Propiedades de la materia y leyes y relaciones que se aplican en las escalas pequeñas.

5. Entre las propiedades del oro se encuentran su color y su maleabilidad. ¿En cuáles de las siguientes escalas piensas que esas propiedades se conservan? Puedes seleccionar más de una.
a) Miliescala, b) nanoescala, c) microescala, d) escala atómica (picoescala), e) macroescala.
6. ¿Cuáles de las siguientes fuerzas crees que se apliquen al nivel de la nanoescala?:
a) fuerza gravitacional, b) fuerza magnética, c) fuerza eléctrica, d) fuerzas nucleares.
7. Muchas personas piensan que las leyes de la física se deben aplicar por igual a toda la materia no importando su tamaño, esto es, al nivel de las galaxias o al nivel de los átomos. ¿Cuál es tu opinión? ¿Cómo la justificas?

IV Las nanociencias y la nanotecnología y los campos en los que se investigan.

8. ¿Con cuál de las siguientes ciencias básicas se relacionan la nanociencia y la nanotecnología? Traza una línea con la o las que se relacionan.



9. De la siguiente lista, selecciona aquellas que consideras tienen una estrecha relación con las nanociencias y nanotecnología. Justifica la selección que hiciste.

Medicina
Análisis y desarrollo de nuevos materiales
Estudio de partículas elementales
Bioquímica
Desarrollo de computadoras
Sociología
Ingeniería espacial
Ingeniería mecánica

V Impacto de la nanociencia y la nanotecnología.

10. Explica la razón que hay para afirmar que las siguientes oraciones son verdaderas o falsas:

a) Las nanociencias nos ayudan a entender mejor nuestro mundo.

b) La nanotecnología mejora nuestras condiciones de vida.

c) La nanotecnología promueve el desarrollo económico.

d) La nanotecnología puede utilizarse para analizar fenómenos sociales.

e) La nanotecnología está fuertemente relacionada con nuestra vida diaria.

VI Interés por las nanociencias y la nanotecnología.

11. En tu plantel hay profesores de ciencias interesados en incorporar el tema de las nanociencias y la nanotecnología. Numera del 1 al 10 por orden de preferencia las siguientes acciones:

- a) Debería integrarse el tema de las nanociencias y la nanotecnología en el currículum. ()
- b) Hacer experimentos sencillos para aprender los principios de las nanociencias y la nanotecnología. ()

- c) Desarrollar actividades en mi escuela para promover las nanociencias y la nanotecnología. ()
- d) Proporcionar diversas lecturas sobre las nanociencias y la nanotecnología. ()
- e) No incorporar este tema de ninguna forma en la escuela. ()
- f) Solamente dar pláticas o conferencias sobre las nanociencias y la nanotecnología. ()
- g) Enseñar las aplicaciones prácticas de las nanociencias y la nanotecnología. ()
- h) Enseñarlas solamente en la universidad. ()

Aplicaciones de los nanodiamantes fluorescentes

Applications of fluorescent nanodiamonds

Ana Carolina Rodríguez-Báez,* Nayeli Pérez-Morales,*
Santos Adriana Martel Estrada**,* †

ABSTRACT: Nanodiamonds are carbon-based particles that exhibit characteristics that open the opportunity to various application areas such as drug transport, cell tracking, cell biomarkers, etc. The properties of these nanostructures allow their use in a wide selection of industries, thanks to the fluorescence they produce. The fluorescence of nanodiamonds is related to color centers. The objective of this work is to collect documentary information on fluorescent nanodiamonds. In conclusion, these nanoparticles have various challenges, such as particle size, the formation of functional crystallographic defects in their nucleus, as well as the homogeneity of their surface.

KEYWORDS: nanodiamonds, fluorescent nanodiamonds, carbon-based nanomaterials, color centers, vacancies.

RESUMEN: Los nanodiamantes son partículas basadas en carbono cuyas características abren la oportunidad a una gran variedad de áreas de aplicación como transporte de fármacos, rastro celular, biomarcadores celulares, etc. Las propiedades que presentan estas nanoestructuras permiten su uso en una amplia selección de industrias, gracias a la fluorescencia que producen. La fluorescencia de los nanodiamantes está relacionada con centros de color, originados en vacancias en el mismo. El objetivo de este trabajo es recopilar información documental sobre los nanodiamantes fluorescentes. Estas nanopartículas plantean diversos retos, tales como el tamaño de partícula, la formación de defectos cristalográficos funcionales en su núcleo, así como la homogeneidad de su superficie.

PALABRAS CLAVE: nanodiamantes, nanodiamantes fluorescentes, nanomateriales a base carbono, centros de color, vacancias.

Introducción

Los diamantes son una estructura cristalina consistente de dos entramados cúbicos centrados en la cara. Un entramado se desplaza con respecto al otro a lo largo de un espacio diagonal cúbico elemental en una cuarta parte de su longitud (Preston, 1945). Es considerado una forma alotrópica metaestable del carbono con los átomos arreglados en una variación de la estructura cristalina cúbica centrada en la cara (Zhang *et al.*, 2018).

El carbón elemental puede ser considerado químicamente inerte debido a su estabilidad termodinámica, por lo que usualmente el grafito sólido es utilizado como estado de referencia en las mediciones termodinámicas (Chang,

Recibido: 24 de abril, 2020. Aceptado: 14 de noviembre, 2022. Publicado: 21 de febrero 2023.

* Universidad Tecnológica de Ciudad Juárez.

** Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

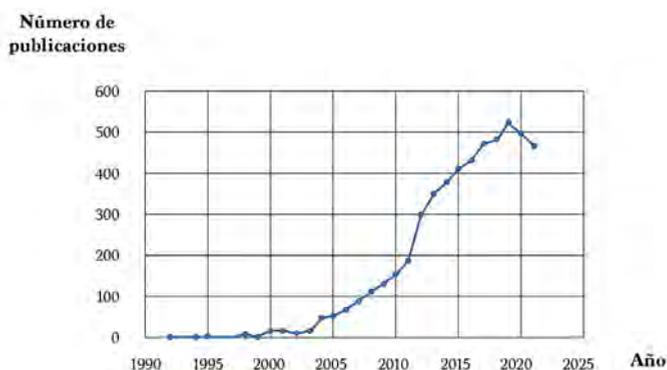
† Autora de correspondencia: adriana.martel@uacj.mx



Hsiao y Su, 2018). Esta propiedad también le pertenece a los nanodiamantes (NDs) que, a diferencia de otras nanopartículas fluorescentes que contienen metales pesados, como los puntos cuánticos, los NDs consisten de carbón en sp^3 el cual es no reactivo (Ikliptikawati *et al.*, 2021).

Los NDs pueden ser sintetizados por eventos como la detonación o los impactos de meteoritos (Zhang *et al.*, 2018). En la escala nano, las aportaciones han sido muy significativas desde que en la década de 1960, se reportó que se produjeron NDs por ondas de choque en materiales de carbono y la producción de polvos ultra dispersos por detonación de explosivos conteniendo carbono (Decarli y Jamieson, 1961; Volkov, Danilenko y Elin, 1990; Schrand, Hens y Shenderova, 2009; Neverovskaya, Voznyakovskii y Dolmatov, 2004; Badziag *et al.*, 1990). Estos descubrimientos implicaron un creciente interés en investigación desde 1990 (figura 1). Los NDs son partículas que pertenecen a la familia de carbono que han sido investigados ampliamente desde 1990 (Laube *et al.*, 2019). Generalmente, son clasificados de acuerdo con el contenido de impurezas, tales como átomos de boro y hierro (Wee *et al.*, 2009). Poseen extraordinarias propiedades luminiscentes y biocompatibles (Havlik *et al.*, 2013; Haziza *et al.*, 2017; Hasan *et al.*, 2017).

FIGURA 1. Número de artículos publicados relacionados con NDs desde 1990.



Fuente: Base de datos Scopus (Scopus, 2022).

Los NDs pueden ser elaborados también a partir de las técnicas de detonación (Osipov, Romanov y Takai, 2021; Shenderova, 2014; Claveau, Bertrand y Treussart 2018), alta temperatura, alta presión (Liang *et al.*, 2020; Ekimov y Kondrin, 2020; Perevedentseva, 2013), deposición química de vapor (Shankar *et al.*, 2008; Tanaka, Okubo y Harada, 2021), síntesis ultrasónico (Neverovskaya, Voznyakovskii y Dolmatov, 2004), síntesis hidrotermal (Yu *et al.*, 2019), síntesis de iones y bombardeo láser (Chauhan, Jain y Nagaich, 2020; Stehlik *et al.*, 2021; Reineck *et al.*, 2017).

El nitrógeno es la impureza más conocida en la estructura del diamante natural. De hecho, la clasificación de los diamantes está asociada con la can-

tividad de nitrógeno que contiene. El diamante tipo 1 contiene arriba de 0.3 % de nitrógeno. El tipo II no lo contiene o lo contiene muy poco. El tipo 1 se divide en Ia e Ib, dependiendo del contenido de nitrógeno y cómo los átomos están incorporados en el diamante. En el tipo Ia, los átomos de hidrógeno existen como agregados, y en el tipo Ib el nitrógeno está atómicamente disperso (Chang, Hsiao y Su 2018). Se ha visto que los métodos de preparación influyen la calidad, cantidad y química de superficie del ND (Reina *et al.*, 2019). Por eso, algunos de sus mayores retos son el tamaño de las partículas, la formación de defectos cristalográficos funcionales en su núcleo (Shenderova y Nunn, 2017), la formación de productos ácidos por degradación (Rehman, Houshyar y Wang, 2020), la homogeneidad de su superficie y el comportamiento coloidal (Krueger, 2017). En este sentido, ciertas modificaciones de superficie aumentan la toxicidad de los mismos (Karpeta-Kaczmarek *et al.*, 2018; Villalba *et al.*, 2012; Silbajoris *et al.*, 2015), por lo cual se requiere de una selección cuidadosa de la funcionalización y dosis apropiada para su uso seguro (Tinwala y Wairkar, 2019). Además, la alta estabilidad de los NDs por comprimir carbonos sp^3 , puede afectar su biodegradabilidad en el medio ambiente del cuerpo; dado lo anterior, es necesario evaluar el mecanismo de excreción o su bioacumulación (Reina *et al.*, 2019). Aunado al descubrimiento de los NDs, han surgido los denominados NDs fluorescentes (Boudou, Tisler *et al.*, 2013) que han permitido una nueva ola de investigaciones e innovación en el etiquetado de células (Lien *et al.*, 2012; Ikliptikawati *et al.*, 2021), imagen (Su *et al.*, 2019; Huang *et al.*, 2019) y rastreo (Torelli *et al.*, 2019; Hui *et al.*, 2017), utilizando partículas de carbono con una excelente biocompatibilidad (Vaijyanthimala *et al.*, 2012b; Berdichevskiy *et al.*, 2021) y propiedades ópticas únicas (Raj y Manoj, 2022; Głowacki *et al.*, 2022). Son partículas prometedoras como vehículos de liberación de fármacos (Torelli *et al.*, 2019; Gvozdev *et al.*, 2021; Martel-Estrada *et al.*, 2021), marcadores fluorescentes (Wilson *et al.*, 2019; Huang *et al.*, 2019; Boudou, David *et al.*, 2013; Dong *et al.*, 2020; Suarez-Kelly *et al.*, 2017; Ma *et al.*, 2021), probeta para imagen guiada (Chang *et al.*, 2019; Jung *et al.*, 2019; Prabhakar y Rosenholm, 2019; Kang *et al.*, 2018), transporte de proteínas (Kuo *et al.*, 2013), ingeniería tisular (Zhang *et al.*, 2011; Fox *et al.*, 2016; Houshyar *et al.*, 2020), así como en aplicaciones tecnológicas tales como los sensores basados en fibra óptica y en el monitoreo de partículas biológicas de interés (Reineck *et al.*, 2019; Bilal *et al.*, 2021). Debido a las prometedoras aplicaciones y retos que presentan los NDs, este documento pretende realizar una revisión del estado del arte de los mismos, enfatizando el uso de los NDs fluorescentes, con la finalidad de proveer al lector de una visión general de sus posibilidades y aplicaciones.

Metodología

Este trabajo fue realizado con base en la investigación de material bibliográfico consultado en bases de datos con el objetivo de obtener publicaciones re-

lacionadas con NDs, NDs fluorescentes y sus aplicaciones. Para la selección de estos artículos o libros se utilizaron como criterios que las fuentes estuvieran escritas en inglés o en español. Debido a la necesidad de aportar información de las fuentes originales, se recurrió a la búsqueda de los autores que hubieran reportado los primeros hallazgos en diamantes y NDs, así como NDs fluorescentes. En total se realizó una selección de 207 títulos con temas relacionados con los NDs y sus aplicaciones.

EL ND

El grafito es la forma más estable del carbono a temperatura y presión ambiental. En cambio el diamante es metaestable. La diferencia de energía en las dos fases es 0.02 eV por átomo, pero están separadas por una alta barrera de energía de aproximadamente 0.4 eV por átomo. No obstante, a nanoescala, la energía libre de Gibbs está relacionada con la energía de superficie y por ende del tamaño de los clústeres (Mochalin *et al.*, 2012).

La estructura cristalina del diamante es simétrica en sus tres dimensiones, conocida como estructura cúbica de diamante. Una manera de ver la estructura del cristal es dividir la celda unitaria en ocho pequeños cubos, que pueden ser separados en dos grupos. El cubo del primer grupo consiste de cinco átomos de carbono en una configuración tetraédrica sp^3 con cuatro átomos de carbono ocupando las cuatro esquinas y el último el centro de cubo. Estos átomos de carbono están conectados por dos pares de átomos de carbono. Un par localizado en la mitad inferior de la celda unitaria alineado diagonalmente, y el otro en la mitad superior alineado de la misma forma. El cubo del otro grupo no contiene átomos de carbono en el centro y como resultado la celda unitaria tiene 8 átomos de carbono. Por este motivo el diamante tiene una densidad de masa de 3.515 g/cm³ a temperatura ambiente y una densidad numérica de 1.76×10^{23} átomos/cm³, resultando en la más alta para cualquier material. Esto le da al diamante su excepcional dureza, cerca de 40 veces más alta que el acero inoxidable, la más alta conductividad térmica de cualquier material en bulto $200 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ a 300 K, así como el más alto índice de refracción de los materiales dieléctricos ($n = 2.41$). El diamante tiene un *bandgap* semiconductor con una energía (*energy gap*) de $E_g = 5.45$ eV entre la banda de valencia y la de conducción (Chang, Hsiao y Su, 2018).

Los NDs hacen referencia a diamantes monocristalinos, generalmente con tamaño de partícula menor a 10 nm, que a diferencia de otros materiales de carbono están hechos principalmente de clúster tetraédricos de carbono sp^3 (Medina-Cruz *et al.*, 2020; Wu *et al.*, 2018). Por ejemplo, los cuánticos de carbono contienen átomos de carbono hibridizados de tipo sp^3 y sp^2 en varias proporciones (Taherpour y Mousavi, 2018). En cambio, los NDs son estructuras complejas consistentes en un núcleo de diamante y una coraza de carbón amorfo (Zhang *et al.*, 2018), arreglados en una estructura cristalina tipo diamante (Budama-Kilinc *et al.*, 2020). Los NDs producidos por detona-

ción contienen, típicamente, un 90% de carbono y un 2% de impurezas de nitrógeno (Williams 2014). Generalmente, la mitad de los átomos de carbono en el ND se encuentra en la superficie y son capaces de formar enlaces con hidrógeno y otros grupos funcionales que afectan la estabilidad de su estructura (Taherpour y Mousavi, 2018). Se pueden clasificar de manera general como: nanocristalinos (10-100nm) o ultrananocristalinos (< 10nm).

Los NDs producidos por detonación pertenecen a la segunda clasificación (Williams, 2014). Algunas de las estructuras en las que se pueden encontrar los NDs incluyen: películas delgadas de diamantes de fase pura, partículas de diamantes, nanorrodillos 1-D, nanoplaquetas de diamantes 2-D, y el denominado ultracristalino que tiene el tamaño característico básico de los constituyentes del diamante (Schrand, Hens y Shenderova 2009). Cada proceso de síntesis produce diferentes tipos de NDs. Los diamantes de deposición química de vapor crecen en forma de películas delgadas; los producidos por detonación son nanopartículas tipo núcleo-coraza, los cuales crecen en forma de clúster tipo cebolla; los NDs producidos por alta presión y alta temperatura, normalmente contienen 300 ppm de nitrógeno, lo cual les permite emitir fluorescencia (Vaijayanthimala, 2009; Schrand, Hens y Shenderova, 2009; Chang, Hsiao y Su, 2018; Butler y Sumant, 2008). Una de las impurezas más comunes que presenta la estructura de los NDs es el nitrógeno que genera defectos de vacancia-nitrógeno (V-N), este elemento es responsable de la fluorescencia roja/infrarroja cercana de los diamantes, mientras que el defecto nitrógeno-vacancia-nitrógeno (N-V-N) genera una fluorescencia verde (Boudou *et al.*, 2009). Esto será explicado con más detalle más adelante.

El tamaño de partícula de los NDs ha sido determinado utilizando difracción por rayos X, y por dispersión de rayos X en ángulos pequeños (Zhang *et al.*, 2018). Se ha propuesto también la espectroscopía Raman como una técnica para caracterizar la estructura de películas de NDs con o sin nitrógeno (Ferrari y Robertson, 2004). Se considera que tienen propiedades excepcionales de biocompatibilidad, fluorescencia, estabilidad química, fácil modificación de superficie, buena conductividad térmica y tolerancia a condiciones agresivas (Bilal *et al.*, 2021).

Otras investigaciones han utilizado, además, espectroscopía por energía dispersiva, infrarrojo por transformada de Fourier, microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y calorimetría diferencial de barrido. Con estas técnicas se ha podido evaluar que los NDs producidos por detonación tienen una forma esférica con un tamaño de grano de aproximadamente 5 nm, en cuya superficie se pueden encontrar grupos hidroxilo, carbonilo, carboxilo y otros grupos funcionales. De igual manera, se ha encontrado que su temperatura de oxidación inicial en aire es cercana a 550 °C (Ferraris *et al.*, 2021).

Con respecto al infrarrojo, se puede decir que el núcleo del diamante está principalmente relacionado con vibraciones de C-C y los tipos de defectos que contiene. La vibración en 1332 cm⁻¹ corresponde a la banda de primer orden Raman que no es detectada típicamente por FTIR; sin embargo, en los estu-

dios en los que ha sido detectada claramente visible se ha interpretado como resultado de simetría rota en el enlace del diamante C-C cercano a la superficie debido a otros grupos de superficiales. Los grupos superficiales contribuyen principalmente con modos de doblamiento C-O-C de grupos éter, lactonas o ácidos anhídridos, así como grupos hidroxilo o aminos (Petit y Puskar, 2018).

El ND no solo es una partícula sintetizada. En 1987, se descubrió un nuevo tipo de NDs, denominados NDs meteoríticos por provenir del espacio exterior. El diámetro medio de estos NDs fue de 2.7 nm y la concentración de NDs en el meteorito fue de 1,400 ppm y fueron más estables termodinámicamente que el grafito de tamaño similar (Hill *et al.*, 1997; Németh, Garvie y Buseck, 2016; Williams, 2014).

Procesos de síntesis de ND

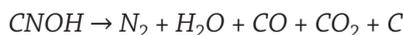
Los primeros estudios de la síntesis de ND son de 1963 mediante detonación. Sin embargo, la investigación se detuvo por algunos años y a lo largo de las décadas han ido surgiendo más métodos de síntesis, entre los cuales se encuentran: la síntesis hidrotermal, bombardeo de iones, ablación con láser pulsado, ultrasonido y electrólisis; aunque los más comunes son por detonación, deposición química de vapores, pulso de luz hidrodinámica y alta presión alta temperatura, los cuales se explicarán con más detalle a continuación.

Detonación

Este fue uno de los primeros métodos de síntesis utilizados para la producción de ND; consiste en una onda de choque creada por un material altamente explosivo comprimido que al calentarse genera una descomposición química, esto causa una liberación de grandes cantidades de energía en fracciones de microsegundos (Danilenko y Shenderova, 2012).

Un grupo de científicos de la unión soviética, en 1963, encontró pequeñas partículas de diamantes como subproducto de la detonación de un compuesto de TNT con déficit de oxígeno y hexógeno, en un ambiente inerte, lo cual les dio como resultado partículas con tamaños alrededor de 5 nm (Chang, Hsiao y Su, 2018).

La descomposición de moléculas explosivas con la formación de carbono libre procede de acuerdo con la siguiente reacción (Shenderova y Ciftan Hens 2013):



Un problema que enfrenta este tipo de síntesis es la pureza de los ND; pues se llevan a cabo varios lavados con agua para bajar la acidez, comprobando que esto mejora la calidad de las partículas, al igual que su estabilidad en suspensiones acuosas al utilizar, por ejemplo, agua alcalina como amonio (Kharisov, Kharissova y Chávez-Guerrero, 2010).

Deposición química de vapor (CVD)

Similar a la síntesis por detonación, los primeros estudios de crecimiento de diamantes datan de 1960. Este método consiste en aplicar presiones bajas sobre sustratos en un ambiente con gases que contengan carbono; sin embargo, la tasa de crecimiento es muy lenta (Chang, Hsiao y Su, 2018), al igual que un rendimiento de reacción bajo, lo cual hace que el método de síntesis no sea el ideal (Alkahtani, Alghannam, Jiang, Almethen *et al.*, 2018). Los sustratos utilizados para la síntesis suelen ser de silicio, pudiendo tener también algún recubrimiento de materiales como dióxido de silicio, carburo de silicio, nitruro de silicio, metales, entre otros. Este método requiere que el sustrato sea sembrado para poder iniciar la nucleación de los NDs. Para el sembrado se han utilizado tratamientos ultrasónicos en un compuesto acuoso de polvo de diamantes con tamaños micrométricos, pulido del sustrato con polvo de diamantes, capas de carbono amorfo inicial o recubrimiento del sustrato con materiales que contengan diamantes; después de esto comienza la nucleación y empieza un crecimiento homoepitaxial de cristales individuales (Butler y Sumant, 2008).

Mediante esta técnica se suelen producir partículas de NDs que son eléctricamente conductores dopados con boro, abriendo paso a aplicaciones en electroanálisis y electroquímica (Danilenko y Shenderova, 2012).

Pulso de luz hidrodinámica (TLHDP)

Esta tecnología fue desarrollada por Ray Techniques Ltd. Es un enfoque que permite producir NDs creando ondas de choque acústicas por medio de un rayo enfocado en un líquido transparente a una determinada distancia de la superficie de una tarjeta conteniendo una fuente de carbón de no diamante. Este proceso es altamente controlable y el producto son NDs mono dispersos de un pocos nanómetros de tamaño (Zousman y Levinson, 2012).

Alta presión, alta temperatura (HPHT)

Este método de síntesis implica tener los precursores a presiones de 20-200GPa y temperaturas mayores a 2000 °K, se suele mezclar polvo de cobre con el grafito para que el calor se disipe de manera más rápida al momento de la explosión, previniendo que los diamantes formados regresen a ser grafito. Con esta técnica se pueden obtener NDs de alrededor de 20nm (Danilenko y Shenderova, 2012; Boudou, Tisler *et al.*, 2009; Nunn *et al.*, 2017).

Los NDs producidos por HPHT son monocristalinos con una alta transparencia óptica. Estos materiales son producidos por molienda de cristales de diamante de unos micrómetros, sintetizados por HPHT y luego separados por una fuerza centrípeta. Su tamaño es típicamente de 10-100 nm y contienen menos carbono sp^2 en la superficie, pudiendo ser purificados más fácilmente utilizando ácidos. Además, se les pueden ensamblar > 10 ppm de partículas de centros fluorescentes para aplicaciones (Williams, 2014).

En su mayoría, los NDs fluorescentes son producidos mediante la molienda de diamantes a granel sintetizados HPHT o en algunos casos también se pueden

encontrar casos de síntesis CVD al ser más luminosos que los producidos por detonación (Alkahtani, Alghannam, Jiang, Almethen *et al.*, 2018).

Centros de color

Los centros de color son defectos cristalinos que absorben luz en la región espectral donde el cristal por sí mismo no tiene absorción. Es una vacancia cristalina con un electrón o electrones capturados no apareados que absorben luz en la región visible, dando colores a los cristales. El diamante puro es ópticamente transparente, mostrando absorción infrarroja por la excitación de dos y tres fonones. La ausencia de absorción de un fonón es debida a la alta simetría de la estructura del diamante, en la cual las vibraciones C-C son inactivas en IR. Por este motivo, la absorción y emisión óptica en un diamante con color, debe ser contribuida por impurezas y defectos estructurales en el cristal de la matriz (Williams, 2014). Las impurezas ópticamente activas en el diamante son llamadas centros de color (Neu, 2017). En este sentido, el nitrógeno es la mayor impureza en el diamante. Los centros de color en el diamante son cruciales para la emergencia de fuentes de un solo fotón, tecnologías cuánticas y sensores biológicos (tabla 1). La funcionalidad de una vacancia de centro de color depende de la capacidad para excitar electrones ópticamente entre estados de gap bien definidos (Muruganathan y Mizuta, 2021).

TABLA 1. Centros de color y su línea cero fonón reportada.

Centro de color	Línea cero fonón (eV)	Línea cero fonón (nm)	Fuente
BV-1	3.22 eV		Muruganathan y Mizuta (2021).
NV(-)	1.945 eV		Thiering y Gali (2020).
NV(0)	2.156 eV		Thiering y Gali (2020).
Pb-V	2.4 eV		Ditalia Tchernij <i>et al.</i> (2021).
SiV		738 nm	Liu <i>et al.</i> (2022).
SnV		619 nm	Alkahtani, Alghannam, Jiang, Almethen <i>et al.</i> (2018).
GeV		602 nm	Alkahtani, Alghannam, Jiang, Almethen <i>et al.</i> (2018).
gFND con centros N-V-N (F3)		503 nm	Wee <i>et al.</i> (2009).

Fuente: Elaboración de las autoras.

Vacancias en los NDs

No todos los NDs son fluorescentes. La fluorescencia de los NDs obedece a defectos en la partícula, como una vacancia de nitrógeno cargada negativamente (Nagl, Hemelaar y Schirhagl, 2015) y depende de los estados de su spin (Igarashi *et al.*, 2012; Neu *et al.*, 2011).

Las vacancias producidas por radiación son a temperatura ambiente. Empiezan a migrar cuando el diamante irradiado es calentado arriba de 500 °C, con una energía de activación superior a 2.3 eV.

Los NDs contienen una variedad de defectos que incluyen defectos puntuales intrínsecos como las vacancias de estructura, o las impurezas incidentales, como el nitrógeno, que son el resultado de la síntesis o procesos de purificación. En general, estos defectos son termodinámicamente inestables, pero la estabilidad de los defectos y la probabilidad de que puedan ser removidos dependerá de la localización de los defectos en la partícula. Esto es diferente al caso de los diamantes en bulto, donde todas las estructuras son geométricamente equivalentes. Hay defectos que son introducidos deliberadamente, como los dopantes tipo p y n utilizados en aplicaciones de electrónica. Hay otros defectos que no son dopantes y son referidos como funcionales. Uno de los defectos relacionados con nitrógeno es el complejo paramagnético (N-V) el cual se forma cuando dos carbonos son remplazados por un átomo de nitrógeno y un espacio vacante en la estructura del cristal. Este defecto comúnmente es encontrado en estado negativo (NV-) (Johnstone, Cairns y Patton, 2019). El nivel energético del defecto negativamente cargado N-V resulta en emisiones caracterizadas por la línea cero fonón (ZLP) a 637 nm (Williams, 2014).

La fluorescencia de los NDs puede provenir de centros de color, en donde el centro de vacancia de nitrógeno es el más popular o puede deberse a grupos orgánicos funcionales en la superficie de la partícula (Ikliptikawati *et al.* 2021). Sin embargo, también pueden tener centros de silicio (SiV), vacancias de germanio (GeV), vacancia de estaño (SnV) y centros de color de níquel (Qin *et al.*, 2021). El brillo de los FNDs dependerá también del número promedio de centros de color emitiendo por partícula (Alkahtani, Alghannam, Jiang, Almethen *et al.*, 2018).

Aunque la vacancia de nitrógeno es muy estudiada debido a su largo tiempo de coherencia de spin y su fácilmente manipulable estado base de spin (Qin *et al.*, 2021), no es la única de especial importancia. Por ejemplo, los NDs de 1.5 nm que comprimen alrededor de 400 átomos de carbono son capaces de producir luminiscencia estable en centros de color de vacancias de silicio (SiV) (Vlasov *et al.*, 2014). La vacancia centrada en silicio exhibe una emisión en 738 nm con una línea delgada cero-fonón y un tiempo de vida más corto que la vacancia de nitrógeno. Sin embargo, a diferencia de la vacancia de nitrógeno que puede ser obtenida fácilmente por detonación, la elaboración de NDs SiV de forma sintética sigue siendo un reto. Previamente, este tipo de NDs han sido desarrollados por medio de tratamientos plasma oxígeno (Chen *et al.*, 2018).

Como se explicará más adelante, no todos los NDs son fluorescentes, pues esta propiedad depende de sus vacancias y por ende de sus niveles de Fermi. Los estados cercanos a los niveles de Fermi están localizados en la superficie o interfase de los NDs, por lo cual los estados interfaciales y superficiales atrapan electrones o huecos, permitiendo esto afectar el sistema óptico y eléctrico del ND (Wang *et al.*, 2008).

La estructura de los NDs provee un modo fonón para el carbono enlazado sp^3 , el cual es formado y aislado, y puede ser excitado en un amplio rango de longitudes de onda (Williams, 2014). Los estados de energía de excitación toman en cuenta el confinamiento cuántico, un estado e completa o parcialmente ocupado en la banda de los NDs. Estos estados e están fuertemente localizados en carbonos en los enlaces de defectos, como el SiV. Los estados más bajos de excitación ocurren predominantemente en esos estados ocupados o parcialmente ocupados. Por ejemplo, la línea cero fonón (ZPL) para el SiV- se encuentra entre 1.85 eV y 1.75 eV en NDs de 1.1 nm a 1.8 nm (Vlasov *et al.*, 2014).

Propiedades de los NDs fluorescentes

No todos los diamantes son fluorescentes, pues para que esto suceda deben ocurrir centros de color que generalmente son producidos por vacancias de nitrógeno. A diferencia de los puntos cuánticos que tienen electrones no localizados cuya función de onda se puede extender a la superficie, los NDs fluorescentes tienen defectos de centros de color que actúan como átomos aislados o moléculas en un sólido huésped (Alkahtani, Alghannam, Jiang, Almethen *et al.*, 2018). Los diamantes son materiales sobresalientes y la mayoría de las propiedades que presentan se transfieren a la nanoescala, como la alta dureza y módulo de Young, biocompatibilidad, estabilidad química, alta resistividad eléctrica, además de algunos otros que se abordarán en los siguientes puntos.

Propiedades magnéticas

Los NDs con un solo centro NV pueden detectar campos magnéticos con una sensibilidad de los pocos nT/\sqrt{Hz} (Maze *et al.*, 2008). Utilizando un diamante ultrapuro se alcanzó una detección de 3nT a un kHz de frecuencia después de 100 s. La detección de los campos magnéticos es posible a través del espectro de resonancia magnética ópticamente detectado (Alkahtani, Alghannam, Jiang, Almethen *et al.*, 2018).

Propiedades ópticas

La fluorescencia de los NDs puede provenir de centros de color, en donde el centro de vacancia de nitrógeno es el más popular o puede deberse a grupos orgánicos funcionales en la superficie de la partícula (Ikliptikawati *et al.*, 2021). Los FNS contienen una vacancia relacionada con centros de color como fluoróporos. Las partículas que contienen centros H3 son llamadas FND verdes, y las partículas que contienen centros NV son denominadas FND rojos. Las dos técnicas para producir FNDs son las irradiaciones de electrones y las irradiaciones iónicas. La dosis depende del tipo y energía de las partículas usadas en el bombardeo. Los procesos involucrados en el daño son la dispersión de Rutherford y los choques en átomos. En el caso de la disper-

sión de Rutherford, el átomo de carbono en el diamante es desplazada por el electrón incidente, si el átomo recibe una energía de alrededor de 35 a 43 eV, conocida como energía de desplazamiento. En la radiación iónica de altas energías (alrededor de 2MeV) se pueden crear defectos en la estructura cristalina del diamante (Chang, Hsiao y Su, 2018).

Los espectros de emisión de fluorescencia del ND son dependientes de la excitación (tabla 2). La emisión azul se observa cuando la longitud de excitación varía de 274 nm a 374 nm, seguida por fluorescencia verde con longitudes de onda de excitación de 394 nm a 474 nm. Cada grupo funcional en el ND tiene excitación óptima y bandas de emisión. De esta manera, se considera que la fluorescencia es una cooperación y competencia entre los grupos funcionales OH y COOH. La cooperación se refleja cuando varía el color de azul a verde cuando es excitado a varios niveles de energía. La competencia se expresa como un desplazamiento en la excitación óptima y la longitud de onda de emisión, es decir, la posición del pico más fuerte (Raj y Manoj, 2022).

Los NDs pueden tener puntos ópticamente activos en su red cristalina (Liu *et al.*, 2016). La actividad óptica es un fenómeno físico asociado con la rotación y luz linealmente polarizada cuando se propaga a través de compuestos quirales. La luz linealmente polarizada puede ser vista como la superposición de luz circularmente polarizada izquierda (L) o derecha (R). Cuando la luz pasa a través de un sistema ópticamente activo, el compuesto quiral absorbe diferente la luz polarizada circularmente izquierda o derecha (tabla 2) (Noguez y Garzón, 2009).

El defecto de la vacante de nitrógeno es responsable de la fluorescencia roja y cercana al infrarrojo del ND y le confiere una estabilidad importante ante el fotodecolorado bajo las intensidades de alta excitación (Boudou *et al.*, 2009; Boudou, Tisler *et al.*, 2013). Debido a estos defectos pueden emitir fluorescencia en el rojo lejano desde una variedad de defectos ópticamente activos, lo cual les permite ser utilizados *in vivo* (Vaijayanthimala *et al.*, 2012a). Estas vacantes les permiten al ND ser utilizado en imagen fluorescente debido a que tiene una emisión estable resistente al fotodecolorado y un excelente brillo (Chang *et al.*, 2008). Las transiciones ópticas del NV dependen de los estados spin electrónicos, lo anterior implica que la intensidad de fluorescencia puede cambiar en presencia de perturbaciones del estado del spin, como un campo electromagnético (figura 2) (Basso *et al.*, 2020). Por eso, su spin electrónico puede ser fácilmente detectado para estudiar cambios de temperatura, detectar spin de electrones e imagen NMR (Liu *et al.*, 2016). Por otro lado, los defectos de los ND al ser excitados por un láser emiten fotones que son capaces de penetrar tejidos, permitiendo ser adecuados para aplicaciones de imagen (Chang *et al.*, 2008; Hemelaar *et al.*, 2017).

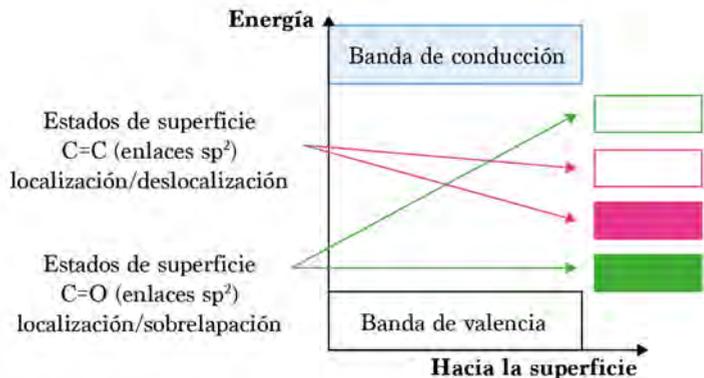
Previamente, se reportó que los estados cercanos a los niveles de Fermi en los NDs están localizados en la superficie, así como en la interface, y se pueden considerar los estados de defectos. La mayoría de los estados de superficie alrededor del nivel de Fermi se ubican en estos sitios, los defectos interfaciales se

TABLA 2. Láseres de excitación utilizados en NDs.

Láser de excitación	Características	Fuente
Láser He-Ne de 633 nm con un límite de 33 kW/cm ²	Utilizando el láser se logra una grafitización acompañada de luminiscencia verde, que es explicada por una fotoionización de los centros (Ni-N) y (N).	Mikheev <i>et al.</i> (2020).
Láseres de longitudes de onda de 488 nm y 532 nm	Se observó fotoluminiscencia en las partículas de NDs con tamaños de 5-500 nm. La luminiscencia que abarca desde 500 nm hasta 800 nm se puede excitar con láseres de longitudes de onda de 488 nm y 532 nm sin ningún tratamiento de alta energía para crear defectos/impurezas. Los autores reportan que la luminiscencia es dependiente del tamaño de las partículas y de la longitud de onda del láser. De acuerdo con este hallazgo se considera que diferentes tipos de defectos/impurezas sostienen predominantemente la luminiscencia de los NDs de diferentes tamaños.	Chung, Perevedentseva y Cheng (2007).
Láser azul de 474 nm o 588 nm	Los centros del ND con centros N-V-N (o H3) emiten luz verde de 530 nm. Esto permitiría utilizar el material como un marcador fluorescente en microscopía de fluorescencia confocal.	Wee <i>et al.</i> (2009).
Láser YAG de 1064 nm	Se prepararon muestras por medio de ablación láser conteniendo hollín de carbón con láser de 1064 nm.	Baidakova <i>et al.</i> (2013).
Láser Nd:YAG de 355 nm	Se produce una película de NDs que, posteriormente, es irradiada por el láser bajo condiciones de vacío. Se observa un cambio de color desde semitransparente a negro. El cambio de color visualmente indica a transición de fase de carbono sp ³ a sp ² , y el resultado de la extinción del <i>bandgap</i> .	Rho <i>et al.</i> (2020).

Fuente: Elaboración de las autoras.

FIGURA 2. Estados electrónicos del ND.



Fuente: Basado en el diagrama propuesto por Williams (2014).

pueden encontrar debajo del empaquetado (111). Algunos átomos interfaciales están triplemente coordinados, pero todos estos átomos triplemente coordinados están vinculados con tres 4-átomos en pliegues coordinados, es decir, son 3-átomos en pliegues coordinados aislados. Los orbitales electrónicos de estos átomos no tienen un vecino más cercano al orbital pz para formar estados π y π^* , y, finalmente, se convierten en enlaces no apareados. Los electrones desapareados de estos átomos entran en estados de defecto cercanos al nivel de Fermi. Estos estados superficiales e interfaciales atrapan electrones o huecos y afectan el sistema eléctrico y óptico del ND (Wang *et al.*, 2008).

Los centros de las vacancias de nitrógeno (NV) son un punto fluorescente de defecto en el diamante formado por un átomo sustitucional de nitrógeno adyacente a una vacancia de carbono (Karaveli *et al.*, 2016). En los NDs, estas vacancias existen en dos estados electrónicos: los negativamente cargados (NV⁻) y los neutrales (NV₀). El estado NV⁻ emite en la región roja con la línea cero del fonón (ZPL) en 637 nm, la cual es seguida por una banda de luminiscencia de réplica del fonón con una intensidad más alta de 700 nm. El estado NV₀ emite luminiscencia naranja con un ZPL alrededor de 575 nm, seguida por bandas similares. Los cambios reversibles entre los estados NV⁻ y NV₀ son permitidos por un desplazamiento en la posición de los niveles de estado NV₀ y NV⁻ con respecto a los niveles de Fermi en la superficie del ND. Es decir, cuando el estado base del NV⁻ es desplazado debajo del nivel de Fermi, un electrón se pierde desde el centro NV y viceversa (Petraikova *et al.*, 2015; Karaveli *et al.*, 2016).

El nivel energético del centro NV neutral está caracterizado por una línea cero-fonón (ZPL) en 575 nm, acompañada por una amplia banda de menor energía debido a la transición del mismo estado excitado, y el defecto ZPL del centro NV negativamente cargado es rojo desplazado a 637 nm. La emisión del centro NV es asistida por fonón, y tiene un pico alrededor de 680 nm-700 nm, lo cual es relevante a las longitudes de onda para aplicaciones biológicas (Ikliptikawati *et al.* 2021).

La luminiscencia depende del tamaño del cristal, con un estado de carga dependiente de la temperatura. Una ventaja del espectro característico de los defectos NV y NV⁻ es que están separados en una región endógena de fluorescencia (Ikliptikawati *et al.*, 2021).

La microscopía por agotamiento de emisiones estimuladas (STED, por sus siglas en inglés) trabaja con dos rayos láser superimpuestos. El primero excita el marcador fluorescente a su estado excitado. El segundo se enfoca en agotar la fluorescencia de todas las moléculas excepto aquellas en la mitad del volumen de excitación. Consecuentemente, esto ocasiona que el volumen fluorescente se haga más pequeño que el límite de difracción (Alkahtani, Alghannam, Jiang, Almethen, *et al.* 2018). Para evitar este problema, se han utilizado NDs con centros de color de vacancia de nitrógeno debido a que poseen una fotoestabilidad a largo plazo, incluso para intensidades mayores. Utilizándolos se han obtenido resoluciones de 10 nm, lo que es incluso menor

que el tamaño de los NDs que oscilan entre 40 y 250 nm (Arroyo-Camejo *et al.*, 2013).

La fotoestabilidad es importante debido a que muchas de las moléculas en las células vivas deben ser estudiadas individualmente. No obstante, para este tipo de análisis se requieren moléculas que tengan alta sensibilidad y emitan fluorescencia sin signos de fotoblanqueo o parpadeo en largos periodos de tiempo con la finalidad de realizar un adecuado monitoreo de las células de interés (Vaijayanthimala y Chang, 2009). Al respecto, los FND han mostrado ser fotoestables después de excitaciones por 20 min a una densidad de 100 W/cm², asimismo, han permitido un rastreo de células vivas por más de 200 s (Chang *et al.*, 2008).

Los centros NV son los más estudiados en los FNDs. No obstante, tienen ciertas limitaciones como la reducción de brillo, conforme el tamaño del ND cae debajo de 50 nm. Con la finalidad de que sean útiles para aplicaciones de imagen, los defectos tienen que ser óptica y termodinámicamente estables (Bradac *et al.*, 2009). Esto es relevante, dado que en las aplicaciones de bioimagen se requieren tamaños pequeños de partícula. Aunque los centros NV emiten fluorescencia entre 630 nm y 800 nm, permitiéndoles utilizarse en la ventana del infrarrojo cercano, son comúnmente excitados con láseres verdes, los cuales no penetran bien los tejidos, ya que los pueden calentar y fotodañar (Hegyi y Yablonovitch, 2013; Alkahtani, Alghannam, Jiang, Ramperaud *et al.*, 2018). Además, esta banda de absorción puede resultar en autofluorescencia del fondo (Liu *et al.*, 2022). Por otro lado, este rango de fluorescencia limita su uso en el multiplexación, usada para generar datos utilizando múltiples probetas, debido a que sus emisiones se pueden sobrelapar a la de otros marcadores.

Es importante señalar que los NDs derivados de diamantes producidos por alta presión, alta temperatura, como los diamantes de nitrógeno tipo 1b, pueden empezar a emitir fluorescencia después de radiación de alta o baja energía (Boudou, Tisler *et al.*, 2013).

Propiedades químicas

Los NDs son químicamente inertes, estabilidad coloidal, tienen una alta resistencia a líquidos corrosivos (HNO₃, HCl, H₂SO₄), alta gravedad específica (3.5 g/cm³), alta facilidad de funcionalización de la superficie (mediante métodos químicos, fotoquímicos, mecanoquímicos, enzimáticos y asistidos por plasma y láser), son resistentes a la radiación y ozono (Rodríguez Nuñez, 2012; Dolmatov, 2007). Además, suelen tener una coraza de carbono sp², al igual que oxígenos y electrones libres en la superficie (Schrand, Hens y Shenderova, 2009). La coraza de carbono sp² es importante porque está asociada con la absorción de luz de los NDs (Usoltseva *et al.*, 2018).

Generalmente, los NDs contienen grupos carboxílicos en su superficie, que producen aglomeración de los mismos en las soluciones, por lo cual se ha trabajado en suprimir este tipo de interacciones hidrofóbicas utilizando

como estrategia la fluorinación de la superficie, lo cual también estabiliza los centros de vacancia de nitrógeno (Havlik *et al.*, 2016).

Los NDs se pueden agregar por razones fisicoquímicas. Los núcleos de detonación durante o posterior a su producción por detonación son muy difíciles de romper. Los núcleos de enlaces por ensambles de tipo van der Waals, y los electrones libres de las superficies forman grupos funcionales. Los grupos funcionales pueden interactuar por fuerzas van der Waals e interacciones dipolo-dipolo, así como enlaces de hidrógeno o reaccionar para crear enlaces covalentes entre las partículas principales, resultando en agregados al núcleo (Perevedentseva, Lin y Cheng, 2021).

Como se mencionó anteriormente, los NDs son químicamente inertes, pero su superficie puede ser funcionalizada químicamente (figura 3) para que pueda ser susceptible de interactuar con moléculas y células (Ikliptikawati *et al.*, 2021). Esto es posible debido a que la superficie de los NDs contiene enlaces no apareados asociados con átomos de carbono con grupos carboxílicos (Chang, Hsiao y Su, 2018). Las modificaciones se generan a través de reacciones de purificación de química húmeda combinada con tratamientos de gases a alta temperatura, o por medio de reacciones por radicales. No todas las moléculas en la superficie son exitosas, requiriéndose una deliberada funcionalización (Barnard, 2018). Por caso, se requieren funcionalizaciones con grupos carboxílicos para que los NDs puedan unirse a ácidos nucleicos anti-

FIGURA 3. Grupos para funcionalización de superficie de los NDs.

Grupo funcional	Fórmula	Grupo funcional	Fórmula
Cianida	C≡N-	Imina	
Alcano	R-CH ₃	Ester	
Cetona		Éter	—O—R
Alcohol	HO—	Ácido carboxílico	
Aldehído		Nitro	—M—NO ₂
Amida		Peróxido	—O—O—R
Amina	H ₂ N—	Lactona	
Carbonato ester			

Fuente: Jariwala, Patel y Wairkar (2020).

genos y proteínas (Yu *et al.*, 2005; Chipaux *et al.*, 2018; Barnard, 2018). La funcionalización de superficie de los NDs se produce por la terminación inicial de la superficie y la inmovilización de grupos funcionales en los NDs. Posteriormente, se busca la unión vía covalente o no covalente para la homogeneización de la superficie (Jariwala, Patel y Wairkar, 2020).

Propiedades de biocompatibilidad

A diferencia de los metales, se considera que los nanomateriales basados en carbono, debido a su composición, deberían ser biocompatibles y menos tóxicos, pero cada tipo de partícula tiene diferentes niveles de toxicidad (Vaijayanthimala, 2009). Se mostró previamente que NDs de tamaños entre 2-10 nm no son tóxicos a través de su función mitocondrial y la morfología de la célula no se vio afectada por las partículas presentes. También tienen una facilidad de unirse a sustancias bioactivas como proteínas, DNA y mantener su funcionalización (Schrand, Hens y Shenderova, 2009; Zhang *et al.*, 2015).

Diferentes estudios han mostrado que formulaciones con NDs pueden apoyar la eficacia de fármacos contra el cáncer de mama (Martel-Estrada *et al.*, 2021) y la resistencia del hígado en modelos murinos, minimizando la toxicidad del hígado y la sistémica (Liu *et al.*, 2016).

La estabilidad fisicoquímica de los NDs en aplicaciones de imagen médica es considerada una ventaja, lo cual no ocurre en aplicaciones biológicas distintas, en donde una de las preocupaciones es la bioacumulación (Alkahtani, Alghannam, Jiang, Almethen *et al.*, 2018). Recientes investigaciones mostraron que las nanopartículas mayores a 8 nm pueden ser atrapadas en el tejido (Yu y Zheng, 2015). Afortunadamente, los NDs fluorescentes han sido reportado incluso en tamaños menores a 2 nm (Vlasov *et al.*, 2014).

La toxicidad de los NDs fluorescentes está relacionada con la pureza de su superficie. Los NDs producidos por detonación tienen altas propiedades antibacteriales (Alkahtani, Alghannam, Jiang, Almethen, *et al.*, 2018).

Se han transformado NDs no fluorescentes en fluorescentes con una modificación de superficie, agregando un fluoróforo conteniendo polímeros luminiscentes (Liu *et al.*, 2017).

En resumen, los NDs pueden ser considerados materiales importantes debido a la química de su superficie, que influye en su emisión, interacciones y propiedades cuánticas. La tabla 3 resume algunas de las principales propiedades que han sido identificadas en este tipo de partículas.

Aplicaciones de los NDs

En la figura 4 se muestran algunas de las posibles aplicaciones de los NDs. En general, lo predominante son las aplicaciones biomédicas. Sin embargo, también se pueden encontrar usos para materiales metálicos y cerámicos. La adición de ND permite aumentar la dureza y elasticidad de un abrasivo a base de diamantes hasta un 150% (Turcheniuk y Mochalin, 2017).

TABLA 3. Propiedades físicas de los NDs fluorescentes.

Propiedad	Algunas características reportadas en la literatura	Fuente
Ópticas	<p>Puede emitir fotoluminiscencia roja brillante desde los centros de vacancia de nitrógeno construidos en la matriz del diamante (Hui <i>et al.</i>, 2017). Es decir, de la concentración de nitrógeno dependerá la intensidad de la fluorescencia.</p> <p>El espectro de absorción UV en agua muestra una banda centrada en la región 233 nm, la cual se atribuye a la absorción intrínseca de los NDs (transición $\sigma-\sigma^*$), y un pico alrededor de 276 nm que es atribuido a la transición $n-\pi^*$ del radical C = O.</p>	Boudou, Tisle, <i>et al.</i> (2013); Raj y Manoj (2022).
Mecánicas	Se ha reportado que en los compuestos con NDs, utilizados como refuerzo en matrices poliméricas, hay aumentos del 375% en el módulo de Young.	Shuai <i>et al.</i> (2019)
Eléctricas	El ND ha mostrado que su constante dieléctrica a altas frecuencias es independiente, por lo que es un candidato ideal para dispositivos electrónicos de alta frecuencia con pequeñas pérdidas dieléctricas.	Raj y Manoj (2022).
Térmicas	<p>La alta conductividad térmica de este material es debido a fuentes enlaces covalentes carbono-carbono.</p> <p>El comportamiento de la fluorescencia de los NDs ha mostrado ser dependiente de la temperatura, en un rango de temperatura ambiente. Con el aumento de la temperatura, el desplazamiento hacia el rojo en la posición cero de la línea de fonones, la reducción de la intensidad, la extensión en todo el ancho a la mitad del máximo y la disminución de la amplitud son los valores típicos.</p>	Jing <i>et al.</i> (2021); Mashali <i>et al.</i> (2019).
Magnéticas	Los NDs con un solo centro NV pueden detectar campos magnéticos con una sensibilidad de los pocos nT/ $\sqrt{\text{Hz}}$.	Maze <i>et al.</i> (2008).
Cristalinas	El espectro cristalino de los NDs muestra un pico en 440 que puede ser asignado al plano (111) de un diamante cúbico. También puede mostrar un pico alrededor de $2\theta = 27^\circ$ que corresponde al plano (002) del grafito. Otros picos característicos son a 74.9° (220) y 91.1° (311).	Raj y Manoj (2022); Mashali <i>et al.</i> (2019).
Raman	La espectroscopía Raman proporciona la información de la frecuencia de fonones de diferentes estructuras de carbono. El perfil característico Raman de los NDs muestra las siguientes bandas: $1,330 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a la estructura de los NDs que corresponde al enlace sp^3 de carbono. Los picos $1,428 \text{ cm}^{-1}$ (banda D) y $1,574 \text{ cm}^{-1}$ (banda G) son atribuidos sp^2 del carbono desordenado.	Raj y Manoj (2022); Mona <i>et al.</i> (2012).
Dispersabilidad	Han mostrado buena dispersabilidad en soluciones acuosas cuando se introducen grupos carboxílicos en su superficie.	Huang <i>et al.</i> (2019).
Biocompatibilidad	Se ha demostrado en modelos animales que los NDs fluorescentes no son tóxicos aplicados en cantidades de 75 mg/kg de peso corporal. Cuando ocurren grandes agregados, los NDs son internalizados a través de macropinocitosis.	Vaijyanthimala <i>et al.</i> (2012b).

Fuente: Elaboración de las autoras.

FIGURA 4. Aplicaciones de ND.



Fuente: Elaboración de las autoras.

De los usos que se han encontrado para los NDs son:

- Abrasivos. Los materiales abrasivos actúan sobre otros materiales por medio de esfuerzos de corte, pulido, triturado, penetración etc. Al respecto, los NDs se han utilizado para obtener un pulido ultrafino en materiales que no contengan hierro, componentes ópticos, semiconductores, cerámicos, así como piezas de dispositivos mecánicos (Schwertfeger, Fokin y Schreiner, 2008). Algunas otras aplicaciones se muestran en la tabla 4.

TABLA 4. NDs utilizados en materiales abrasivos.

Material abrasivo	Características	Fuente
Poliacrilamida/NDs	Abrasivo con dispersión mejorada y una tasa de pulido superior a los NDs puros.	Ding et al. (2022).
Polvos de diamante nanocrystalino	El ND tenía una estructura porosa con superficie específica de 135 m ² /g con propiedades de polvo abrasivo fino.	Yushin et al. (2005).
Almohadilla con polvos ultrafinos de ND	Se utilizó en obleas de silicio en una máquina de nanopulida con una rugosidad reducida a 0.402 nm.	Hu, Lu, y Xu (2012).
NDs modificados	Utilizados en el pulido de obleas de cuarzo mostrando una rugosidad promedio de 0.214 nm.	Zhu et al. (2004).
Silica con NDs	A partir de los experimentos, se aclara que la rugosidad de la superficie y la tasa de pulido exhiben valores máximos en la proporción de mezcla del 67% de sílica con NDs.	Suzuki et al. (2019).

Fuente: Elaboración de las autoras.

- Lubricantes. Un lubricante es una sustancia que se utiliza para evitar el contacto entre dos superficies. Los NDs han sido utilizados para reducir el coeficiente de fricción (20-30 %), aumentar la potencia de aceites y reducir sustancialmente el desgasta del par de fricción, así como aumentar la

vida útil de la herramienta entre 1.5 y 4.0 veces (tabla 5) (Kavirajan, 2009; Dolmatov, 2017).

TABLA 5. Aplicaciones de NDs en lubricantes.

Lubricante	Características	Fuente
Aceite lubricante comercial con NDs	Los lubricantes dispersados con NDs son capaces de reducir la pérdida por desgaste en metales, con mecanismos diferentes. La capacidad antidesgaste de las dispersiones para los aceros al carbono se mejora mediante la viscosidad de las suspensiones de NDs y la promoción de la tenacidad de la superficie de contacto debido a los NDs incrustados del lubricante. El mecanismo de desgaste de la aleación de aluminio se debe a la viscosidad de las suspensiones de NDs.	Chou y Lee (2010).
Ácido oléico con NDs	Ácido oléico con 0.05 % en peso de ND proporciona excelentes propiedades de fricción y antidesgaste con una reducción del coeficiente de fricción del 23 %.	Lee <i>et al.</i> (2017).
Agua con NDs	Los NDs con agua permitieron una reducción de 70% y 88% en fricción y desgaste, respectivamente.	Mirzaamiri <i>et al.</i> (2021).
ND con líquido de parafina	El ND puede soportar la carga entre dos superficies deslizantes debido a su alto valor de dureza, así como dispersar el calor de fricción generado, permitiendo aumentar la vida útil frente al desgaste.	Kim <i>et al.</i> (2013).
Solución coloidal de glicerol con NDs	Se logra una superlubricidad (COF aproximadamente 0.006) entre acero y la solución de glicerol.	Chen, Liu y Luo (2016).

Fuente: Elaboración de las autoras.

- **Recubrimientos.** Los recubrimientos son acabados que se usan para aumentar la resistencia, durabilidad o bien la estética de materiales. Equipos como aeronaves, válvulas, pozos o bombas usadas en la industria química se recubren con composites de ND con metales (Cu, Zn, Sn, Au, Ag, Cr o Ni) para reducir la resistencia al desgaste de 4 a 9 veces además de aumentar la elasticidad; en recubrimientos de polímeros adicionados redujo la permeabilidad a solventes polares, se redujo además de crear resistencia a sales, ácidos y bases y mejorar la fuerza de adhesión del polímero a un metal (tabla 6) (Baidakova, 2007; Krueger, 2008).
- **Compositos:** se pueden agregar nanopartículas a cerámicos o polímeros para sintetizar compositos que modifican las propiedades mecánicas y químicas como el aumento de elasticidad, fuerza y resistencia a la ruptura (Krueger *et al.*, 2008; Krueger, 2008; Xing *et al.*, 2011). Los NDs han demostrado estabilidad térmica superior, fuerte dureza y propiedades mecánicas (Zhang *et al.*, 2018). Algunas de las matrices en que ha sido utilizado se describen en la tabla 7.
- **Adsorbentes y cromatografía:** Los NDs han presentado alta sorción, por lo que pueden ser utilizados en diferentes aplicaciones de cromatografía y como adsorbentes (tabla 8). Como fase estacionaria en cromatografía

TABLA 6. Aplicaciones de NDs en recubrimientos.

Recubrimiento	Características	Fuente
Matriz de aluminio con 2% de NDs	Aumento del 96% en la microdureza. El coeficiente de fricción disminuye hasta un 35%.	Loganathan <i>et al.</i> (2021).
Recubrimientos de níquel con NDs	La adición de 5×10^{-2} gdm ⁻³ de NDs es suficiente para aumentar la microdureza y la resistencia al desgaste.	Makarova <i>et al.</i> (2019).
Recubrimientos epóxicos con NDs	Nanopartículas de polianilina con NDs se incorporaron a recubrimientos epóxicos para mejorar el desempeño d a la corrosión.	Mohammadkhani <i>et al.</i> (2021).
Recubrimiento sol gel con NDs hidroxilados	La resistencia a la corrosión de aleaciones de magnesio fue enfatizada con cantidades de 0.01% de peso de NDs.	Nezamdoost, Seifzadeh y Habibi-Yangjeh (2020).

Fuente: Elaboración de las autoras.

TABLA 7. Aplicaciones de NDs en materiales compuestos.

Compósito	Características	Fuente
Poliacrilamida /NDs	Se produjo un compuesto abrasivo con mejor dispersión que con NDs puros. El material compuesto podría reducir la rugosidad superficial promedio de cerámica de circonio y la tasa de pulido era superior que con NDs puros.	Ding <i>et al.</i> (2022).
Poliamida /ND	Los NDs aumentaron la actividad antibacterial de las membranas, aumentado la inactivación y tasa de mortalidad de <i>Escherichia coli</i> . Estas membranas pueden ser aplicadas en aplicaciones de remediación de agua.	Karami <i>et al.</i> (2022).
Alcohol polivinílico con NDs por detonación con superficie modificada	Los NDs se dispersaron uniformemente en los materiales compuestos. El módulo de Young y el esfuerzo a la tensión aumentaron un 80 y 50%, respectivamente.	Soboleva <i>et al.</i> (2018).
Polipropileno /ND	Malla para hernias con un desempeño excepcional a largo plazo. Mostró significativa reducción a la absorción de proteínas con baja respuesta inflamatoria.	Houshyar <i>et al.</i> (2020).
Polímero epóxico con NDs	Los materiales compuestos contenían grandes cantidades de NDs (25%), mostrando aumentos del 470% en el módulo de Young y 300% en la dureza.	Neitzel <i>et al.</i> (2011).
Ácido poliamino/ND	Los materiales compuestos mostraron una dispersabilidad en agua mejorada y baja toxicidad con prometedoras aplicaciones biomédicas.	Xu <i>et al.</i> (2018).

Fuente: Elaboración de las autoras.

iónica en la separación de hidrocarburos poliaromáticos, bencenos monoalcalinos, polimetilbencenos, entre otros (Yu, 2005; Fang *et al.*, 2009). Los NDs pueden ser utilizados en varios modos de cromatografía, incluyendo aquellos con alta temperatura y presión (Peristyy *et al.*, 2014).

- Catalizadores: debido a su alta estabilidad química, fuerza mecánica y el tamaño de las partículas los NDs son buenos candidatos como portadores para catalizadores (tabla 9), especialmente catalizadores metálicos (plati-

TABLA 8. Usos de NDs como adsorbentes y en cromatografía.

Material	Características	Fuente
Microesfera de poliestireno-divinilbenceno hibridada con NDs oxidados	Las microesferas preparadas tienen potencial como fase estacionaria de cromatografía líquida en condiciones de alta presión y pH extremo.	Huang <i>et al.</i> (2018).
Complejos de adsorción de ácido hialurónico y NDs	El mecanismo de adsorción incluye tanto la interacción electrostática como la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos funcionales de la superficie y las moléculas de agua adsorbidas.	Sinolits <i>et al.</i> (2021).
NDs sinterizados como fase estacionaria	Propiedades de un intercambiador catiónico débil. La selectividad de intercambio iónico obtenida fue similar a la de los intercambiadores de cationes de tipo carboxílico.	Nesterenko <i>et al.</i> (2007).

Fuente: Elaboración de las autoras.

TABLA 9. Uso de NDs en catalizadores.

Catalizador	Características	Fuente
ND por detonación tiolado	NDs utilizados como soporte de nanopartículas para la reducción de reazurina.	Parker <i>et al.</i> (2021).
Metal / NDs por detonación	Un monometal o bimetálico de níquel, cobre, rutenio o platino con NDs por detonación para la producción de hidrógeno a través de vapor de metanol y etanol.	Mironova <i>et al.</i> (2015).
Óxido de zinc decorado con NDs	Se obtuvo un material con actividad fotocatalítica y con resistencia a la fotocorrosión. Se propuso un mecanismo de reacción para la degradación fotocatalítica del tolueno.	Liu <i>et al.</i> (2019).
ND con superficie modificada	El material es capaz de mejorar la capacidad redox de la ferricianida de potasio (III) y el desempeño del ND para la activación de peroximonosulfato para producir sulfato y radicales.	Duan <i>et al.</i> (2016).

Fuente: Elaboración de las autoras.

no, paladio, cobre). Aunque bajo ciertas condiciones se ha demostrado que los ND pueden presentar actividades catalíticas (Shenderova y Ya, 2014).

- Líquidos refrigerantes. Los refrigerantes permiten bajar o regular la temperatura durante los procesos de operación de maquinaria (tabla 10). Al agregar 0.3% de ND se encontró que la conductividad térmica de un líquido aumentó más de 40%, al usarlo en un transformador se eliminaron fallas por sobrecalentamiento de aceite y la reducción general de la temperatura de operación (Davidson y Kang, 2005).
- Transporte de medicamento: algunas de las características más importantes que deben tener las partículas para poder ser utilizadas como transportadoras de medicamento son la biocompatibilidad, escalabilidad, estabilidad en ambientes biológicos y la funcionalidad de transportar una gran variedad de terapéuticos (tabla 11) (Man *et al.*, 2012).

TABLA 10. Aplicaciones de NDs en líquidos refrigerantes.

Refrigerante	Características	Fuente
Refrigerante R32	Se utilizó el refrigerante R32 con adición de 0.1 y 0.5% de NDs. Se obtuvo un aumento en la capacidad de enfriamiento de 5.0%.	Marcucci Pico <i>et al.</i> (2020).
Aceite refrigerante de oliol éster con nanopartículas de diamante.	Se utilizaron concentraciones de 0.1% y 0.5% en sistemas de refrigeración de compresión de vapor aumentando la capacidad de enfriamiento y el coeficiente de desempeño.	Marcucci Pico <i>et al.</i> (2019).
Compositos de poli(etileno-alt-anhídrido maleico) con NDs	Son un material de forma estabilizada que tiene aplicaciones prometedoras en sistemas de refrigeración de enfriamiento solar.	Baştürk, Şen y Kahraman (2018).

Fuente: Elaboración de las autoras.

TABLA 11. Vehículos de NDs utilizados para el transporte de medicamento.

Vehículo	Características	Fuente
Complejo de doxorubicin con NDs	Este complejo aumenta significativamente la apoptosis e inhibe el crecimiento del tumor vs el modelo convencional de doxorubicin en tumores de hígado y mamaros en modelos murinos.	Chow <i>et al.</i> (2011).
Hidrogeles de NDs	Hidrogeles de NDs como vehículo de doxorubicin.	Huang <i>et al.</i> (2007).
Clúster de NDs dispersables en agua	Utilizados como vehículo de Purvalanol A, un compuesto utilizado en el tratamiento de hepatocarcinomas.	Chen <i>et al.</i> (2009).
NDs inmovilizados en la superficie de 800 Da polietileneimina	Vehículo utilizado como vectores para la liberación de genes <i>in vitro</i> , sin alta transferencia pero con citotoxicidad reducida.	Zhang <i>et al.</i> (2009).
Complejos de NDs para proteínas dependientes del pH	Complejo utilizado para la liberación de insulina unida no covalentemente a NDs por detonación vía adsorción física en medios dependientes del pH.	Shimkunas <i>et al.</i> (2009).
Compuesto de NDs / arabinogalactanos de mimosa tenuiflora y quitosana	Material utilizado en modelos <i>in vitro</i> para el tratamiento de cáncer de mama.	Martel-Estrada <i>et al.</i> (2021).

Fuente: Elaboración de las autoras.

Aplicaciones de los NDs fluorescentes

Se han fabricado NDs fluorescentes con una buena permitividad dieléctrica y conductividad en un amplio rango de frecuencias a temperatura ambiente. En estos NDs, la excitación de fluorescencia es dependiente de la competencia y colaboración entre grupos OH y COOH (Raj y Manoj, 2022).

Se han propuesto los NDs como marcadores fotoestables para la investigación de líquidos comestibles. Debido a la estabilidad y biocompatibilidad del ND, puede ser aplicado en el monitoreo de las condiciones de productos alimenticios y en la detección de toxinas y patógenos (Głowacki *et al.*, 2022).

Debido a las propiedades de sorción, superficie funcionalmente modificable, y a la baja toxicidad del carbono, se ha propuesto el uso de NDs como vehículo para derivados boronados de cloruro e6 (Ce6) a células de carcinoma epidermoide humano A431. La modificación de la superficie del ND por la transferrina permite aumentar la eficiencia de la inactivación fotodinámica de las células cancerosas (Gvozdev *et al.*, 2021).

Debido a que los NDs de vacancia de nitrógeno exhiben fotoestabilidad infinita y una excelente biocompatibilidad han sido explorados para ser utilizados como fluoróforos en el rastreo de receptores VEGF en tumores en crecimiento (Torelli *et al.*, 2019).

Se han utilizado NDs fluorescentes verdes como marcadores y/o etiquetas celulares. Este tipo de NDs contiene una alta concentración de centros N-V-N (o H3). Este tipo de centros emite luz verde al ser iluminados con un láser azul de 488 nm. Este material fue probado en microscopía de fluorescencia confocal y citometría de flujo de partículas en células HeLa a través de endocitosis (Wee *et al.*, 2009). NDs similares con centro de color de vacancia de nitrógeno de 30 nm han sido comparados con las propiedades de fotoluminiscencia de un pigmento de cianina. Se encontró que un centro simple de color NV en un ND y un pigmento simple Cy3 muestran la máxima luminiscencia (Faklaris *et al.*, 2010).

Se han utilizado NDs producidos a través de carbono negro. El ND podía emitir luz visiblemente después de una pasivación de superficie. Este tipo de NDs tiene un uso prometedor en bioimagen y biomedicina (Hu *et al.*, 2009).

En este sentido, NDs con tamaño menor a 50 nm han sido utilizados como nanoprobetas fotoluminiscentes como estables emisores de punto, en microscopios de campo cercano para mejorar la resolución espacial (Cucho *et al.*, 2009).

Algunos autores han estudiado la estabilidad y la biocompatibilidad de los NDs fluorescentes producidos por irradiación de iones, en modelos de rata utilizando inyecciones intraperitoneales en periodos de cinco meses. Estos autores confirmaron la no toxicidad del material en ratas. Las partículas contenían partículas cargadas negativamente con vacantes de nitrógeno (NV-) (Vaijyanthimala *et al.*, 2012a).

El uso de los NDs fluorescentes es limitado si no hay una modificación de superficie como bioprobetas o biosensores, debido principalmente a que las partículas se precipitan en soluciones biológicas, se pueden adherir proteínas no específicas a su superficie, y a que la modificación directa de la superficie de los NDs es limitada (Rehor, Mackova *et al.*, 2014; Rehor, Sleggerova *et al.*, 2014). Una de las técnicas más utilizadas para la detección de moléculas o partículas es la fluorescencia inducida por láser. No obstante, esta técnica está limitada debido a que otros componentes como las flavinas, dinucleótidos nicotinamida adenina, colágenos y porfirinas producen alta fluorescencia, ya que estas biomoléculas típicamente absorben luz en longitudes de onda en el rango de 300-500 nm y su fluorescencia ocurre a 400-

550 nm. Para evitar esta interferencia, una prueba con buena fluorescencia debería absorber luz a una longitud de onda de 500 nm y emitir luz a no más de 600 nm. En este caso, los NDs con vacancia (N-V)- absorben fluorescencia fuertemente a aproximadamente 560 nm y emiten eficientemente a aproximadamente 700 nm. Esto les da las habilidades, a los NDs, de ser utilizados para monitorear partículas individuales sin ser tóxicos (Fu, 2007). En experimentos desarrollados con diamante en bulto rico en nitrógeno, se logró crear un defecto NV por cada 100 vacancias, dado un total de 0.16 NV por 10 nm de diámetro del nanocristal. De estos cristales, un 35% contiene un centro de defecto fluorescente (Tisler *et al.*, 2009). Se ha reportado que la sección de absorción en el centro de la banda se encuentra en el rango de $5 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, con una eficiencia cuántica de $\phi \sim 1$, con una vida media de 11.6 ns a temperatura ambiente, en los cuales un diamante cristalino tipo 1b, con alrededor de 100 ppm nitrógeno es irradiado con una alta energía de aproximadamente 2 MeV con un rayo de electrones y subsecuentemente recocido a 800 °C (Yu 2005).

De igual manera, se han utilizado NDs recubiertos con corazas poliméricas, lo que les permite mejorar la estabilidad coloidal y reducir la absorción de proteínas de la sangre (Rehor, Sleggerova *et al.*, 2014).

Otros estudios han mostrado compositos de NDs fluorescentes con poli(ácido L-láctico) para la ingeniería de huesos donde se logró una dispersión uniforme y una buena afinidad con las nanopartículas, al igual que producir un compuesto no tóxico a osteoblastos murinos (Zhang *et al.*, 2011).

Estos tipos de defectos hacen a las partículas más sensibles a señales débiles de campos magnéticos por lo cual ha sido posible usarlas para monitoreo de proteínas y ácidos nucleicos con una resolución a escala nanométrica, con estas técnicas se pueden comprender la estructura y la dinámica de las proteínas (Alkahtani, Alghannam, Jiang, Almethen *et al.*, 2018; Zhu *et al.*, 2015).

A pesar de que los NDs con fluorescencia roja se suelen agregar en el citoplasma, se ha demostrado la detección de partículas aisladas dentro de la célula, que presentaron una fotoestabilidad continua durante 20 minutos con un voltaje bajo. (Chen *et al.*, 2010).

Dentro de la microscopía e imágenes biomédicas, gracias a su bajo costo de producción, baja o nula toxicidad y facilidad de modificación de superficie, se ha permitido el desarrollo de: microscopía de reducción de emisión estimulada (STED) y otras técnicas de resolución de subdifracción, microscopía fluorescente confocal de alta resolución, magnetometría a nanoescala, resonancia magnética, tomografía computarizada, tomografía por emisión de positrones, además de abrir la posibilidad de integrar diagnósticos con terapia en el futuro (Hegyi y Yablonovitch, 2013; Rittweger *et al.*, 2009; Taylor *et al.*, 2017).

Una de las limitaciones de los NDs es la dificultad que presentan para excitar y detectar la emisión de los NDs fluorescentes a través de la piel y el te-

jido debido a la autofluorescencia. Este fenómeno ocurre en las biomoléculas *in vivo* debajo de 700 nm. Debido a que la mayor parte de la emisión de los NDs ocurre debajo de este nivel, hay un significativo ruido de fondo que es difícil de eliminar por lo cual se ha mejorado con modulación magnética selectiva (Sarkar *et al.*, 2014).

Al respecto se han utilizado plataformas de biopolímeros con una gran cantidad de residuos aminos para utilizarlos como vehículos de NDs en conjunto con doxorubicin. Este tipo de arreglos han permitido el monitoreo del doxorubicin en las células debido a la fluorescencia del ND, permitiendo mejorar la bioimagen de una molécula simple *in vivo* (Wu *et al.*, 2015).

Los NDs han sido considerados un material teranóstico (Liu *et al.*, 2016). Es decir, un material que tiene cualidades terapéuticas y diagnósticas. Una de las limitaciones de los NDs fluorescentes es que tienen bajo contraste en microscopía electrónica incluyendo SEM y TEM. No obstante, se han realizado nanopartículas híbridas, con partículas metálicas para permitir la imagen multimodal y lograr una adecuada resolución (Liu *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2016; Kausar, 2015; Cheng *et al.*, 2013; Aramesh *et al.*, 2014).

A pesar de las limitaciones de los NDs, se debe considerar que la detección de los mismos por fotoluminiscencia es fácil de implementar en diferentes escalas, y permite una detallada estimación de la biodistribución a nivel celular y subcelular (Eidi *et al.*, 2015).

Métodos de caracterización de los NDs

Los métodos de caracterización para estudiar a los NDs en general están determinados por la necesidad de estimar el tamaño promedio de los agregados o clústeres de NDs y su tamaño, la tasa de hibridación de los átomos de carbono en el clúster sp^2/sp^3 , y la presencia y tipo de impurezas en el bulto y en la superficie de los NDs (Baidakova, 2007).

Microscopía de fuerza atómica

Ha sido empleada para determinar el tamaño promedio de las partículas. La microscopía de fuerza atómica utilizada en modo de contacto o repiqueteo (*tapping mode*), donde el láser estimula la viga cerca de su frecuencia resonante, causando que la punta resuene. Dado que los NDs son comúnmente simétricos, la medición de la altura permite validar su tamaño (Raj y Manoj, 2022; Passeri *et al.*, 2013; Gaebel *et al.*, 2012). En este sentido, se ha reportado que la altura mínima en la cual un ND tiene un centro con vacancia de nitrógeno estable es 8 nm (Gaebel *et al.*, 2012).

Microscopía electrónica de barrido

Esta microscopía permite identificar la topografía de superficie y la estructura de los NDs, así como sus procesos de nucleación (Mortet *et al.*, 2005). Habitualmente, este tipo de microscopía se utiliza para investigar la distribución de

tamaño y las densidades de las aglomeraciones de NDs. Se utilizan suspensiones de NDs dispersas en obleas de silicio (figura 5) (Shalaginov *et al.*, 2011).

FIGURA 5. Preparación de muestras para evaluación en microscopía electrónica SEM.



Fuente: Shalaginov *et al.* (2011). Elaborada con Biorender.

Difracción por rayos X

Investigadores reportan la caracterización de los NDs detectando su naturaleza mono y policristalina. Se reportan fases del diamante como la del diamante cúbico (1 1 1), lonsdaleita (0 0 2), y lonsdaleita (1 0 0) (Raj y Manoj, 2022). Otros investigadores reportan patrones de difracción correspondientes a los picos $2\theta = 43.5, 75$ y 90.5° asignados a los planos (1 1 1), (2 2 0) y (3 1 1) del diamante. De la misma manera, es habitual que se localice una reflexión en $2\theta = 26.6^\circ$ que puede ser asignada al plano (2 0 0) del grafito (Lee y Lim, 2004).

Raman

La espectroscopía es un enfoque no destructivo que detecta estructuras cristalinas y determina su calidad y composición. Trabaja por medio de la luz estratificada de modos vibracionales Raman de moléculas activas. Permite identificar las fases del diamante, su estructura, composición y funcionalización de superficie (Raj y Manoj, 2022). Generalmente, en los NDs se visualizan bandas entre $1,500$ y $1,800\text{ cm}^{-1}$, que se originan de vibraciones de flexión ya sea en los grupos funcionales de la superficie o bien en el agua absorbida con contribuciones que se originan del carbono sp^2 y las vibraciones de estiramiento C = O (Mochalin, Osswald y Gogotsi, 2009). Además, se ha demostrado que el pico ancho alrededor de $1,250\text{ cm}^{-1}$ corresponde a un vector de onda de fonones ópticos confinados (Osswald *et al.*, 2009).

Infrarrojo por transformada de Fourier

Es utilizado para estudiar los grupos funcional unidos al ND (Raj y Manoj, 2022). Es un método habitual de caracterización debido a que tiene una alta

sensibilidad a los grupos funcionales de superficie de los NDs, tiene una naturaleza no destructiva y, generalmente, tiene una fácil preparación de muestras (figura 6) (Petit y Puskar, 2018).

FIGURA 6. Métodos de preparación de muestras utilizados en la caracterización de NDs.



Fuente: Petit y Puskar (2018). Elaborado con Biorender.

Calorimetría diferencial de barrido

Se utiliza para estudiar el flujo de calor respecto al tiempo. En el caso de los NDs, los termogramas muestran dos picos, cada uno correspondiente a las reacciones endotérmicas y exotérmicas indicando, respectivamente, la absorción de agua y la reacción del oxígeno presente en el ND (Raj y Manoj, 2022). Este método se ha utilizado para distinguir los estados de agregación en muestras húmedas y secas de NDs. Se ha encontrado una fuerte correlación entre los datos otorgados por la dispersión dinámica de la luz para coloides y los parámetros del DSC (Korobov *et al.*, 2013).

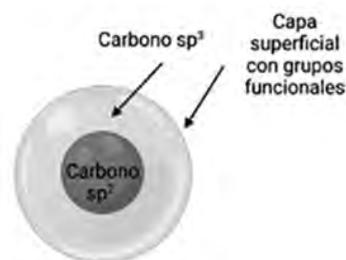
Potencial zeta y dispersión dinámica de la luz

La estabilidad de los NDs en un fluido es una propiedad de interés. Esta propiedad puede ser medida por medio de la movilidad electroforética de las partículas utilizando la denominada ecuación de Henry, usando equipos de dispersión dinámica de la luz (Su *et al.*, 2019). Para este fin se han utilizado equipos como el Malvern Zetasizer Nano ZS (Mashali *et al.*, 2019) y el Nanodrop. Un alto potencial zeta significa que existen barreras para la aglomeración de las partículas y una solución coloidal con un valor de potencial zeta de más de 30mV o menos que -30mV es considerado un coloide estable (Ghadimi, Saidur y Metselaar, 2011). Las mediciones realizadas en dispersión dinámica de la luz permiten identificar el tamaño de las partículas y confirmar la distribución del mismo (Su *et al.*, 2019; Day *et al.*, 2019).

Resonancia magnética nuclear

Por medio de esta caracterización se ha logrado entender que el ND está compuesto de tres partes (figura 7). La parte central o núcleo contiene carbono hibridizado sp^3 . La coraza del núcleo está compuesto por carbono sp^2 tipo grafeno. Los átomos de carbono localizados en la superficie externa están unidos a átomos de hidrógeno y oxígeno dándoles una gran variedad de grupos funcionales que saturan los enlaces. Esta estructura es la que estabiliza al ND (Baidakova, 2007). El carbono hibridizado sp^3 está protonado o unido a grupos OH, mientras que el carbono sp^2 forma alrededor del 1% del material (Fang *et al.*, 2009).

FIGURA 7. Estructura del ND de acuerdo a como es sugerido por los resultados de resonancia magnética nuclear.



Fuente: Dhanak *et al.* (2012); Fang *et al.* (2009). Elaborado con Biorender.

Espectroscopía óptica de absorción

Esta técnica permite caracterizar NDs, soluciones acuosas de los mismos y películas. La absorción de luz de los NDs en la región óptica está asociada con la presencia de carbono sp^2 , especialmente si es desintegrado por el proceso de molido. Además, está asociado con las impurezas, incluyendo nitrógeno, silicio, oxígeno, hidrógeno y varios metales. Por esto, este tipo de espectroscopía en combinación con modalidades de fluorescencia es usado para la caracterización de NDs con vacante de nitrógeno (Usoltseva *et al.*, 2018). El *bandgap* del ND es 2.06 eV en contraste con el del diamante que es de 5.5 eV. La absorción óptica del diamante es alrededor de 225 nm. En cambio, en el caso de los NDs, la absorbancia depende del número de defectos tipo A. Un defecto tipo A puede ser medido alrededor 303-309 nm (Volkov *et al.*, 2012).

Espectroscopía de fotoelectrones por rayos X

Esta caracterización permite identificar la química de superficie de los NDs (Norouzi *et al.*, 2020). A través de este tipo de caracterización se ha descubierto que las proporciones de átomos de carbono son de 46.4 a 67.8% en el estado de hibridación sp^3 , y del 26.8 al 17.4% en el estado de hibridación sp^2 y del 26.7 y 14.7% en la composición de grupos funcionales que contienen oxígeno (Sharin, Sivtseva y Popov, 2021). Este tipo de caracterización ha permitido identificar los picos característicos del carbono sp^3 del ND en 287 eV, en-

contrando que contiene muy pocas impurezas de grafito (Dhanak *et al.*, 2012). Una de las ventajas de esta caracterización es que la preparación de muestras es muy sencilla y solo implica el uso de una gota de solución acuosa en un portamuestras de cobre de alta pureza (99.9%), secada al aire.

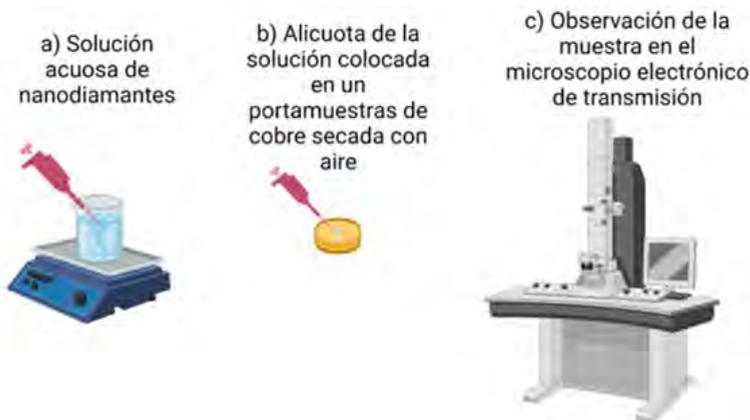
Microscopía confocal

Se utilizó para observar NDs con centros NV dentro de células. Con la finalidad de determinar su localización subcelular, las nucleoporinas con repetición de finalalanina-glicina (FG), y componentes de poro nuclear (NPC) se visualizaron con tinción de inmunofluorescencia indicadas con color verde. Mientras tanto, el color rojo que proviene de los centros NV indicaba NDs (Ikliptikawati *et al.*, 2021). Del mismo modo, las imágenes confocales de fluorescencia permiten observar la distribución de NDs en piel y analizar su penetración. Se utiliza una excitación de 532 nm para detectar señales de los centros NV- de los NDs en el rango de 650-720 nm (Perevedentseva *et al.*, 2019).

Microscopía electrónica de transmisión

Permite ver la morfología de las muestras y tamaño de los NDs (Su *et al.*, 2019). Con la finalidad de evitar transformaciones alotrópicas de materiales de carbono, se reduce la intensidad del haz. Usualmente se utiliza acoplado con un analizador por energía dispersiva de rayos X para analizar la composición elemental. La preparación de las muestras es sencilla, se utiliza una alícuota de la solución acuosa de NDs (Raj y Manoj, 2022), que se coloca sobre un portamuestras que se seca con aire antes del análisis con el microscopio (Boudou, Tisler *et al.*, 2013). Es importante mencionar que la forma esférica que se asume de los NDs está basada en las imágenes de TEM obtenidas sin alta magnificación o sin aislar una de la otra, lo que hace difícil definir su forma (figura 8) (Baidakova, 2007).

FIGURA 8. Preparación de muestras para microscopía óptica de transmisión de acuerdo con Boudou, Tisler *et al.* (2013).



Fuente: Boudou, Tisler *et al.* (2013). Elaborado con Biorender.

Conclusiones

Los NDs de carbono son una forma alotrópica metaestable del carbono con los átomos arreglados en una variación de la estructura cristalina cúbica entramada centrada en la cara. Los NDs poseen propiedades luminiscentes fotoestables de gran importancia para aplicaciones médicas. Las propiedades de fluorescencia se deben a defectos de vacancias como las de nitrógeno, silicio, germano, estaño, níquel y demás. NDs fluorescentes cada vez se hacen más presentes en campos como la medicina, la bioingeniería y la nanotecnología. Gracias a sus propiedades químicas, biológicas y sobre todo ópticas abren las posibilidades de aplicaciones en esas áreas. A pesar de las diversas aplicaciones de los NDs, algunos de los retos que todavía tienen en la dispersabilidad se deben a que tienden a aglomerarse en soluciones. Por otro lado, tienen bajo contraste en microscopía electrónica.

Otro reto que se ha presentado en las aplicaciones biomédicas es que los NDs con tamaños mayores a 8 nm pueden llegar a quedar atrapados en tejido, mientras que las partículas con tamaños menores son eliminadas rápidamente mediante el hígado y los riñones. Esta dificultad genera la necesidad de investigar cuáles son los tamaños de NDs que pueden ser utilizados sin efectos dañinos.

Finalmente, el reto más grande al que se enfrentan los NDs fluorescentes es la ausencia de un método de síntesis con el cual se puedan obtener partículas con tamaños homogéneos, defectos cristalográficos funcionales en el núcleo y la homogeneidad de su superficie.

Referencias

- Alkahtani, Masfer H., Fahad Alghannam, Linkun Jiang, Abdulrahman Almethen, Arfaan A. Rampersaud, Robert Brick, Carmen L. Gomes, Marlan O. Scully y Philip R. Hemmer. (2018). Fluorescent nanodiamonds: past, present, and future. *Nanophotonics*, 7(8): 1423-1453. <https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0025>.
- Alkahtani, Masfer H., Fahad Alghannam, Linkun Jiang, Arfaan A. Rampersaud, Robert Brick, Carmen L. Gomes, Marlan O. Scully y Philip R. Hemmer. (2018). Fluorescent nanodiamonds for luminescent thermometry in the biological transparency window. *Optics Letters*, 43(14): 3317-3320. <https://doi.org/10.1364/OL.43.003317>.
- Aramesh, Morteza, Jiri Cervenka, Ann Roberts, Amir Djalalian-Assl, Ranjith Rajasekharan, Jinghua Fang, Kostya Ostrikov y Steven Prawer. (2014). Coupling of a single-photon emitter in nanodiamond to surface plasmons of a nanochannel-enclosed silver nanowire. *Optics express*, 22(13):15530-15541. <https://doi.org/10.1364/OE.22.015530>.
- Arroyo-Camejo, Silvia, Marie-Pierre Adam, Mondher Besbes, Jean-Paul Hugonin, Vincent Jacques, Jean-Jacques Greffet, Jean-François Roch, Stefan W. Hell y François Treussart. (2013). Stimulated emission depletion microscopy resolves individual nitrogen vacancy centers in diamond nanocrystals. *ACS Nano*, 7(12): 10912-10919. <https://doi.org/10.1021/nn404421b>.

- Badziag, P., W. S. Verwoerd, W. P. Ellis y N. R. Greiner. (1990). Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite. *Nature*, 343(6255): 244-245.
- Baidakova, M. V., Yu A. Kukushkina, A. A. Sitnikova, M. A. Yagovkina, D. A. Kirilenko, V. V. Sokolov, M. S. Shestakov, A. Ya Vul', B. Zousman y O. Levinson. (2013). Structure of nanodiamonds prepared by laser synthesis. *Physics of the Solid State*, 55(8): 1747-1753. <https://doi.org/10.1134/S1063783413080027>.
- Baidakova, Marina. (2007). New prospects and frontiers of nanodiamond clusters. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40(20): 6300. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/20/S14>.
- Barnard, A. S. (2018). Predicting the impact of structural diversity on the performance of nanodiamond drug carriers. *Nanoscale*, 10(19): 8893-8910. <https://doi.org/10.1039/C8NR01688G>.
- Basso, Luca, Massimo Cazzanelli, Michele Orlandi y Antonio Miotello. (2020). Nanodiamonds: synthesis and application in sensing, catalysis, and the possible connection with some processes occurring in space. *Applied Sciences*, 10(12): 4094.
- Baştürk, Emre, Ferhat Şen y Memet Vezir Kahraman. (2018). Enhanced thermal and hydrophobic surface properties of shape-stabilized nanodiamond/fatty alcohol grafted poly(ethylene-alt-maleic anhydride) composite phase change materials. *Polymer Composites*, 39(6): 1887-1895. <https://doi.org/10.1002/pc.24145>.
- Berdichevskiy, Gregory M., Lubov V. Vasina, Sergei V. Ageev, Anatolii A. Meshcheriakov, Mikhail A. Galkin, Robert R. Ishmukhametov, Alexei V. Nashchekin, Demid A. Kirilenko, Andrey V. Petrov, Sofia D. Martynova, Konstantin N. Semenov y Vladimir V. Sharoyko. (2021). A comprehensive study of biocompatibility of detonation nanodiamonds. *Journal of Molecular Liquids*, 332: 115763. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115763>.
- Bilal, Muhammad, Hairong Cheng, Reyna Berenice González-González, Roberto Parra-Saldívar y Hafiz M. N. Iqbal. 2021. Bio-applications and biotechnological applications of nanodiamonds. *Journal of Materials Research and Technology*, 15: 6175-6189. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.037>.
- Boudou, J. P., P. A. Curmi, F. Jelezko, J. Wrachtrup, P. Aubert, M. Sennour, G. Balasubramanian, R. Reuter, A. Thorel y E. Gaffet. (2009). High yield fabrication of fluorescent nanodiamonds. *Nanotechnology*, 20(23): 235602. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/23/235602>.
- Boudou, Jean-Paul, Julia Tisler, Rolf Reuter, Alain Thorel, Patrick A. Curmi, Fedor Jelezko y Joerg Wrachtrup. (2013). Fluorescent nanodiamonds derived from HPHT with a size of less than 10nm. *Diamond and Related Materials*, 37: 80-86. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2013.05.006>.
- Boudou, Jean-Paul, Marie-Odile David, Vandana Joshi, Housam Eidi y Patrick A. Curmi. (2013). Hyperbranched polyglycerol modified fluorescent nanodiamond for biomedical research. *Diamond and Related Materials*, 38: 131-138.
- Bradac, Carlo, Torsten Gaebel, Nishen Naidoo, James R. Rabeau y Amanda S. Barnard. (2009). Prediction and measurement of the size-dependent stability of fluorescence in diamond over the entire nanoscale. *Nano Letters*, 9(10): 3555-3564. <https://doi.org/10.1021/nl9017379>.

- Budama-Kilinc, Yasemin, Burak Ozdemir, Tolga Zorlu, Bahar Gok y Abdurrahim Can Egil. (2020). Chapter 2 - Nanobiomaterials for neural regenerative medicine. En Mehdi Razavi (ed.), *Neural Regenerative Nanomedicine*, 25-45. Academic Press.
- Butler, James E. y Anirudha V. Sumant. (2008). The CVD of nanodiamond materials. *Chemical Vapor Deposition*, 14(7-8): 145-160. <https://doi.org/10.1002/cvde.200700037>.
- Claveau, S., J. R. Bertrand y F. Treussart. (2018). Fluorescent nanodiamond applications for cellular process sensing and cell tracking. *Micromachines (Basel)*, 9(5). <https://doi.org/10.3390/mi9050247>.
- Cuche, Aurélien, Yannick Sonnefraud, Orestis Faklaris, Damien Garrot, Jean-Paul Boudou, Thierry Sauvage, Jean-François Roch, François Treussart y Serge Huant. (2009). Diamond nanoparticles as photoluminescent nanoprobe for biology and near-field optics. *Journal of Luminescence*, 129(12): 1475-1477. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.04.089>.
- Chang, C., Y. Lin, Y. Lin, Z. Lin y C. Cheng. (2019). Nanodiamond as a fluorescent probe for image-guided application and toxicity evaluations in 2D- and 3D- cellular models. *Journal of Biotechnology*, 305: S25. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2019.05.097>.
- Chang, Huan-Cheng, Wesley Wei-Wen Hsiao y Meng-Chih Su. (2018). *Fluorescent nanodiamonds*. John Wiley & Sons.
- Chang, Y. R., H. Y. Lee, K. Chen, C. C. Chang, D. S. Tsai, C. C. Fu, T. S. Lim, Y. K. Tzeng, C. Y. Fang, C. C. Han, H. C. Chang y W. Fann. (2008). Mass production and dynamic imaging of fluorescent nanodiamonds. *Nat Nanotechnol*, 3(5): 284-8. <https://doi.org/10.1038/nnano.2008.99>.
- Chauhan, Swati, Neha Jain y Upendra Nagaich. (2020). Nanodiamonds with powerful ability for drug delivery and biomedical applications: Recent updates on in vivo study and patents. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 10(1): 1-12. <https://doi.org/10.1016/j.jpha.2019.09.003>.
- Chen, ChengKe, YingShuang Mei, JinMing Cui, Xiao Li, MeiYan Jiang, ShaoHua Lu y XiaoJun Hu. (2018). Man-made synthesis of ultrafine photoluminescent nanodiamonds containing less than three silicon-vacancy colour centres. *Carbon*, 139: 982-988. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.08.013>.
- Chen, Mark, Erik D. Pierstorff, Robert Lam, Shu-You Li, Houjin Huang, Eiji Osawa y Dean Ho. (2009). Nanodiamond-mediated delivery of water-insoluble therapeutics. *ACS Nano*, 3(7): 2016-2022. <https://doi.org/10.1021/nn900480m>.
- Chen, Mark, Xue-Qing Zhang, Han B. Man, Robert Lam, Edward K. Chow y Dean Ho. (2010). Nanodiamond vectors functionalized with polyethylenimine for siRNA delivery. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 1(21): 3167-3171. <https://doi.org/10.1021/jz1013278>.
- Chen, Zhe, Yuhong Liu y Jianbin Luo. (2016). Superlubricity of nanodiamonds glycerol colloidal solution between steel surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 489: 400-406. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.062>.
- Cheng, Liang-Chien, Hao Ming Chen, Tsung-Ching Lai, Yung-Chieh Chan, Ru-Shi Liu, James C. Sung, Michael Hsiao, Chung-Hsuan Chen, Li-Jane Her y Din Ping Tsai.

- (2013). Targeting polymeric fluorescent nanodiamond-gold/silver multi-functional nanoparticles as a light-transforming hyperthermia reagent for cancer cells. *Nanoscale*, 5(9): 3931-3940. <https://doi.org/10.1039/C3NR34091K>.
- Chipaux, M., K. J. van der Laan, S. R. Hemelaar, M. Hasani, T. Zheng y R. Schirhagl. (2018). Nanodiamonds and their applications in cells. *Small*, 14(24): e1704263. <https://doi.org/10.1002/smll.201704263>.
- Chou, Chau-Chang y Szu-Hsien Lee. (2010). Tribological behavior of nanodiamond-dispersed lubricants on carbon steels and aluminum alloy. *Wear*, 269(11): 757-762. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2010.08.001>.
- Chow, Edward K., Xue-Qing Zhang, Mark Chen, Robert Lam, Erik Robinson, Houjin Huang, Daniel Schaffer, Eiji Osawa, Andrei Goga y Dean Ho. (2011). Nanodiamond therapeutic delivery agents mediate enhanced chemoresistant tumor treatment. *Science translational medicine*, 3(73): 73ra21-73ra21.
- Chung, P. H., E. Perevedentseva y C. L. Cheng. (2007). The particle size-dependent photoluminescence of nanodiamonds. *Surface Science*, 601(18): 3866-3870. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2007.04.150>.
- Danilenko, Vyacheslav y Olga A Shenderova. (2012). Advances in synthesis of nanodiamond particles. *Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications*, 2a ed., 133-164.
- Davidson, J. L. y W. P. Kang. (2005). Applying CVD diamond and particulate nanodiamond. In *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*, 357-372. Springer.
- Day, Adam H., Samuel J. Adams, Laia Gines, Oliver A. Williams, Benjamin R. G. Johnson, Ian A. Fallis, E. Joel Loveridge, Gurmit S. Bahra, Petra C. F. Oyston, Juan Manuel Herrera y Simon J. A. Pope. (2019). Synthetic routes, characterization and photo-physical properties of luminescent, surface functionalized nanodiamonds. *Carbon*, 152: 335-343. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.05.081>.
- Decarli, P. S. y J. C. Jamieson. (1961). Formation of diamond by explosive shock. *Science*, 133(3467): 1821-2. <https://doi.org/10.1126/science.133.3467.1821>.
- Dhanak, V. R., Y. V. Butenko, A. C. Brieva, P. R. Coxon, L. Alves y L. Siller. (2012). Chemical functionalization of nanodiamond by amino groups: an X-ray photoelectron spectroscopy study. *J Nanosci Nanotechnol*, 12(4): 3084-90. <https://doi.org/10.1166/jnn.2012.4547>.
- Ding, Ruyue, Hong Lei, Lei Xu y Yi Chen. (2022). Surface planarization of zirconia ceramic achieved by polyacrylamide grafted nanodiamond composite abrasives through chemical mechanical polishing. *Ceramics International*. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.03.265>.
- Ditalia Tchernij, Sviatoslav, Emilio Corte, Tobias Lühmann, Paolo Traina, Sébastien Pezzagna, Ivo Pietro Degiovanni, Georgios Provatas, Ekaterina Moreva, Jan Meijer, Paolo Olivero, Marco Genovese y Jacopo Forneris. (2021). Spectral features of Pb-related color centers in diamond – a systematic photoluminescence characterization. *New Journal of Physics*, 23(6): 063032. <https://doi.org/10.1088/1367-2630/ac038a>.
- Dolmatov, Valerii Y. (2017). Chapter 15 - Detonation nanodiamonds in oils and lubri-

- cants. En Jean-Charles Arnault (ed.), *Nanodiamonds*, 391-402. Elsevier.
- Dolmatov, Valerii Yu. (2007). Detonation-synthesis nanodiamonds: synthesis, structure, properties and applications. *Russian Chemical Reviews*, 76(4): 339. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n04ABEH003643>.
- Dong, Jiande, Ruming Jiang, Hongye Huang, Junyu Chen, Jianwen Tian, Fengjie Deng, Yanfeng Dai, Yuanqing Wen, Xiaoyong Zhang y Yen Wei. (2020). Facile preparation of fluorescent nanodiamond based polymer nanoparticles via ring-opening polymerization and their biological imaging. *Materials Science and Engineering: C*, 106: 110297.
- Duan, Xiaoguang, Zhimin Ao, Degang Li, Hongqi Sun, Li Zhou, Alexandra Suvorova, Martin Saunders, Guoxiu Wang y Shaobin Wang. (2016). Surface-tailored nanodiamonds as excellent metal-free catalysts for organic oxidation. *Carbon*, 103: 404-411. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.03.034>.
- Eidi, H., M. O. David, G. Crepeaux, L. Henry, V. Joshi, M. H. Berger, M. Sennour, J. Cadusseau, R. K. Gherardi y P. A. Curmi. (2015). Fluorescent nanodiamonds as a relevant tag for the assessment of alum adjuvant particle biodisposition. *BMC Med*, 13: 144. <https://doi.org/10.1186/s12916-015-0388-2>.
- Ekimov, E. A. y M. V. Kondrin. (2020). Chapter six - High-pressure, high-temperature synthesis and doping of nanodiamonds. En Christoph E. Nebel, Igor Aharonovich, Norikazu Mizuochi y Mutsuko Hatano (eds.), *Semiconductors and semimetals*, 161-199. Elsevier.
- Faklaris, Orestis, Jacques Botsoa, Thierry Sauvage, Jean-François Roch y François Treusart. (2010). Photoluminescent nanodiamonds: Comparison of the photoluminescence saturation properties of the NV color center and a cyanine dye at the single emitter level, and study of the color center concentration under different preparation conditions. *Diamond and Related Materials*, 19(7): 988-995. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.03.002>.
- Fang, XiaoWen, JingDong Mao, E. M. Levin y Klaus Schmidt-Rohr. (2009). Nonaromatic core-shell structure of nanodiamond from solid-state NMR spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 131(4): 1426-1435. <https://doi.org/10.1021/ja8054063>.
- Ferrari, Andrea Carlo y John Robertson. (2004). Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 362(1824): 2477-2512.
- Ferraris, C., C. Rimicci, S. Garelli, E. Ugazio y L. Battaglia. (2021). Nanosystems in cosmetic products: a brief overview of functional, market, regulatory and safety concerns. *Pharmaceutics*, 13(9). <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13091408>.
- Fox, Kate, Phong A. Tran, Desmond W. M. Lau, Takeshi Ohshima, Andrew D. Greentree y Brant C. Gibson. (2016). Nanodiamond-polycaprolactone composite: A new material for tissue engineering with sub-dermal imaging capabilities. *Materials Letters*, 185: 185-188. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.08.140>.
- Fu, C. C., Lee, H-Y. Chen, K., Lim, T.-S. Wu, H-Y., Lin, P.-K., Wei, P. K., Tsao, P. H., Chang, H.-C., Fann, W. (2007). Characterization and application of single fluorescent

- nanodiamonds as cellular biomarkers. *PNAS*, 104(3): 727-732. <https://doi.org/10.1073/pnas.0605409104>.
- Gaebel, T., C. Bradac, J. Chen, J. M. Say, L. Brown, P. Hemmer y J. R. Rabeau. 2012. Size-reduction of nanodiamonds via air oxidation. *Diamond and Related Materials*, 21: 28-32. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.09.002>.
- Ghadimi, A., R. Saidur y H. S. C. Metselaar. (2011). A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 54(17): 4051-4068. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.014>.
- Głowacki, Maciej J., Mateusz Ficek, Mirosław Sawczak, Anna Wcisło y Robert Bogdanowicz. (2022). Fluorescence of nanodiamond cocktails: pH-induced effects through interactions with comestible liquids. *Food Chemistry*, 381: 132206. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.132206>.
- Gvozdev, D. A., A. A. Ramonova, Y. B. Slonimskiy, V. R. Gudkova, E. I. Nikelshparg, A. M. Moisenovich, M. M. Moisenovich, A. V. Zaitsev, V. A. Olshevskaya, V. Z. Paschenko y E. G. Maksimov. (2021). Nanodiamonds as a platform for targeted delivery of chlorin-based photosensitizers to cancer cells. *Diamond and Related Materials*, 120: 108676. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108676>.
- Hasan, Zameer U., Philip R. Hemmer, Hwang Lee, Alan L. Migdall, Olga Shenderova, Nicholas Nunn, Thomas Oeckinghaus, Marco Torelli, Gary McGuire, Kevin Smith, Evgeny Danilov, Rolf Reuter, Joerg Wrachtrup, Alexander Shames, Daria Filonova y Alexander Kinev. (2017). Commercial quantities of ultrasmall fluorescent nanodiamonds containing color centers. *Advances in Photonics of Quantum Computing, Memory, and Communication X*.
- Havlik, J., V. Petrakova, I. Rehor, V. Petrak, M. Gulka, J. Stursa, J. Kucka, J. Ralis, T. Rendler, S. Y. Lee, R. Reuter, J. Wrachtrup, M. Ledvina, M. Nesladek y P. Cigler. (2013). Boosting nanodiamond fluorescence: towards development of brighter probes. *Nanoscale*, 5(8): 3208-11. <https://doi.org/10.1039/c2nr32778c>.
- Havlik, Jan, Helena Raabova, Michal Gulka, Vladimira Petrakova, Marie Krecmarova, Vlastimil Masek, Petr Lousa, Jan Stursa, Hans-Gerd Boyen y Milos Nesladek. (2016). Benchtop fluorination of fluorescent nanodiamonds on a preparative scale: toward unusually hydrophilic bright particles. *Advanced Functional Materials*, 26(23): 4134-4142.
- Haziza, S., N. Mohan, Y. Loe-Mie, A. M. Lepagnol-Bestel, S. Massou, M. P. Adam, X. L. Le, J. Viard, C. Plancon, R. Daudin, P. Koebel, E. Dorard, C. Rose, F. J. Hsieh, C. C. Wu, B. Potier, Y. Herault, C. Sala, A. Corvin, B. Allinquant, H. C. Chang, F. Treussart y M. Simonneau. (2017). Fluorescent nanodiamond tracking reveals intraneuronal transport abnormalities induced by brain-disease-related genetic risk factors. *Nat Nanotechnol*, 12(4): 322-328. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.260>.
- Hegyi, Alex y Eli Yablonovitch. (2013). Molecular imaging by optically detected electron spin resonance of nitrogen-vacancies in nanodiamonds. *Nano letters*, 13(3): 1173-1178. <https://doi.org/10.1021/nl304570b>.
- Hemelaar, S. R., P. de Boer, M. Chipaux, W. Zuidema, T. Hamoh, F. P. Martinez, A. Nagl, J. P. Hoogenboom, B. N. G. Giepmans y R. Schirhagl. (2017). Nanodiamonds as

- multi-purpose labels for microscopy. *Sci Rep*, 7(1): 720. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-00797-2>.
- Hill, H. G. M., L. B. D'Hendecourt, C. Perron y A. P. Jones. 1997. Infrared spectroscopy of interstellar nanodiamonds from the Orgueil meteorite. *Meteoritics & Planetary Science*, 32(5): 713-718. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.1997.tb01556.x>.
- Houshyar, Shadi, Avik Sarker, Amit Jadhav, G. Sathish Kumar, Amitava Bhattacharyya, Rajkishore Nayak, Robert A. Shanks, Tanushree Saha, Aaqil Rifai, Rajiv Padhye y Kate Fox. (2020). Polypropylene-nanodiamond composite for hernia mesh. *Materials Science and Engineering: C*, 111: 110780. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110780>.
- Hu, Guang Qiu, Jing Lu y Xi Peng Xu. (2012). Polishing silicon wafers with the nanodiamond abrasive tools prepared by sol-gel technique. *Key Engineering Materials*, 496: 1-6. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.496.1>.
- Hu, Shengliang, Fei Tian, Peikang Bai, Shirui Cao, Jing Sun y Jing Yang. (2009). Synthesis and luminescence of nanodiamonds from carbon black. *Materials Science and Engineering: B*, 157(1): 11-14. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.12.001>.
- Huang, Hongye, Meiyong Liu, Ruming Jiang, Junyu Chen, Qiang Huang, Yuanqing Wen, Jianwen Tian, Naigen Zhou, Xiaoyong Zhang y Yen Wei. (2019). Water-dispersible fluorescent nanodiamonds for biological imaging prepared by thiol-ene click chemistry. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 95: 481-486. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.08.035>.
- Huang, Houjin, Erik Pierstorff, Eiji Osawa y Dean Ho. (2007). Active nanodiamond hydrogels for chemotherapeutic delivery. *Nano Letters*, 7(11): 3305-3314. <https://doi.org/10.1021/nl071521o>.
- Huang, Zhongping, Peng Yao, Qiulian Zhu, Lili Wang y Yan Zhu. (2018). The polystyrene-divinylbenzene stationary phase hybridized with oxidized nanodiamonds for liquid chromatography. *Talanta*, 185: 221-228. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.03.076>.
- Hui, Yuen Yung, Wesley Wei-Wen Hsiao, Simon Haziza, Michel Simonneau, François Treussart y Huan-Cheng Chang. (2017). Single particle tracking of fluorescent nanodiamonds in cells and organisms. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 21(1): 35-42. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.04.002>.
- Igarashi, R., Y. Yoshinari, H. Yokota, T. Sugi, F. Sugihara, K. Ikeda, H. Sumiya, S. Tsuji, I. Mori, H. Tochio, Y. Harada y M. Shirakawa. (2012). Real-time background-free selective imaging of fluorescent nanodiamonds *in vivo*. *Nano Lett*, 12(11): 5726-32. <https://doi.org/10.1021/nl302979d>.
- Ikliptikawati, Dini Kurnia, Masaharu Hazawa, Frederick T. K. So, Daiki Terada, Akiko Kobayashi, Takuya F. Segawa, Masahiro Shirakawa y Richard W. Wong. (2021). Label-free tomographic imaging of nanodiamonds in living cells. *Diamond and Related Materials*, 118: 108517. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108517>.
- Jariwala, Dhruvil Hiteshkumar, Dhrumi Patel y Sarika Wairkar. (2020). Surface functionalization of nanodiamonds for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C*, 113: 110996. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110996>.
- Jing, Xufeng, Yayan Xu, Haiyong Gan, Ping Hu, Chenxia Li, Jianqiang Qian, Junjie

- Zhang, Ying Tian y Shiqing Xu. (2021). Synthesis and fluorescent thermal response of sol-gel SiO₂ composite film containing nanodiamonds. *Carbon*, 184: 303-311. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.08.038>.
- Johnstone, Graeme E., Gemma S. Cairns y Brian R. Patton. (2019). Nanodiamonds enable adaptive-optics enhanced, super-resolution, two-photon excitation microscopy. *Royal Society Open Science*, 6(7): 190589. <https://doi.org/10.1098/rsos.190589>.
- Jung, Haksung, Kyung-Jin Cho, Yeonee Seol, Yasuharu Takagi, Andrew Dittmore, Roche Paul y Keir C. Neuman. (2019). Surface modification of fluorescent nanodiamond for biomedical applications as fluorescent probe. *Biophysical Journal*, 116(3, Supplement 1): 445a. <https://doi.org/10.1016/j.bpj.2018.11.2396>.
- Kang, Rae-Hyung, Seung Woon Baek, Tae-Kyung Ryu y Sung-Wook Choi. (2018). Fabrication of blue-fluorescent nanodiamonds modified with alkyl isocyanate for cellular bioimaging. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 167: 191-196. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.04.014>.
- Karami, Pooria, Sadegh Aghapour Aktij, Behnam Khorshidi, Mostafa Dadashi Firouzjaei, Asad Asad, Mark Elliott, Ahmad Rahimpour, João B. P. Soares y Mohtada Sadrzadeh. (2022). Nanodiamond-decorated thin film composite membranes with antifouling and antibacterial properties. *Desalination*, 522: 115436. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2021.115436>.
- Karaveli, Sinan, Ophir Gaathon, Abraham Wolcott, Reyu Sakakibara, Or A. Shemesh, Darcy S. Peterka, Edward S. Boyden, Jonathan S. Owen, Rafael Yuste y Dirk Englund. (2016). Modulation of nitrogen vacancy charge state and fluorescence in nanodiamonds using electrochemical potential. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 113(15): 3938-3943. <https://doi.org/10.1073/pnas.1504451113>.
- Karpeta-Kaczmarek, Julia, Andrzej Kędziorowski, Maria A. Augustyniak-Jabłokow, Marta Dzięwiecka y Maria Augustyniak. (2018). Chronic toxicity of nanodiamonds can disturb development and reproduction of *Acheta domesticus* L. *Environmental Research*, 166: 602-609. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2018.05.027>.
- Kausar, Ayesha. (2015). Polyaniline composites with nanodiamond, carbon nanotube and silver nanoparticle: Preparation and properties. *American Journal of Polymer Science & Engineering*, 3(2): 149-160. <https://doi.org/10.5923/j.fs.20170702.02>.
- Kavirajan, Harish. (2009). Memantine: a comprehensive review of safety and efficacy. *Expert opinion on drug safety*, 8(1): 89-109. <https://doi.org/10.1517/14740330802528420>.
- Kharisov, Boris I., Oxana V. Kharissova y Leonardo Chávez-Guerrero. (2010). Synthesis techniques, properties, and applications of nanodiamonds. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 40(2): 84-101. <https://doi.org/10.3109/10799890903555665>.
- Kim, Hyun-Soo, Jin-Whak Park, Se-Min Park, Jung-Suk Lee y Young-Ze Lee. (2013). Tribological characteristics of paraffin liquid with nanodiamond based on the scuffing life and wear amount. *Wear*, 301(1): 763-767. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.01.055>.
- Kim, Min-Chul, Dukhee Lee, Seong Hoon Jeong, Sang-Yup Lee y Eunah Kang. (2016). Nanodiamond-gold nanocomposites with the peroxidase-like oxidative catalytic

- activity. *ACS applied materials & interfaces*, 8(50): 34317-34326. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10471>.
- Korobov, Mikhail V., Dmitry S. Volkov, Natalya V. Avramenko, Lubov' A. Belyaeva, Pavel I. Semenyuk y Mikhail A. Proskurnin. (2013). Improving the dispersity of detonation nanodiamond: differential scanning calorimetry as a new method of controlling the aggregation state of nanodiamond powders. *Nanoscale*, 5(4): 1529-1536. <https://doi.org/10.1039/C2NR33512C>.
- Krueger, Anke, Jochen Stegk, Yuejiang Liang, Li Lu y Gerald Jarre. (2008). Biotinylated nanodiamond: simple and efficient functionalization of detonation diamond. *Langmuir*, 24(8): 4200-4204. <https://doi.org/10.1021/la703482v>.
- Krueger, Anke. (2008). Diamond nanoparticles: jewels for chemistry and physics. *Advanced Materials*, 20(12): 2445-2449. <https://doi.org/10.1002/adma.200701856>.
- Krueger, Anke. (2017). Chapter 8 - Current issues and challenges in surface chemistry of nanodiamonds. En Jean-Charles Arnault (ed.), *Nanodiamonds*, 183-242. Elsevier.
- Kuo, Yung, Tsung-Yuan Hsu, Yi-Chun Wu y Huan-Cheng Chang. (2013). Fluorescent nanodiamond as a probe for the intercellular transport of proteins *in vivo*. *Biomaterials*, 34(33): 8352-8360. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.07.043>.
- Laube, C., T. Oeckinghaus, J. Lehnert, J. Griebel, W. Knolle, A. Denisenko, A. Kahnt, J. Meijer, J. Wrachtrup y B. Abel. (2019). Controlling the fluorescence properties of nitrogen vacancy centers in nanodiamonds. *Nanoscale*, 11(4): 1770-1783. <https://doi.org/10.1039/c8nr07828a>.
- Lee, Gyoung-Ja, Jin-Ju Park, Min-Ku Lee y Chang Kyu Rhee. (2017). Stable dispersion of nanodiamonds in oil and their tribological properties as lubricant additives. *Applied Surface Science*, 415: 24-27. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.109>.
- Lee, Jung-Yeob y Dae-Soon Lim. (2004). Tribological behavior of PTFE film with nanodiamond. *Surface and Coatings Technology*, 188-189: 534-538. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.07.102>.
- Liang, Jiayu, Christopher P. Ender, Todd Zapata, Anna Ermakova, Manfred Wagner y Tanja Weil. (2020). Germanium iodide mediated synthesis of nanodiamonds from adamantane “seeds” under moderate high-pressure high-temperature conditions. *Diamond and Related Materials*, 108: 108000. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108000>.
- Lien, Zhi-Yi, Tzu-Chia Hsu, Kuang-Kai Liu, Wei-Siang Liao, Kuo-Chu Hwang y Jui-I. Chao. (2012). Cancer cell labeling and tracking using fluorescent and magnetic nanodiamond. *Biomaterials*, 33(26): 6172-6185. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.05.009>.
- Liu, Juan, Penglu Wang, Wenqiang Qu, Hongrui Li, Liyi Shi y Dengsong Zhang. (2019). Nanodiamond-decorated ZnO catalysts with enhanced photocorrosion-resistance for photocatalytic degradation of gaseous toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 257: 117880. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117880>.
- Liu, W., B. Naydenov, S. Chakraborty, B. Wuensch, K. Hubner, S. Ritz, H. Colfen, H. Barth, K. Koynov, H. Qi, R. Leiter, R. Reuter, J. Wrachtrup, F. Boldt, J. Scheuer, U. Kaiser, M. Sison, T. Lasser, P. Tinnefeld, F. Jelezko, P. Walther, Y. Wu y T. Weil. (2016). Fluorescent nanodiamond-gold hybrid particles for multimodal optical

- and electron microscopy cellular imaging. *Nano Lett*, 16(10): 6236-6244. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02456>.
- Liu, Weina, Md Noor A. Alam, Yan Liu, Viatcheslav N. Agafonov, Haoyuan Qi, Kaloian Koynov, Valery A. Davydov, Rustem Uzbekov, Ute Kaiser, Theo Lasser, Fedor Jelezko, Anna Ermakova y Tanja Weil. (2022). Silicon-vacancy nanodiamonds as high performance near-infrared emitters for live-cell dual-color imaging and thermometry. *Nano Letters*, 22(7): 2881-2888. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c00040>.
- Liu, Xiangcheng, Qing Wan, Zhe Zhao, Jinglong Liu, Zhuoyong Zhang, Fengjie Deng, Meiyong Liu, Yuanqing Wen y Xiaoyong Zhang. (2017). Microwave-assisted Diels-Alder reaction for rapid synthesis of luminescent nanodiamond with AIE-active dyes and their biomedical applications. *Materials Chemistry and Physics*, 197: 256-265. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.041>.
- Loganathan, Archana, Sara Rengifo, Alexander Franco Hernandez, Cheng Zhang y Arvind Agarwal. (2021). Effect of nanodiamond reinforcement and heat-treatment on microstructure, mechanical and tribological properties of cold sprayed aluminum coating. *Surface and Coatings Technology*, 412: 127037. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127037>.
- Ma, Mengdi, Pei Guan, Jean Felix Mukerabigwi, Faning Yan, Didi Chen, Yuyang Sun, Xueying Huang y Yu Cao. (2021). Nanodiamond conjugated fluorescein through ethylenediamine linker for cellular biomarking. *Diamond and Related Materials* 118: 108546. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108546>.
- Makarova, Irina, Illia Dobryden, Dmitry Kharitonov, Aliaksandr Kasach, Jacek Ryl, Eveliina Repo y Esa Vuorinen. (2019). Nickel-nanodiamond coatings electrodeposited from tartrate electrolyte at ambient temperature. *Surface and Coatings Technology*, 380: 125063. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125063>.
- Man, Han B., Kangyi Zhang, Erik Robinson, Edward K. Chow y Dean Ho. (2012). Engineering nanoparticulate diamond for applications in nanomedicine and biology. *En Ultrananocrystalline Diamond*, 493-518. Elsevier.
- Marcucci Pico, David Fernando, Leonardo Ribeiro Rosa da Silva, Paulo Smith Schneider y Enio Pedone Bandarra Filho. (2019). Performance evaluation of diamond nanolubricants applied to a refrigeration system. *International Journal of Refrigeration*, 100: 104-112. <https://doi.org/10.1016/j.ijrefrig.2018.12.009>.
- Marcucci Pico, David Fernando, Leonardo Rosa Ribeiro da Silva, Oscar Saul Hernandez Mendoza y Enio Pedone Bandarra Filho. (2020). Experimental study on thermal and tribological performance of diamond nanolubricants applied to a refrigeration system using R32. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 152: 119493. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.119493>.
- Martel-Estrada, Santos-Adriana, Claudia-Lucía Vargas-Requena, Dulce-Azucena Salazar-Vázquez, José-Emmanuel Sánchez-Serrano, Karen-Andrea Legarreta-Arias, Imelda Olivas-Armendáriz, Carlos-Alberto Martínez-Pérez y Laura-Elizabeth Valencia-Gómez. (2021). Physico-chemical and cytotoxic properties of capsules of nanodiamonds/extract of *Mimosa Tenuiflora* bark with chitosan in MDA-MB-231. *International Journal of Nano and Biomaterials*, 10(1): 1-21. <https://doi.org/10.1504/IJNBM.2021.114684>.

- Mashali, Farzin, Ethan Languri, Gholamreza Mirshekari, Jim Davidson y David Kerns. (2019). Nanodiamond nanofluid microstructural and thermo-electrical characterization. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 101: 82-88. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2019.01.007>.
- Maze, J. R., P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. Gurudev Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth y M. D. Lukin. (2008). Nanoscale magnetic sensing with an individual electronic spin in diamond. *Nature*, 455(7213): 644-647. <https://doi.org/10.1038/nature07279>.
- Medina-Cruz, David, Bahram Saleh, Ada Vernet-Crua, Alessandro Ajo, Amit K. Roy y Thomas J. Webster. (2020). Chapter 22 - Drug-delivery nanocarriers for skin wound-healing applications. En Debasis Bagchi, Amitava Das and Sashwati Roy (eds.), *Wound healing, tissue repair, and regeneration in diabetes*, 439-488. Academic Press.
- Mikheev, Konstantin G., Tatyana N. Mogileva, Arseniy E. Fateev, Nicholas A. Nunn, Olga A. Shenderova y Gennady M. Mikheev. (2020). Low-power laser graphitization of high pressure—high temperature nanodiamond films. *Applied Sciences*, 10(9). <https://doi.org/10.3390/app10093329>.
- Mironova, E. Yu, A. A. Lytkina, M. M. Ermilova, M. N. Efimov, L. M. Zemtsov, N. V. Orekhova, G. P. Karpacheva, G. N. Bondarenko, D. N. Muraviev y A. B. Yaroslavtsev. (2015). Ethanol and methanol steam reforming on transition metal catalysts supported on detonation synthesis nanodiamonds for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(8): 3557-3565. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.11.082>.
- Mirzaamiri, Rouhollah, Saleh Akbarzadeh, Saeed Ziaei-Rad, Dong-Gap Shin y Dae-Eun Kim. (2021). Molecular dynamics simulation and experimental investigation of tribological behavior of nanodiamonds in aqueous suspensions. *Tribology International*, 156: 106838. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106838>.
- Mochalin, Vadym N., Olga Shenderova, Dean Ho y Yury Gogotsi. (2012). The properties and applications of nanodiamonds. *Nature Nanotechnology*, 7(1): 11-23. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.209>.
- Mochalin, Vadym, Sebastian Osswald y Yury Gogotsi. (2009). Contribution of functional groups to the Raman spectrum of nanodiamond powders. *Chemistry of Materials*, 21(2): 273-279. <https://doi.org/10.1021/cm802057q>.
- Mohammadkhani, Rahman, Akbar Shojaei, Pooria Rahmani, Nahid Pirhady Tavandashti y Mahsa Amouzegar. (2021). Synthesis and characterization of polyaniline/nanodiamond hybrid nanostructures with various morphologies to enhance the corrosion protection performance of epoxy coating. *Diamond and Related Materials*, 120: 108672. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108672>.
- Mona, J., J. S. Tu, T. Y. Kang, Cheng-Yen Tsai, E. Perevedentseva y C. L. Cheng. (2012). Surface modification of nanodiamond: photoluminescence and Raman studies. *Diamond and Related Materials*, 24: 134-138. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2011.12.027>.
- Mortet, V., J. D'Haen, J. Potmesil, R. Kravets, I. Drbohlav, V. Vorlicek, J. Rosa y M. Vanecek. (2005). Thin nanodiamond membranes and their microstructural, opti-

- cal and photoelectrical properties. *Diamond and Related Materials*, 14(3): 393-397. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2004.12.057>.
- Muruganathan, Manoharan y Hiroshi Mizuta. (2021). Boron vacancy color center in diamond: Ab initio study. *Diamond and Related Materials*, 114: 108341. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108341>.
- Nagl, A., S. R. Hemelaar y R. Schirhagl. (2015). Improving surface and defect center chemistry of fluorescent nanodiamonds for imaging purposes — A review. *Anal Bioanal Chem*, 407(25): 7521-36. <https://doi.org/10.1007/s00216-015-8849-1>.
- Neitzel, I., V. Mochalin, I. Knoke, G. R. Palmese y Y. Gogotsi. (2011). Mechanical properties of epoxy composites with high contents of nanodiamond. *Composites Science and Technology*, 71(5): 710-716. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2011.01.016>.
- Németh, Péter, Laurence Garvie, and Peter Buseck. (2016). Twinning of cubic diamond explains reported nanodiamond polymorphs. *Scientific Reports*, 5. <https://doi.org/10.1038/srep18381>.
- Nesterenko, P. N., O. N. Fedyanina, Y. V. Volgin y P. Jones. (2007). Ion chromatographic investigation of the ion-exchange properties of microdisperse sintered nanodiamonds. *J Chromatogr A*, 1155(1): 2-7. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2007.02.019>.
- Neu, E., C. Arend, E. Gross, F. Guldner, C. Hepp, D. Steinmetz, E. Zscherpel, S. Ghodbane, H. Sternschulte, D. Steinmüller-Nethl, Y. Liang, A. Krueger y C. Becher. (2011). Narrowband fluorescent nanodiamonds produced from chemical vapor deposition films. *Applied Physics Letters*, 98(24). <https://doi.org/10.1063/1.3599608>.
- Neu, Elke. (2017). Chapter 17 - Applications of color centers as nanoscopic sensors. En Jean-Charles Arnault (ed.), *Nanodiamonds*, 419-438. Elsevier.
- Neverovskaya, A. Yu, A. P. Voznyakovskii y V. Yu Dolmatov. (2004). Structure of the dispersive medium and sedimentation resistance of suspensions of detonation nanodiamonds. *Physics of the Solid State*, 46(4): 662-664.
- Nezamdoust, S., D. Seifzadeh y A. Habibi-Yangjeh. (2020). Nanodiamond incorporated sol-gel coating for corrosion protection of magnesium alloy. *Transactions of Non-ferrous Metals Society of China*, 30(6): 1535-1549. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(20\)65317-1](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65317-1).
- Noguez, Cecilia y Ignacio L. Garzón. (2009). Optically active metal nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 38(3): 757-771. <https://doi.org/10.1039/B800404H>.
- Norouzi, Neda, Yori Ong, Viraj G. Damle, Mohammad B. Habibi Najafi y Romana Schirhagl. (2020). Effect of medium and aggregation on antibacterial activity of nanodiamonds. *Materials Science and Engineering: C*, 112: 110930. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.110930>.
- Nunn, Nicholas, Marco Torelli, Gary McGuire Olga Shenderova. (2017). Nanodiamond: a high impact nanomaterial. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 21(1): 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2016.06.008>.
- Osipov, Vladimir Yu, Nikolai M. Romanov y Kazuyuki Takai. (2021). Irradiation of detonation nanodiamonds with γ -rays does not produce long living spin radicals. *Mendeleev Communications*, 31(2): 227-229. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.03.027>.
- Osswald, S., V. N. Mochalin, M. Havel, G. Yushin y Y. Gogotsi. (2009). Phonon confine-

- ment effects in the Raman spectrum of nanodiamond. *Physical Review B*, 80(7): 075419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.075419>.
- Parker, David M., Alex J. Lineweaver, Arthur D. Quast, Ilya Zharov y Jennifer S. Shumaker-Parry. (2021). Thiol-terminated nanodiamond powders for support of gold nanoparticle catalysts. *Diamond and Related Materials*, 116: 108449. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108449>.
- Passeri, D., A. Biagioni, M. Rossi, E. Tamburri y M. L. Terranova. (2013). Characterization of polyaniline–detonation nanodiamond nanocomposite fibers by atomic force microscopy based techniques. *European Polymer Journal*, 49(5): 991-998. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.02.003>.
- Perevedentseva, E., Lin, Y.C., Jani, M., Cheng, C. L. (2013). Biomedical applications of nanodiamonds in imaging and therapy. *Future Medicine Ltd*, 8(12): 2041-2060. <https://doi.org/10.2217/nmm.13.183>.
- Perevedentseva, E., N. Ali, A. Karmenyan, I. Skovorodkin, R. Prunskaitė-Hyyryläinen, S. Vainio, C. L. Cheng y M. Kinnunen. (2019). Optical studies of nanodiamond-tissue interaction: skin penetration and localization. *Materials (Basel)*, 12(22). <https://doi.org/10.3390/ma12223762>.
- Perevedentseva, Elena, Yu-Chung Lin y Chia-Liang Cheng. (2021). A review of recent advances in nanodiamond-mediated drug delivery in cancer. *Expert Opinion on Drug Delivery*, 18(3): 369-382.
- Peristyy, Anton A., Olga N. Fedyanina, Brett Paull y Pavel N. Nesterenko. (2014). Diamond based adsorbents and their application in chromatography. *Journal of Chromatography A*, 1357: 68-86. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.06.044>.
- Petit, Tristan y Ljiljana Puskar. (2018). FTIR spectroscopy of nanodiamonds: Methods and interpretation. *Diamond and Related Materials*, 89: 52-66. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.005>.
- Petrakova, V., I. Rehor, J. Stursa, M. Ledvina, M. Nesladek y P. Cigler. (2015). Charge-sensitive fluorescent nanosensors created from nanodiamonds. *Nanoscale*, 7(29): 12307-12311. <https://doi.org/10.1039/C5NR00712G>.
- Prabhakar, Neeraj y Jessica M. Rosenholm. (2019). Nanodiamonds for advanced optical bioimaging and beyond. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 39: 220-231. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2019.02.014>.
- Preston, G. D. (1945). Structure of diamond. *Nature*, 155(3925): 69-70. <https://doi.org/10.1038/155069a0>.
- Qin, Jin-Xu, Xi-Gui Yang, Chao-Fan Lv, Yi-Zhe Li, Kai-Kai Liu, Jin-Hao Zang, Xun Yang, Lin Dong y Chong-Xin Shan. (2021). Nanodiamonds: synthesis, properties, and applications in nanomedicine. *Materials & Design*, 210: 110091. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110091>.
- Raj, Ashlin M. y Balachandran Manoj. (2022). Cost-effective route to nanodiamonds from low-rank coal and their fluorescent & dielectric characteristics. *Ceramics International*, 48(1): 887-895. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.09.171>.
- Rehman, Aisha, Shadi Houshyar y Xin Wang. (2020). Nanodiamond in composite: Biomedical application. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 108(4): 906-922. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36868>.

- Rehor, I., H. Mackova, S. K. Filippov, J. Kucka, V. Proks, J. Slegerova, S. Turner, G. Van Tendeloo, M. Ledvina, M. Hruby y P. Cigler. 2014. Fluorescent nanodiamonds with bioorthogonally reactive protein-resistant polymeric coatings. *Chempluschem*, 79(1): 21-24. <https://doi.org/10.1002/cplu.201300339>.
- Rehor, I., J. Slegerova, J. Kucka, V. Proks, V. Petrakova, M. P. Adam, F. Treussart, S. Turner, S. Bals, P. Sacha, M. Ledvina, A. M. Wen, N. F. Steinmetz y P. Cigler. (2014). Fluorescent nanodiamonds embedded in biocompatible translucent shells. *Small*, 10(6): 1106-15. <https://doi.org/10.1002/smll.201302336>.
- Reina, Giacomo, Li Zhao, Alberto Bianco y Naoki Komatsu. (2019). Chemical functionalization of nanodiamonds: opportunities and challenges ahead. *Angewandte Chemie International Edition*, 58(50): 17918-17929. <https://doi.org/10.1002/anie.201905997>.
- Reineck, P., D. W. M. Lau, E. R. Wilson, K. Fox, M. R. Field, C. Deeleepojananan, V. N. Mochalin y B. C. Gibson. (2017). Effect of surface chemistry on the fluorescence of detonation nanodiamonds. *ACS Nano*, 11(11): 10924-10934. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b04647>.
- Reineck, Philipp, Leevan Fremiot Trindade, Jan Havlik, Jan Stursa, Ashleigh Heffernan, Aaron Elbourne, Antony Orth, Marco Capelli, Petr Cigler, David A. Simpson y Brant C. Gibson. (2019). Not all fluorescent nanodiamonds are created equal: a comparative study. *Particle & Particle Systems Characterization*, 36(3). <https://doi.org/10.1002/ppsc.201900009>.
- Rho, Yoonsoo, Heuseok Kang, Costas P. Grigoropoulos y Kyung-Tae Kang. (2020). Site-selective synthesis of onion like carbon from nanodiamond thin film via laser-assisted photothermal process. *Applied Physics A*, 126(9): 703. <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03875-x>.
- Rittweger, Eva, Kyu Young Han, Scott E Irvine, Christian Eggeling y Stefan W. Hell. (2009). STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution. *Nature Photonics*, 3(3): 144. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.2>.
- Rodríguez Nuñez, Jesús Manuel. (2012). *Propiedades ópticas de nanodiamantes obtenidos por detonación de 5 nm aplicables a imagenología y dosimetría biológica*, tesis de maestría. Departamento de Investigación en Física, Universidad de Sonora. <https://1library.co/document/y9gl9rwq-propiedades-nanodiamantes-obtenidos-detonacion-aplicables-imagenologia-dosimetria-biologica.html>.
- Sarkar, S. K., A. Bumb, X. Wu, K. A. Sochacki, P. Kellman, M. W. Brechbiel y K. C. Neuman. (2014). Wide-field *in vivo* background free imaging by selective magnetic modulation of nanodiamond fluorescence. *Biomed Opt Express*, 5(4): 1190-202. <https://doi.org/10.1364/BOE.5.001190>.
- Schrand, Amanda M., Suzanne A. Ciftan Hens y Olga A. Shenderova. (2009). Nanodiamond particles: properties and perspectives for bioapplications. *Critical reviews in solid state and materials sciences*, 34(1-2): 18-74. <https://doi.org/10.1080/10408430902831987>.
- Schwertfeger, Hartmut, Andrey A. Fokin y Peter R. Schreiner. (2008). Diamonds are a chemist's best friend: diamondoid chemistry beyond adamantane. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(6): 1022-1036. <https://doi.org/10.1002/>

anie.200701684.

- Scopus. (2022). TITLE-ABS-KEY (nanodiamonds). Scopus. <https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=56dca872aea318cdc266e376f3d7626d&origin=resultslst&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28nanodiamonds%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=27&count=5278&analyzeResults=Analyze+results&txGid=0497df19326f7c1be7e7ea135ce99c39>. (Consultado, marzo 31, 2022).
- Shalaginov, M. Y., G. V. Naik, S. Ishii, M. N. Slipchenko, A. Boltasseva, J. X. Cheng, A. N. Smolyaninov, E. Kochman y V. M. Shalaev. (2011). Characterization of nanodiamonds for metamaterial applications. *Applied Physics B*, 105(2): 191. <https://doi.org/10.1007/s00340-011-4718-6>.
- Shankar, Nagraj, Nick G. Glumac, Min-Feng Yu y S. P. Vanka. (2008). Growth of nanodiamond/carbon-nanotube composites with hot filament chemical vapor deposition. *Diamond and Related Materials*, 17(1): 79-83. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.10.031>.
- Sharin, P. P., A. V. Sivtseva y V. I. Popov. (2021). X-Ray photoelectron spectroscopy of nanodiamonds obtained by grinding and detonation synthesis. *Technical Physics*, 66(2): 275-279. <https://doi.org/10.1134/S1063784221020183>.
- Shenderova, Olga A. y Suzanne A. Ciftan Hens. (2013). Nanodiamonds. En Robert Vajtai (ed.), *Springer handbook of nanomaterials*, 263-300. Berlín, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Shenderova, Olga y Nicholas Nunn. (2017). Chapter 2 - Production and purification of nanodiamonds. En Jean-Charles Arnault (ed.), *Nanodiamonds*, 25-56. Elsevier.
- Shenderova, Olga y A. Ya. Vul'. (2014). *Detonation nanodiamonds: science and applications*: CRC Press. Taylor & Francis Group.
- Shimkunas, Rafael A., Erik Robinson, Robert Lam, Steven Lu, Xiaoyang Xu, Xue-Qing Zhang, Houjin Huang, Eiji Osawa y Dean Ho. (2009). Nanodiamond-insulin complexes as pH-dependent protein delivery vehicles. *Biomaterials*, 30(29): 5720-5728.
- Shuai, Cijun, Yang Li, Guoyong Wang, Wenjing Yang, Shuping Peng y Pei Feng. (2019). Surface modification of nanodiamond: Toward the dispersion of reinforced phase in poly-L-lactic acid scaffolds. *International Journal of Biological Macromolecules*, 126: 1116-1124. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.01.004>.
- Silbajoris, Robert, William Linak, Olga Shenderova, Christopher Winterrowd, Huan-Cheng Chang, Jay L. Zweier, Anirudh Kota, Lisa A. Dailey, Nicholas Nunn, Philip A. Bromberg y James M. Samet. (2015). Detonation nanodiamond toxicity in human airway epithelial cells is modulated by air oxidation. *Diamond and Related Materials*, 58: 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.05.007>.
- Sinolits, Artem V., Maria G. Chernysheva, Andrey G. Popov, Alexander V. Egorov y Gennadii A. Badun. (2021). Hyaluronic acid adsorption on nanodiamonds: Quantitative characteristics and mechanism. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 618: 126461. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126461>.
- Soboleva, Oxana A., Elena V. Porodenko, Maria G. Chernysheva, Viktor I. Korobkov, Ivan Yu Myasnikov y Gennadii A. Badun. (2018). Composite films based on polyvinyl alcohol and detonation nanodiamonds with modified surface. *Materials*

- Today: *Proceedings*. 5(12, Part 3): 25907-25910. <https://doi.org/10.1016/j.mat-pr.2018.08.001>.
- Stehlik, Stepan, Jiri Henych, Pavla Stenclova, Robert Kral, Petra Zemenova, Jiri Pangrac, Ondrej Vanek, Alexander Kromka y Bohuslav Rezek. (2021). Size and nitrogen inhomogeneity in detonation and laser synthesized primary nanodiamond particles revealed via salt-assisted deaggregation. *Carbon*, 171: 230-239.
- Su, Long-Jyun, Hsin-Hung Lin, Meng-Shiue Wu, Lei Pan, Kanchan Yadav, Hsao-Hsun Hsu, Thai-Yen Ling, Yit-Tsong Chen y Huan-Cheng Chang. (2019). Intracellular delivery of luciferase with fluorescent nanodiamonds for dual-modality imaging of human stem cells. *Bioconjugate Chemistry*, 30(8): 2228-2237. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.9b00458>.
- Suarez-Kelly, Lorena P, Amanda R. Campbell, Isaac V. Rampersaud, Ambika Bumb, Min S. Wang, Jonathan P. Butchar, Susheela Tridandapani, Lianbo Yu, Arfaan A. Rampersaud y William E. Carson. (2017). Fluorescent nanodiamonds engage innate immune effector cells: A potential vehicle for targeted anti-tumor immunotherapy. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 13(3): 909-920. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2016.12.005>.
- Suzuki, Hirofumi, Mutsumi Okada, Yoshiharu Namba y Tomohiro Goto. 2019. "Superfinishing of polycrystalline YAG ceramic by nanodiamond slurry. *CIRP Annals*, 68(1): 361-364. <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2019.04.062>.
- Taherpour, Avat A. y Farimah Mousavi. (2018). Chapter 6 - Carbon nanomaterials for electroanalysis in pharmaceutical applications. En Alexandru Mihai Grumezescu (ed.), *Fullerens, graphenes and nanotubes*, 169-225. William Andrew Publishing.
- Tanaka, Ippei, Hiroshi Okubo y Yasunori Harada. (2021). Diamond synthesis on Si by plasma chemical vapor deposition using microwave sheath-voltage combination plasma. *Surface and Coatings Technology*, 423: 127592. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127592>.
- Taylor, Alice C., Citlali Helenes González, Benjamin S. Miller, Robert J. Edgington, Patrizia Ferretti y Richard B. Jackman. (2017). Surface functionalisation of nanodiamonds for human neural stem cell adhesion and proliferation. *Scientific reports*, 7(1): 1-11. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07361-y>.
- Thiering, Gergő y Adam Gali. (2020). Chapter one - Color centers in diamond for quantum applications. En Christoph E. Nebel, Igor Aharonovich, Norikazu Mizuochi y Mutsuko Hatano (eds.), *Semiconductors and semimetals*, 1-36. Elsevier.
- Tinwala, Hussain y Sarika Wairkar. (2019). Production, surface modification and biomedical applications of nanodiamonds: A sparkling tool for theranostics. *Materials Science and Engineering: C*, 97: 913-931. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.12.073>.
- Tisler, Julia, Gopalakrishnan Balasubramanian, Boris Naydenov, Roman Kolesov, Bernhard Grotz, Rolf Reuter, Jean-Paul Boudou, Patrick A. Curmi, Mohamed Sennour, Alain Thorel, Michael Börsch, Kurt Aulenbacher, Rainer Erdmann, Philip R. Hemmer, Fedor Jelezko y Jörg Wrachtrup. (2009). Fluorescence and spin properties of defects in single digit nanodiamonds. *ACS Nano*, 3(7): 1959-1965. <https://doi.org/10.1021/nn9003617>.
- Torelli, Marco D., Ashlyn G. Rickard, Marina V. Backer, Daria S. Filonov, Nicholas A.

- Nunn, Alexander V. Kinev, Joseph M. Backer, Gregory M. Palmer y Olga A. Shenderova. (2019). Targeting fluorescent nanodiamonds to vascular endothelial growth factor receptors in tumor. *Bioconjugate Chemistry*, 30(3): 604-613. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.8b00803>.
- Turcheniuk, Kostiantyn y Vadym N. Mochalin. (2017). Biomedical applications of nanodiamond. *Nanotechnology*, 28(25): 252001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa6ae4>.
- Usoltseva, L. O., D. S. Volkov, D. A. Nedosekin, M. V. Korobov, M. A. Proskurnin y V. P. Zharov. (2018). Absorption spectra of nanodiamond aqueous dispersions by optical absorption and optoacoustic spectroscopies. *Photoacoustics*, 12: 55-66. <https://doi.org/10.1016/j.pacs.2018.10.003>.
- Vaijayanthimala, V., Po-Yun Cheng, Shih-Hua Yeh, Kuang-Kai Liu, Cheng-Hsiang Hsiao, Jui-I. Chao y Huan-Cheng Chang. (2012). The long-term stability and biocompatibility of fluorescent nanodiamond as an *in vivo* contrast agent. *Biomaterials* 33(31): 7794-7802. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.06.084>.
- Vaijayanthimala, V. V. y Chang, H.-C. (2009). Functionalized fluorescent nanodiamonds for biomedical applications. *Future Medicine Ltd*, 4(1): 47-55. <https://doi.org/10.2217/17435889.4.1.47>.
- Villalba, Pedro, Manoj K. Ram, Humberto Gomez, Venkat Bhethanabotla, My N. Helms, Amrita Kumar y Ashok Kumar. (2012). Cellular and *in vitro* toxicity of nanodiamond-polyaniline composites in mammalian and bacterial cell. *Materials Science and Engineering: C*, 32(3): 594-598. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.12.017>.
- Vlasov, I. I., A. A. Shiryaev, T. Rendler, S. Steinert, S. Y. Lee, D. Antonov, M. Voros, F. Jelezko, A. V. Fisenko, L. F. Semjonova, J. Biskupek, U. Kaiser, O. I. Lebedev, I. Sildos, P. R. Hemmer, V. I. Konov, A. Gali y J. Wrachtrup. (2014). Molecular-sized fluorescent nanodiamonds. *Nat Nanotechnol*, 9(1): 54-8. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.255>.
- Volkov, Dmitry, Pavel Semenyuk, M. Korobov y Mikhail Proskurnin. (2012). Quantification of nanodiamonds in aqueous solutions by spectrophotometry and thermal lens spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry*, 67. <https://doi.org/10.1134/S1061934812100115>.
- Volkov, K. V., V. V. Danilenko y V. I. Elin. (1990). Diamond synthesis from the carbon of detonation products. *Fiz. Goren. Vzriva*, 26: 123-125.
- Wang, C., B. Zheng, W. T. Zheng y Q. Jiang. (2008). Electronic properties of dehydrogenated nanodiamonds: A first-principles study. *Diamond and Related Materials*, 17(2): 204-208. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.12.024>.
- Wee, Tse-Luen, Yi-Wen Mau, Chia-Yi Fang, Hsiang-Ling Hsu, Chau-Chung Han y Huan-Cheng Chang. (2009). Preparation and characterization of green fluorescent nanodiamonds for biological applications. *Diamond and Related Materials*, 18(2-3): 567-573. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.08.012>.
- Williams, O. (2014). *Nanodiamond*. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry.
- Wilson, E. R., L. M. Parker, A. Orth, N. Nunn, M. Torelli, O. Shenderova, B. C. Gibson y P. Reineck. (2019). The effect of particle size on nanodiamond fluorescence and colloidal properties in biological media. *Nanotechnology*, 30(38): 385704. <https://doi.org/10.1039/c9nr01200a>.

- org/10.1088/1361-6528/ab283d.
- Wu, Tsai-Jung, Hsiao-Yu Chiu, John Yu, Mafalda P. Cautela, Bruno Sarmento, José das Neves, Carme Catala, Nicolas Pazos-Perez, Luca Guerrini, Ramon A. Alvarez-Puebla, Sanja Vranješ-Đurić y Nenad L. Ignjatović. (2018). Chapter 1 - Nanotechnologies for early diagnosis, *in situ* disease monitoring, and prevention. En Vuk Uskoković y Dragan P. Uskoković (eds.), *Nanotechnologies in preventive and regenerative medicine*, 1-92. Elsevier.
- Wu, Yuzhou, Anna Ermakova, Weina Liu, Goutam Pramanik, Tran Minh Vu, Andrea Kurz, Liam McGuinness, Boris Naydenov, Susanne Hafner, Rolf Reuter, Joerg Wrachtrup, Junichi Isoya, Christina Förtsch, Holger Barth, Thomas Simmet, Fedor Jelezko y Tanja Weil. (2015). Programmable biopolymers for advancing biomedical applications of fluorescent nanodiamonds. *Advanced Functional Materials*, 25 (42): 6576-6585. <https://doi.org/10.1002/adfm.201502704>.
- Xing, Yun, Wei Xiong, Lin Zhu, Eiji Osawa, Saber Hussin y Liming Dai. (2011). DNA damage in embryonic stem cells caused by nanodiamonds. *ACS nano*, 5(3): 2376-2384.
- Xu, Dazhuang, Meiyang Liu, Qin Zhang, Qiang Huang, Hongye Huang, Jianwen Tian, Ruming Jiang, Yuanqing Wen, Xiaoyong Zhang y Yen Wei. (2018). Preparation of water dispersible and biocompatible nanodiamond-poly(amino acid) composites through the ring-opening polymerization. *Materials Science and Engineering: C*, 91: 496-501. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.05.053>.
- Yu, Mengxiao y Jie Zheng. (2015). Clearance pathways and tumor targeting of imaging.
- Yu, Shu-Jung, Ming-Wei Kang, Huan-Cheng Chang, Kuan-Ming Chen y Yueh-Chung Yu. (2005). Bright fluorescent nanodiamonds: no photobleaching and low cytotoxicity. *Journal of the American Chemical Society*, 127(50): 17604-17605.
- Yu, Xinglin, Xiangdong Chen, Xing Ding, Xinpeng Chen, Xiang Yu y Xuan Zhao. (2019). High-sensitivity and low-hysteresis humidity sensor based on hydrothermally reduced graphene oxide/nanodiamond. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 283: 761-768.
- Yushin, G. N., S. Osswald, V. I. Padalko, G. P. Bogatyreva y Y. Gogotsi. (2005). Effect of sintering on structure of nanodiamond. *Diamond and Related Materials*, 14(10): 1721-1729. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2005.06.030>.
- Zhang, Qingwei, Vadym N. Mochalin, Ioannis Neitzel, Isabel Y. Knoke, Jingjia Han, Christopher A. Klug, Jack G. Zhou, Peter I. Lelkes y Yury Gogotsi. (2011). Fluorescent PLLA-nanodiamond composites for bone tissue engineering. *Biomaterials*, 32(1): 87-94. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2010.08.090>.
- Zhang, T., Cui, H., Fang, C. Y., Cheng, K., Yang, X., Chang, H. C. y Forrest, M. L. (2015). Targeted nanodiamonds as phenotype-specific photoacoustic contrast agents for breast cancer. *Nanomedicine*, 10(4): 573-587. <https://doi.org/10.2217/nnm.14.141>.
- Zhang, Xue-Qing, Mark Chen, Robert Lam, Xiaoyang Xu, Eiji Osawa y Dean Ho. (2009). Polymer-functionalized nanodiamond platforms as vehicles for gene delivery. *ACS Nano*, 3(9): 2609-2616. <https://doi.org/10.1021/nn900865g>.
- Zhang, Yinhang, Kyong Yop Rhee, David Hui y Soo-Jin Park. (2018). A critical review of nanodiamond based nanocomposites: Synthesis, properties and applications.

Composites Part B: Engineering, 143: 19-27. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.01.028>.

Zhu, Ying, Yu Zhang, Guosheng Shi, Jinrong Yang, Jichao Zhang, Wenxin Li, Aiguo Li, Renzhong Tai, Haiping Fang y Chunhai Fan. (2015). Nanodiamonds act as Trojan horse for intracellular delivery of metal ions to trigger cytotoxicity. *Particle and fibre toxicology*, 12(1): 1-11. <https://doi.org/10.1186/s12989-014-0075-z>.

Zhu, Yongwei, Zhijing Feng, Baichun Wang y Xianyang Xu. (2004). Dispersion of nanodiamond and ultra-fine polishing of quartz wafer. *China Particuology*, 2(4): 153-156. [https://doi.org/10.1016/S1672-2515\(07\)60046-3](https://doi.org/10.1016/S1672-2515(07)60046-3).

Zousman, Boris y Olga Levinson. (2012). Monodispersed nanodiamonds produced by laser ablation. *MRS Online Proceedings Library*, 1452(1): 32-38. <https://doi.org/10.1557/opl.2012.1339>.

El rol de las plantas silvestres o cultivables de México en la síntesis de nanopartículas[◇]

The role of wild and crop plants from Mexico in the nanoparticles' synthesis

Maleni N. Hernández-Díaz,* Nina Torres-Valencia,* Mariana Miranda-Arámula,*
Ada M. Ríos-Cortés,* Fabián Fernández-Luqueño,** Valentín López-Gayou,***
Fernando López-Valdez*[†]

ABSTRACT: The successful use of nanoparticles (NPs) in various sectors has increased interest and demand to synthesize, explore and study them. The synthesis of NP (as well as its derivatives, reductions, functionalizations, or conjugations), its properties and applications have been analyzed from modern approaches, through various advanced techniques, for multiple applications. The objective of this paper is to highlight the importance of plants as a source of metabolites and extracts, used as origin and means of NP synthesis. Likewise, green synthesis is highlighted as an environmentally friendly method to take advantage of the wide range of possibilities represented by the natural reservoir of Mexican plants and its various applications and properties to be explored in the field of nanobiotechnology.

KEYWORDS: bionanotechnology, environmental health, nanomaterial, green chemistry, toxic waste.

RESUMEN: El uso exitoso de las nanopartículas (NP) en diversos sectores ha incrementado el interés y la demanda para sintetizarlas, explorarlas y estudiarlas. La síntesis de NP (tanto como sus derivados, reducciones, funcionalizaciones, o conjugaciones), sus propiedades y aplicaciones se han analizado desde enfoques modernos, a través de diversas técnicas de avanzada, para aplicaciones múltiples. El objetivo de este trabajo es destacar la importancia de las plantas silvestres o cultivables de México como fuente de metabolitos y extractos, empleadas como origen y medio de síntesis de NP. Asimismo, se destaca la síntesis verde como un método amigable con el medioambiente para aprovechar la amplia gama de posibilidades que representa el reservorio natural de plantas mexicanas y sus diversas aplicaciones y propiedades a explorar en el campo de la nanobiología.

PALABRAS CLAVE: bionanotecnología, nanomaterial, química verde, residuo tóxico, salud ambiental.

Recibido: 28 de febrero, 2022.

Aceptado: 13 de enero, 2023.

Publicado: 9 de marzo, 2023.

[◇] Agradecemos al Instituto Politécnico Nacional, por el financiamiento de los proyectos de investigación: 20211576, 20211596, 20221914 y 20222069. Al Conacyt por las becas otorgadas para Maleni N. Hernández-Díaz. y Nina Torres-Valencia, y, como investigadores del sistema nacional de investigadores, a Fabián Fernández-Luqueño y Fernando López-Valdez.

* Instituto Politécnico Nacional. Laboratorio de Biotecnología Agrícola, Vegetal y Agronano-biotecnología. Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada. Tepetitla de Lardizábal. Tlaxcala.

** Cinvestav, Unidad Saltillo, Programa en Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía. Ramos Arizpe, Coahuila de Zaragoza.

*** Instituto Politécnico Nacional. Laboratorio de Instrumentación Analítica y Biosensores. Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada. Tepetitla de Lardizábal, Tlaxcala.

[†] Autor de correspondencia: flopezva@ipn.mx



Introducción

Al día de hoy, hay un marcado y amplio uso de la nanotecnología debido a la alta demanda de diversos nanomateriales (NM) por lo cual, se ha generado una amplia variedad de nanopartículas (NP) con aplicaciones en diferentes sectores como la biomedicina, la agricultura, el saneamiento ambiental y la cosmética, entre otros (Bhargava *et al.*, 2016; Kumar Rai y Singh, 2020). En ocasiones, la producción convencional de NM no se considera rentable por su bajo rendimiento y los subproductos tóxicos que genera para el ambiente y la salud humana y animal (Bhargava *et al.*, 2016). Además, el método de síntesis química de NM puede requerir del uso de catalizadores (que suelen ser costosos), un control estricto de las condiciones de las reacciones (síntesis) y cantidades importantes de energía que pueden generar subproductos tóxicos (Bhargava *et al.*, 2016). Por ello, en los últimos años, se ha incrementado el estudio con organismos (bacterias, levaduras, algas, hongos, plantas, etc.) y sus productos para el desarrollo de nuevos métodos de síntesis que generen NM con propiedades estables, superando las desventajas que se han observado en la producción convencional (Bhargava *et al.*, 2016). El desarrollo de NP con plantas y sus productos se denomina fitosíntesis y se cuidan estrictamente las condiciones de reacción como son la concentración de metabolitos reductores, la sal precursora y el pH de la reacción (Bhargava *et al.*, 2016). La fitosíntesis de NP recientemente ha revolucionado diversos sectores como la biomedicina, cosmetología, agricultura, entre muchas otras áreas, resaltando las implicaciones positivas de esta estrategia para el desarrollo sustentable (Kumar Rai y Singh, 2020). Las plantas producen metabolitos con funciones diversas como protección, comunicación, ataque o defensa, para los diferentes factores ambientales (abióticos y bióticos), y estas propiedades son aprovechadas por el hombre para obtener fitofármacos, plaguicidas, además de otros productos naturales, con las ventajas de ser biodegradables en su mayoría y de relativamente bajo costo para su obtención (De Oliveira *et al.*, 2014). De las especies vegetales probadas por su potencial biológico se encuentra el neem (*Azadirachta indica* A. Juss.), el crisantemo (*Chrysanthemum cinerariifolium* Vis.), el tabaco (*Nicotiana tabacum* L.), algunos cítricos (*Citrus* sp.), la menta (*Mentha piperita* L.) y la citronela (*Cymbopogon winterianus* Jowitt), entre otros. De estos se ha aprovechado la nanotecnología para utilizar algunos NM como acarreadores de los metabolitos bioactivos (De Oliveira *et al.*, 2014), resaltando la importancia de buscar la síntesis de NP bioactivas partiendo de las estructuras vegetales (hojas, semillas, raíz, etc.) y sus productos (extractos, metabolitos, etc.) e, incluso, el uso de las plantas completas.

Como se mencionó anteriormente, los procesos convencionales para obtener NP pueden presentar desventajas, es por ello que la nanotecnología, a través de la química verde, puede generar NP más estables, siendo sus procesos menos tóxicos para el medioambiente y la salud de los organismos. Con esto se busca la generación de NP partiendo de microorganismos o plantas y sus extractos. Estos últimos han generado interés, considerando que este método tiene

un enfoque ecológico hacia la sustentabilidad ambiental aprovechando la gran diversidad de especies y como fuentes importantes de metabolitos biológicamente activos (Jadoun *et al.*, 2021). De acuerdo con Jadoun, el término de sustentabilidad se puede entender como el aprovechamiento de los recursos naturales sin comprometer su disponibilidad para las generaciones futuras, por ello, la síntesis de NP con métodos sustentables como la “química verde” son una alternativa para disminuir o evitar los riesgos asociados con los métodos convencionales.

Como parte del rol de las plantas en la síntesis de NP, se abordan conceptos importantes para comprender mejor los tipos de síntesis, incluyendo la síntesis verde. Este método relacionado con la fitosíntesis involucra el manejo y control de estructuras (tallo, semillas, raíz, etc.) y extractos de plantas (productos) teniendo en cuenta el control estricto de la estabilidad y concentración del extracto, el agente reductor para la síntesis de NP, la temperatura y el pH, así como la concentración de sales metálicas y el tiempo de reacción (también conocido como “incubación”) (Jadoun *et al.*, 2021). Los métodos de síntesis de NP, tanto fisicoquímicos como biológicos, se clasifican en dos principales grupos denominados *bottom-up* y *top-down*, mismos que se describen brevemente en la siguiente sección.

El objetivo de esta investigación es destacar la importancia de las plantas silvestres o cultivables de México como fuente de metabolitos y extractos, empleadas como origen y medio de síntesis de NP.

Síntesis

Se denomina síntesis de NP a la capacidad de construir estructuras pequeñas con rendimientos, propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y catalíticas únicas. Mediante la operación de las condiciones de síntesis es posible controlar del tamaño, forma, cristalinidad y funcionalización de la superficie de la NP, e incluso la estabilidad de la misma, evitando cambios en la composición de la materia y permitiendo ampliar su aplicación en catálisis, electrónica, fotónica, magnetismo y sensores químicos y biológicos. Actualmente, los métodos de síntesis de NP se dividen para su comprensión en *top down* (de arriba hacia abajo) que radica en la división de los sólidos en proporciones más pequeñas (de 1 a 100 nm) y en *bottom up* (de abajo hacia arriba) que consiste en la fabricación de nanopartículas a través de la condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución. Sin embargo, en la mayoría de los casos se utilizan métodos químicos para la síntesis de NP en donde se emplean reactivos que resultan tóxicos para el ambiente, por lo cual, existe una búsqueda constante para la sustitución de estos por métodos biológicos a partir de plantas y microorganismos que resultan más amigables para el ambiente, rentables y no tóxicos (Zanella, 2012; Abdul Razak *et al.*, 2022).

El enfoque *bottom up* (de abajo hacia arriba) se basa en la reducción de iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos átomos y la estabilización con la finalidad de evitar la precipitación permitiendo el

control preciso del tamaño de las partículas, además de ser rentables, sostenibles, fiables, y energéticamente eficientes, gracias a la diversidad fitoquímica que permite la creación de NM con una variedad de características. Este enfoque engloba técnicas como: a) *coloidales*: partículas coloidales que exhiben un movimiento browniano (movimiento aparentemente aleatorio de partículas en un medio fluido), consistente en disolver una sal del precursor metálico, reductor y un estabilizante, o ambos; b) *reducción fotoquímica y radioquímica*: son técnicas caracterizadas por la modificación del sistema químico por medio de altas energías, asociado con la generación de reductores activos como electrones, radicales y especies excitadas teniendo como ventaja sobre el método de reducción química la ausencia de impurezas formadas por los reductores químicos y por ende la formación de nanopartículas de alta pureza, en el caso de la fotólisis se hace uso de energía por debajo de 60 eV y la radiólisis utiliza energías de 103-104 eV; c) *método sol-gel*: es un proceso en fase húmeda, la solución química actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros, este precursor sufre reacciones de hidrólisis y policondensación para formar una dispersión coloidal, que posteriormente forma un gel; d) *irradiación con microondas*: es una técnica que emplea campos eléctricos de alta frecuencia, incidiendo energía al material a través de interacciones de tipo molecular con la capacidad de reducir el tamaño de la misma (Zanella, 2012; González y González, 2008).

Química verde

A partir del siglo XXI, gracias a la conciencia ambiental por parte de la población buscando conservar la energía y la reducción de emisiones, surge un campo industrial denominado química verde, el cual promueve productos y procesos químicos que disminuyen o eliminan el uso y la generación de sustancias peligrosas, y satisfacen la demanda tanto del mercado como del ambiente mediante sus 12 principios (tabla 1) (Pájaro Castro y Olivero Verbel, 2011; Torres-Valencia *et al.*, 2021).

Síntesis verde

La síntesis verde es una subdisciplina de la química verde, la cual tiene como objetivo eliminar las prácticas y los procesos que presentan un alto impacto ambiental, debido a la producción de desechos, subproductos o contaminantes, y para evitar el uso indiscriminado de materias primas renovables y no renovables (Torres-Valencia *et al.*, 2021). Como método, la síntesis verde permite involucrar materiales de origen vegetal (frutos, raíces, hojas, semillas, o tallos), moléculas (alcaloides, flavonoides, ácidos orgánicos, proteínas, terpenoides, y vitaminas), animales, microorganismos (bacterias, hongos y levaduras), enzimas (colesterol oxidasa, colesterol esterasa, glicerol quinasa, lipasa, etcétera), polímeros (polímeros no iónicos, aniónicos, catiónicos y anfóteros), y DNA (Yang *et al.*, 2022; Zanella, 2012).

TABLA 1. Los doce principios de la química verde.

1. Prevenir la creación de residuos porque evitar o reducir la producción de desechos es más útil, fácil y económico que tratarlos o limpiarlos.
2. Maximizar la economía atómica mediante el uso de métodos que maximicen la incorporación de cada material utilizado en el proceso.
3. Diseñar productos y compuestos menos peligrosos para el medioambiente y la salud de los organismos.
4. Utilizar disolventes y condiciones seguras de reacción. Es decir, las sustancias utilizadas como disolventes, tampones químicos, aditivos de separación, entre otros, deben ser inocuos y reducir su uso al mínimo.
5. Minimizar los requerimientos energéticos para los procesos químicos, intentando llevar a cabo los métodos químicos a temperatura y presión ambiente.
6. Evitar derivados químicos para reducir o anular pasos extra y evitar o disminuir la producción de desechos.
7. Emplear los catalizadores más selectivos y reutilizables posible.
8. Diseñar productos que al culminar su función puedan degradarse/mineralizarse con facilidad.
9. Elaborar procesos que generen mínima/nula toxicidad e impacto ambiental.
10. Emplear sistemas de control y monitorización continua para prevenir la producción de sustancias peligrosas durante los procesos.
11. Diseñar procesos químicos que disminuyan o lleven a cero las emisiones, explosiones, incendios, entre otros.
12. Emplear materias primas renovables y amigables con el medioambiente.

Fuente: Elaboración de los autores.

Síntesis verde en sistemas biológicos

El uso de extractos vegetales en la síntesis de NP de plata ha cobrado interés día a día, debido a su cinética lenta que ofrece una mejor manipulación del control sobre las agregaciones de las NP. Además, la síntesis de NP con extractos vegetales es ecológica, económica, no patógena y estable debido a la combinación de biomoléculas (como proteínas, aminoácidos, enzimas, polisacáridos, alcaloides, taninos, compuestos fenólicos, saponinas, terpenoides, y vitaminas que se encuentran en esos extractos vegetales). Adicionalmente, la mayoría de estos extractos poseen propiedades medicinales y benignas tanto para el ambiente como para el ser humano e incluyen componentes enzimáticos como reductasas, que ayudan en la reducción biológica de las sales como el nitrato de plata y otros agentes, como el grupo funcional hidroxilo (-OH) en moléculas vegetales. La síntesis verde de NP consiste en la recolección de las partes de interés de la planta, las cuales pueden ser semillas, frutos, hojas, rizomas, raíces, corteza, pulpas, tallos o vaina. Estas serán lavadas a temperatura ambiente con la finalidad de no eliminar biomoléculas volátiles; posteriormente, se recurre a una pulverización para la extracción rápida mediante un disolvente; a continuación, se prepara una sal del metal en cuestión a una concentración de 1 a 5 mM en combinación con el extracto de planta a una concentración de 1:5 (Ahmed *et al.*, 2016). Aunado a esto, la síntesis verde de NP depende de pará-

metros como volumen de extracto vegetal, concentración de la plata, temperatura, tiempo de reacción, pH de la reacción, y los tipos de metabolitos secundarios presentes en el extracto vegetal (Akintelu, Bo y Folorunso, 2020).

La síntesis biológica mediante el uso de extractos vegetales se basa en la reducción mediante biomoléculas como proteínas, aminoácidos, enzimas, polisacáridos, alcaloides, taninos, fenólicos, saponinas, terpenoides, y vitaminas con capacidad antioxidante, en donde mediante la reducción inicial a través de reacciones de óxido-reducción se obtienen los iones metálicos que inducen a la formación de centros de nucleación que conduce a la formación de NP y en algunas ocasiones las partículas se asocian a restos orgánicos de los extractos de planta que proporcionan estabilidad a las NP, impidiendo que se junten más iones metálicos (ecuación 1, figura 1) (Esquivel-Figueroa *et al.*, 2021; Kuppusamy *et al.*, 2016).

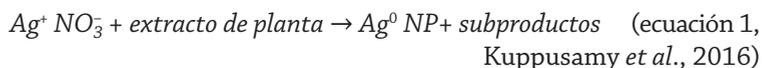
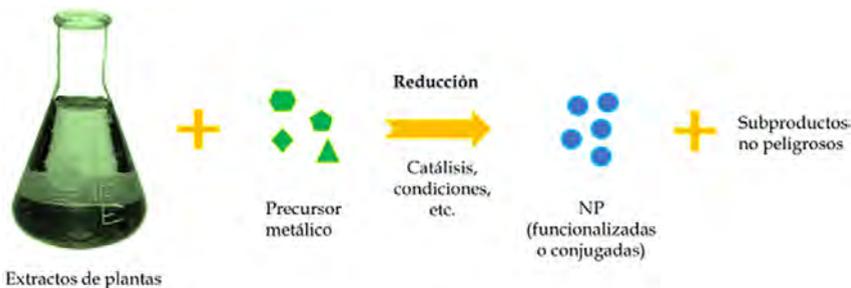


FIGURA 1. Reacción típica ilustrativa de la reducción vía extractos de plantas.



Fuente: Elaboración de los autores.

Con base en la literatura, varios géneros de microorganismos pueden sintetizar NP a través de vías intracelulares y extracelulares. La síntesis de NP vía intracelular consiste en transportar los iones al interior de las células microbianas, generalmente al citoplasma donde las enzimas intracelulares permiten la formación de NP para posteriormente ser transportadas hacia la superficie celular o al espacio periplasmático (Santos *et al.*, 2017). Por su parte, la síntesis extracelular de NP por microorganismos se da mediante la excreción de enzimas extracelulares y metabolitos secundarios que participan en la reducción y formación de NP o mediante la interacción de la carga negativa de la pared celular y los iones metálicos, permitiendo que enzimas como hidrogenasas periplasmáticas presentes en la pared celular interactúen con los iones metálicos y den lugar a NP metálicas acumuladas en el espacio extracelular o periplasmático (Santos *et al.*, 2017).

Reducción, agregación y aglomeración

En NP obtenidas por reductores con potencial redox siempre tendrán carga eléctrica residual en la superficie, ya que en el caso de los iones $-OH$ estos pueden cambiar la carga superficial de las NP, permitiendo su crecimiento o provocando una repulsión entre las mismas (Tripathy *et al.*, 2010). Los extractos vegetales pueden contener grupos aldehídos, carboxilos, aminas y compuestos fenólicos, los cuales están involucrados en la reducción de iones metálicos y en la estabilización de los mismos. En el caso de la reducción, un átomo o ión gana uno o varios electrones provocando que el ión metálico alcance su estado basal; una vez que ocurre esta reducción comienza el proceso de *agregación* de NP, el cual se conoce como la asociación de partículas primarias por enlace fuerte.

Por otro lado, está la *aglomeración* que se define como la asociación por enlace débil causada por las fuerzas de Van der Waals, la cual es provocada por algunos movimientos (como el movimiento browniano) donde las partículas chocan constantemente y se da la aglomeración, esto sucede cuando la energía del movimiento o la atracción exceda la energía de repulsión (Tourinho *et al.*, 2012).

Conjugación

La nanoconjugación es una estrategia química para formar un enlace covalente estable entre dos moléculas, donde al menos una es orgánica. La química del medio influirá en la carga superficial electrostática de las partículas y a su vez afectará las tasas de *aglomeración*, *agregación* y la *estabilidad de las partículas*. Cuando las NP no tienen un recubrimiento superficial, estas tienden a poseer superficies cargadas por grupos hidroxilo ($-OH$), que pueden captar o liberar protones, lo cual estará determinado por la composición química de la solución, específicamente del pH, las concentraciones del precursor metálico y el extracto de la planta (Tourinho *et al.*, 2012). Cabe recalcar que la modificación de la superficie de las NP se puede lograr mediante la *conjugación covalente* y la *no covalente*. La *covalente* emplea ligandos en la superficie de la NP mediante moléculas enlazadoras que se emplean para unir ligandos útiles para lograr el direccionamiento o reducir la toxicidad de las NP. La modificación de la superficie *no covalente* se basa en interacciones débiles como *interacciones electrostáticas*, *iónicas*, *fuerzas de Van der Waals* e *hidrofóbicas*, *absorción* y *puentes de hidrógeno*, y tienen como ventajas ser simples y no afectar la estructura de las moléculas utilizadas y su interacción con las dianas biológicas. Sin embargo, pueden ser afectadas por el pH o la fuerza iónica que generalmente se emplea para darle carga a las NP y liberarse en la célula diana (Sanità, Carrese y Lamberti, 2020).

La primera fase de la modificación de la superficie de las NP se basa en añadir un grupo funcional que en ocasiones pueden ser grupos amino ($R-NH_2$) o ácidos ($R-COOH$) que sirven para unir moléculas de interés, por ejemplo, en el caso de las NP de oro se pueden adherir grupos sulfhídricos ($-SH$) o aminas primarias ($-NH_2$) los cuales son capaces de reaccionar con el metal y producir un enlace covalente.

Funcionalización

Los agentes de recubrimiento, como moléculas orgánicas o inorgánicas, e incluso partículas más pequeñas, se adsorben sobre el material para modificar sus propiedades fisicoquímicas superficiales, a este proceso se le denomina comúnmente *funcionalización*. Sin una funcionalización adecuada, los NM a menudo tienden a aglomerarse una vez suspendidos en un líquido (Mercado *et al.*, 2022).

Cuando las NP se forman en solución estas deben estabilizarse contra las fuerzas de Van der Waals de diversas maneras. El surfactante y los polímeros pueden crear barreras estéricas o electro-estéricas, puramente electrostáticas alrededor de la superficie de la partícula o mediante un recubrimiento del núcleo con una capa protectora hidrofílica estática, evitando que las macromoléculas interactúen con la NP y de esta manera impedir la coagulación. Cuando las NP comprenden un núcleo polimérico y/o una envoltura polimérica con la finalidad de mejorar o modificar una propiedad, tienen la capacidad de servir como biomarcadores contra tumores o células cancerosas, además de mejorar la estabilidad, solubilidad y citocompatibilidad de las moléculas (Tourinho *et al.*, 2012; Urrejola *et al.*, 2018).

La modificación de NP mediante proteínas pequeñas, péptidos, anticuerpos y oligosacáridos se lleva a cabo con la finalidad de direccionar fármacos o agentes de contraste. La funcionalización es necesaria en algunas ocasiones para reducir la toxicidad y aumentar su estabilidad en fluidos biológicos.

Mecanismos de asimilación de NP en plantas

Los mecanismos tradicionalmente reportados en plantas para la toma de nutrientes y muy probablemente también de NP han sido por la parte aérea (hojas, principalmente vía estomas, por ejemplo) y las raíces, vía difusión simple, difusión facilitada, o transporte activo, mecanismos disponibles para el transporte de NP (López-Valdez *et al.*, 2018).

Actualmente, no se conocen adecuadamente las rutas para el transporte de NP metálicas a través de las plantas, sin embargo, algunos autores proponen que los canales tienen un papel en la entrada de las NP, ingresando mediante transporte activo con gasto energético, es decir, a partir de las raíces de las plantas y moviéndose vía xilema hasta el periciclo a través de la corteza (Khan *et al.*, 2021). Estos NM pueden entrar por aberturas naturales de las plantas, con mecanismos evolucionados para evadir las barreras de la superficie de la planta, como la cutícula, la cual se caracteriza por ser la cubierta protectora y oleosa más importante en la superficie de la planta, que bloquea y evita la entrada de todo tipo de NP. Sin embargo, las NP por ser de dimensiones nanométricas (< 15 nm) tienen la capacidad de penetrar fácilmente en la cutícula aprovechando los espacios en ellas. Mientras que las NP más grandes (≥ 15 nm, < 100 nm) se deslizan a través de espacios donde no hay cutícula, como los hidátodos (que tienen funciones secretoras o de captación), los tricomas (en los es-

pacios para el intercambio de gases entre las células de las hojas), el pelo y los ápices de las raíces, y estomas. La pared celular y la membrana celular, actúan como tamiz estructural permitiendo la entrada de NP compatibles con el tamaño de poro de la célula. Las matrices de fibras de polisacáridos generan una red porosa en la célula a través de la cual las moléculas de agua y los solutos logran pasar de un lado a otro, provocando que las NP puedan romper fácilmente la pared y la membrana celular de la epidermis de la raíz para entrar; una vez que las NP metálicas ingresan, se convierten en iones reactivos alterando la actividad bioquímica de las proteínas ya que estas reaccionan con los grupos reactivos asociados con las proteínas (Khan *et al.*, 2021).

Casos del aprovechamiento de las plantas mexicanas

En esta sección se darán a conocer algunas de las plantas empleadas para la síntesis verde de diversas NP (tabla 2). Algunos ejemplos de estas plantas incluyen a *Cnidoscopus chayamansa* Mc Vaugh (chaya maya), *Argemone mexicana* L. (chicalote o cardosanto), *Dysphania ambrosioides* L. (epazote, apazote o paico), *Opuntia* sp. (nopal común) y *Carthamus tinctorius* L. (cártamo).

TABLA 2. Síntesis de NP a partir de extractos vegetales de diversas plantas que crecen en México.

Planta	Nombre común	Tipo	Nanomaterial usado	Referencia
<i>Cnidoscopus chayamansa</i> Mc Vaugh	Chaya maya	Extracto de hojas.	NPAg	Dzul-Erosa <i>et al.</i> (2018)
<i>Argemone mexicana</i> L.	Amapola espinosa, chicalote o cardosanto	Extracto de la planta.	NPAg y NPAu	Téllez-de-Jesús <i>et al.</i> (2021)
<i>Dysphania ambrosioides</i> L.	Epazote	Extracto de hojas secas.	NPZnO	Álvarez-Chimal <i>et al.</i> (2021)
<i>Carthamus tinctorius</i> L.	Cártamo	Extracto acuoso de desecho de cártamo.	NPAg	Rodríguez-Félix <i>et al.</i> (2021)
<i>Opuntia</i> sp.	Nopal	Extracto acuoso del cladido.	NPAg	Ledezma <i>et al.</i> (2014)

Fuente: Elaboración de los autores.

Cnidoscopus chayamansa Mc Vaugh (chaya maya), extracto acuoso de las hojas para la biosíntesis de NP de plata

Dzul-Erosa *et al.* (2018) reportaron el uso del extracto acuoso de una planta conocida comúnmente como “chaya maya” para la síntesis de NP de plata. Planta abundante en la Península de Yucatán, cuyas propiedades nutricionales y medicinales se han empleado a lo largo de la historia de la región, principalmente por la civilización maya para el tratamiento de algunos padecimientos (Dzul-Erosa *et al.*, 2018). De acuerdo con Dzul-Erosa, esta planta es rica en

proteínas, vitaminas y aminoácidos esenciales como lisina, fenilalanina y metionina, entre otros. Mencionan que posee importantes cantidades de vitaminas, como A y C, lo cual permite que su poder antioxidante se incremente, lo cual la hace una adecuada candidata para realizar procesos de óxido-reducción necesarios para la biosíntesis de NP de Ag. Estos autores recolectaron las hojas más verdes de los arbustos de esta planta, en la región de Acanceh, Yucatán, descartando el material vegetal visiblemente maltratado. Las hojas fueron separadas en lotes de 100 g (base húmeda) y fueron lavadas; posteriormente, las deshidrataron y molieron. El extracto acuoso fue evaluado en diez tratamientos en relación con la masa/volumen a las concentraciones de: 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6.5, 7.5 y 10% (m/v%) a 90 °C durante 5 minutos, para su ulterior filtración y almacenamiento y así realizar la biosíntesis. Dzul-Erosa *et al.* (2018) prepararon las nanopartículas de plata (NPAg) con una solución de nitrato de plata (AgNO_3) a una concentración de 0.0282 M como precursor metálico en 10 mL de cada uno de los extractos, agitados manualmente, y en reposo a temperatura ambiente sin exposición a la luz. Evaluaron la formación de NP en función del tiempo mediante UV-Vis, a 0.5, 1, 2, 3, 4, 20, 24 y 92 h. Observaron el cambio en la coloración de la solución debido a las vibraciones de excitación del plasmón superficial de las NP. Mencionan que es posible sintetizar NPAg a partir del extracto acuoso de chaya y que la concentración del extracto influye en la forma y tamaño de las NP. Concluyen que los metabolitos implicados en la capacidad antioxidante y reductora fueron los flavonoides presentes en el extracto crudo de la chaya (Dzul-Erosa *et al.*, 2018).

Extractos de *Argemone mexicana* L. para la biosíntesis de nanopartículas de oro (NPAu) y plata (NPAg) contra bacterias resistentes a antibióticos y *Candida albicans*

La amapola espinosa (*Argemone mexicana* L.), comúnmente conocida como chicalote o cardosanto, es una planta mexicana empleada por la medicina tradicional mexicana en el tratamiento de enfermedades relacionadas con infecciones gastrointestinales y de la piel. Esta especie se extiende en las regiones tropicales de México, florece todo el año, y su peculiar característica es que sus tallos y hojas se rodean de espinas protegiéndolas de especies depredadoras, además de que prevalece en ambientes pobres en nutrientes (Télez-de-Jesús *et al.*, 2021). También, reportaron que *Argemone mexicana* L. contiene compuestos que han demostrado propiedades antiinflamatorias y antimicrobianas como la protopina, baberina y sanguinarina. Además, esta planta contiene una alta presencia de metabolitos secundarios entre los que se encuentran compuestos fenólicos, particularmente flavonoides y taninos con actividad antibacteriana contra cepas de *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* y *Pseudomonas aeruginosa*, que ya presentan resistencia a los antibióticos. También reportan que es eficaz contra el protozoario *Trichomonas vaginales*, responsable de la tricomoniasis en humanos. La combinación de las propiedades medicinales que ofrecen algunas plantas y los NM, principalmente las NP, se

ha vuelto una buena alternativa y tendencia en investigación en el combate a la resistencia antimicrobiana. Téllez-de-Jesús *et al.* (2021) reportan la utilización de un extracto vegetal de *A. mexicana* L. (colectada en Querétaro, México), donde el material vegetal fue deshidratado, pulverizado y aislado de la exposición a la luz. Los extractos fueron preparados con 10 g de material vegetal pulverizado en 150 mL de 2-propanol (alcohol isopropílico) vía extractor Soxhlet. La fracción líquida que obtuvieron fue evaporada a 40 °C, lo obtenido fue almacenado a 4 °C en oscuridad. Para la biosíntesis de NPAg reportan una mezcla de 3 mL de AgNO_3 a una concentración 1 mM con 3 mL de extracto que se ajustó a 100 ppm con agua destilada, esta mezcla fue agitada a dos temperaturas: a 25 °C como punto de ajuste inferior y a 80 °C como ajuste superior durante 30 minutos. El producto de la reacción fue evaluado mediante espectroscopía UV-Vis. Para las NP Au, reportan la misma técnica, con la diferencia de un ajuste en el precursor metálico (cloruro de oro (III) a una concentración 1 mM) (Téllez-de-Jesús *et al.*, 2021). El principal indicador de la síntesis de NP fue el cambio de color, observaron un cambio de coloración de verde a café revelando la presencia de NP Ag y de rosa a morado para las NP Au, después de 30 minutos de reacción, a través de un cambio en la longitud de onda, de 420 nm para NP Ag y 520 nm para NP Au. Concluyeron que el extracto de *A. mexicana* L. permite la síntesis de NP de oro y plata, que las moléculas orgánicas de los extractos aumentan el efecto de inhibición en el crecimiento de bacterias, tanto en las cepas silvestres como en las resistentes, también mostraron una alta actividad contra *Candida albicans*, por lo que Téllez-de-Jesús *et al.* (2021) indican que el producto derivado de esta planta puede ser una importante alternativa para producir antibióticos más eficientes.

***Dysphania ambrosioides* L. para la biosíntesis de NP de zinc con propiedades antibacterianas**

Dysphania ambrosioides L. es conocida comúnmente como epazote, es una planta muy importante para la cocina mexicana, aunque también ha sido considerada como una planta arvense. Para la medicina tradicional, el uso de la infusión de epazote ayuda al tratamiento de enfermedades gastrointestinales, para reducir los procesos inflamatorios y como desparasitante. Álvarez-Chimal *et al.* (2021) reportaron que los metabolitos presentes en *Dysphania ambrosioides* como los terpenos, polifenoles, alcaloides, ácidos fenólicos y proteínas tienen un papel muy importante en la biosíntesis de NP productoras de iones metálicos. Ellos consiguen la biosíntesis de NP de óxido de zinc (NP ZnO), buscando combinar las propiedades del ZnO para el transporte y estabilización de fármacos, debido a propiedades efectivas en el tratamiento de irritaciones y heridas superficiales en la piel por sus agentes astringentes y antibacterianos; además, con el extracto de *D. ambrosioides* se acelera de reparación de heridas en la piel por su regeneración celular. Estos autores reportan que el material vegetal fue preparado colocando 20 g de hojas secas de epazote en 200 mL de agua desionizada durante 2.5 h a temperatura ambien-

te sin agitación; posteriormente, la mezcla fue agitada a las 2 h a 40 °C y 50 rpm. Para la biosíntesis fueron colocados 100 mL del extracto obtenido en 3.5 g de $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y se agitó a 60 °C por 2 h a 1,500 rpm. Observaron un cambio de color en la solución, que después fue centrifugada a 8,000 rpm por 10 minutos. La pastilla fue enjuagada con agua desionizada y se dejó secar en una estufa a 50 °C por 6 h dejando un polvo de tonalidad blanco pálido. Los autores reportaron que los compuestos involucrados en la biosíntesis fueron los flavonoides y terpenos. Las NPZnO que se sintetizaron fueron de un tamaño de 5 a 30 nm. Evaluaron las propiedades antibacterianas, mediante el método de Kirby-Bauer (prueba de difusión por discos), las cuales indicaron que la mayoría de las cepas bacterianas utilizadas en el estudio fueron susceptibles a estas NP, siendo la cepa *Prevotella intermedia* la que mayor inhibición mostró en el ensayo y se asume que fue la más susceptibles a NPZnO (Álvarez-Chimal *et al.*, 2021).

Extracto de desecho de cártamo (*Carthamus tinctorius* L.) para la biosíntesis de NP de plata

El cártamo es una planta de gran importancia industrial debido a la extracción de aceite a nivel comercial, igualmente, los pétalos son empleados como pigmentos naturales en el área alimenticia. Sin embargo, más del 80% del cultivo es considerado un desecho agroalimentario después de la obtención de la semilla. El cártamo es una especie importante en México, entre los compuestos que se han aislado del cártamo son los flavonoides, quinocalconas, poliacetilenos, alcaloides, ácidos grasos, esteroides, lignanos, proteínas, y polisacáridos, siendo los dos primeros los que han mostrado una actividad antioxidante importante. Rodríguez-Félix *et al.* (2021) dieron a conocer el uso del extracto acuoso a partir de los desechos de cártamo, compuesto de una mezcla de tallos y hojas obtenidas después del proceso de recolección de semillas a los 150 días después de la siembra, en el Ejido de San Miguel Horcasitas, Sonora, México. Limpiaron los desechos de restos de semillas, flores y de partes dañadas, realizaron una reducción de tamaño; posteriormente, fueron tamizadas (425 μ m) de manera uniforme y los almacenaron en bolsas herméticas a -5 °C. El extracto fue preparado con 3 g de material vegetal y 20 mL de agua destilada durante 1 minuto a 25 °C, sometido a tratamiento sónico y centrifugado a 4,400 rpm a 4 °C por 14 minutos; el sobrenadante fue recuperado y filtrado para su almacenamiento a 4 °C. La biosíntesis de NP la realizaron con 30 mL de solución de $AgNO_3$ en una concentración 0.1 M con 10 mL de extracto acuoso de desecho de cártamo, la reacción la realizaron en condiciones de oscuridad y observaron el cambio de coloración después de 12 h de reacción. La solución fue centrifugada a 4,400 rpm por 15 min a 25 °C, el precipitado fue recuperado y secado a temperatura ambiente. Los autores reportan que obtuvieron NP de forma esférica. Estas NP mostraron la capacidad de inhibir el crecimiento bacteriano de *Staphylococcus aureus* como patógeno y de *Pseudomonas fluorescens* (Rodríguez-Félix *et al.*, 2021).

Extracto acuoso de nopal (*Opuntia* sp.) para la biosíntesis de NP de plata

El nopal es una especie dominante de la flora mexicana natural y es el organismo con mayor número de especies en el género *Opuntia*. Estas especies contribuyen en los diversos procesos que ocurren en el suelo como regeneración y estabilidad, además de que sirve de refugio a pequeñas especies de aves y algunos insectos, forma parte de la alimentación de algunos animales y humanos por sus propiedades nutrimentales (Ledezma *et al.*, 2014). Ledezma *et al.* (2014), reportaron el uso del extracto acuoso del nopal para la biosíntesis de NP de plata, el extracto fue preparado a partir de cladodios frescos y recién cortados, fueron cortados en fragmentos uniformes que después fueron mezclados con agua destilada y puestos a calentar a 95 °C durante un periodo de tiempo de 20 a 30 minutos; posteriormente, el extracto fue enfriado, filtrado y liofilizado. El precursor metálico que reportan fue AgNO_3 , evaluaron la temperatura y la concentración de este precursor para monitorear la formación de NP de plata, para estabilización usaron poli(vinil alcohol). Concluyen que es posible obtener NP de Ag en tamaños de 4 a 28 nm, donde el tamaño promedio fue 10 nm, mismas que mostraron actividad antibacteriana y fungicida frente a cepas como *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* y *Aspergillus niger*.

Perspectivas

La utilización de NP resulta de gran impacto en disciplinas como la medicina, agricultura, alimentos, electrónica, entre muchas otras, debido a las diversas aplicaciones; sin embargo, el uso de productos químicos y sus impactos ambientales han causado una búsqueda constante de nuevas técnicas de síntesis. Así, la síntesis verde permite la sustitución de productos químicos por materiales vegetales para llevar a cabo la síntesis de NP mediante extractos vegetales. Dentro de las ventajas de las NP sintetizadas por química verde, se encuentra que la cantidad de NP que requiere aplicarse suele ser menor (en el orden de mg, con efectos importantes), debido a su tamaño, comparado con la cantidad requerida cuando se aplican las sales a granel de esos mismos elementos. Un ejemplo de ello, es que se puede estimular el crecimiento de las plantas como el girasol con pequeñas cantidades (mg) de diferentes NP aplicadas directamente a la planta, en comparación con plantas a las cuales no se les adicionó ningún tipo de fertilizante o sal mineral bajo condiciones de temporal (investigación en proceso).

La síntesis verde de NP, así como su conjugación y funcionalización, partiendo de plantas o parte de ellas, o sus derivados (extractos), aún enfrenta desafíos para el desarrollo y estandarización de la síntesis. La elucidación de las estructuras químicas de NP y la evaluación en modelos biológicos con interés farmacológico, agrícola, cosmético, entre otros, también requieren atención. Asimismo, la estabilización de los nano-conjugados y los estudios de la trazabilidad de las NP, tanto en la síntesis, la traslocación, transportación y eliminación de las mismas sigue siendo un reto.

México cuenta con una gran diversidad de plantas silvestres e incluso cultivables, con potenciales actividades biológicas que se pueden estudiar para su mejor aprovechamiento y apreciación en la farmacopea mexicana, así como fomentar su cultivo, protección y cuidado. Aprovechar mejor estos recursos naturales a través de la síntesis verde de NP permite que estos NM sean ecológicamente amigables con el medioambiente y la salud de los seres en general, con la finalidad de encontrar nuevas aplicaciones farmacológicas o agrícolas, entre otras. De esta forma se aprovechan recursos biológicos como plantas silvestres o arvenses, sin tener que comprometer recursos agrícolas de interés alimenticio, como, por ejemplo, la *Argemone mexicana*, especie considerada una arvense, pero con propiedades farmacológicas y potencial actividad fungicida y herbicida, siendo que su colecta no compromete la producción de alimentos ni la pone en riesgo o en situación de especie amenazada.

Evaluar la capacidad de los extractos de algunas plantas consideradas como arvenses para estudiar y llevar a cabo reacciones de óxido-reducción que favorezcan la biosíntesis de NP, con la intención de combinar las propiedades medicinales de las plantas con los beneficios que ofrecen las NP, es un tópico de interés actual en diferentes ramas de la biotecnología. Nuestro grupo de trabajo explora el estudio de algunas arvenses como *Baccharis* sp. y *Bacopa* sp., como precursoras de la síntesis verde de NP. Hasta ahora, se ha encontrado que sus extractos son capaces de reducir sales de plata, con la intención de obtener NP. Esto abre la posibilidad de que en mediano plazo se puedan probar y estudiar las propiedades biológicas de estas NP, en las áreas del control biológico, de la salud, o en la agrícola, como estimuladoras del crecimiento vegetal.

Conclusiones

Diversas especies silvestres y cultivadas de plantas mexicanas se emplean en procesos de síntesis verde de NP, a través de los doce principios de la química verde. México cuenta con una amplia diversidad de plantas silvestres y cultivables, con potencial actividad biológica que se puede aprovechar de forma eficiente para realizar la síntesis verde de NP, con aplicaciones farmacológicas, agrícolas o ambientales. La síntesis, la conjugación, la funcionalización y la estabilización de los nano-conjugados de las NP sintetizadas con extractos de plantas, aún enfrentan desafíos para la elucidación de sus estructuras y su evaluación en modelos biológicos. Si se demuestra que las NP sintetizadas a través de los principios de la química verde son más baratas, amigables con los ecosistemas y seguras que sus contrapartes sintetizadas por procesos físicos o químicos, la síntesis verde se colocará en el centro de atención, con un sinnúmero de aplicaciones potenciales.

Referencias

- Abdul Razak, Nurina Adriana, Nur Hidayati Othman, Muhammad Shafiq Mat Shayuti, Aidah Jumahat, Napisah Sapiai y Woei Jye Lau. (2022). Agricultural and industrial waste-derived mesoporous silica nanoparticles: a review on chemical synthesis route. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(2): 107322. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107322>.
- Ahmed, Shakeel, Mudasir Ahmad, Babu Lal Swami y Saiqa Ikram. (2016). A review on plants extract mediated synthesis of silver nanoparticles for antimicrobial applications: a green expertise. *Journal of Advanced Research*, 7(1): 17-28. <https://doi.org/10.1016/j.jare.2015.02.007>.
- Akintelu, Sunday Adewale, Yao Bo y Aderonke Similoluwa Folorunso. (2020). A review on synthesis, optimization, mechanism, characterization, and antibacterial application of silver nanoparticles synthesized from plants. *Journal of Chemistry*, (diciembre): e3189043. <https://doi.org/10.1155/2020/3189043>.
- Álvarez-Chimal, Rafael, Víctor Irahuen García-Pérez, Marco Antonio Álvarez-Pérez y Jesús Ángel Arenas-Alatorre. (2021). Green synthesis of ZnO nanoparticles using a *Dysphania ambrosioides* extract. Structural characterization and antibacterial properties. *Materials Science and Engineering: C*, 118(enero): 111540. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2020.111540>.
- Bhargava, Arpit, Navin Jain, Mohd Azeem Khan, Vikram Pareek, R. Venkataramana Dilip, y Jitendra Panwar. (2016). Utilizing metal tolerance potential of soil fungus for efficient synthesis of gold nanoparticles with superior catalytic activity for degradation of rhodamine B. *Journal of Environmental Management*, 183(diciembre): 22-32. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.08.021>.
- Dzul-Erosa, Mercy Sughey, Mayra Maricruz Cauich-Díaz, Teresa Alejandra Razo-Lazcano, Mario Avila-Rodríguez, José Antonio Reyes-Aguilera y M.Pilar González-Muñoz. (2018). Aqueous leaf extracts of *Cnidioscolus chayamansa* (Mayan chaya) cultivated in Yucatán México. Part II: Uses for the phytomediated synthesis of silver nanoparticles. *Materials Science and Engineering: C*, 91(octubre): 838-52. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.06.007>.
- Esquivel-Figueroa, Rosalia de la Caridad, Siannah, María Mas-Diego. (2021). Síntesis biológica de nanopartículas de plata: revisión del uso potencial de la especie *Trichoderma*. *Revista Cubana de Química*, 33(2): 23-45.
- González, Edgar, y Francisco González. (2008). Síntesis por radiación con microondas de nanotubos de carbono. *Universitas Scientiarum*, 13(3): 258-66.
- Jadoun, Sapan, Rizwan Arif, Nirmala Kumari Jangid y Rajesh Kumar Meena. 2021. Green synthesis of nanoparticles using plant extracts: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(1): 355-74. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01074-x>.
- Khan, Maryam, Muhammad Saeed Ahmed Khan, Kabari Krishna Borah, Yashodhara Goswami, Khalid Rehman Hakeem y Ishani Chakrabartty. (2021). The potential exposure and hazards of metal-based nanoparticles on plants and environment, with special emphasis on ZnO NPs, TiO₂ NPs, and AgNPs: a review.

- Environmental Advances*, 6(diciembre): 100128. <https://doi.org/10.1016/j.enadv.2021.100128>.
- Kumar Rai, Prabhat y J. S. Singh. (2020). Invasive alien plant species: their impact on environment, ecosystem services and human health. *Ecological Indicators*, 111(abril): 106020. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2019.106020>.
- Kuppusamy, Palaniselvam, Mashitah M. Yusoff, Gaanty Pragas Maniam y Natanam-urugaraj Govindan. (2016). Biosynthesis of metallic nanoparticles using plant derivatives and their new avenues in pharmacological applications – An updated report. *Saudi Pharmaceutical Journal*, 24(4): 473-84. <https://doi.org/10.1016/j.jsps.2014.11.013>.
- Ledezma, A., Romero, J., Hernández, M., Moggio, I., Arias, E., Padrón, G., Orozco, V., Martínez, A. y Torres, S. (2014). Síntesis biomimética de nanopartículas de plata utilizando extracto acuoso de nopal (*Opuntia* sp.) y su electrohilado polimérico. *Superficies y Vacío*, 27(4): 133. <https://superficiesyvacio.smctsm.org.mx/index.php/SyV/article/view/30>.
- López-Valdez, Fernando, Mariana Miranda-Arámbula, Ada María Ríos-Cortés, Fabián Fernández-Luqueño y Verónica de-la-Luz. (2018). Nanofertilizers and their controlled delivery of nutrients. En Fernando López-Valdez y Fabián Fernández-Luqueño (eds.), *Agricultural nanobiotechnology: modern agriculture for a sustainable future*. Cham: Springer International Publishing, 35-48. https://doi.org/10.1007/978-3-319-96719-6_3.
- Mercado, D. Fabio, Luz M. Ballesteros-Rueda, Cindy C. Lizarazo-Gómez, Brucxen E. Núñez-Rodríguez, Edward Arenas-Calderón y Víctor G. Baldovino-Medrano. (2022). Synthesis and use of functionalized SiO₂ nanoparticles for formulating heavy oil macroemulsions. *Chemical Engineering Science*, 252(abril): 117531. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.117531>.
- Oliveira, Jhones Luiz de, Estefânia Vangelie Ramos Campos, Mansi Bakshi, P. C. Abhilash y Leonardo Fernandes Fraceto. (2014). Application of nanotechnology for the encapsulation of botanical insecticides for sustainable agriculture: prospects and promises. *Biotechnology Advances*, 32(8): 1550-61. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2014.10.010>.
- Pájaro Castro, Nerlis Paola y Jesús Tadeo Olivero Verbel. (2011). Química verde: un nuevo reto. *Ciencia e Ingeniería Neogranadina*, 21(2): 169-82.
- Rodríguez-Félix, Francisco, Astrid Guadalupe López-Cota, María Jesús Moreno-Vásquez, Abril Zoraida Graciano-Verdugo, Idania Emédith Quintero-Reyes, Carmen Lizette Del-Toro-Sánchez y José Agustín Tapia-Hernández. (2021). Sustainable-green synthesis of silver nanoparticles using safflower (*Carthamus tinctorius* L.) waste extract and its antibacterial activity. *Heliyon*, 7(4): e06923. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06923>.
- Sanità, Gennaro, Barbara Carrese y Annalisa Lamberti. (2020). Nanoparticle surface functionalization: how to improve biocompatibility and cellular internalization. *Frontiers in Molecular Biosciences*, 7. <https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmolb.2020.587012>.
- Santos, Andrés, Claudia Troncoso, Claudio Lamilla, Vicente Llanquino, Mónica Pavez

- y Leticia Barrientos. (2017). Nanopartículas sintetizadas por bacterias antárticas y sus posibles mecanismos de síntesis. *International Journal of Morphology*, 35(1): 26-33. <https://doi.org/10.4067/S0717-95022017000100005>.
- Téllez-de-Jesús, Diana Guadalupe, N. S. Flores-Lopez, J. A. Cervantes-Chávez y A. R. Hernández-Martínez. (2021). Antibacterial and antifungal activities of encapsulated Au and Ag nanoparticles synthesized using *Argemone mexicana* L extract, against antibiotic-resistant bacteria and *Candida albicans*. *Surfaces and Interfaces*, 27(diciembre): 101456. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101456>.
- Torres-Valencia, Nina, Mariana Miranda-Arámbula, Ada María Ríos-Cortés, Valentín López-Gayou y Fernando López-Valdez. (2021). Las malezas como un campo de oportunidades en el estudio de la síntesis verde. *Frontera Biotecnológica*, 9(18): 4-8. <https://www.revistafronterabiotecnologica.cibatlaxcala.ipn.mx/volumen/vol18/index.html>.
- Tourinho, Paula S., Cornelis A. M. van Gestel, Stephen Lofts, Claus Svendsen, Amadeu M. V. M. Soares y Susana Loureiro. (2012). Metal-based nanoparticles in soil: fate, behavior, and effects on soil invertebrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31(8): 1679-92. <https://doi.org/10.1002/etc.1880>.
- Tripathy, A., Ashok M. Raichur, N. Chandrasekaran, T. C. Prathna y Amitava Mukherjee. (2010). Process variables in biomimetic synthesis of silver nanoparticles by aqueous extract of *Azadirachta indica* (Neem) leaves. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(1): 237-46. <https://doi.org/10.1007/s11051-009-9602-5>.
- Urrejola, Madelein C., Liliam V. Soto, Consuelo C. Zumarán, Juan Pablo Peñaloza, Beatriz Álvarez, Ignacio Fuentesvilla, Ziyad S. Haidar *et al.* (2018). Sistemas de nanopartículas poliméricas II: estructura, métodos de elaboración, características, propiedades, biofuncionalización y tecnologías de auto-ensamblaje capa por capa (*layer-by-layer self-assembly*). *International Journal of Morphology*, 36(4): 1463-71. <https://doi.org/10.4067/S0717-95022018000401463>.
- Yang, Yue, Geoffrey I. N. Waterhouse, Yilun Chen, Dongxiao Sun-Waterhouse y Da-peng Li. (2022). Microbial-enabled green biosynthesis of nanomaterials: current status and future prospects. *Biotechnology Advances*, 55(marzo): 107914. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2022.107914>.
- Zanella, Rodolfo. (2012). Metodologías para la síntesis de nanopartículas: controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 5(1): 69-81. UNAM, México.

Nanopartículas de TiO₂ fotocatalíticas incorporadas en materiales de construcción. ¡Construyamos edificios inteligentes!

Photocatalytic TiO₂ nanoparticles incorporated into building materials. Let's build smart buildings!

Luis Felipe Rodríguez-Alfaro,* Edith Luévano-Hipólito,*[†] Leticia Myriam Torres-Martínez*

ABSTRACT: A high concentration of air pollutants is being produced in the world's metropolitan areas because of the growing number of vehicles, factories, industries, and construction sites, causing severe air quality, public health, and structural deterioration. In recent years, to address these problems, photocatalytic building materials have emerged as a new alternative technology to remedy urban air pollution and maintain the aesthetics and functionality of infrastructures. Large surface areas are exposed to the sun in any infrastructure providing the optimal conditions for applying photocatalytic solutions. The great interest in this technology has encouraged the creation of many intelligent building materials with photocatalytic properties by incorporating TiO₂ nanoparticles. A wide variety of products are currently available in the market, such as paints, windows, stucco, pavement, cement, etc. The aim of this study is to make a comprehensive review of the photocatalytic process, its properties, its applications in the construction industry, and the problems and limitations of this technology.

KEYWORDS: photocatalytic building materials, nanoparticles, TiO₂, photocatalysis, air purification.

RESUMEN: En las grandes áreas metropolitanas del mundo se está generando una alta concentración de contaminantes atmosféricos, producto del creciente número de vehículos, fábricas, industrias y construcciones, los cuales están propiciando serios problemas de calidad del aire, de salud pública y de deterioro estructural. Para abordar estos problemas, el uso, en los últimos años, de los materiales de construcción fotocatalíticos ha surgido como una nueva tecnología alternativa para remediar la contaminación de la atmósfera urbana, mantener la estética y la funcionalidad de las infraestructuras. Las grandes áreas superficiales expuestas al sol de cualquier infraestructura proporcionan las condiciones óptimas para la aplicación de materiales fotocatalíticos. El gran interés por esta tecnología ha alentado la creación de diversos materiales de construcción inteligentes con propiedades fotocatalíticas, al incorporarles nanopartículas de TiO₂. Por ese motivo, hoy en día se dispone de una gran variedad de productos, tales como pinturas, vidrio, estucos, pavimentos, cementos, entre muchos otros, cuya aplicación se ha promovido recientemente. El propósito del presente trabajo es hacer una revisión integral del proceso fotocatalítico, sus propiedades y sus aplicaciones en la industria de la construcción, así como de los problemas y limitaciones de esta tecnología.

PALABRAS CLAVE: materiales de construcción fotocatalíticos, nanopartículas, TiO₂, fotocatalisis, purificación del aire.

Recibido: 27 de febrero, 2022.

Aceptado: 9 de enero, 2023.

Publicado: 9 de marzo, 2023.

* Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil–Departamento de Eco-materiales y Energía.

[†] Autora de correspondencia: edith.luevanohp@uanl.edu.mx



Introducción

La atmósfera es un bien indispensable para la vida del que todas las personas deben tener tanto el derecho de su uso como la obligación de su conservación. Por lo anterior, la preservación de la calidad del aire debería ser un tema prioritario de cualquier política ambiental en el mundo, por su condición de recurso clave para la vida misma y por los daños que de su contaminación pueden derivarse para la salud humana. Desafortunadamente, esto no es así, pues existe una ineficiente planeación a mediano y largo plazo por parte de muchos de los países del orbe para mejorar la calidad de vida de su población (Gopalan *et al.*, 2020). Todas las evaluaciones efectuadas en esta materia ponen de manifiesto que, a pesar de las medidas puestas en marcha, tanto los niveles de contaminación como los efectos adversos asociados con estos, siguen resultando muy significativos, particularmente en las aglomeraciones urbanas (Pulvirenti *et al.*, 2020). Además, los más recientes estudios confirman que, de no adoptarse nuevas e inminentes medidas, los problemas ambientales y de salud se recrudecerán en el futuro (Russell *et al.*, 2021).

En la atmósfera existen diferentes tipos de contaminantes que repercuten negativamente tanto en los seres humanos, como en el medio ambiente y en los materiales de construcción. Entre ellos, existen seis considerados como “contaminantes criterio” que son monitoreados por sus efectos adversos en los ecosistemas y en la salud de la población. Estos son: el monóxido de carbono (CO), el ozono troposférico (O₃), el plomo (Pb), el material particulado (PM), el dióxido de azufre (SO₂), y, los óxidos de nitrógeno (NO_x) (Zhou *et al.*, 2019). La mayoría de estos contaminantes se generan durante procesos de combustión a altas temperaturas y por la quema incompleta de combustibles fósiles, principalmente en los motores de los vehículos móviles. Así las cosas, este se vuelve un problema relacionado con ambientes urbanos donde existe un enorme parque automotor. Estas emisiones producen una diversidad de problemas en la salud de la población, daños estructurales en los inmuebles, así como efectos ambientales negativos sobre el planeta. La emisión de estos seis contaminantes altamente reactivos a la atmósfera puede iniciar una cascada de procesos químicos que tienen un impacto devastador en la salud humana y en el ecosistema; por lo cual, existen acciones tanto políticas como tecnológicas para reducir su concentración en los ambientes urbanos (Russell *et al.*, 2021). Una tecnología potencial para el abatimiento de los contaminantes atmosféricos es la fotocatalisis heterogénea aplicada en materiales utilizados para la construcción. Estos materiales pueden ser de varios tipos, pero los más estudiados son el concreto (Han *et al.*, 2017a) y el asfalto (Fan *et al.*, 2017), los cuales pueden ser mezclados o rociados con nanopartículas de dióxido de titanio (TiO₂), el fotocatalizador empleado por excelencia (Hamidi y Aslani, 2019).

Desde hace años se estudia la incorporación de nanopartículas específicamente diseñadas en materiales de construcción tradicionales (por ejemplo, re-

cubrimientos, pinturas, vidrio, pavimentos, etc.), los cuales otorgan nuevas propiedades y funcionalidades, como la autocompactación, la autocuración, la resistencia al desgaste, a la degradación fotocatalítica de algunos contaminantes criterio, al material original, mejorando la estabilidad, longevidad y funcionamiento de las infraestructuras (Han *et al.*, 2017b). Además, la incorporación de estas nanopartículas en los materiales de construcción promueve en algunos casos, la reducción de los costos de ciclo de vida, el consumo de recursos y la contaminación ambiental. A estos nuevos materiales se les conoce como “materiales inteligentes” (Khitab *et al.*, 2014). Entre las incorporaciones más importantes se encuentra la adición de nanopartículas fotocatalíticas que le otorga las propiedades de descontaminación, autolimpieza y propiedades antimicrobianas al material de construcción empleado (Pietrzak *et al.*, 2016). Diversos estudios sobre estos materiales han demostrado resultados positivos y altamente prometedores, por lo cual han sido aplicados exitosamente en varios campos dentro de la industria para fabricar diferentes tipos de materiales. En consecuencia, hoy en día se considera a la nanotecnología como la nueva tendencia en la industria de la construcción (Papadaki *et al.*, 2018), al permitir el mejoramiento de sus propiedades químico estructurales a partir de la adición de nanopartículas con propiedades fotocatalíticas. El dióxido de titanio como fotocatalizador es un ejemplo de nanotecnología, al presentar en escala nanométrica propiedades fotocatalíticas que le proporcionan la capacidad de eliminar contaminantes nocivos de la atmósfera, al ser activado con energía solar y vapor de agua (Pietrzak *et al.*, 2016), además de repeler partículas de polvo permitiendo mantener limpias las infraestructuras por más tiempo gracias a su propiedad de autolimpieza.

Proceso fotocatalítico

Se denomina catálisis al proceso donde una reacción química es acelerada mediante la participación de una sustancia denominada catalizador. En la fotocatalisis, este catalizador suele tener las propiedades de un material semiconductor el cual, al igual que un conductor o un aislante, se caracteriza por tener bandas de energía (Folli *et al.*, 2010). Dichas bandas se generan por la gran cantidad de átomos presentes en un material sólido que, al estar tan cerca unos de otros, configuran niveles de energía en forma de bandas, donde cada una tiene una energía diferente, y en su estado fundamental los electrones tienden a llenar estas bandas iniciando desde la más baja hasta la más alta, de forma similar a como los electrones ocuparían los orbitales en un átomo. La banda de energía más alta, la análoga al orbital molecular ocupado más alto (*highest occupied molecular orbital*, HOMO), se llama banda de valencia. La siguiente banda más abajo, la análoga al orbital molecular desocupado más bajo (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) se llama banda de conducción. Ambas bandas de energía están separadas por una diferencia de energía (Eg), denominada banda prohibida (*band gap*). Para que un electrón fluya entre las

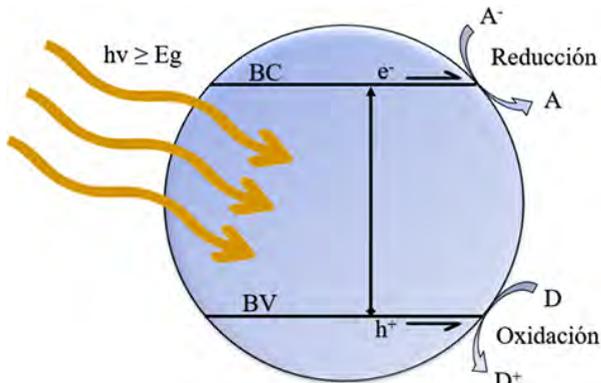


bandas en un material semiconductor sólido, es necesaria la aplicación de radiación electromagnética y que tenga acceso también a una banda energética vacía cercana (Ayyub y Rao, 2020). En un material conductor, como los metales, la banda de valencia y de conducción están sobrepuestas o muy cercanas entre sí, lo cual provoca que los electrones se muevan libremente a través de ellas y accedan fácilmente a las áreas energéticas vacías. En contraparte, en un material aislante los electrones no llegan a fluir entre las capas debido a que la banda de conducción se encuentra demasiado alejada para que los electrones puedan acceder a ella y en general la banda de valencia se encuentra completamente llena de electrones. Sin embargo, en un material semiconductor al estar en un punto intermedio entre ambos, conductor y aislante, la separación entre bandas no es muy alta y al aplicarse una cierta energía electromagnética suficiente, los electrones pueden llegar a fluir desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, creando así lo que se denomina el par electrón-hueco. Esta energía electromagnética es de apenas unos pocos electronvoltios (eV) y es propia de cada material semiconductor (Tong *et al.*, 2012).

Cuando la activación del catalizador implica la absorción de luz (fotón, $h\nu$) por parte de este, entonces hablamos de fotocatalisis, y el catalizador se denomina comúnmente fotocatalizador. La fotocatalisis engloba un conjunto de reacciones químicas de oxidación-reducción (redox) que se producen en la superficie del material semiconductor cuando estos son irradiados con luz natural o artificial a una longitud de onda (λ) igual o superior a la energía de banda prohibida del material a utilizar (Gołąbiewska *et al.*, 2018). Este proceso se desarrolla frecuentemente en un tipo de fotocatalisis denominada “heterogénea”, pues el medio y el fotocatalizador se encuentran en fases distintas (gas-sólido o líquido-sólido). Sin suficiente o nada de excitación fotónica, el fotocatalizador permanecerá en su estado fundamental donde los electrones estarán confinados en la banda de valencia. Sin embargo, una vez que un fotón con una energía igual o superior a la energía de la banda prohibida ($h\nu \geq E_g$) impacta sobre el semiconductor, los electrones son promovidos a la banda de conducción, dentro de una escala de tiempo de femtosegundos (Hoffmann *et al.*, 1995). La transición de estos electrones conduce a huecos (electrones vacantes) que quedan en la zona de la banda de valencia, produciendo los pares electrón-hueco, es decir, electrones activos (e^-) en la banda de conducción y huecos positivos (h^+) en la banda de valencia. Estos pares electrón-hueco generados, designados como portadores de cargas libres, pueden, a su vez, migrar a la superficie del semiconductor propiciando una transferencia electrónica con sustancias adsorbidas en la superficie del material. Por una parte, los electrones reducen a un aceptador de electrones (A) y, por otro lado, los huecos aceptan electrones de una especie donadora de electrones (D), de manera que esta última se oxida (Bajorowicz *et al.*, 2018) (figura 1).

A la par de este proceso, se generan tres rutas probables para los pares electrón-hueco recién formados (Tahir *et al.*, 2020): 1) que ocurra una recom-

FIGURA 1. Ilustración esquemática del proceso de fotocátalisis de un semiconductor.



$h\nu$ = fotón de energía; E_g = energía de banda prohibida; BV = banda de valencia; BC = banda de conducción; h^+ = hueco positivo; e^- = electrón; A = especie aceptadora de electrones; D = especie donadora de electrones.

Fuente: Elaboración de los autores.

binación electrónica en la superficie o dentro del fotocatalizador (recombinación), en donde los electrones pierden energía y vuelven a su estado de equilibrio al ocupar nuevamente un nivel más abajo de energía (banda de valencia); 2) que los electrones liberados se lleguen a esparcir sobre la superficie del fotocatalizador y reaccionen con las moléculas de oxígeno circundantes (O_2 , especie aceptadora de electrones) presente en la atmosfera, para producir radicales de oxígeno reactivo (O_2^-) (fotorreducción); 3) o que los huecos generados en la banda de valencia oxiden a las moléculas de agua (H_2O , especie donadora de electrones) para formar radicales hidroxilos altamente oxidantes (OH^+) (fotooxidación). Los radicales hidroxilos (OH^+) y los superóxidos (O_2^-) generados sobre la superficie del TiO_2 han demostrado una gran capacidad para desactivar diferentes microorganismos, una gran variedad de contaminantes orgánicos y otros compuestos inorgánicos, tales como gases NO_x y SO_x (Zhou *et al.*, 2019).

TiO₂ como fotocatalizador

A pesar de que existe una gran variedad de materiales semiconductores reportados, solo unos pocos llegan a ser efectivos como fotocatalizadores. Idealmente, un semiconductor con capacidad fotocatalítica debería ser un material estable, efectivo, ecológico, abundante, fácil de producir, de usar, que sea económico, y que además sea activado con luz visible (Grabowska *et al.*, 2018). De ser así, no sorprendería que ningún semiconductor se ajuste por completo a esta lista ideal; no obstante, existen ciertos materiales semiconductores que cumplen con varias de estas características idóneas y que se han utilizado para llevar a cabo la reacción fotocatalítica, siendo los más relevantes: TiO_2 ,

ZnO, CdS, Fe₂O₃, SnO₂, BiO_x, PbS, ZnS y el WO₃, aunque la mayoría aún son objetos de investigación y carecen de ensayos de campo a gran escala (Tahir *et al.*, 2020). De entre ellos, el dióxido de titanio es el que más se acerca a todas las características deseadas en un fotocatalizador ideal, debido a su asequibilidad, seguridad, estabilidad química, bajo costo, gran actividad fotocatalítica, buena efectividad bajo irradiación de luz solar en ambientes naturales, alta disponibilidad en la corteza terrestre (Castellote y Bengtsson, 2011) y clasificado como material no peligroso de acuerdo con las Naciones Unidas (ONU) y el Sistema Global Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (GHS, por sus siglas en inglés) (Schilling *et al.*, 2010). Asimismo, el TiO₂ ofrece otras importantes características como la facilidad de su método de síntesis, su versatilidad de aplicación y su compatibilidad con los materiales de construcción tradicionales (Hamidi y Aslani, 2019).

En la naturaleza el TiO₂ se presenta en tres fases cristalográficas: rutilo, anatasa y brookita. La anatasa y el rutilo son las dos fases más importantes para emplearse en aplicaciones prácticas en fotocatálisis debido a su alta fotoactividad y mayor estabilidad en comparación con la brookita. Aunque al rutilo se le considera como la fase más estable y a la anatasa como la fase más fotoactiva (Hanaor y Sorrell, 2011), se ha reportado que a menudo la mezcla sinérgica de ambas fases otorga una mayor fotoactividad en el producto final. El polvo comercial Degussa (Evonik) P25 contiene una mezcla de 80% anatasa y 20% rutilo, con una pureza de 99.5% (Shu *et al.*, 2013). Una de las mayores desventajas en el empleo del dióxido de titanio como fotocatalizador es que solo puede trabajar bajo irradiación UV, limitando su potencial. Se ha documentado que el rutilo posee una energía de banda prohibida de 3.0 eV (equivalente a $\lambda = 413$ nm), mientras que la anatasa tiene una banda prohibida ligeramente mayor de 3.2 eV (equivalente a $\lambda = 388$ nm). Ambas bandas prohibidas están dentro de la longitud de onda larga perteneciente al espectro UV (315-400 nm de longitud de onda). Se sabe que alrededor del 44% de la energía emitida por el sol tiene una longitud de onda entre 400-700 nm, que corresponde a la luz visible. Cerca del 37% de la emisión se encuentra entre 700 a 1500 nm, que corresponde a la radiación infrarroja (IR) y menos del 7% de la energía solar emitida tiene una longitud de onda menor a 400 nm, que corresponde a la radiación ultravioleta (UV) (Moreno-Huerga, 2018). En consecuencia, la activación del dióxido de titanio se lleva a cabo a través de esa pequeña fracción (alrededor del 5%) del espectro solar que se recibe. A pesar de esta limitación, se considera que sus características positivas superan con creces a esta negativa; así, el dióxido de titanio se ha convertido en el material semiconductor con mayor uso en diversos campos como es el ambiental, el energético y el de salud (Nevárez-Martínez *et al.*, 2017).

El dióxido de titanio es uno de los materiales industriales más populares en nuestra vida cotidiana, pudiéndose encontrar en una plétora de productos comerciales como pigmento para pinturas, cosméticos, productos alimenticios, entre otros (Nakata y Fujishima, 2012). Pero, debido a su capacidad para

degradar compuestos contaminantes y a su facilidad para combinar con cualquier elemento, desde hace varios años se ha buscado la implementación de este fotocatalizador a escala nanométrica en los materiales de construcción (cementos, pavimentos, ventanas, etc.) para que estos puedan adquirir sus propiedades fotocatalíticas de descontaminación, desinfección y autolimpieza. El uso de materiales de la industria de la construcción se ha llevado a cabo en mayor o menor medida en el continente europeo y asiático, siendo una de las primeras empresas que empezó a probar este tipo de materiales Italcementi® (Italcementi, 2009), la cual presenta la mayor cantidad de patentes de este tipo de productos y fue la primer empresa en proporcionar el cemento fotocatalítico para la construcción de la iglesia Dives in Misericordia en Roma, Italia, uno de los ejemplos más representativos de una construcción fotocatalítica. Actualmente, se siguen construyendo más edificaciones con materiales a base de cemento y elementos constructivos que contiene TiO_2 (Norhasri *et al.*, 2017), en los cuales se profundizará más adelante.

El mecanismo fotocatalítico del dióxido de titanio se explica con la teoría de bandas (de valencia y conducción), descrita anteriormente, donde el proceso de fotoactivación en el TiO_2 se da cuando el material absorbe radiación UV (luz solar o lámparas fluorescentes, $h\nu$) y ocurre la transferencia de electrones entre bandas, generando los pares electrón-hueco (eq. 1):



Los electrones de la banda de conducción (e_{BC}^-), con fuerte potencial reductor, reaccionan con el oxígeno para producir radicales superóxidos (O_2^-) (eq. 2):



Mientras que los huecos positivos de la banda de valencia generados (h_{BV}^+) reaccionan con las moléculas de agua formando grupos hidroxilos (OH^\cdot) (eq. 3)



Posteriormente, estos radicales libres (O_2^- y OH^\cdot) pueden reaccionar con moléculas contaminantes convirtiéndolas en otros compuestos o pueden crear otras especies oxidativas. Durante todo el proceso fotocatalítico, el TiO_2 permanece inalterable, al descomponer únicamente los contaminantes orgánicos e inorgánicos (Baltes *et al.*, 2018). Por este motivo, la adición del TiO_2 a los materiales de construcción, por caso, a un material cementicio, puede crear un generador oxidante permanente que solo necesita radiación solar UV, además de oxígeno y agua, para seguir trabajando y reduciendo contaminantes.



A pesar de la enorme popularidad y ventajas que presenta el uso del TiO_2 , incluso en materiales de construcción, recientemente se han estado desarrollando estrategias para mejorar su eficiencia en las propiedades fotocatalíticas, así como en lograr su fotoactivación en el espectro de luz visible que supone el 46% de la radiación total que llega a la Tierra. Para esto se han empleado diversas estrategias para hacer al TiO_2 un material activo bajo luz visible (Pelaez *et al.*, 2012). Las técnicas o metodologías para lograr esto incluyen la modificación de la superficie a través de materiales orgánicos, la mezcla con otros semiconductores activos en luz visible, el ajuste de la banda prohibida mediante la creación de vacancias de oxígeno, el dopaje y co-dopaje con metales (Cr, Mn, Fe y Ni) (Grabowska *et al.*, 2018) y no-metales (C, N, S e I) (Janus *et al.*, 2019), la preparación de nuevas nanoestructuras del TiO_2 , las heterouniones con otros elementos, la inclusión con otro compuesto o simplemente con la formación de nuevos compuestos con rendimientos mejorados (figura 2) (Mamaghani *et al.*, 2020). En los últimos años se han desarrollado varios enfoques innovadores relacionados con las modificaciones químico-estructurales del TiO_2 , centrándose en obtener mejores rendimientos fotocatalíticos para los procesos de descontaminación, autolimpieza y desinfección. Dicha investigación se ha centrado en aprovechar la luz solar para satisfacer la urgente demanda social de un medio ambiente más limpio y en el desarrollo de nuevos materiales de construcción más ecoeficientes (Janus *et al.*, 2020). Investigadores e ingenieros están dirigiendo su atención hacia el desarrollo de fotocatalizadores más avanzados que aprovechen la radiación de luz solar e incorporarlos en los materiales de construcción. Se espera que estos nuevos materiales, estructural y funcionalmente diseñados, se utilicen para apoyar en mitigar los problemas de contaminación atmosféricos de una manera más económica y eficiente (Gopalan *et al.*, 2020). Por supuesto, esta área de trabajo todavía está en etapas iniciales, pero varios investigadores (Batsungnoen *et al.*, 2020; Gopalan *et al.*,

FIGURA 2. Representación de las distintas metodologías utilizadas para mejorar la eficiencia fotocatalítica del TiO_2 .



Fuente: Elaboración de los autores.

2020; Yamazaki *et al.*, 2020) consideran que el mejoramiento, la comercialidad, el costo de producción y la facilidad de preparación deben optimizarse en esta dirección mediante una amplia y continua investigación.

Materiales de construcción fotocatalíticos

La contaminación atmosférica representa un agente de deterioro ocasionando que muchos edificios se vayan dañando con el paso del tiempo (Di Paola *et al.*, 2012). La suciedad en una fachada puede definirse como el depósito y acumulación de partículas y sustancias presentes en el aire, produciéndose tanto en las superficies exteriores de un edificio como en las paredes interiores del mismo. Su acumulación se considera como un hecho inevitable, puesto que cualquier construcción, al estar rodeada por el aire atmosférico, será susceptible de recibir las partículas orgánicas e inorgánicas que se encuentren suspendidas en él. Este fenómeno se manifiesta aún más en las grandes ciudades donde la contaminación atmosférica es mucho mayor. Los efectos de dicha contaminación sobre los materiales constructivos tienen repercusiones importantes a nivel estético, social, económico y de salubridad (Brand, 2018). Entre los principales contaminantes atmosféricos que afectan las edificaciones se encuentran los óxidos de nitrógeno (NO_x), los óxidos de azufre (SO_x), los óxidos de carbono (CO_x) los compuestos orgánicos volátiles (COV's), el material particulado, el ozono, entre otros (Khin *et al.*, 2012). La mayoría de estos compuestos pueden incluso reaccionar entre sí, por la presencia de humedad en el ambiente, la radiación solar y otros compuestos que facilitan las reacciones para formar nuevos contaminantes denominados “secundarios” (Brand, 2018). Estos nuevos contaminantes llegan a ser igual o más dañinos para los materiales de construcción y para las personas que habitan los inmuebles. De igual forma, la presencia de patógenos en el aire, como bacterias, virus y hongos, provoca efectos nocivos tanto en la salud de los habitantes como en los materiales de construcción (Rodríguez-Gonzalez *et al.*, 2020), los cuales, mediante una acumulación prolongada de microorganismos pueden provocar una disminución en la dureza y estética del material (Chen *et al.*, 2010). Con base en lo anterior, se ha vuelto indispensable reducir los contaminantes y patógenos para una mejor calidad de vida. Esto ha generado áreas de oportunidad para la implementación y puesta a prueba de nuevos avances tecnológicos, específicamente en nuestro caso, mediante el uso de materiales fotocatalíticos en la rama de la construcción.

Desde hace varios años, los investigadores han centrado su atención en desarrollar “materiales de construcción inteligentes” (Han *et al.*, 2017b), incorporando materiales nanoestructurados en elementos comunes de construcción, como es la adición de nanopartículas de dióxido de titanio. La capacidad fotocatalítica en materiales de construcción se ha demostrado en laboratorios, a escala piloto y, recientemente, con algunos programas específicos de monitoreo en campo (como el Proyecto PICADA) para la reducción de

los niveles de contaminación urbana y de desarrollo. Lo anterior ha propiciado la creación actual de un mercado de materiales basados en TiO_2 donde incluso ya existen empresas como Italcementi, Mitsubishi que comercializan materiales utilizando este fotocatalizador u otros más. Entre los materiales de construcción fotocatalíticos más populares están las pinturas, morteros, fachadas, cubiertas, tejados, azulejos antibacterianos, ventanas inteligentes, filtros de aire, etc. (Chen y Poon, 2009). En la tabla 1 se muestran empresas enfocadas en la industria de la construcción que han sacado al mercado productos con propiedades fotocatalíticas.

TABLA 1. Empresas dedicadas a la venta de productos fotocatalíticos para el sector de la construcción.

Compañía	Productos	Nanomaterial
Agro Buchtal	Productos cerámicos	TiO_2 , Fe_2O_3
Asahi Glass	Fabricación de vidrio, electrónica y energía	TiO_2
Bioni CS	Pinturas y recubrimientos antibacterianos y antifúngicos	Ag/TiO_2
Duravit	Cerámica para sanitarios, accesorios para bañeras	TiO_2 , Ag
ENEQ	Industria de recubrimientos funcionales para el vidrio	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$, ZnS
Erlus AG	Tejados	TiO_2
Industrial Nanotech Inc.	Fabricación de pinturas y materiales de revestimientos	TiO_2
Italcementi	Producción de cemento, TX Active	TiO_2
Jotun	Pinturas, recubrimientos y estucos	TiO_2
Lafarge	Fabricación de cemento, cemento blanco Lafarge, cemento Lafarge bajo en carbono	TiO_2
MAXIT Airfresh	Techos y paredes, pinturas fotocatalíticas	TiO_2
Mitsubishi Chemical Group Corp.	Varios materiales de construcción	TiO_2 , varios
Nanoguard	Revestimientos y pinturas	TiO_2 , ZnO, Al_2O_3 , ZrO_2
Nanoshel	Manufacturación de cemento	TiO_2 , SiO_2 , Al_2O_3
Pilkington	Ventanas y vidrios autolimpiantes	TiO_2
PPG Industries	Vidrio autolimpiante y energía	TiO_2
Relius Roof	Revestimientos de paredes, pinturas y yesos	Acrílico Nanotech
Rocca	Productos sanitarios y losa cerámica	TiO_2
Villeroy Boch	Productos cerámicos de alta calidad	TiO_2

Fuente: Elaboración de los autores.

Junto con las ventanas fotocatalíticas, los materiales fotocatalíticos base cemento, como, por ejemplo, los morteros y concretos, se han convertido en los más utilizados en el campo de la construcción debido a dos factores (Daniyal *et al.*, 2019): 1) a la naturaleza de la matriz que es adecuada para incorporar las nanopartículas de TiO_2 , y, 2) a los distintos usos de este material en el campo de la construcción tradicional. A pesar de eso, su incorporación en materiales cementosos todavía se le considera una tarea desafiante (Feng *et al.*, 2020). Es deseable tener la máxima cantidad de catalizador en la superficie del material, sin el riesgo de perderlo por abrasión o meteorización. Para esto

existen dos métodos principales para la incorporación del nanocompuesto en sistemas cementosos: 1) agregar el fotocatalizador al concreto directamente durante el proceso de mezclado, o, 2) rociar el fotocatalizador en forma de solución sobre la superficie del concreto (revestimientos superficiales). En el primer método las nanopartículas de TiO_2 se incrustan dentro del material cementoso, proporcionando una mejor estabilidad para la fotodegradación. No obstante, presenta el inconveniente de que cierto porcentaje de partículas no se expondrán para mostrar actividad fotocatalítica, por lo que se desperdicia material potencialmente activo. Además, la fotoactividad del TiO_2 se podría reducir significativamente con el tiempo, debido a la cobertura en la superficie del material que conduciría a una eventual supresión de la actividad fotocatalítica. En el segundo método, las nanopartículas de TiO_2 se apoyan en la superficie de la matriz del cementante, lo cual otorga un efecto positivo y más eficiente para la fotocatálisis y, por ende, para la degradación de los contaminantes (Wang, Yu, *et al.*, 2020). Sin embargo, este método presenta serios problemas de durabilidad, en particular por la remoción de los componentes fotoactivos debido al viento, a la lluvia y, en general, a todo agente ambiental.

Adsorción de contaminantes

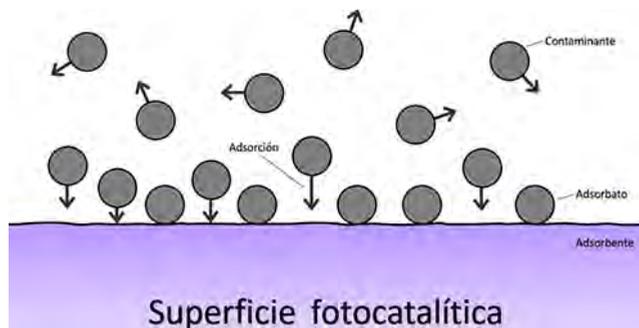
Uno de los factores fundamentales para que ocurra la reacción fotocatalítica, y en muchos casos determinante para su eficiencia, es el fenómeno de adsorción de los contaminantes atmosféricos en la superficie de los materiales de construcción (Abebe *et al.*, 2018). La adsorción se define como un proceso superficial en el cual una sustancia en fase fluida (gas, líquido o sólidos en suspensión) se adhiere, deposita y acumula sobre la superficie de otra fase (generalmente sólido), debido a fuerzas de atracción intermoleculares entre las fases involucradas. El material retenido en la superficie sólida en el proceso de adsorción se denomina adsorbato, mientras que el material sobre el que se retiene se denomina adsorbente (figura 3). Esta acumulación superficial del adsorbato sobre el adsorbente se le denomina adsorción. Una vez realizado este fenómeno, los materiales adsorbidos pueden difundirse sobre la superficie, permanecer fijos y/o sufrir una reacción química (como la fotocatálisis) (Soledad-Faraldos, 2012). La naturaleza exacta de la unión entre ambas fases depende de varios factores y de las especies involucradas, pero en general se han clasificado en dos tipos: a) la adsorción física o fisorción en la cual los átomos, iones o moléculas se mantienen unidas a la superficie del material por medio de fuerzas débiles de Van der Waals, o, debido a una atracción electrostática entre las fases presentes, o, b) la adsorción química o quimisorción donde estas se adhieren a la superficie del sólido mediante un enlace químico fuerte, generalmente enlaces covalentes.

La importancia de este fenómeno en los materiales de construcción radica en que para que ocurra una reacción química, los reactivos deben entrar en contacto íntimo, es decir, las especies involucradas deben permanecer lo

más próximas posible (Rashed, 2013). Por este motivo la mayor parte de los eventos del proceso fotocatalítico ocurre en la capa más cercana a la superficie del semiconductor y todo lo que podría llegar a incidir en el proceso de adsorción influirá en el rendimiento de fotodegradación. Hoy en día, se tienen identificados varios factores medioambientales que modifican la eficiencia de los procesos de adsorción como es la intensidad de la radiación incidente, la humedad relativa, la temperatura, el viento, entre otros, así como otros factores intrínsecos del fotocatalizador como el método de aplicación, la cantidad del fotocatalizador, la naturaleza del semiconductor, tamaño de partícula, tipo de soporte, por mencionar algunos. Asimismo, es dependiente de otras características como: i) la del adsorbente (tipo de material, porosidad, topografía, tamaño de área específica, tipo de estructura, naturaleza de los agregados, etc.); ii) condiciones de adsorción (magnitud, velocidad, tipo de mecanismo, fuerzas físicas o químicas involucradas), o, iii) condiciones del proceso (temperatura, presión, concentración, tiempo, pH) (Rashed, 2013; Sansotera *et al.*, 2018; Dell'Edera *et al.*, 2021).

Se sabe que todos los sólidos tienen la propiedad de adsorber en su superficie átomos, moléculas o iones que se encuentran a su alrededor. Aun en las superficies más cuidadosamente pulidas, desde un punto de vista microscópico, llegan a presentar defectos e irregularidades. La presencia de ellos es importante en el estudio de los procesos superficiales, como es la fotocatalisis, pues los átomos implicados suelen ser más susceptibles a los campos de fuerza y también son más reactivos (Abebe *et al.*, 2018; Agboola y Benson, 2021). El área superficial es otro factor importante que mejora el proceso de adsorción, esto debido a que con el aumento de la superficie de contacto se aumenta la velocidad de reacción química (actividad fotocatalítica) (Dell'Edera *et al.*, 2021). Esto se puede lograr al disminuir el tamaño de grano del material semiconductor lo que aumenta su área superficial y por consiguiente, se tiene un mayor espacio para que interactúen con las moléculas de los contaminantes (Rafique

FIGURA 3. Representación del fenómeno de adsorción de los contaminantes sobre la superficie de un material de construcción fotocatalítico.



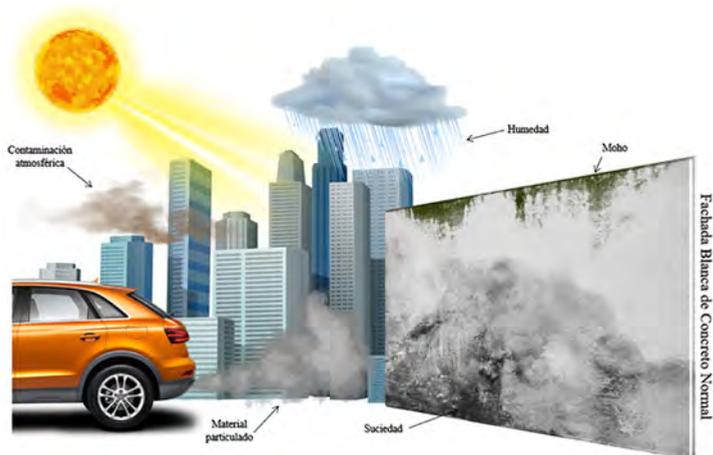
Fuente: Elaboración de los autores.

et al., 2020; Tahir *et al.*, 2020). En ese sentido, una mayor área superficial conduce, generalmente, a una alta capacidad de adsorción y una mayor reactividad superficial, y, en consecuencia, a un incremento en la remoción de los contaminantes. Muchos materiales de construcción presentan irregularidades y grandes áreas superficiales expuestas a una fuente de luz natural o artificial, que en conjunto crean las condiciones óptimas para la aplicación de soluciones fotocatalíticas (Gopalan *et al.*, 2020; Singh *et al.*, 2021).

Propiedad autolimpiante

En un entorno natural, es común que la estética y el brillo de la superficie de un edificio ordinario se pierda con el tiempo debido al envejecimiento paulatino del material. Las fachadas de un inmueble se ensucian debido a una acumulación constante de compuestos orgánicos e inorgánicos que provocan una fuerte adherencia del polvo ambiental y otros compuestos sobre la superficie. Como resultado, la suciedad acumulada en esta altera la apariencia visual y las propiedades de reflectancia, influyendo, además, en un aumento de la temperatura interna del edificio debido a una mayor absorción de calor (Topçu *et al.*, 2020). Se ha establecido que por sus características fisicoquímicas, como son rugosidad, porosidad y composición mineralógica, los materiales a base de cemento facilitan la deposición de contaminantes orgánicos, material particulado y crecimiento microbiano causando ese cambio de color y el deterioro físico y visual en las estructuras de construcción, siendo más evidentes en fachadas con colores claros (Khanna *et al.*, 2020; Wang, Gauvin, *et al.*, 2020) como se esquematiza en la figura 4.

FIGURA 4. Modelo esquemático donde se muestra la contaminación a la que está expuesta una fachada típica de concreto en un ambiente urbano alterando su apariencia visual.



Fuente: Elaboración de los autores.

Sin un mantenimiento constante y adecuado, resultaría difícil mantener las propiedades estéticas originales de los edificios (Ganesh *et al.*, 2011). Para mitigar este problema se han utilizado diferentes técnicas como la aplicación de aditivos antiadherentes o pinturas especiales; sin embargo, estas soluciones temporales han supuesto un gasto importante para las personas. Otra opción corresponde al uso de materiales fotocatalíticos basados en TiO_2 . La limpieza de las superficies con este método se basa en dos procesos fundamentales: i) a la fotooxidación de la capa orgánica responsable de la adherencia de las partículas contaminantes mediante reacciones redox lo que facilita su remoción, y, ii) a la capacidad anfipática del TiO_2 , es decir, a que puede presentar tanto la propiedad hidrofóbica como hidrofílica. La propiedad anfipática del TiO_2 se descubrió por accidente en 1995 (Wang *et al.*, 1999) al encontrar que el semiconductor al ser irradiado con luz UV propiciaba que el ángulo de contacto del agua disminuyera, haciendo que esta se forme en capas en vez de acumularse en forma de gotas (Topçu *et al.*, 2020). Este fenómeno provoca que el agua se pueda extender a una mayor velocidad y por una mayor área superficial en el material que, además de disipar el calor proveniente de la luz solar y, por ende, disminuir el efecto albedo en el edificio, facilita un aumento de la presencia de moléculas de H_2O en la zona. Esto provoca, a su vez, un aumento en la formación de radicales hidroxilos (OH^\cdot) mediante el proceso de fotooxidación del semiconductor, acelerando la degradación del contaminante. Al ir disminuyendo la energía lumínica sobre el fotocatalizador se provoca un incremento paulatino en el ángulo de contacto del agua formando gotas cada vez más esféricas, hasta generar la propiedad superhidrofóbica. Ese fenómeno induce una mayor movilidad de las gotas sobre la superficie que, además, absorben y desplazan a las partículas previamente fotodegradadas a su paso, creando la propiedad de autolimpieza (figura 5).

FIGURA 5. Modelo que ejemplifica el proceso de autolimpieza: a) la parte orgánica del contaminante es degradada por fotocátalisis dificultando su adherencia a la superficie; b) las gotas de agua se deslizan por la propiedad superhidrofóbica del material absorbiendo los contaminantes a su paso, y, c) los contaminantes son removidos fácilmente dejando una superficie limpia.

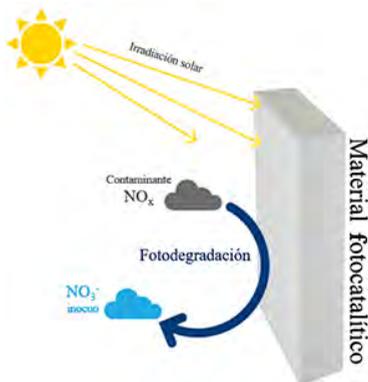


Fuente: Elaboración de los autores.

Propiedad descontaminante del aire

Sabemos que la calidad del aire es uno de los factores críticos para determinar la calidad de vida del ser humano. El aire que respiramos está contaminado con diversas impurezas, de varios tamaños y composiciones (Fermoso *et al.*, 2020). La mayoría de los contaminantes tienden a dañar la salud humana, la biodiversidad, los ecosistemas y también cualquier obra de infraestructura. Una proporción significativa de la población mundial vive en áreas urbanas, principalmente ciudades, donde las concentraciones de elementos nocivos son aún mayores (Hay *et al.*, 2015). Las exposiciones prolongadas a muchos de los contaminantes varían en gravedad en los seres humanos, pero van desde el deterioro del sistema respiratorio hasta la muerte prematura. En los edificios pueden causar cambios importantes en la apariencia estética de los materiales, así como una disminución en la resistencia mecánica del mismo (Di Paola *et al.*, 2012). Para solucionar este problema ambiental, se han propuesto diversos procedimientos para reducir el nivel de contaminación tales como: la reducción misma de la fuente de contaminación, cambios de comportamiento, uso de transporte público o “activo” (ej. ciclismo) o a través de vehículos de cero emisiones (Hay *et al.*, 2015). Sin embargo, muchos de ellos no son atractivos debido a su impacto lento o al alto costo inicial (Comission, 2015). Por este motivo, la oxidación fotocatalítica de contaminantes atmosféricos se ha vuelto una propuesta atractiva debido a su facilidad de uso, impacto instantáneo y bajo costo en comparación con otros métodos (Fermoso *et al.*, 2020). La manera de actuar de este método es que los contaminantes gaseosos quedan atrapados en la superficie del material fabricado con TiO_2 , y, al ser este activado con luz solar propicia reacciones de oxidación-reducción descritas transformando los óxidos contaminantes en sales solubles e inoñas (figura 6).

FIGURA 6. Modelo simple del proceso de descontaminación del aire via fotocatalísis en un material fotocatalítico.



Fuente: Elaboración de los autores.

Específicamente hablando de los gases de nitrógeno (NO_x) cuando estos son expuestos a los radicales hidroxilos (OH^\cdot), generados en la superficie del TiO_2 durante la fotoactivación, son oxidados y convertidos a iones de nitrato (NO_3^-) de acuerdo con las ecuaciones (eq. 4, 5 y 6) (Russell *et al.*, 2021). La reacción fotocatalítica del dióxido de titanio produce dos intermediarios, como son el ácido nitroso (HNO_2) (eq. 5) y los iones nitritos (NO_2^-) (eq. 6). El HNO_2 es consumido completamente durante la reacción redox generando iones de nitritos NO_2^- más agua (H_2O) (eq. 5). Este nitrito vuelve a la cadena de reacción (eq. 4) para transformarse en iones de nitratos (NO_3^-) más hidrógeno (H^+). Estos nitratos permanecen sin alterarse, pero al ser inofensivos se remueven con la acción del agua y al ser absorbidos en la tierra pueden actuar como fertilizantes de suelos.

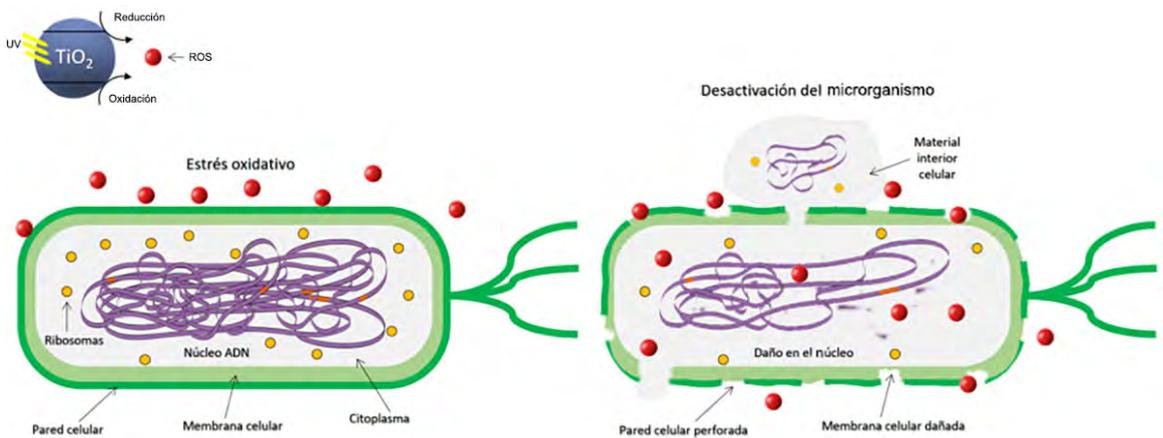


Propiedad antimicrobiana

Las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 también se pueden utilizar para la inactivación de un amplio espectro de microorganismos, incluidos virus, hongos, polen, algas y bacterias que desencadenan cambios químicos y estéticos no deseados en el material constructivo (Foster *et al.*, 2011; Sagir *et al.*, 2020). La actividad antimicrobiana inducida por la fotoactivación del TiO_2 a menudo se denomina como fotoesterilización y es una forma eficaz de reducir el recuento de bacterias. Dichos materiales se pueden emplear en áreas que requieran una limpieza extraordinaria o altos niveles de esterilización como son hospitales, cocinas, escuelas, plantas procesadoras de alimentos, tanques de almacenamiento de agua y similares (Guo *et al.*, 2013). Debido a la complejidad de los microorganismos, se desconoce aún el mecanismo exacto de inactivación que ejerce la fotocatalisis sobre ellos. Lo que sí está documentado es que debido a un ataque prolongado de las especies reactivas de oxígeno (principalmente los radicales hidroxilos, OH^\cdot) que se originan durante el proceso de fotooxidación, se crea un estrés oxidativo en el germen. Este proceso empieza a ocasionar un daño en el microorganismo iniciando en la pared celular y posteriormente en la membrana citoplasmática hasta perforarlas e induciendo la fuga de su sustancia interna. Después de esto, los ROS continúan el ataque introduciéndose en el germen y comenzando un ataque directo contra sus componentes intracelulares, destruyendo en esta etapa su ADN, proteínas y núcleo, de esta forma matan al microorganismo (figura 7) e incluso evitan la replicación del individuo celular inhibiendo el crecimiento de su población (Ganguly *et al.*, 2018). Ac-

tualmente, la mayoría de las investigaciones se restringen a la etapa de laboratorio, las aplicaciones prácticas son muy pocas y las pruebas de campo aún son requeridas para verificar la factibilidad del concreto antimicrobiano (Qiu *et al.*, 2020). En el futuro, se espera que continúe el desarrollo de nuevos materiales de construcción novedosos que sean mejores agentes antimicrobianos, de alta eficiencia, larga duración, amplio espectro y respetuosos con el medio ambiente, además de tener un excepcional desempeño antimicrobiano en el campo de la lucha contra los virus (Chen *et al.*, 2010).

FIGURA 7. Ilustración del posible mecanismo de inhibición de los microorganismos a través del proceso de fotocatalisis.



Fuente: Elaboración de los autores.

Dependiendo de la propiedad fotocatalítica que se quiera explotar (descontaminación, autolimpieza o desinfección), será más efectiva su aplicación sobre determinado tipo de elemento constructivo por lo cual se deberá usar en su forma más adecuada.

Aplicaciones

A principios de la década de los años 1990, la posibilidad de utilizar la radiación solar para activar un fotocatalizador impulsó las primeras investigaciones que perseguían la aplicación práctica de la fotocatalisis para la eliminación de residuos contaminantes y patógenos dañinos (Hashimoto *et al.*, 2005). Esto condujo al desarrollo de nuevos tipos de materiales con propiedades mejoradas, por lo que se han realizado diseños conceptuales para la aplicación en práctica de los procesos de oxidación fotocatalítica en la industria de la construcción. Desde entonces, múltiples informes de investigación han estudiado una variedad de materiales de soporte para la industria, como revestimientos

a base de cemento (Yang *et al.*, 2018), estucos (Luévano-Hipólito y Martínez-de la Cruz, 2018), pinturas (Salvadores *et al.*, 2020), ventanas (Angulo-Ibáñez *et al.*, 2021), pavimentos (Cordero *et al.*, 2020), etc., la mayoría de ellos enfocados en la eliminación del NO_x bajo condiciones de laboratorio y, en menor medida, en condiciones exteriores reales y su impacto en la calidad del aire. Aunque, afortunadamente en la última década varios estudios (Dell'Edera *et al.*, 2021; Russell *et al.*, 2021) sí se han realizado en ambientes naturales obteniendo resultados aceptables. A continuación, se mostrarán los estudios más relevantes sobre diferentes materiales empleados en la construcción.

Pinturas fotocatalíticas

A lo largo del orbe, se han reportado diversos proyectos desarrollados en condiciones de exteriores para fomentar el uso de pinturas fotocatalíticas como posible solución para superar problemas ambientales. En efecto, la pintura fotocatalítica para recubrir edificios es uno de los materiales más usados para este tipo de aplicaciones. Un recubrimiento de pintura fotocatalítica sobre cualquier material constructivo propicia la existencia de un área interfacial más grande disponible para la fotocatalisis, originando superficies fotoactivas para degradar los contaminantes (Ângelo *et al.*, 2014). No obstante, si bien el dióxido de titanio es uno de los componentes principales en la formulación de una pintura, se le considera pigmentario, es decir, su función es dar opacidad a la pintura, principalmente en fase rutilo previniendo cualquier fotoactividad, por lo cual, la sola presencia de TiO₂ pigmentario en las pinturas supondría un peligro para la fotodegradación, al actuar como agente bloqueante de la radiación solar, dando como resultado niveles bajos de conversión y selectividad de los contaminantes atmosféricos (Aguia *et al.*, 2011). En consecuencia, la formulación de la pintura se modifica para incorporar el dióxido de titanio. Para esto, el TiO₂ pigmentario se elimina de la formulación de la pintura y se reemplaza por extensores, los cuales son beneficiosos para la fotoactividad de la película de pintura. Se han reportado diversos casos donde se ha utilizado este material. Por ejemplo, el túnel Umberto I en Roma, Italia, se recubrió con una pintura fotocatalítica (pintura a base de cemento con TX Active®) y se equipó con un sistema de luz UV artificial. Este estudio reportó valores de más del 20% de reducción de NO_x (Guerrini, 2012). Boysen® KNO_xOUT™ es una pintura comercial fotocatalítica conocida en Europa, utilizada tanto para aplicaciones en interiores (pintura a base de acrílico) como en exteriores (pintura a base de silicona). En el caso de estudio, se utilizó una pintura para interiores cargada con este fotocatalizador para revestir el aparcamiento Vinci en París, Francia. Se recubrió e iluminó un área de aproximadamente 1,800 m² con luces fluorescentes; se observó una disminución del 90% de la concentración de NO_x (Guerrini, 2012). Por otro lado, Maggos y colaboradores reportaron una reducción del 20% de NO_x en un estacionamiento revestido con una pintura fotocatalítica e iluminado con lámparas ultravioleta (Maggos *et al.*, 2007). En lo que respecta a las aplicaciones al aire libre, Allen y colaboradores demost

ron la efectividad de esta tecnología en un estudio piloto de la fotorhabilitación del patio de la escuela Sir John Cass, en Londres, Reino Unido (Allen *et al.*, 2009). Se pintó el patio de recreo con un área de 300 m² con pintura fotocatalítica marca Boysen® KNO_xOUT™ y se midió la concentración de NO_x durante 6 meses; aunque evaluar el papel de la pintura fotocatalítica fue muy difícil debido a la naturaleza abierta del parque infantil, fue posible observar una disminución en los niveles de NO_x (Claire *et al.*, 2007; Allen *et al.*, 2009). El proyecto EDSA – Everyone Deserves Safe Air, de la empresa Boysen Paints, en Filipinas, coordinado por la Autoridad de Desarrollo de Metro Manila y comisionado por TAO Incorporation, tuvo como objetivo reducir la contaminación atmosférica exterior utilizando elementos artísticos plasmados en paredes, muros, fachadas, etc., empleando pintura fotocatalítica, aunque, desafortunadamente no se realizaron mediciones para reportar su eficiencia (EDSA, 2013).

Maggos y colaboradores evaluaron la eficacia de descontaminación de materiales fotocatalíticos en un estacionamiento interior contaminado con gases de escape de automóviles, cubriendo la superficie del techo con una pintura acrílica blanca que contenía TiO₂; reportando una reducción del 19% y 20% para NO y NO₂, respectivamente (Maggos *et al.*, 2008). Los mismos autores evaluaron la capacidad de eliminación de NO_x por pintura tratado con TiO₂ en tres calles con paredes laterales. En dos de ellos se utilizaron paneles revestidos con la pintura fotocatalítica, mientras que en el tercero estuvo ausente el TiO₂. Los resultados indicaron que la concentración de NO_x en presencia del fotocatalizador era de 36.7% hasta 82.0% más baja que en las muestras de control sin presencia del semiconductor. La variación dependió de las emisiones de la fuente de contaminación, la dirección del viento y la orientación del muro. Salthammer y colaboradores estimaron la reducción de los contaminantes del aire interior (NO_x y COVs) en presencia de pinturas para paredes disponibles comercialmente mediante el uso de luz diurna artificial interior, con y sin intercambio de aire (Salthammer y Fuhrmann, 2007). Los resultados mostraron que el NO₂ se eliminó en presencia de intercambio de aire, mientras que no se observó ningún efecto fotocatalítico significativo para los COV, en condiciones dinámicas. Guo y colaboradores compararon la autolimpieza y la resistencia a la intemperie de una pintura que contenía TiO₂ sobre la superficie de morteros arquitectónicos autocompactantes (SCAM, por sus siglas en inglés), con un 5% de P25-TiO₂ mezclado directamente con el SCAM (Guo *et al.*, 2016). La primera muestra exhibió una alta eficiencia de autolimpieza en condiciones a la intemperie, mientras que la última mostró solo una ligera eficiencia para la eliminación de los gases NO_x. Por último, Yang y colaboradores investigaron la estabilidad de los agregados recubiertos con pintura de TiO₂ para aplicaciones de concreto y encontraron que, después de solo 10 ciclos de lavado, el fotocatalizador se eliminó un 30% (Yang *et al.*, 2018). Considerando la aplicación específica de la degradación del NO_x, las pinturas fotocatalíticas presentan dos ventajas principales en comparación con otro tipo de soportes de construcción. Una de ellas es que los recubrimientos de pintura se pueden

aplicar en diferentes elementos constructivos, como los edificios, túneles, paredes, techos, entre otros, tanto en interiores como en exteriores, mientras que la otra ventaja es que se presentan como una capa “tridimensional” donde se encuentran disponibles nanopartículas de TiO_2 para fotocatalisis con un espesor óptimo reportado de la película de pintura de $\sim 100 \mu\text{m}$ (Yu *et al.*, 2018). No obstante, su composición orgánica es susceptible de ser oxidada por las especies generadas en los fotocatalizadores.

Pavimentos fotocatalíticos

En los últimos años, el fotocatalizador TiO_2 se ha incorporado en muestras de asfalto y concreto utilizando varios métodos de aplicación, incluida la adición directa, la modificación del aglutinante y la pulverización en suspensión (Segundo *et al.*, 2018). Muchos de los estudios se han focalizado en la fotooxidación de gases NO_x , y sus resultados han sido altamente favorables. Por ejemplo, parte de la calle Borgo Palazzo en Bérgamo en Italia, se cubrió con adoquines fotocatalíticos (piedras de concreto recubiertas con TX Active® producido por Italcementi) y se midió la concentración de NO_x durante dos semanas. Los resultados se compararon con la fracción no modificada de la calle pavimentada con asfalto. El aire circundante del pavimento fotocatalítico mostró una concentración de NO_x de aproximadamente 30-40% menor que los valores de referencia (Italcementi, 2009). En Amberes, Bélgica, se desarrolló un proyecto similar. Se recubrió un área de $10,000 \text{ m}^2$ con bloques de pavimento fotocatalítico y se evaluó la correspondiente eficiencia hacia la fotorreducción de NO_x . A pesar de que se realizaron pruebas de laboratorio para demostrar la eficiencia fotocatalítica de estos bloques a lo largo del tiempo (mediante equipo de intemperismo acelerado), en el exterior sus resultados no fueron tan prometedores (Beeldens *et al.*, 2011). Pero esto se debió a que, en el exterior, y a pesar de que se encontró una disminución en la concentración de NO_x , no fue posible extraer conclusiones sólidas ya que las mediciones se realizaron solo durante un periodo relativamente pequeño. De Melo y colaboradores evaluaron la eficiencia del pavimento fotocatalítico en el campo durante un año en Brasil encontrando una reducción dramática de la eficiencia de degradación de NO_x después de este tiempo (De Melo *et al.*, 2012). Folli y colaboradores realizaron un estudio de campo de elementos de pavimentación purificadores de aire que contenía TiO_2 , y observaron que en condiciones climáticas ideales (es decir, en verano), la concentración promedio mensual de NO era alrededor de un 22% más baja que en el área de referencia, en contraste con los resultados del laboratorio donde la degradación por NO fue de más del 78% (Folli, 2015). Fan y colaboradores prepararon una muestra asfáltica compuesta de TiO_2 rociando polvo de TiO_2 en suspensión sobre esteras de fibra de vidrio tratadas con asfalto emulsionado, y reportaron un excelente desempeño en la remoción de NO_x (Fan *et al.*, 2017). Pérez-Nicolás y colaboradores recrearon casi el mismo experimento, pero sin la fibra de vidrio y obtuvieron conclusiones similares (Pérez-Nicolás *et al.*, 2017). Por otro lado, en lugar de usar métodos de rociado, Chen y colaboradores agre-

garon polvo de TiO_2 modificado en la superficie de un asfalto poroso (Chen y Liu, 2010). Los resultados mostraron que las muestras de asfalto permeable tenían un buen efecto descontaminante de NO_x , pero se veía significativamente afectado por las fuentes de luz. Particularmente, se obtuvieron mejores eficiencias al utilizar lámparas de 254 nm que al usar fuentes de 365 nm. Esto impacta negativamente durante la aplicación de los materiales, pues la luz solar emite una pequeña parte de radiación UV (365 nm) y una mayor parte de luz visible. Por lo cual, para asegurar buenas eficiencias fotocatalíticas se deben realizar modificaciones al fotocatalizador TiO_2 para mejorar su absorción en la región visible del espectro solar y de este modo, asegurar la remoción de los contaminantes en ambientes exteriores.

Por su parte, para mejorar la durabilidad del mortero fotocatalítico, Wang y colaboradores mezclaron un mortero de cemento con TiO_2 pulverizado y lo adhirieron a la superficie del pavimento asfáltico utilizando resina epoxi (Wang *et al.*, 2016). Basándose en los resultados de la prueba, observaron una eficiencia en la degradación del NO_x más duradera incluso después de varias pruebas por intemperismo acelerado, indicando que este método podría ser factible para su implementación práctica. Sin embargo, encontraron que mediante este método (mezcla) la degradación fotocatalítica de NO_x fue relativamente baja incluso con altas dosis de TiO_2 (Hassan *et al.*, 2010; Chen *et al.*, 2011). Por estos motivos, varios estudios concuerdan que, con el método de incorporación directa, el material adquiere una mayor degradación fotocatalítica debido a una mayor concentración de TiO_2 en la superficie de las muestras de hormigón (Yousefi *et al.*, 2013; Guo *et al.*, 2017).

Por último, Ballari y colaboradores realizaron una demostración a gran escala del pavimento purificador de aire en Hengelo, Países Bajos (Ballari y Brouwers, 2013). Todo el ancho de una calle se pavimentó de un hormigón que contenía TiO_2 en una longitud de 150 m (“De NO_x street”). Otra parte de la calle, de unos 100 m, fue pavimentada con adoquines normales (“Calle Control”). El monitoreo al aire libre lo realizaron durante 26 días por un periodo superior a un año, y los parámetros medidos incluyeron la intensidad del tráfico, concentraciones de NO , NO_2 y ozono, temperatura, humedad relativa, velocidad y dirección del viento e irradiancia de luz visible y ultravioleta. Para estas mediciones de campo, los bloques usados también se midieron en el laboratorio para evaluar su desempeño. Los resultados indicaron que la concentración de NO_x fue, en promedio, 19% (considerando todo el día) y 28% (considerando solo las tardes) menor a los valores obtenidos en la calle control. Sin embargo, en condiciones climáticas ideales (alta radiación y baja humedad relativa) observaron una disminución de la concentración de NO_x cerca del 45%.

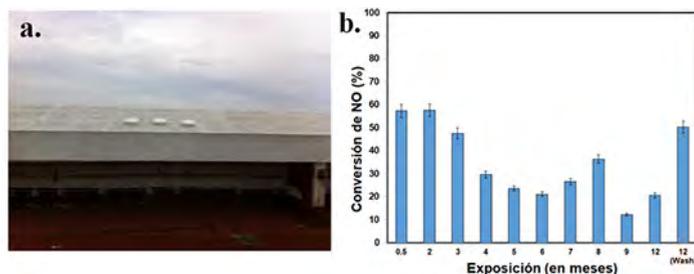
Estucos fotocatalíticos

Los estucos son una forma de terminación o decoración de paredes y techos, interiores o exteriores, basados en diferentes tipos de morteros que permite la obtención de diversas texturas. El desarrollo de este tipo de material de construc-

ción con propiedades fotocatalíticas forma parte de las nuevas estrategias ecológicas para reducir la contaminación atmosférica; no obstante, no se han realizado muchos estudios al respecto. Cros y colaboradores estudiaron la remoción de NO y NO₂ por un estuco mezclado con TiO₂ en condiciones naturales al aire libre (Cros, 2013). A través de un diseño de experimento factorial se encontró que los aumentos en la humedad relativa o la temperatura condujeron a disminuciones significativas en la remoción de NO y NO₂. Asimismo, un aumento en los niveles de contaminantes orgánicos en el aire condujo a una disminución significativa en la remoción de NO, pero el NO₂ no se vio afectado significativamente.

Existe otro estudio sobre el desarrollo de un estuco fotocatalítico mediante la incorporación de TiO₂ sintetizado por el método sol-gel (Luévano-Hipólito y Martínez-de la Cruz, 2018). En este, se evaluó su rendimiento para eliminar los gases NO_x tanto en condiciones artificiales (figura 8a) como de intemperismo natural siguiendo las recomendaciones establecidas por las normas internacionales ISO22197-1 e ISO11341:2004. Según sus resultados, la eficiencia del recubrimiento fotocatalítico para la remoción de los gases NO_x mejoró en condiciones de alta humedad (es decir, en días lluviosos), debido a que el ambiente aportaba más moléculas de agua para iniciar la formación de los radicales hidroxilos que tienen un papel importante en la fotooxidación de gases NO_x. Luego de 1 año de exposición, el recubrimiento aún reportaba actividad fotocatalítica para la remoción de NO_x en condiciones reales, la cual fue potenciando luego de un simple mantenimiento que consistió en lavarlo con agua desionizada, como se observa en la figura 8b.

FIGURA 8. a) Exposición del estuco fotocatalítico a condiciones naturales. b) Eficiencia de la conversión de gases NO_x durante 1 año de exposición del estuco.



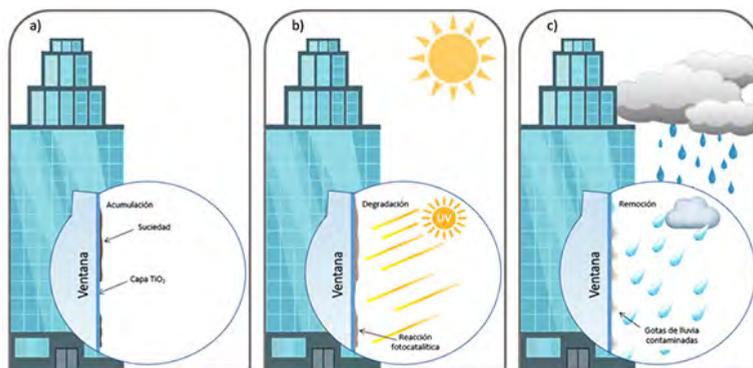
Fuente: Elaboración de los autores.

Ventanas fotocatalíticas

El vidrio es uno de los materiales de referencia más utilizados para crear desarrollos comerciales y residenciales modernos. Su ubicuidad actual es el resultado de toda una nueva gama de tecnologías que significan poder utilizarlo para mucho más que simples ventanas. Las innovaciones en los recubrimientos han otorgado al vidrio una variedad de propiedades beneficiosas como el aislamiento térmico, así como el control solar y del ruido. Una de las propiedades más po-

pulares, por sus ventajas estéticas, son los recubrimientos de TiO_2 que otorgan al vidrio una propiedad de autolimpieza (figura 9). Desde que el vidrio fotocatalítico estuvo disponible comercialmente, se ha vuelto frecuente en los diseños de edificios, especialmente porque la tecnología permite ayudar a los arquitectos a garantizar que sus edificios se vean immaculados por más tiempo, y a los propietarios una disminución sustancial sobre el costo de mantenimiento. Sin embargo, la mayoría de los estudios se han enfocado en la propiedad de autolimpieza y muy pocos han estudiado los efectos y niveles de degradación de un contaminante aprovechando su propiedad de descontaminación. Angulo-Ibáñez y colaboradores desarrollaron una ventana fotocatalítica duradera revisitiéndola con sustratos de vidrio de SiO_2 como capa protectora interna y una capa exterior de anatasa (TiO_2) mesoporosa con área superficial mejorada y tamaño de cristal nanoscópico (30-60 nm) (Angulo-Ibáñez *et al.*, 2021). Para medir el rendimiento de las ventanas fotocatalíticas diseñadas, se utilizó la fotodegradación del CO_2 a metanol, obteniendo como resultados valores altos, por encima del 72% después de 2 horas de iluminación UV. También encontraron que la transformación del CO_2 a metanol aumentaba para las ventanas fotocatalíticas preparadas a partir de mezclas que contenían del 5 a 20% de TiO_2 , relacionándolo con la reducción del tamaño de los cristales y al aumento de la porosidad de los recubrimientos de anatasa. Cantidades más altas de fotocatalizador mostraron una disminución en la formación del metanol, atribuido a un aumento del contenido de N y S los cuales tendían a cubrir los poros. De igual forma, se encontró que las ventanas fotocatalíticas con monocapa de TiO_2 mostraron rendimientos más bajos en la transformación de CO_2 a metanol y una estabilidad fotocatalítica más deficiente, lo que demostró para los autores la importancia de aplicar una capa extra como material de soporte para el fotocatalizador y de esta forma mantener su capacidad fotocatalítica por más tiempo.

FIGURA 9. Representación esquemática del principio de autolimpieza de una ventana fotocatalítica: a) acumulación de los contaminantes en la superficie de la ventana; b) activación de la capa fotocatalítica por irradiación solar, y, c) descomposición fotocatalítica de los contaminantes y remoción por agua de lluvia.



Fuente: Elaboración de los autores.

Ji y colaboradores desarrollaron un revestimiento de dos capas en una ventana para purificar el aire interior y reducir la entrada de energía solar al tiempo que conservaba su función principal de acristalamiento, siendo este el permitir un buen contacto entre el interior y el exterior con la iluminación natural (Ji *et al.*, 2019). Para esto, crearon una bicapa termocrómica la cual proporcionaba un rendimiento de energía solar dependiente de la temperatura, y otra fotocatalítica compuesta de TiO_2/VO_2 capaz de destruir contaminantes (uno de ellos NO_x) en el interior. Con base en los resultados obtenidos, los autores confirmaron que la bicapa fotocatalítica TiO_2/VO_2 exhibió una purificación del aire mejorada en comparación con la de una sola capa de TiO_2 , debido al calentamiento de la película subyacente de VO_2 que absorbía infrarrojos. Tanto así que la tasa de degradación fotocatalítica casi se duplicó para la película bicapa de TiO_2/VO_2 en comparación con la de TiO_2 de una sola capa. Los revestimientos se depositaron mediante pulverización reactiva sobre vidrio calentado, ambos eran nanocrystalinos y la fase anatasa predominaba en el TiO_2 .

Cementos fotocatalíticos

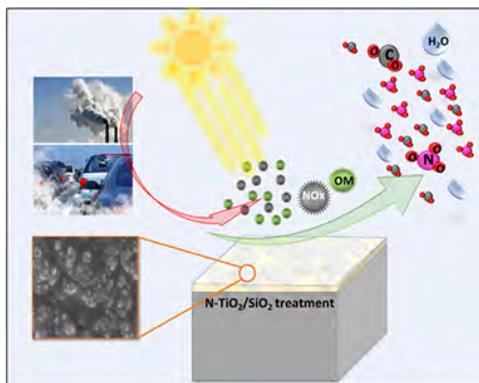
Los cementos fotocatalíticos son los materiales ecológicos más aplicados dentro de la industria de la construcción, así que describir cada uno de los estudios realizados tanto a nivel de laboratorio como de campo sería una tarea ardua y extensa, por lo cual se mencionarán algunos de los casos más importantes. Chen y colaboradores evaluaron los cambios de color del colorante rodamina B en varias mezclas de mortero con TiO_2 agregado a la matriz de cemento usando el sistema $\text{CIE L}^*\text{a}^*\text{b}^*$ con un espectrómetro (Chen *et al.*, 2011). El colorante se desvaneció a una velocidad independiente del contenido del fotocatalizador indicando que el material fotocatalítico fue eficaz para decolorar el tinte bajo la radiación UV a través de su capacidad de autolimpieza. Diamanti y colaboradores evaluaron los cambios de color en morteros reforzados con fibra con cantidades variables de anatasa tanto en polvo como en suspensión (Diamanti *et al.*, 2015). Las muestras, que eran blancas al comienzo de la prueba, se monitorearon usando un espectrofotómetro. Se produjo un cambio de color en casi todas las muestras que se expusieron al exterior. En general, las muestras con mayor actividad fotocatalítica disminuyeron su efecto amarillento. Guo y colaboradores evaluaron los efectos de la intemperie sobre la actividad fotocatalítica de cementos que contenían partículas de TiO_2 midiendo la remoción de NO_x y rodamina B bajo radiación UV o luz visible (Guo *et al.*, 2015). Sus resultados mostraron que las capacidades de autolimpieza y purificación del aire de los materiales de construcción no se veían afectadas por las condiciones climáticas, los cuales son buenos indicios si se desea aplicar a mayor escala. Esto se repite cuando la eficacia de la fotohabilitación de NO_x utilizando paneles de concreto con TiO_2 (recubiertos con TX Active®) se probó en condiciones exteriores en Francia (Maggos *et al.*, 2008). En este caso de estudio, se construyeron tres calles con paredes latera-

les y se monitorearon los niveles de concentración de NO_x . Las paredes ubicadas en los laterales de las calles cubiertas con paneles de mortero de TiO_2 mostraron valores de fotohabilitación de NO_x en el rango de 37-82%, dependiendo de la concentración de contaminantes, la dirección del viento y la orientación de la luz solar. Por otro lado, Boonen y colaboradores reportaron el estado del arte del envejecimiento acelerado de materiales a base de cemento y la validación de procedimientos de envejecimiento seleccionados combinados con pruebas de actividad fotocatalítica normalizada para la reducción de NO_x (Boonen *et al.*, 2017). En su estudio se encontró que, en un ambiente natural la durabilidad del material y de la fotocatalisis permanecían con poca alteración. Solo en un ambiente muy abrasivo podría ocurrir casi una completa remoción de la capa superior del material y, por ende, desprendimientos del fotocatalizador. El proyecto europeo PICADA (Photocatalytic Innovative Coverings Applications for Depollution Assessment) pretendía verificar los beneficios proporcionados por el uso de TiO_2 fotocatalítico en materiales cementosos sobre un aparcamiento y paredes verticales (Almazán-Cruzado, 2020). El efecto de autolimpieza se llevó a cabo mediante la degradación de la rodamina B, medidas por colorimetrías y exponiéndolas a una lámpara de luz ultravioleta de 300 W a un metro de las muestras. Los resultados experimentales mostraron que las muestras recuperaron alrededor del 65% de su coloración inicial en menos de un día de exposición a la luz artificial. La evidencia experimental también demostró que la reducción de gases contaminantes peligrosos como NO_x puede alcanzar, en condiciones óptimas de exposición a la luz, circulación del viento, concentración inicial de contaminantes y condiciones del tráfico, un umbral del 60%. La iglesia de Dives in Misericordia en Milán fue un proyecto diseñado por el arquitecto americano Richard Meyer en el año 2000 y es un ejemplo clásico y pionero en la construcción con materiales fotocatalíticos. El diseño está claramente marcado por tres enormes estructuras fabricadas con 346 bloques de hormigón blanco prensado adicionado con dióxido de titanio. Seis años después de su construcción, se evaluó su propiedad autolimpiante tanto de los bloques de hormigón exteriores como interiores no encontrando diferencias significativas (Chen y Poon, 2009). Las mediciones del cambio de color se tomaron 6 veces en 5 puntos de cada uno de los 30 paneles de hormigón seleccionados. Para ello utilizaron el sistema CIEL*a*b* (Comission International de l'Edairage) y las conclusiones fueron las siguientes: en los tres primeros años, las tres estructuras presentaron el mismo comportamiento, con un cambio de color entre sutil a ligeramente evidente. A partir del 5º año de comenzar las mediciones, se observó una clara diferencia con las estructuras exteriores, las cuales variaron de evidente a muy evidente, mientras que las estructuras interiores se mantuvieron casi iguales. La última medición la realizaron en el 6º año y mostró una estabilización del color tanto de superficies exteriores como interiores.

En la figura 10 se muestra un esquema de la aplicación de cementos fotocatalíticos con actividad fotocatalítica. En este caso, el cemento fue incorporado

con nanopartículas de TiO_2 dopadas con nitrógeno para mejorar su absorción de luz solar, además de nanopartículas de sílica. Sin embargo, estas nanopartículas fueron depositadas por el método sol-gel, el cual podría presentar desprendimiento de material durante su vida útil. Por lo cual, es importante continuar investigando nuevas estrategias para el depósito adecuado de nanopartículas que permitan la purificación del aire, la creación de superficies autolimpiantes, así como evitar la dispersión de virus, hongos y bacterias en el medio ambiente.

FIGURA 10. Esquema de la aplicación de cementos fotocatalíticos, en este caso funcionalizados con TiO_2 dopado con N y agregados de nanopartículas de sílica



Fuente: Elaboración de los autores.

Isla fotocatalítica

Muchos de los productos fotocatalíticos aplicados sobre las infraestructuras urbanas se han estudiado de manera individual. Pero ¿qué ocurriría si los aplicáramos todos conjuntamente sobre un barrio o zona localizada de una ciudad con altas cotas de contaminación? Precisamente esto es lo que se ha desarrollado como “isla fotocatalítica” (Almazán-Cruzado, 2020). Se trata de una medida pionera en España, pero que en otros países como Japón se está popularizando rápidamente (Soledad-Faraldos, 2012); consiste en aplicar los materiales fotocatalíticos sobre una zona muy localizada, que puede ser una calle o un barrio, donde se den cita todas las aplicaciones anteriormente mencionadas, de tal forma que se creara una especie de “eco-barrio”. Este concepto está íntimamente relacionado con las *smart cities* que parten de la base de crear espacios que mejoren la calidad de vida en las ciudades a través de la implementación de materiales inteligentes (Han *et al.*, 2017b). El concepto de “isla fotocatalítica” se podría aplicar sobre calles o barrios ya existentes, a nivel de conservación y mantenimiento, o bien sobre nuevas urbanizaciones (Almazán-Cruzado, 2020). En el caso de infraestructuras existentes, podría aplicarse spray sobre la fachada o la acera existente, siempre y cuando se encuentren en buen estado y sin necesidad de colocar

pavimento o concreto nuevo, repintado sobre el mobiliario urbano, rehabilitación de fachadas existentes o impermeabilización de cubiertas existentes. De esta forma, un barrio o calle actual podrían ser convertidos fácilmente en una isla fotocatalítica. Lo interesante de estas experiencias sería establecer un protocolo de medidas de niveles de contaminación en la zona donde se pretendiera ubicar la isla fotocatalítica, con objeto de comparar estos resultados con los que se obtendrían una vez llevada a cabo la citada isla. En el caso de nuevos planes urbanísticos o la creación de nuevas calles o urbanizaciones a menor escala, tendría más sentido incorporar directamente en los proyectos de construcción este tipo de materiales, fotocatalíticos, con el objetivo principal de respirar un aire más limpio dentro de una ciudad, zona o barrio con problemas de contaminación (Soledad-Faraldos, 2012).

Limitaciones y retos para superar

Aunque los efectos de autolimpieza, descontaminación y desinfección de los materiales de construcción fotocatalíticos son evidentes, aún existen problemas y limitación importantes sin resolver cuando estos materiales se utilizan, principalmente en aplicaciones de la vida real.

Una limitante es que el fotocatalizador solo es capaz de degradar los contaminantes que son absorbidos en su superficie. En espacios muy abiertos, la eficacia en la eliminación de contaminantes puede ser baja, pues solo una pequeña fracción de los contaminantes puede quedar atrapada. Por esta razón, la aplicabilidad de los materiales de construcción fotocatalíticos en ambientes exteriores está restringida a espacios confinados y calles cerradas donde, debido a la baja dispersión de contaminantes y la mala ventilación, la degradación de las sustancias peligrosas de interés se vuelve significativa (Witkowski *et al.*, 2019).

Además, la actividad fotocatalítica puede disminuirse por cambios fisicoquímicos en la superficie del cemento (Topçu *et al.*, 2020). Dicha desactivación del efecto fotocatalítico puede deberse a la deposición de especies superficiales, productos intermedios, subproductos o contaminantes difíciles de descomponer por los procesos de oxidación-reducción (Han *et al.*, 2017a). Esto implicaría la necesidad de un mantenimiento y lavados periódicos de las superficies para mantener las propiedades de remediación de la contaminación del aire, lo que para algunos esto podría conllevar un gasto extra. También se han encontrado otros factores que afectan el rendimiento fotocatalítico, los cuales pueden ser divididos principalmente en dos ambientes: interno y externo (Nguyen *et al.*, 2020). Los factores internos incluyen la recombinación par electrón-hueco del catalizador e hidratos con el material, la morfología del catalizador, tamaño de la partícula, la composición del material, la cantidad de fotocatalizador, su distribución dentro del material, el dopaje, el grado de exposición, dureza, entre otros. Como factores externos está la humedad, la temperatura, las condiciones de luz, las condiciones atmosféricas, la velocidad del

viento, los niveles de abrasión, la dispersión de los contaminantes, la situación geográfica, la intensidad de luz, la disponibilidad de oxígeno, la concentración del contaminante en el medio, la durabilidad del material de soporte, por mencionar algunos. Y es que los recubrimientos fotocatalíticos, cuando están presentes en superficies externas en condiciones de la vida real, están sujetos a diversos elementos naturales y al intemperismo ambiental (Singh *et al.*, 2021). Estos factores a la postre propician la gran variabilidad de resultados registrados en la reducción de NO_x tanto en campo como en laboratorio. De igual manera, este rango de resultados también se debe a las diferencias en el diseño del estudio y las métricas utilizadas para cuantificar la reducción del contaminante. Aunque los resultados de los estudios de laboratorio han mostrado ser más homogéneos que los resultados de campo, aún existen problemas en la estandarización. En general, se encuentran diferentes estándares de laboratorio que se utilizan para probar la eliminación del NO_x atmosférico por fotocatalisis (Soledad-Faraldos, 2012) y varios estudios no se ajustan a ninguno de ellos o citan diferentes métricas para la reducción del NO_x . De acuerdo con el estudio realizado por Rafique y colaboradores, el 50% de las investigaciones se llevaron a cabo utilizando alguna de las normas ISO, por lo cual los resultados eran comparables, mientras que el resto utilizaron su propia configuración, sin estandarización o basándose parcialmente en una. Incluso, algunos estudios deliberadamente no utilizan ningún tipo de norma porque consideraron que las condiciones impuestas en el estándar no son suficientes para recrear las condiciones reales en un entorno urbano (Rafique *et al.*, 2020).

Por otro lado, se ha registrado que las propiedades convencionales de los materiales a base de cemento cambian con la adición de nanopartículas. A pesar de que la mayoría de los estudios se enfocan en mejorar las propiedades del cemento, la fuerza, la resistencia, la estabilidad, la porosidad, entre otros, pueden verse directamente afectados por la adición del TiO_2 (Loh *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018). Esto se puede observar en algunos estudios que muestran resultados contradictorios, principalmente en cuanto a la resistencia mecánica se refiere. Sin embargo, es importante señalar que este efecto depende de las características del fotocatalizador adicionado (por ejemplo, cantidad, microestructura, dispersión) y su metodología de implementación (Yamazaki *et al.*, 2020).

Por estos motivos, los efectos de las nanopartículas de TiO_2 sobre las propiedades inherentes de las pastas, morteros, concreto u hormigón aún deben examinarse a fondo, ya que la literatura proporciona información controvertida, o no muy clara, sobre la cuestión de si la adición de este fotocatalizador en escala nanométrica introduce actividad puzolánica, o si este actúa simplemente como un relleno no reactivo con fotoactividades (McIntyre y Hart, 2021). Si bien varios reportes han documentado que el TiO_2 es químicamente inerte en el proceso de hidratación del cemento, también se ha sugerido que puede incentivar la creación de nuevos núcleos cristalinos durante esta etapa, provocando una disminución en la resistencia a la compresión de los mor-

teros (Gopalan *et al.*, 2020). Además, se ha reportado que la alta fragilidad y las grietas internas que podrían generarse debido a la inclusión de fotocatalizadores son las razones de la disminución del rendimiento fotocatalítico y la vida útil de los materiales de construcción. En general, se entiende de la literatura que la incorporación de TiO_2 en compuestos a base de cemento redujeron el tiempo de fraguado y mejoraron la resistencia de los morteros y hormigones, pero esta información solo se obtuvo de sus primeras etapas, por lo que su influencia sobre las propiedades mecánicas a largo plazo es todavía tema de discusión (Gopalan *et al.*, 2020).

Otro factor intrínseco, que muchas veces no se toma en cuenta, está asociado con las características internas del material de soporte, por ejemplo, su calidad, composición química, tipo y tamaño de grano, resistencia, conductividad, rugosidad, etc., que podrían afectar la fotoactividad del semiconductor utilizado. Es decir, no solo depende del tipo fotocatalizador y cómo afecta al material, sino, además, a cómo el tipo de material a utilizar puede influir en el rendimiento fotocatalítico (Janus y Zajac, 2016). Se ha demostrado que el rendimiento fotocatalítico depende de la composición de la matriz cementosa, y la razón la han explicado con base en los potenciales de oxidación-reducción y la energía de fotoabsorción de los diferentes constituyentes (Jimenez-Relinque *et al.*, 2015).

Por el tamaño de grano, varios reportes indican que cuando las nanopartículas de TiO_2 se utilizan en revestimiento con base en cemento, tienden a aglomerarse cuando la mezcla todavía está en fase solución, conduciendo a la disminución de los sitios activos y a su actividad fotocatalítica. Para evitar este problema, se ha sugerido emplear ultrasonido antes de mezclarlas con el cemento (Ershad-Langroudi *et al.*, 2019) o dispersarla mediante alto cizallamiento o molienda de bolas, lo que para varios investigadores se traduce en gastos extra.

Otro problema importante es que el TiO_2 presenta fotoactividad restringida al espectro ultravioleta (3.0 - 3.2 eV) que representa apenas ~5% de la radiación solar recibida en la Tierra, por lo cual existe un gran desafío para expandir su actividad a la región de luz visible (Nakata y Fujishima, 2012). Para lograr que el TiO_2 sea activo en luz visible se han incluido diversas modificaciones, como se muestra en la figura 2. No obstante, muchos de estos enfoques requieren mucho tiempo, están limitados a múltiples pasos e involucran metodologías con equipo costoso, lo cual, en última instancia, excluye por el momento la posibilidad de producción comercial de materiales de construcción a gran escala.

Otro ejemplo es el factor económico. Aunque los precios pueden variar en un intervalo amplio según el precio de mercado y la calidad del material, hoy en día, la baja rentabilidad económica del TiO_2 a base de materiales fotocatalíticos es la principal limitación para su uso extensivo (Nakata y Fujishima, 2012). Esta evaluación de costos es todavía muy difícil de determinar porque se deben tomar en consideración varios parámetros como los costos de fabri-

cación, aplicación y mantenimiento a largo plazo. Sin olvidar que las ventajas de la aplicación de estos materiales como la mejora de las condiciones ambientales son muy difíciles de cuantificar en términos económicos. Asimismo, no existen muchos estudios acerca de la factibilidad económica sobre este tipo de material en el usuario final. Si se tiene constancia de que el coste del cemento fotocatalítico es muy superior al del cemento convencional (Jimenez-Relinque *et al.*, 2015), pero los ahorros económicos a largo plazo todavía no son muy claros.

Otra limitante concierne a que la fotocatalisis heterogénea como estrategia para remover el contaminante atmosférico se le considera secundario, dado que hoy en día algunos estudios todavía reportan bajos porcentajes en la degradación de contaminantes (Cordero *et al.*, 2020; Nguyen *et al.*, 2020). De tal modo, se ha propuesto emplear, a la par de este proceso, otras medias medioambientales como son el empleo de menos autos, la transición a autos eléctricos, nuevas metodologías ecoeficientes para los productos y servicios, así como el empleo de nuevos materiales “verdes”, que en conjunto apoyen este proceso de descontaminación (Zhou *et al.*, 2019).

A pesar de los diversos estudios prácticos ya realizados a nivel de campo sobre la efectividad en la remediación de contaminantes de estos materiales en varias ciudades del mundo, todavía se requiere más investigación al respecto, pero en otras latitudes donde las condiciones climatológicas y la calidad de los productos con los que se realizarían no han sido explorado aún a plenitud. Principalmente en Latinoamérica (Nevárez-Martínez *et al.*, 2017; González-Barriga, 2018; Moreno-Huerta, 2018), donde existen casi nulos estudios sobre el tema, y donde su clima y condiciones socioeconómicas podrían afectar el rendimiento del producto final.

Conclusiones

Desde hace tiempo se ha establecido que la mala calidad de aire representa un riesgo importante medioambiental y un problema creciente. La exposición constante a los contaminantes del aire ha causado diversos efectos en la salud, ha provocado un deterioro gradual en los inmuebles debido a la deposición de materia orgánica y contaminantes sobre su superficie. Debido a esto ha surgido un nuevo grupo de materiales inteligentes para la construcción que buscan reducir la contaminación del aire mediante la adicción de nanopartículas fotocatalíticas de TiO_2 a su sistema. Estos nuevos materiales fotocatalíticos tendrán el potencial de mantener la ciudad limpia y de mejorar la calidad de vida de sus habitantes. Para esto, se han realizado varios estudios que ya han pasado del laboratorio a condiciones naturales, donde se están obteniendo resultados aceptables. Y a pesar de las limitaciones e inconvenientes que este tipo de materiales pudieran presentar, aún se considera que su aplicación podría ser una solución viable para la remediación de la contaminación del aire bajo luz solar.

Referencias

- Abebe, B. Murthy, H. C. A. y Zereffa, E. (2018). Summary on adsorption and photocatalysis for pollutant remediation: mini review. *Journal of Encapsulation and Adsorption Sciences*, 08: 225-255. <https://doi.org/10.4236/jeas.2018.84012>.
- Agboola, O. y Benson, N. (2021). Physisorption and chemisorption mechanisms influencing micro (nano) plastics-organic chemical contaminants interactions: a review. *Frontiers in Environmental Science*, 9. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2021.678574>.
- Aguiã, C. Angelo, J. Madeira, L. M. y Mendes, A. (2011). Photo-oxidation of NO using an exterior paint - Screening of various commercial titania in powder pressed and paint films. *Journal of Environmental Management*, 92: 1724-1732. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.02.010>.
- Allen, N. S. Edge, M. Verran, J. Caballero, L. Abrusci, C. Stratton, J. Maltby, J. y Bygott, C. (2009). Photocatalytic surfaces: environmental benefits of nanotitania. *The Open Materials Science Journal*, 3, 6-27.
- Almazán-Cruzado, D. (2020). *Libro blanco de la fotocatalisis*, vol. 1. España: Asociación Ibérica de la Fotocatalisis.
- Ângelo, J. Andrade, L. y Mendes, A. (2014). Highly active photocatalytic paint for NOx abatement under real-outdoor conditions. *Applied Catalysis A: General*, 484: 17-25. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.005>.
- Angulo-Ibáñez, A. Goitandia, A. M. Albo, J. Aranzabe, E. Beobide, G. Castillo, O. y Pérez-Yáñez, S. (2021). Porous TiO₂ thin film-based photocatalytic windows for an enhanced operation of optofluidic microreactors in CO₂ conversion. *iScience*, 24: 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102654>.
- Ayyub, M. M. y Rao, C. N. R. (2020). Design of efficient photocatalysts through band gap engineering. *Nanostructured Photocatalysts*, 1-18. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817836-2.00001-6>.
- Bajorowicz, B. Kobylański, M. P. Malankowska, A. Mazierski, P. Nadolna, J. Pieczyńska, A. y Zaleska-Medynska, A. (2018). Application of metal oxide-based photocatalysis. *Metal Oxide-Based Photocatalysis*, 211-340. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811634-0.00004-4>.
- Ballari, M. M. y Brouwers, H. J. H. (2013). Full scale demonstration of air-purifying pavement. *Journal of Hazardous Materials*, 254-255: 406-414. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.02.012>.
- Baltes, L. Patachia, S. Tierean, M. Ekinoglu, O. y Ozkul, H. M. (2018). Photoactive glazed polymer-cement composite. *Appl. Surf. Sci.*, 438: 84-95. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.068>.
- Batsungnoen, K. Riediker, M. Suarez, G. y Hopf, N. B. (2020). From nano to micrometer size particles - A characterization of airborne cement particles during construction activities. *J Hazard Mater*, 398: 122838. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122838>.
- Beeldens, A. Cassar, L. y Murata, Y. (2011). Applications of TiO₂ photocatalysis for air purification. *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*, 23-35. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1297-3_5.

- Boonen, E. Beeldens, A. Dirckx, I. y Bams, V. (2017). Durability of cementitious photocatalytic building materials. *Catal. Today*, 287: 196-202.
- Brand, C. (2018). The health costs of air pollution from cars and vans. *University of Oxford, UK Energy Research Centre*, 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.10.049>.
- Castellote, M. y Bengtsson, N. (2011). Principles of TiO₂ photocatalysis. *Applications of Titanium Dioxide Photocatalysis to Construction Materials*, 5-10. https://doi.org/10.1007/978-94-007-1297-3_2.
- Chen, F. Yang, X. Mak, H. K. C. y Chan, D. W. T. (2010). Photocatalytic oxidation for antimicrobial control in built environment: A brief literature overview. *Building and Environment*, 45(8): 1747-1754. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2010.01.024>.
- Chen, J. Kou, S.-C. y Poon, C.-S. (2011). Photocatalytic cement-based materials: comparison of nitrogen oxides and toluene removal potentials and evaluation of self-cleaning performance. *Building and Environment*, 46(9): 1827-1833. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2011.03.004>.
- Chen, J. y Poon, C. S. (2009). Photocatalytic construction and building materials: from fundamentals to applications. *Building and Environment*, 44(9): 1899-1906. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2009.01.002>.
- Chen, M. y Liu, Y. (2010). NO_x removal from vehicle emissions by functionality surface of asphalt road. *J. Hazard. Mater.*, 174(1-3): 375-379. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.062>.
- Claire, E. Bygott, E. Maltby, J. y Stratton, J. (2007). Symposium on photocatalysis, environment and construction materials. *RILEM Publications SARL*, 1: 251-258.
- Comission, E. I. (2015). A clear choice for the UK: Technology options for tackling air pollution. *Technical Report, EIC*.
- Cordero, J. M. Hingorani, R. Jimenez-Relinque, E. Grande, M. Borge, R. Narros, A. y Castellote, M. (2020). NO_x removal efficiency of urban photocatalytic pavements at pilot scale. *Sci Total Environ.*, 719: 137459. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137459>.
- Cros, C. J. (2013). *The use of selective materials to reduce human exposure to ozone and oxides of nitrogen*. Tesis de grado. The University of Texas at Austin.
- Daniyal, M. Akhtar, S. y Azam, A. (2019). Effect of nano-TiO₂ on the properties of cementitious composites under different exposure environments. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6): 6158-6172. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.010>.
- De Melo, J. V. S. Triches, G. Gleize, P. J. P. y Villena, J. (2012). Development and evaluation of the efficiency of photocatalytic pavement blocks in the laboratory and after one year in the field. *Construct. Build. Mater.*, 37, 310-319.
- Dell'Edera, M. Lo Porto, C. De Pasquale, I. Petronella, F. Curri, M. L. Agostiano, A. y Comparelli, R. (2021). Photocatalytic TiO₂-based coatings for environmental applications. *Catalysis Today*, 380: 62-83. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.04.023>.
- Di Paola, A. Garcia-Lopez, E. Marci, G. y Palmisano, L. (2012). A survey of photocatalytic materials for environmental remediation. *J Hazard Mater.*, 211-212: 3-29. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.050>.
- Diamanti, M. V. Paolini, R. Rossini, M. Aslan, A. B. Zinzi, M. Poli, T. y Pedferri, M. P.

- (2015). Long term self-cleaning and photocatalytic performance of anatase added mortars exposed to the urban environment. *Construction and Building Materials*, 96: 270-278. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.08.028>.
- EDSA, B. P. (2013). BoysenKnoxoutProject. HugeDomains.com. <http://boysenknoxout-project.com/>.
- Ershad-Langroudi, A. Fadaei, H. y Ahmadi, K. (2019). Application of polymer coatings and nanoparticles in consolidation and hydrophobic treatment of stone monuments. *Iran Polym Journal*, 28: 1-19. <https://doi.org/10.1007/s13726-018-0673-y>.
- Fan, W. Chan, K. Y. Zhang, C. M. y Leung, M. K. (2017). Advanced solar photocatalytic asphalt for removal of vehicular NOx. *Energy Proc.*, 143: 811-816. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.767>.
- Feng, S. Song, J. Liu, F. Fu, X. Guo, H. Zhu, J. Zeng, Q. Peng, X. Wang, X. Ouyang, Y. y Li, F. (2020). Photocatalytic properties, mechanical strength and durability of TiO₂/cement composites prepared by a spraying method for removal of organic pollutants. *Chemosphere*, 254: 126813. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126813>.
- Fermoso, J. Sánchez, B. y Suarez, S. (2020). Air purification applications using photocatalysis. *Nanostructured Photocatalysts*, 99-128. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-817836-2.00005-3>.
- Folli, A. (2015). Field study of air purifying paving elements containing TiO₂. *Atmos. Environ. Monit. Assess*, 107(2): 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2015.02.025>.
- Folli, A. Pochard, I. Nonat, A. Jakobsen, U. H. Shepherd, A. M. y Macphee, D. E. (2010). Engineering photocatalytic cements: understanding TiO₂ surface chemistry to control and modulate photocatalytic performances. *Journal of the American Ceramic Society*, 93(10): 3360-3369. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03838.x>.
- Foster, H. A. Ditta, I. B. Varghese, S. y Steele, A. (2011). Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity. *Appl Microbiol Biotechnol*, 90(6): 1847-1868. <https://doi.org/10.1007/s00253-011-3213-7>.
- Ganesh, V. A. Raut, H. K. Nair, A. S. y Ramakrishna, S. (2011). A review on self-cleaning coatings. *Journal of Materials Chemistry*, 21(41). <https://doi.org/10.1039/c1jm12523k>.
- Ganguly, P. Byrne, C. Breen, A. y Pillai, S. C. (2018). Antimicrobial activity of photocatalysts: fundamentals, mechanisms, kinetics and recent advances. *Applied Catalysis B: Environmental*, 225: 51-75. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.018>.
- Gołębiewska, A. Kobylański, M. P. y Zaleska-Medynska, A. (2018). Fundamentals of metal oxide-based photocatalysis. *Metal Oxide-Based Photocatalysis*: 3-50. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811634-0.00002-0>.
- González-Barriga, G. A. (2018). *Fotocatálisis aplicada a los materiales de la construcción*. Chile: Universidad Mayor.
- Gopalan, A. I. Lee, J. C. Saianand, G. Lee, K. P. Sonar, P. Dharmarajan, R. Hou, Y. L. Ann, K. Y. Kannan, V. y Kim, W. J. (2020). Recent progress in the abatement of

- hazardous pollutants using photocatalytic TiO₂-based building materials. *Nanomaterials (Basel)*, 10(9). <https://doi.org/10.3390/nano10091854>.
- Grabowska, E. Marchelek, M. Paszkiewicz-Gawron, M. y Zaleska-Medynska, A. (2018). Metal oxide photocatalysts. *Metal Oxide-Based Photocatalysis*, 51-209. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-811634-0.00003-2>.
- Guerrini, G. L. (2012). Photocatalytic performances in a city tunnel in Rome. *J. Construction and Building Materials*, 27: 165-175. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.07.065>.
- Guo, M. Z. Ling, T. C. y Poon, C. S. (2013). Nano-TiO₂-based architectural mortar for NO removal and bacteria inactivation: Influence of coating and weathering conditions. *Cement and Concrete Composites*, 36: 101-108. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.006>.
- Guo, M. Z. Ling, T. C. y Poon, C. S. (2017). Photocatalytic NO_x degradation of concrete surface layers intermixed and spray-coated with nano-TiO₂: influence of experimental factors. *Cem. Concr. Compos.*, 83: 279-289. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.07.022>.
- Guo, M. Z. Maury-Ramirez, A. y Poon, C. S. (2015). Photocatalytic activities of titanium dioxide incorporated architectural mortars: effects of weathering and activation light. *Build. Environ.*, 94: 395-402. <https://doi.org/10.1016/J.BUILD-ENV.2015.08.027>.
- Guo, M. Z. Maury-Ramirez, A. y Poon, C. S. (2016). Self-cleaning ability of titanium dioxide clear paint coated architectural mortar and its potential in field application. *J. Clean. Prod.*, 112: 3583-3588. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.10.079>.
- Hamidi, F. y Aslani, F. (2019). TiO₂-based photocatalytic cementitious composites: materials, properties, influential parameters, and assessment techniques. *Nanomaterials (Basel)*, 9(10). <https://doi.org/10.3390/nano9101444>.
- Han, B. Zhang, L. y Ou, J. (2017a). Photocatalytic concrete. *Smart and Multifunctional Concrete Toward Sustainable Infrastructures*, 299-311. https://doi.org/10.1007/978-981-10-4349-9_17.
- Han, B. Zhang, L. y Ou, J. (2017b). *Smart and multifunctional concret (photocatalytic concrete)*. <https://doi.org/10.1007/978-981-10-4349-9>.
- Hanaor, D. y C. Sorrell. (2011). Review of the anatase to rutile phase transformation. *Journal of Materials science*, 46(4): 855-874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>.
- Hashimoto, K. Hiroshi, I. y A. F. (2005). TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1 Regular Papers Short Notes and Review Papers*, 44(12): 8269. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>.
- Hassan, M. M. Dylla, H. Mohammad, L. N. y Rupnow, T. (2010). Evaluation of the durability of titanium dioxide photocatalyst coating for concrete pavement. *Constr. Build. Mater.*, 24(8): 1456-1461. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.01.009>.
- Hay, S. O. Obee, T. Luo, Z. Jiang, T. Meng, Y. He, J. Murphy, S. C. y Suib, S. (2015). The viability of photocatalysis for air purification. *Molecules*, 20(1): 1319-1356. <https://doi.org/10.3390/molecules20011319>.
- Hoffmann, M. R. Martin, S. T. Choi, W. y Bahnemann, D. W. (1995). Environmental

- applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95: 69-96. <https://doi.org/10.1021/cr00033a004>.
- Italcementi, T. X. (2009). *The active photocatalytic principle. Scientific results: laboratory test*. Reporte técnico, 1. Italcementi Group. Bergamo, Italia. <https://p2infohouse.org/ref/41/40516.pdf>.
- Janus, M. Madraszewski, S. Zajac, K. y Kusiak-Nejman, E. (2020). A new preparation method of cement with photocatalytic activity. *Materials (Basel)*, 13(23). <https://doi.org/10.3390/ma13235540>.
- Janus, M. Madraszewski, S. Zajac, K. Kusiak-Nejman, E. Morawski, A. W. y Stephan, D. (2019). Photocatalytic activity and mechanical properties of cements modified with TiO₂/N. *Materials (Basel)*, 12(22). <https://doi.org/10.3390/ma12223756>.
- Janus, M. y Zajac, K. (2016). Concretes with photocatalytic activity. *High Performance Concrete Technology and Applications*. <https://doi.org/10.5772/64779>.
- Ji, Y. Mattsson, A. Niklasson, G. A. Granqvist, C. G. y Österlung, L. (2019). Synergistic TiO₂/VO₂ window coating with thermochromism, enhanced luminous transmittance, and photocatalytic activity. *Joule*, 3(10): 2457-2471.
- Jimenez-Relinque, E. Rodriguez-Garcia, J. y Castillo, A. C. M. (2015). Characteristics and efficiency of photocatalytic cementitious materials: type of binder, roughness and microstructure. *Cement and Concrete Research*, 71: 124-131. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.02.003>.
- Khanna, S. Paneliya, S. Hinshu, H. Singh, A. P. Bhatt, N. Barik, B. Mishra, R. y Motiani, R. (2020). Incorporation of anatase-TiO₂ in cement to enhance the self-cleaning and mechanical properties: a systematic study. *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.625>.
- Khannyra, S. Gil, M. L. A. Addou, M. y Mosquera, M. J. (2022). Dye decomposition and air de-pollution performance of TiO₂/SiO₂ and N-TiO₂/SiO₂ photocatalysts coated on Portland cement mortar substates. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(42): 63112-63125. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20228-8>.
- Khin, M. M. Nair, A. S. Babu, V. J. Murugan, R. y Ramakrishna, S. (2012). A review on nanomaterials for environmental remediation. *Energy & Environmental Science*, 5(8). <https://doi.org/10.1039/c2ee21818f>.
- Khitab, A. Alam, M. Riaz, H. y Rauf, S. (2014). Smart concretes: review. *International Journal of Advances in Life Science and Technology*, 1(2): 47-53. <https://doi.org/10.18488/journal.72/2014.1.2/72.2.47.53>.
- Loh, K. Gaylarde, C. C. y Shirakawa, M. A. (2018). Photocatalytic activity of ZnO and TiO₂ 'nanoparticles' for use in cement mixes. *Construction and Building Materials*, 167: 853-859. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.02.103>.
- Luévano-Hipólito, E. y Martínez-de la Cruz, A. (2018). Photocatalytic stucco for NO removal under artificial and by real weatherism. *Construction and Building Materials*, 174: 302-309. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.095>.
- Maggos, T. Bartzis, J. G. Liakou, M. y Gobin, C. (2007). Photocatalytic degradation of NO_x gases using TiO₂-containing paint: a real scale study. *J Hazard Mater*, 146(3): 668-673. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.079>.
- Maggos, T. Plassais, J. G. Bartzis, J. G. Vasilakos, C. Moussiopoulos, N. y Bonafous,

- L. (2008). Photocatalytic degradation of NO_x in a pilot street canyon configuration using TiO₂-mortar panels. *Environ. Monit. Assess.* 136: 35-44. <https://doi.org/10.1007/s10661-007-9722-2>.
- Mamaghani, A. H. Haghighat, F. y Lee, C.-S. (2020). Role of titanium dioxide (TiO₂) structural design/morphology in photocatalytic air purification. *Applied Catalysis B: Environmental*, 269. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118735>.
- McIntyre, H. M. y Hart, M. L. (2021). Immobilization of TiO₂ nanoparticles in cement for improved photocatalytic reactivity and treatment of organic pollutants. *Catalysts*, 11(8). <https://doi.org/10.3390/catal11080938>.
- Moreno-Huerga, I. (2018). *Fotocatálisis en materiales en base de cemento evaluación de autolimpieza de fotocatalíticos en el espectro visible frente al UV*. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid.
- Nakata, K. y Fujishima, A. (2012). TiO₂ photocatalysis: design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13(3): 169-189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>.
- Nevárez-Martínez, M. C. Espinoza-Montero, P. J. Quiroz-Chávez, F. J. y Ohtani, B. (2017). Fotocatálisis: inicio, actualidad y perspectivas a través del TiO₂. *Avances en Química*, 12(2-3), 1-22. Venezuela: Universidad de los Andes.
- Nguyen, V.-H. Nguyen, B.-S. Huang, C.-W. Le, T.-T. Nguyen, C. C. Nhi Le, T. T. Heo, D. Ly, Q. V. Trinh, Q. T. Shokouhimehr, M. Xia, C. Lam, S. S. Vo, D.-V. N. Kim, S. Y. y Le, Q. V. (2020). Photocatalytic NO_x abatement: recent advances and emerging trends in the development of photocatalysts. *Journal of Cleaner Production*, 270. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121912>.
- Norhasri, M. S. M. Hamidah, M. S. y Fadzil, A. M. (2017). Applications of using nano material in concrete: A review. *Construction and Building Materials*, 133: 91-97. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.005>.
- Papadaki, D. Kiriakidis, G. y Tsoutsos, T. (2018). Applications of nanotechnology in construction industry. *Fundamentals of Nanoparticles*, 343-370. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-51255-8.00011-2>.
- Pelaez, M. Nolan, N. T. Pillai, S. C. Seery, M. K. Falaras, P. Kontos, A. G. Dunlop, P. S. M. Hamilton, J. W. J. Byrne, J. A. O'Shea, K. Entezari, M. H. y Dionysiou, D. D. (2012). A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 125: 331-349. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.05.036>.
- Pérez-Nicolás, M. Navarro-Blasco, I. Fernández, J. M. y Alvarez, J. I. (2017). Atmospheric NO_x removal: study of cement mortars with iron-and vanadium-doped TiO₂ as visible light-sensitive photocatalysts. *Constr. Build. Mater.*, 149: 257-271. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.132>.
- Pietrzak, A. Adamus, J. y Langier, B. (2016). Application of titanium dioxide in cement and concrete technology. *Key Engineering Materials*, 687: 243-249. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.687.243>.
- Pulvirenti, B. Baldazzi, S. Barbano, F. Brattich, E. y Di Sabatino, S. (2020). Numerical simulation of air pollution mitigation by means of photocatalytic coatings in real-world street canyons. *Building and Environment*, 186. <https://doi.org/10.1016/j>

- buildenv.2020.107348.
- Qiu, L. Dong, S. Ashour, A. y Han, B. (2020). Antimicrobial concrete for smart and durable infrastructures: a review. *Construction and Building Materials*, 260(120456): 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120456>.
- Rafique, M. S. Tahir, M. B. Rafique, M. y Shakil, M. (2020). Photocatalytic nanomaterials for air purification and self-cleaning. *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*, 203-219. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821192-2.00012-7>.
- Rashed, M. N. (2013). Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. *Organic Pollutants-Monitoring, Risk and Treatment*, 167-194. <https://doi.org/10.5772/54048>.
- Rodríguez-Gonzalez, V. Obregon, S. Patron-Soberano, O. A. Terashima, C. y Fujishima, A. (2020). An approach to the photocatalytic mechanism in the TiO₂-nanomaterials microorganism interface for the control of infectious processes. *Appl Catal B*, 270, 118853. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118853>.
- Russell, H. S. Frederickson, L. B. Hertel, O. Ellermann, T. y Jensen, S. S. (2021). A review of photocatalytic materials for urban NO_x remediation. *Catalysts*, 11(6). <https://doi.org/10.3390/catal11060675>.
- Sagir, M. Tahir, M. B. Rafique, M. Rafique, M. S. y Nawaz, T. (2020). Photocatalytic nanomaterials for CO₂ photoreduction and disinfection of bacteria. *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*, 159-189. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821192-2.00010-3>.
- Salthammer, T. y Fuhrmann, F. (2007). Photocatalytic surface reactions on indoor wall paint. *Environ. Sci. Technol.*, 41: 6573-6578. <https://doi.org/10.1021/es070057m>.
- Salvadores, F. Reli, M. Alfano, O. M. Koci, K. y Ballari, M. L. M. (2020). Efficiencies evaluation of photocatalytic paints under indoor and outdoor air conditions. *Front Chem*, 8: 551710. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.551710>.
- Sansotera, M. Geran, S. Baggioli, A. Bianchi, C. Pedeferra, M. P. Diamanti, M. V. y Navarrini, W. (2018). Absorption and photocatalytic degradation of VOCs by perfluorinated ionomeric coating with TiO₂ nanopowders for air purification. *Chemical Engineering Journal*, 361. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.136>.
- Schilling, K. Bradfor, B. Castelli, D. Dufour, E. Nash, J. F. Pape, W. Schulte, S. Tooley, I. van den Bosch, J. y Schellauf, F. (2010). Human safety review of "nano" titanium dioxide and zinc oxide. *Photochem Photobiol Sci.*, 4: 495-509. <https://doi.org/10.1039/b9pp00180h>.
- Segundo, I. R. Ferreira, C. Freitas, E. F. Carneiro, J. O. Fernandes, F. Junior, S. L. y Costa, M. F. (2018). Assessment of photocatalytic, superhydrophobic and self-cleaning properties on hot mix asphalts coated with TiO₂ and/or ZnO aqueous solutions. *Constr. Build. Mater.*, 166: 500-509. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.106>.
- Shu, X. Huang, B. y Liu, J. (2013). Special issue on materials innovations for sustainable infrastructure. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(7): 825-828. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0000840](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0000840).
- Singh, L. P. Dhaka, R. K. Ali, D. Tyagi, I. Sharma, U. y Banavath, S. N. (2021). Reme-

- diation of noxious pollutants using nano-titania-based photocatalytic construction materials: a review. *Environ Sci Pollut Res Int*, 28(26): 34087-34107. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-14189-7>.
- Soledad-Faraldos, M. (2012). *Guía práctica de la fotocatalisis aplicada a infraestructuras urbanas*. España: Asociación Ibérica de Fotocatalisis, CONAMA.
- Tahir, M. B. Iqbal, T. Rafique, M. Rafique, M. S. Nawaz, T. y Sagir, M. (2020). Nanomaterials for photocatalysis. *Nanotechnology and Photocatalysis for Environmental Applications*, 65-76. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821192-2.00005-x>.
- Tong, H. Ouyang, S. Bi, Y. Umezawa, N. Oshikiri, M. y Ye, J. (2012). Nano-photocatalytic materials: possibilities and challenges. *Adv. Mater.*, 24(2): 229-251. <https://doi.org/10.1002/adma.201102752>.
- Topçu, I. B. Akkan, E. Uygunoğlu, T. y Çalışkan, K. (2020). Self-cleaning concretes: an overview. *J. Cem. Based Compos.*, 2: 6-12. <https://doi.org/10.36937/ceba-com.2020.002.002>.
- Wang, D. Leng, Z. Hüben, M. Oeser, M. y Steinauer, B. (2016). Photocatalytic pavements with epoxy-bonded TiO₂-containing spreading material. *Constr. Build. Mater.*, 107, 44-51. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.164>.
- Wang, L. Zhang, H. y Gao, Y. (2018). Effect of TiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of cement at low temperatures. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018: 1-12. <https://doi.org/10.1155/2018/8934689>.
- Wang, R. Sakai, N. Fujishima, A. Watanabe, T. y Hashimoto, K. (1999). Studies of surface wettability conversion on TiO₂ single-crystal surface. *J. Phys. Chem. B.*, 103(12): 2188-2194. <https://doi.org/10.1021/JP983386X>.
- Wang, Z. Gauvin, F. Feng, P. Brouwers, H. J. H. y Yu, Q. (2020). Self-cleaning and air purification performance of Portland cement paste with low dosages of nano-dispersed TiO₂ coatings. *Construction and Building Materials*, 263. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120558>.
- Wang, Z. Yu, Q. Gauvin, F. Feng, P. Qianping, R. y Brouwers, H. J. H. (2020). Nano-dispersed TiO₂ hydrosol modified Portland cement paste: The underlying role of hydration on self-cleaning mechanisms. *Cement and Concrete Research*, 136. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106156>.
- Witkowski, H. Jackiewicz-Rek, W. Chilmon, K. Jarosławski, J. Tryfon-Bojarska, A. y Gąsiński, A. (2019). Air purification performance of photocatalytic concrete paving blocks after seven years of service. *Applied Sciences*, 9(9). <https://doi.org/10.3390/app9091735>.
- Yamazaki, S. Takaki, D. Nishiyama, N. y Yamazaki, Y. (2020). Factors affecting photocatalytic activity of TiO₂. *Current Developments in Photocatalysis and Photocatalytic Materials*, 23-38. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819000-5.00003-5>.
- Yang, L. Hakki, A. Wang, F. y Macphee, D. E. (2018). Photocatalyst efficiencies in concrete technology: the effect of photocatalyst placement. *Appl. Catal. B Environ*, 222: 200-208. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.10.013>.
- Yousefi, A. Allahverdi, A. y Hejazi, P. (2013). Effective dispersion of nano-TiO₂ powder for enhancement of photocatalytic properties in cement mixes. *Constr. Build. Mater*, 41, 224-230. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.11.057>.

- Yu, Q. L. Hendrix, Y. Lorencik, S. y Brouwers, H. J. H. (2018). Field study of NO_x degradation by a mineral-based air purifying paint. *Building and Environment*, 142: 70-82. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2018.06.014>.
- Zhou, Y. Luo, B. Li, J. Hao, Y. Yang, W. Shi, F. Chen, Y. Simayi, M. y Xie, S. (2019). Characteristics of six criteria air pollutants before, during, and after a severe air pollution episode caused by biomass burning in the southern Sichuan Basin, China. *Atmospheric Environment*, 215: 116840. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.116840>.

Implicaciones de los nanomateriales utilizados en la agricultura: una revisión de literatura de los beneficios y riesgos para la sustentabilidad[◇]

Implications of nanomaterials used in agriculture: a literature review of benefits and risks for the sustainability

Hermes Pérez-Hernández,^{*†} Fernando López-Valdez,^{**} Antonio Juárez-Maldonado,^{*} Alonso Méndez-López,^{*} César Roberto Sarabia-Castillo,[°] Selvia García-Mayagoitia,[°] Andrés Patricio Torres-Gómez,[°] Jessica Denisse Valle-García,^{**} Andrea Yakelín Pérez-Moreno[°]

ABSTRACT: The properties of nanomaterials and nanoparticles, such as mechanical, chemical, thermal, optical, electrical, and biological make their application possible in the industry: medicine, cosmetics, automotive, personal hygiene, electronics, agriculture, and environment, among others. For more than two decades, nanotechnology has been considered a breakthrough technology for the agricultural area. Research on these materials has shown the potential of nanometric materials as biostimulants of plants' growth and morphological and biochemical characteristics. In addition, nanoproducts can be developed to control pests, diseases, and weeds, among others, with the combined action of nanomaterials and plant metabolites, providing benefits for agriculture. With the information gathered, it has been shown that the controversial effects of nanotechnology applied to agriculture continue to be investigated. Still, in the coming years, with the emergence of new tools, new methodologies, and multidisciplinary work, future research will show evidence in the trophic chain and possibly palpable effects on the human body.

KEYWORDS: nanotechnology, nanoparticles, agronanotechnology, nanopesticides, nanosensors.

RESUMEN: Las propiedades mecánicas, químicas, térmicas, ópticas, eléctricas y biológicas de los nanomateriales y nanopartículas hacen posible su aplicación en áreas de la industria: medicina, cosmética, automotriz, higiene personal, electrónica, agrícola y ambiental, entre otras. Para el sector agrícola, desde hace más de dos décadas, la nanotecnología ha sido considerada como una tecnología de avanzada, las investigaciones sobre estos materiales han mostrado el potencial de

Recibido: 5 de enero, 2022.

Aceptado: 21 de febrero, 2022.

Publicado: 3 de abril, 2023.

[◇] Agradecemos a la Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, al Instituto Politécnico Nacional por el financiamiento otorgado, y a Conacyt por las becas y apoyos otorgados.

^{*} Universidad Autónoma Agraria Antonio Narro, Departamento de Botánica, Investigación posdoctoral. Saltillo, Coahuila, México.

^{**} Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Biotecnología Aplicada, Laboratorio de Biotecnología Agrícola y Agronanobiotecnología. Tepetitla de Lardizábal, Tlaxcala, México.

[°] Cinvestav-Saltillo, Programa de Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía. Coahuila de Zaragoza, México.

^{••} Cinvestav-Zacatenco, Programa de Doctorado Transdisciplinario en Desarrollo Científico y Tecnológico para la Sociedad. Ciudad de México, México.

[†] Autor de correspondencia: hermesph@hotmail.com



materiales nanométricos como bioestimulantes del crecimiento, de las características morfológicas y bioquímicas de las plantas. Además, se pueden desarrollar nano productos para el control de plagas, enfermedades, arvenses, entre otros, con la acción combinada de los nanomateriales y los metabolitos de las plantas dando beneficios a favor de la agricultura. Con la información recopilada, se ha demostrado que se continúan investigando los efectos controversiales de la nanotecnología aplicada a la agricultura, pero, sin duda, en los próximos años, con la aparición de nuevos instrumentos, nuevas metodologías y el trabajo multidisciplinario, las futuras investigaciones mostrarán evidencia en la cadena trófica y posiblemente los efectos palpables en el cuerpo humano.

PALABRAS CLAVE: nanotecnología, nanopartículas, agronanotecnología, nanopesticidas, nanosensores.

Introducción

Los últimos reportes informan que anualmente se siembran más de 3 mil millones de toneladas de cultivos (Ur Rahim *et al.*, 2021) y se estima que esta producción disminuya para el 2050 como resultado de los conflictos relacionados con el cambio climático (Fenu y Francesca, 2020). Por lo tanto, el tema de la nanotecnología ha despertado el interés en la comunidad científica durante la última década para el área agrícola, puesto que las investigaciones muestran evidencia en la mejora de los parámetros morfológicos y bioquímicos (Kaphle *et al.*, 2018). En la nanobiotecnología, como la han nombrado muchos autores (He *et al.*, 2019; Acharya y Pal, 2020), se sugiere que el potencial de acción y efectividad de los nanomateriales (NM) y nanopartículas (NP) utilizados en la agricultura es el resultado de sus propiedades únicas, como tamaño, forma, alta relación superficie/volumen, propiedades catalíticas, ópticas, magnéticas, biológicas, entre otras (Rawtani *et al.*, 2020). De tal manera, los materiales de tamaño nanométrico (1-100 nm) son considerados agentes potenciales como fertilizantes, a través de una entrega eficiente y controlada (Zhao L. *et al.*, 2020).

En contraste, la producción, desarrollo y comercialización de los NM para aplicación en la agricultura ha generado una discusión mundial, debido a la liberación al ambiente (suelo, agua y aire) y su preocupación por los daños contra-productores que ya han sido reportados (Lombi *et al.*, 2019; Pérez-Hernández *et al.*, 2020 y 2021; OECD, 2022). No obstante, a pesar de las contradicciones observadas en numerosos informes de investigación exhaustiva, científicos y tecnólogos esperan que la nanotecnología aplicada a la agricultura genere una influencia beneficiosa en la alimentación y el ambiente (Kaphle *et al.*, 2018).

Se destacan los efectos beneficiosos de diferentes NM y NP metálicas y no metálicas sobre plantas comestibles y no comestibles (Pérez-Hernández *et al.*, 2020). Por ejemplo, estudios, en su mayoría de laboratorio e invernadero y muy pocos a nivel de campo, han evaluado diferentes materiales nanométricos como nanofertilizantes (Khan *et al.*, 2020), que inducen cambios fisiológicos, bioquímicos y genéticos, observando como resultado, un mayor crecimiento y rendimiento, así como un incremento en la producción de biocompuestos, lo cual permite generar alimentos de mayor calidad (González-García *et al.*, 2021a). También, con la finalidad de mejorar la calidad y reducir pérdidas de productos

por daños de insectos plaga y enfermedades, ya sea durante el manejo de los cultivos, cosecha y postcosecha, se han manipulado NM para producir nanoplaguicidas y nanoformulaciones (Raj *et al.*, 2021). Por otra parte, los NM se han considerado como compuestos o sustancias que inducen o provocan a las plantas a desencadenar cambios en los procesos morfológicos y bioquímicos ante el impacto de estrés biótico y abiótico (Memari-Tabrizi *et al.*, 2021). La salinidad, temperatura, metales pesados, plagas y enfermedades, entre otros, son algunos factores que los investigadores han podido controlar mediante el uso de NP. Por ejemplo, durante la evaluación de NP de ZnO (aplicación foliar) en plantas de okra, regadas con agua de mar, las plantas mostraron un alivio al estrés y, en consecuencia, un aumento de clorofila y mejoramiento de la actividad antioxidante (Alabdallah y Alzahrani, 2020). También, con la aplicación de NP de ZnO en plantas de canola expuestas a NaCl, el efecto de las NP provocó un aumento significativo de pigmentos fotosintéticos comparadas con plantas no tratadas con NP (Farouk y Al-Amri, 2019). Asimismo, se está proponiendo el uso de sensores basados en NM en la agricultura, pues su uso ha sido relevante para la detección de contaminantes en suelo, en aguas agrícolas, y en los alimentos, tanto en el campo como después de la cosecha; en el monitoreo del crecimiento y nutrición de cultivos, en el monitoreo de cambios en los factores abióticos (temperatura, humedad, y salinidad, entre otros), así como para la detección de patógenos que provocan enfermedades a las plantas, principalmente (He *et al.*, 2021; Heikal y Abdel-Aziz, 2021). Por lo anterior, es motivante la fabricación de productos nanométricos, se parte de la idea de que, comparado con los productos químicos convencionales, los nanoproductos en su forma simple tienen la ventaja de mejorar las propiedades fisiológicas y bioquímicas de las plantas, o son utilizados como portadores de componentes activos (productos químicos en dosis bajas) o en forma combinada (nanocompuestos), tienen la ventaja de liberar de forma controlada el compuesto activo. También, estos NM ayudan a mejorar la estructura y función de los fertilizantes y plaguicidas mediante el aumento de solubilidad, resistencia contra la hidrólisis y fotodescomposición, además de ser considerados como una tecnología ecológica y de bajo costo (Hernández-Tenorio y Orozco-Sánchez, 2020).

En consecuencia, el presente trabajo tiene como objetivos principales evidenciar los últimos alcances tecnológicos y beneficios de la nanotecnología hacia el área agrícola y ambiental, tanto para México como para el resto del mundo, así como explorar algunos ejemplos de evaluaciones de los NM y las NP sobre plantas y animales terrestres enfatizando los efectos colaterales e inconvenientes ambientales que estos materiales pueden ocasionar al suelo, las plantas, y los animales, incluidos los humanos.

Nanomateriales de uso potencial en la agricultura

La agricultura sostenible es un componente clave del esfuerzo por satisfacer la creciente demanda de alimentos de una población mundial en rápido cre-

cimiento (Zhao *et al.*, 2020). De esta forma, de la nanotecnología, como tecnología de vanguardia, se espera un efecto beneficioso en la agricultura (manejo y protección de cultivos), alimentación, ambiente y envasado de los productos alimenticios, debido a las propiedades únicas de los NM (Kaphle *et al.*, 2018). El uso de NM se ha extendido, y su aplicación en la agricultura ofrece posibilidades muy variadas, desde la estimulación de respuestas favorables, el control de plagas y enfermedades, hasta el seguimiento de características de interés con el uso de nanosensores. Específicamente, se destaca la estimulación de cultivos agrícolas con el uso de NM, pues de este proceso se puede inducir tolerancia al estrés biótico y abiótico (Juárez-Maldonado, 2021). Por sus características fisicoquímicas únicas, se ha comprobado que los NM inducen cambios fisiológicos, bioquímicos y genéticos que dan como resultado un mayor crecimiento, rendimiento, así como un incremento en la producción de biocompuestos, permitiendo generar alimentos de mayor calidad (González-García *et al.*, 2021a; Tripathi *et al.*, 2017; Khan *et al.*, 2017), no sin antes indicar que, el efecto morfológico y bioquímico en plantas depende de las propiedades fisicoquímicas de los NM, como tamaño, forma, agregación, aglomeración, área superficial, y carga eléctrica; además del método de aplicación (vía foliar, hidroponía, suelo), concentración aplicada y tiempo de exposición (Zhao *et al.*, 2020). Sin embargo, investigaciones sugieren que el efecto de los NM también depende de las condiciones de suelo natural, la textura, el pH, materia orgánica, porosidad, capacidad de intercambio de cationes, elementos presentes, entre otros, que, finalmente, dictan el efecto positivo o negativo en los cultivos. No obstante, diversos estudios sugieren que el empleo de materiales nanométricos debe ser juicioso, aplicándolos a bajas dosis para minimizar los efectos negativos en organismos no objetivo (Pérez-Hernández *et al.*, 2020 y 2021).

En la actualidad, hay una extensa información del impacto de diferentes NP metálicas y no metálicas sobre plantas comestibles y no comestibles (González-García *et al.*, 2021b; Jeevanandam *et al.*, 2018). Por ejemplo, dentro de las NP se reconocen los metálicos, los óxidos metálicos, y los no metálicos como las NP de selenio (Se), silicio (Si) y nanomateriales carbono (también llamados nanotubos de carbono, CNT, por sus siglas en inglés). Se han estudiado las NP metálicas, como oro (Au), hierro (Fe), plata (Ag) y se ha manifestado que estas tienen propiedades químicas, ópticas y eléctricas inusuales en comparación con los materiales micrométricos o de tamaños superiores (Asghari *et al.*, 2016). Cuando se refiere a materiales a nano escala, los NM tienen una dimensión menor de 100 nm, con la posibilidad de manipularse a nivel atómico o molecular (González-García *et al.*, 2021a; Zhao *et al.*, 2020) ya sea en forma de nano polvos o nano cristales (Lira-Saldívar *et al.*, 2018a). En esta línea, el desarrollo de nano productos agrícolas, tales como nanosensores, nanofertilizantes, nanopesticidas y nanoformulaciones de agentes de biocontrol son productos actualmente de gran interés para su desarrollo, estudio y aplicación (Raj *et al.*, 2021; Kaphle *et al.*, 2017). En este sentido, ba

sados en estudios de invernadero y laboratorio y en menor cantidad en experimentos en campo, se ha recomendado una variedad de NM para su uso en la agricultura, con el fin de ayudar a reducir el consumo de agroquímicos mediante el uso de sistemas de suministros inteligentes, minimizar las pérdidas de nutrientes y aumentar el rendimiento a través de una gestión optimizada del agua y los nutrientes, además del monitoreo de los factores ambientales (Raliya *et al.*, 2016).

NM para el crecimiento y desarrollo de los cultivos

En el tomate (*Solanum lycopersicum* Mill.) se ha observado que las NP de Cu aplicadas en el sustrato y vía foliar aumentan parámetros de calidad del fruto y variables como el contenido de clorofila en hojas; además, se menciona que las NP de Ag a dosis bajas pueden promover el crecimiento en plantas de arroz (*Oryza sativa* L.). De igual manera, se reporta que las NP de Zn promueven el incremento de la biomasa total. Las NP de Se y Si a bajas concentraciones promueven el crecimiento y en consecuencia se obtiene una mayor concentración de compuestos fenólicos en cultivos como chile (*Capsicum annum* L.) y avena (*Avena sativa* L.) (Sotoodehnia-Korani *et al.*, 2020; Asgari *et al.*, 2018). Por su parte, con los NM de óxidos metálicos, como TiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO y SiO_2 , se ha demostrado ampliamente que brindan múltiples beneficios a las plantas a través del suministro de micronutrientes y la estimulación de los mecanismos de defensa, que impactan en el crecimiento y desarrollo de las plantas (Hussain *et al.*, 2018). Por ejemplo, aplicaciones foliares de NP de óxido de cobalto (C_3O_4) y ZnO en plantas como colza (*Brassica napus* L.) y frijol (*Phaseolus vulgaris* L.) aumentaron el crecimiento y peso fresco, además de un incremento en el rendimiento (Jahani *et al.*, 2020; Salama *et al.*, 2019). De forma similar, la aplicación de NP de óxido de hierro (25 mg L^{-1}) en semillas de trigo (*Triticum aestivum* L.) promovió la longitud de los brotes, aumentó el contenido de hierro en el grano, demostrando que el tratamiento de semillas con NP representa un enfoque fácil de usar para la fortificación (Sundaria *et al.*, 2019). Un resumen de ejemplos se observa en la tabla 1.

Los NM basados en carbono (como fullerenos y nanotubos de carbono de pared múltiple y simple (MWCNT y SWCNT, respectivamente, por sus siglas en inglés)) poseen diferentes propiedades, incluyendo conductividad, propiedades mecánicas, estabilidad química y propiedades térmicas que provocan efectos en plantas (Saleh, 2020). La tabla 1 muestra cómo los SWCNT promovieron la producción de biomasa y un mayor crecimiento en arroz (*Oryza sativa* L.) (Zhang *et al.*, 2017); a su vez, los MWCNT promovieron el crecimiento, mayor acumulación de biomasa y un mayor rendimiento en trigo (*Triticum aestivum* L.) (Joshi *et al.*, 2018). Además, los fullerenos demostraron tener un efecto positivo en el crecimiento de plantas y compuestos antioxidantes (Shafiq *et al.*, 2019). Sin embargo, el uso de NM a dosis altas puede causar toxicidades y alteraciones en los componentes fisiológicos y genéticos de las plantas (Rico *et al.*, 2015; Tripathi *et al.*, 2015).

Tabla 1. Efecto de los NM sobre el crecimiento y productividad de cultivos hortofrutícolas.

NM	Tipo	Tamaño (nm)	Especie de planta	Vía de aplicación	Concentración	Efecto	Referencia
Nanopartículas metálicas	Cobre (Cu)	50 nm	<i>Solanum lycopersicum</i> L.	Foliar	250 mg L ⁻¹	Mejoraron la calidad de los frutos y la acumulación de compuestos antioxidantes, como vitamina C, licopeno, GSH, fenoles totales y flavonoides.	Pérez-Labrada et al. (2019)
	Cobre (Cu)	42 nm	<i>Solanum lycopersicum</i> L.	Sustrato	10 y 20 mg L ⁻¹	Aumentó el contenido de clorofila en hoja, y en frutos mejoraron los parámetros de calidad nutracéutica y comercial.	Hernández-Hernández et al. (2019)
	Plata (Ag ⁺)	25-50 nm	<i>Oryza sativa</i> L.	In vitro	5-20 µg mL ⁻¹	Mejóro los parámetros de crecimiento de las plantas.	Ibrahim et al. (2019)
	Plata (Ag ⁺)	18 nm	<i>Oryza sativa</i> L.	In vitro	10, 20 y 40 mg L ⁻¹	Mejóro los parámetros de crecimiento, aumentó el contenido de clorofilas e incrementó la actividad antioxidante.	Gupta et al. (2018)
	Zinc (Zn)	20 nm	<i>Triticum aestivum</i> L.	Sustrato	10, 20, 50, 100, 200 y 1000 mg kg ⁻¹	Mejóro el crecimiento y la acumulación de biomasa de las plantas con las dosis más bajas, aumentó el contenido de Zn en los granos de trigo.	Du et al. (2019)

Continúa ▼

Tabla 1. Efecto de los NM sobre el crecimiento y productividad de cultivos hortofrutícolas (continuación).

NM	Tipo	Tamaño (nm)	Especie de planta	Vía de aplicación	Concentración	Efecto	Referencia
	Selenio (Se)	45 nm	<i>Capsicum annuum</i> L.	<i>In vitro</i>	0.5, 1, 10 y 30 mg L ⁻¹	Mejoró el crecimiento, aumentó la actividad de la enzima PAL y las concentraciones de fenoles.	Sotoodehnia-Korani et al. (2020)
	Silicio (Si)	20-30 nm	<i>Avena sativa</i> L.	Hidroponía	5 y 10 mM	Mejoró la expresión de la enzima PAL y la lignificación en las hojas, las raíces y el crecimiento de plantas.	Asgari et al. (2018)
	Oro (Au)	10 nm	<i>Cucumis sativus</i> L., <i>Lactuca sativa</i> L.	Hidroponía	62, 100 y 116 mg L ⁻¹	Mejoró el índice de germinación.	Feichtmeier et al. (2015)
	Hierro (Fe)	9-30 nm	<i>Citrullus lanatus</i> L.	Priming semilla	20, 40, 80 y 160 mg L ⁻¹	Mejoró el crecimiento, pigmentos fotosintéticos, potencial antioxidante, metabolitos y perfiles hormonales.	Kasote et al. (2019)
Óxidos Metálicos	Óxido de cobalto (CO ₃ O ₂)	50 nm	<i>Brassica napus</i> L.	Foliar	50, 100 mg L ⁻¹	Mejoró el crecimiento y la actividad fotosintética.	Jahani et al. (2020)
	Óxido de zinc (ZnO)	8 nm	<i>Phaseolus vulgaris</i> L.	Foliar	30 mg L ⁻¹	Aumentó el peso seco de las plantas, contenido de aminoácidos y el rendimiento.	Salama et al. (2019)

Continúa ▼

Tabla 1. Efecto de los NM sobre el crecimiento y productividad de cultivos hortofrutícolas (continuación).

NM	Tipo	Tamaño (nm)	Especie de planta	Vía de aplicación	Concentración	Efecto	Referencia
	Óxido de zinc (ZnO)	34 nm	<i>Triticum aestivum</i> L.	Priming semilla	25, 50, 75, 100 mg L ⁻¹	Mejóro el crecimiento, la actividad fotosintética y la biomasa de la planta.	Munir et al. (2018)
	Óxido de cerio (CeO ₂)	1.8 nm	<i>Gossypium hirsutum</i> L.	Priming semilla	500 mg L ⁻¹	Aumentó la longitud de la raíz de la plántula, el peso fresco, modificó la estructura anatómica de la raíz y aumentó la vitalidad de la raíz.	An et al. (2020)
	Óxido de hierro (Fe ₃ O ₄)	80 nm	<i>Triticum aestivum</i> L.	Priming semilla	25 a 600 mg L ⁻¹	Aumentó el porcentaje de germinación, la longitud de los brotes, y el contenido de hierro del grano.	Sundarria et al. (2019)
	Dióxido de titanio (TiO ₂)	45 nm	<i>Zea mays</i> L.	<i>Zea mays</i> L.	60 mg L ⁻¹	Aumentó el porcentaje de germinación, el vigor de la plántula mejoró la biomasa fresca y seca de plántulas, la concentración de iones de potasio (K ⁺), Mejoró el contenido de fenoles, prolina, SOD, CAT y PAL.	Shah et al. (2021)
	Óxido de silicio (SiO ₂)	20-30 nm	<i>Trigonella foenum-graecum</i> L.	Hidroponía	0-2.5 mM	Aumentó la biomasa radicular y la biomasa aérea de las plantas.	Nazaralian et al. (2017)

Continúa ▼

Tabla 1. Efecto de los NM sobre el crecimiento y productividad de cultivos hortofrutícolas (continuación).

NM	Tamaño (nm)	Especie de planta	Vía de aplicación	Concentración	Efecto	Referencia
	10 nm	<i>Lactuca sativa</i> L.	Hidroponía	75-600 mg kg ⁻¹	Aumentó la biomasa, el crecimiento, y mejoró la absorción de macronutrientes.	Hayes et al. (2020)
Nanotubos de carbono	20-40 nm	<i>Oryza sativa</i> L.	<i>In vitro</i>	5 y 20 mg L ⁻¹	Aumentó la biomasa, el crecimiento y el contenido ABA y GA.	Zhang et al. (2017)
	13-14 nm	<i>Triticum aestivum</i> L.	Priming semilla	0, 70, 80 y 90 µg de MWCNT por mL	Aumentó la biomasa, el crecimiento de raíces y brotes, y el rendimiento.	Joshi et al. (2018)
Fullerenos	NE	<i>Triticum aestivum</i> L.	Priming semilla	10, 40, 80, y 120 nM	Mejoró el crecimiento temprano de las plántulas e incrementó la clorofila, aminoácidos libres, ácido ascórbico y azúcares solubles.	Shafiq et al. (2018)
	50-70 nm	<i>Beta vulgaris</i> L.	Foliar	700 µmol L ⁻¹ y 70 µmol L ⁻¹ .	Aumento la actividad de enzimas antioxidantes (CAT, APX y GPX)	Borišev et al. (2016)

Nota: NE = No especificado, GSH = Glutati3n, PAL = Fenilalanina amonio liasa, SOD = Super3xido dismutasa, CAT = Catalasa, ABA = 3cido absc3sico, GA = 3cido giber3lico, APX = ascorbato peroxidasa, GPX = Glutati3n peroxidasa.

Fuente: Elaboraci3n de los autores.

NM para el control de arvenses, plagas y enfermedades

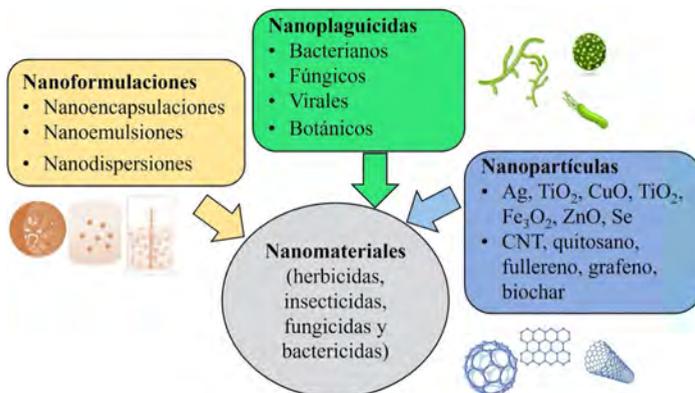
Las plagas agrícolas amenazan la seguridad alimentaria con pérdidas que pueden ir desde el 26 al 80%, mientras que los desafíos del planeta en general son aumentar la producción del alimento en un 4% para satisfacer la demanda de la población. En cuanto a la disminución de la producción por insectos plaga, existen casos sorprendentes que son dignos de observación detenida y solución inmediata. Por ejemplo, en China, la especie *Spodoptera litura* o gusano de tabaco consume más de 112 especies de plantas, generando pérdidas del 10 al 30%. En el caso de la plaga del algodón (*Helicoverpa armigera*) genera 5,000 millones de dólares en pérdidas al atacar a 200 especies de plantas correspondiente a 40 familias. *Myzus persicae* o pulgón verde de melocotonero se alimenta de 40 familias de plantas. Ante ello, investigadores afirman que la nanotecnología tiene el potencial para desarrollar formulaciones con NM y liberar de forma controlada el compuesto activo, estos NM ayudan a mejorar la estructura y función de los plaguicidas (Hernández-Tenorio y Orozco-Sánchez, 2020).

Es bien sabido que las arvenses son fuentes principales para la propagación de plagas, vectores de virus y enfermedades, por lo cual, los nanoherbicidas están siendo utilizados para atacar arvenses y banco de semillas del suelo (Lira-Saldívar *et al.*, 2018b). En el caso de los nanoplaguicidas (insecticidas, fungicidas y bactericidas) han sido evaluados y aplicados para destruir totalmente las plagas o hacer resistentes a las plantas. Además, mediante la síntesis verde o ecológica se han generado los bioplaguicidas bacterianos, de los cuales se obtienen las NP a partir de metabolitos secundarios obtenidos de plantas con actividad biocida, que atacan el sistema digestivo de la plaga. Las NP pueden estar transportadas en nanoemulsiones, nanoencapsulaciones o nanodispersiones (Hernández-Tenorio y Orozco-Sánchez, 2020; Ayala *et al.*, 2020). La nanoemulsión es la dispersión de dos líquidos inmiscibles multi y bifásicos, dinámica de gotas (efecto cizalla), integrado por un surfactante apropiado, con un tamaño que va de 10 a 100 nm. La nanoencapsulación es el empaquetamiento de sustancias activas dentro de otro material, donde la NP se encuentra en un tamaño de 1-100 nm en al menos una dimensión, pueden ser NP de lípidos sólidos, bases poliméricas, hidróxidos dobles laminar (LDH, siglas en inglés) y aceites nano encapsulados. Las nanodispersiones consisten en la dispersión de nanocristales en medios líquidos, suelen ser 100% el compuesto activo en forma de partículas cristalinas o amorfas, con el objetivo de maximizar el área superficial (Hernández-Tenorio y Orozco-Sánchez, 2020) (figura 1).

Los pesticidas en nanoportadores son comercializados y están aprobados por la Agencia de protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés). Entre los más destacados se encuentra el Poridon, aprobado desde 1985, Command, un herbicida aprobado desde 1995, mientras que, el Fenuvstar es un insecticida, y RightLine consiste en un fungicida, mismos que fueron aprobados en 2018. También se encuentran aprobados los lipo-

somas de 35 a 1000 nm, micelas de 20 a 80 nm, albúmina de 130 nm, y en desarrollo se destacan las NP de sílice, NP metálicas, CNT, polímeros naturales (quitosano), dendrímeros, bacteriófagos, entre otros (Charoui *et al.*, 2020).

FIGURA 1. Distribución de los NM utilizados en la agricultura como pesticidas, nanoformulaciones y las NP más utilizadas.



Fuente: Hernández-Tenorio y Orozco-Sánchez (2020).

Las NP pueden atravesar tejidos vivos de las plantas, en el suelo sufren una serie de bio-geo-transformaciones que determinan su biodisponibilidad y toxicidad, se pueden translocar a la parte aérea de la planta después de interactuar con las raíces y acumularse en las células o en los organelos. En la raíz, ocurre la bioacumulación y una serie de biotransformaciones las cuales dependen del tamaño de la NP para después entrar a través de la pared celular o estoma de la planta, esto determina el proceso de transporte. Al mismo tiempo, las propiedades como el área superficial, la morfología y la carga superficial de las NP, también determinan las rutas e interacciones en la planta, la carga negativa de la pared celular atrae la carga positiva de las NP, las NP de 3 a 5 nm pueden atravesar la pared de las raíces por presión osmótica, fuerzas capilares o a través de células epidérmicas; las NPs < 5 nm pueden entrar por las hojas a través de estomas o cutículas de las hojas; > 10 nm entran a través del estoma; entre 10 y 50 nm toman una ruta simplástica; de 50 a 200 nm toman una ruta apoplástica (Ali *et al.*, 2021). En suelo, la interacción que se da entre las NP y la matriz del suelo ocurre en las fases de líquido y sólido de los componentes del suelo, los poros existentes en el suelo pueden hacer la función de sitios de adsorción. Además de la biotransformación de las NP, los micro y macrorganismos del suelo intervienen en la biotransformación, transporte y descarga de NP (Saleem y Zaidi, 2020).

Hay diversas NP de óxidos metálicos que han sido utilizadas en muchos campos como la medicina, agricultura, etc., pero es poco común demostrar

cómo impactan e interaccionan con diversos factores del suelo, humanos o animales, sobre todo en la cadena trófica. La manufactura de los NM a gran escala necesita ser estudiada y esclarecer la disposición final de estos materiales, entre las NP más utilizadas están las de ZnO, Ag, TiO₂, Fe₂O₃, CuO (Zhu *et al.*, 2019). Estas NP son utilizadas por sus propiedades antimicrobianas. En efecto, el Cu posee propiedad antibacterial y antifúngica debido a la capacidad para aceptar y donar electrones, nivel alto de oxidación catalítica y una reducción potencial alta. Las NP de Ag dañan la pared celular en tamaños de 10 a 20 nm, así como algunos elementos del citoplasma. En otros casos, los CNT han sido probados y aplicados como portadores de agroquímicos y plaguicidas, estos NM son considerados eficientes para el depósito controlado de ingredientes activos (Lira-Saldívar *et al.*, 2018b).

Las NP metálicas son consideradas activas ya que por sí mismas pueden causar un efecto biológico actuando como estimulante, antipatógeno o ambos, una de las NP principales a considerar son las NP de ZnO al estimarse que el 30% de los suelos son deficientes en zinc. También son utilizadas como compuestos con titanato de plata o en conjunto con TiO₂ para fungir como plaguicida (Do Espirito Santo Pereira *et al.*, 2021; Kőrösi *et al.*, 2020). Las NP de ZnO promueven el crecimiento de las plantas, la elongación de raíz, y a tal grado son consideradas promotoras del crecimiento, así como utilizadas como pesticidas, herbicidas o plaguicidas por su actividad antimicrobiana (Surendranath y Mohanan, 2021). Las NP de Ag son aproximadamente el 50% de los NM consumidos en distintos nano productos, asimismo, estas NP tienen diversas aplicaciones antimicrobianas, eléctricas y ópticas, en el suelo son liberadas a partir de distintos procesos, desde su manufactura hasta el uso propio como parte de nanofertilizantes. Hasta donde se sabe, estas NP sufren transformaciones dependiendo de las propiedades fisicoquímicas del suelo (Temizel-Sekeryan y Hicks, 2020). Las NP de Ag tienen propiedades antifúngicas contra la *Cladosporium fulvum*, causante de la enfermedad cladosporiosis en plantas de tomate, por ello, las NP de Ag son utilizadas como antifúngico (el cual dirige su acción al DNA del organismo objetivo) cuando están soportadas en óxido de grafeno, así pues, cuando se encuentran en nanopolímeros, nanoconchas o en combinación con otras NP, son utilizadas como herbicidas, pesticidas y nanoportadores (Chaudhry *et al.*, 2018). Por ejemplo, algunos estudios revelaron que las NP de Ag muestran alteraciones morfológicas en bacterias como *Bacillus cereus* y *Pseudomonas stutzeri*, sin embargo, el óxido de esta NP no mostró toxicidad significativa. De hecho, algunos informes han destacado que, las NP de Ag son significativamente influenciadas por factores como la funcionalización, concentración, tiempo de exposición y la textura del suelo. Adicionalmente, también ha sido reportado que las NP de Ag reducen las actividades enzimáticas, mientras que el uso de NP de ZnO incrementa significativamente la abundancia de *B. cereus* y *P. stutzeri* (Amrane *et al.*, 2020). La luz es otro factor importante cuando se aplican NP de TiO₂, el efecto de la NP potencia-

liza su acción antibacterial a una mayor exposición de luz, en consecuencia, se ha observado una inhibición en el crecimiento de bacterias como *E. coli* y *B. subtilis* (Hou *et al.*, 2019).

Ejemplos de la aplicación de NM

Existen hongos que atacan cultivos de trigo (*Triticum* spp.), produciendo infecciones en la corona y raíz, particularmente por *Fusarium* spp. Estos hongos inhiben la síntesis de proteínas de las células eucariotas. No obstante, el uso de NP de Se (utilizando microorganismos como nanofábricas) con un promedio de 46 nm de tamaño reveló que se suprimió de un 88 a un 92% el crecimiento de los hongos a una dosis de 40 mg mL⁻¹ en condiciones de invernadero. Asimismo, mejoró la tolerancia a la sequía y al estrés por calor (El-Saadony *et al.*, 2021).

Otros estudios demostraron que el nanobiochar (NB) es utilizado para el manejo de enfermedades, su efectividad se atribuye a la alta área superficial, la cual presenta un gran número de grupos funcionales o sitios activos. También, el NB combinado con otras NP ayuda a mejorar la biodisponibilidad de pesticidas (Chausali *et al.*, 2021).

Las NP de quitosano de tamaño entre 100-300 nm son utilizadas contra la enfermedad Anna o podredumbre azul causada por *Penicillium expansum* (afecta a las manzanas). Estas NP en conjunto con NP de agentes microbianos han dado excelentes resultados, debido a que el quitosano es un 'elicitor' abiótico potente de resistencia de plantas a diferentes ataques de patógenos (Abdel-Rahman *et al.*, 2021).

Para el combate de patógenos durante la etapa de postcosecha en mango, causantes de enfermedades por *Colletotrichum gloeosporides*, *Cladosporium oxysporum* y *Penicillium steckii*, se han utilizado compuestos de quitosano con TiO₂ y CNT para inhibir el crecimiento fúngico (Xing *et al.*, 2021).

NM para reducir factores de estrés en los cultivos

El estrés vegetal se presenta cuando una planta se desarrolla en condiciones no ideales, provocando que las plantas presenten un crecimiento deficiente, se reduzca el rendimiento o incluso se induzca la muerte de las plantas si el estrés supera los límites de tolerancia. Se reconocen dos tipos de estrés, el estrés abiótico, aquel causado por factores no vivos, y el estrés biótico, causado por organismos vivos (Mosa *et al.*, 2017; Verma *et al.*, 2013). Recientemente, para dar solución o evitar daños causados por estos factores, la aplicación de la nanotecnología en la agricultura ha recibido gran atención debido a que el uso de NM podría emplearse en la adsorción de compuestos contaminantes, disminución de los impactos por el estrés por sequía y en la eliminación de especies reactivas de oxígeno (ROS) debido a las diferentes interacciones y efectos ejercidos cuando logran penetrar las paredes celulares y desencadenar cambios en los procesos fisiológicos y bioquímicos en las plantas (Memari-Tabrizi *et al.*, 2021; Adrees *et al.*, 2020).

Ante factores abióticos

La salinidad es un factor estresor relacionado con el exceso de especies iónicas. La presencia de sales en el suelo puede producir perturbaciones a nivel celular afectando la nutrición vegetal, la síntesis de pigmentos fotosintéticos o la reducción de la actividad antioxidante, teniendo como consecuencia alteraciones en el crecimiento de las plantas y disminución en el rendimiento de los cultivos (Pérez-Labrada *et al.*, 2019). Por lo anterior, Alabdallah y Alzahrani (2020) encontraron que la aplicación de NP de ZnO a una concentración de 10 mg L^{-1} de manera foliar a plantas de *Abelmoschus esculentus* (L.) Moench, que fueron regadas con agua de mar a diferentes concentraciones (0, 10, 25, 50, 75 y 100 %), aliviaron el estrés ocasionado por el alto contenido de sal; de tal manera, la aplicación de las NP de ZnO aumentaba el contenido de clorofila a y b, y carotenoides en las hojas de la planta, además de mejorar la actividad antioxidante, y, en consecuencia, un aumento en la producción de la actividad SOD y CAT. De igual manera, Farouk y Al-Amri (2019) encontraron que la aplicación foliar de NP de ZnO a 10 mg L^{-1} aumentó la concentración de pigmentos fotosintéticos en plantas de *Brassica napus* L. cv. Pactol expuestas a $6,000 \text{ mg L}^{-1}$ de NaCl en comparación con las plantas no tratadas con NP. Además, el porcentaje de N, P y K aumentó considerablemente en las plantas que fueron tratadas con NP en relación con las no tratadas.

Alsaeedi *et al.* (2018) reportaron que las NP de SiO_2 a una dosis de 200 ppm aumentaron los parámetros de germinación y crecimiento vegetativo en plantas de *Cucumis sativus* L., expuestas a una concentración de $5,000 \text{ mg L}^{-1}$ de Na^+ . En otro caso, el pretratamiento de semillas de *Pennisetum glaucum* L. con NP de Ag a concentraciones de 0, 10, 20 y 30 mM, expuestas a dosis de 0 a 150 mM de NaCl, aumentó la altura de planta, el contenido de agua y la producción de masa fresca y seca, También promovió la actividad antioxidante, reduciendo así, el daño oxidativo (Khan *et al.*, 2020).

El estrés por sequía afecta drásticamente el desarrollo de plantas y está asociado principalmente con altas temperaturas, dado que hay mayor pérdida de agua por evapotranspiración. Esto trae como consecuencia la disminución del crecimiento de la planta lo que, a su vez, se relaciona con la reducción del área foliar, disminución del potencial hídrico, reducción en la absorción de nutrientes y una reducción del metabolismo vegetal, impidiendo la síntesis de enzimas esenciales para las plantas, generado a través de un estrés oxidativo. En este sentido, diversas investigaciones proponen el uso de NM como enmiendas en los suelos, como medida para mitigar el estrés por sequía. Por ejemplo, Dimkpa *et al.* (2019) evaluaron concentraciones de 1, 3 y 5 mg L^{-1} de NP de ZnO como enmienda en el suelo y estudiaron el comportamiento del cultivo de *Glycine max* L. en condiciones de sequía, obteniendo como resultados la reducción en el retraso de germinación de semillas, un aumento en la absorción N y K, un aumento en el rendimiento del grano, en comparación con los tratamientos no tratados con NP. También, se ha estudiado la aspersión foliar de NM. Zahedi *et al.* (2020), quienes emplearon NP de SiO_2 , NP de

Se y NP de Se soportadas en NP de SiO_2 (Se/SiO_2), demostraron que los tres tipos de NP mejoraron el crecimiento y rendimiento en el cultivo de fresa. No obstante, las NP de Se/SiO_2 presentaron mejores resultados, puesto que mejoraron la concentración de pigmentos fotosintéticos, la eficiencia del uso del agua y un aumento en la cantidad de agua por planta. Además, se detectó un aumento en la actividad antioxidante, lo cual se relacionó con una mayor tolerancia a la sequía; en cuanto al fruto, estos presentaron mejor calidad pues contenían mayor proporción de compuestos fenólicos, vitamina C, antocianina, entre otros.

Otro de los factores abióticos que afectan el desarrollo vegetal y reproductivo de los cultivos es la presencia de metales pesados, los cuales son depositados y acumulados a lo largo del tiempo en el suelo. No obstante, a pesar de que algunos metales como el Fe, Cu, Zn, entre otros, son benéficos en pequeñas cantidades para el desarrollo de las plantas, se vuelven perjudiciales si estos se encuentran en exceso, influyendo drásticamente en el crecimiento, desarrollo y metabolismo de las plantas, siendo así que en la actualidad se están evaluando los NM para la remediación de sitios agrícolas y así reducir los efectos de los metales pesados sobre los cultivos. En esta línea, Li *et al.* (2020) evaluaron la adición de NP de SiO_2 a concentraciones de 0, 100, 500, 1000 y 2000 mg L^{-1} sobre las respuestas del cultivo de *Glycine max* L. expuesto a concentraciones de 0, 1 y 5 mg L^{-1} de Hg. También demostraron que la adición de NP mejoró el crecimiento de plantas y disminuyó el contenido de Hg en el tejido de los organismos, del mismo modo, se vio favorecida la síntesis de clorofila y se redujo la actividad SOD inducida por el Hg. Por otro lado, Bidi *et al.* (2021) encontraron que las NP de Fe_3O_4 a concentraciones de 25 y 50 mg L^{-1} mejoran la altura y producción de masa seca en plantas de *Oryza sativa* L. en presencia de As, además, se observó un incremento en el contenido de pigmentos fotosintéticos y se redujo la acumulación de As en las raíces y hojas, de tal manera que se mejoró el índice de tolerancia a los metales por las plantas de arroz. De igual manera, se han realizado investigaciones evaluando la aplicación foliar de nanopartículas tales como NP de TiO_2 (Lian *et al.*, 2020) y NP de Se y Si (Hussain *et al.*, 2020) como una estrategia para mejorar la resistencia de las plantas a los metales pesados.

Ante factores bióticos

Como ya se mencionó, el estrés biótico es aquel provocado por diferentes organismos vivos, como bacterias, hongos insectos, entre otros, amenazando la productividad de los cultivos, y, a su vez, poniendo en riesgo la seguridad alimentaria. Por lo anterior, existen evidencias del uso de NM en la protección de los cultivos. Por ejemplo, El-Gazzar e Ismail (2020) evaluaron, bajo condiciones de laboratorio, invernadero y campo, la eficacia de las NP de TiO_2 , Se y Ag sobre la enfermedad mancha foliar y tizón en *Solanum lycopersicum* L., causada por el hongo *Alternaria alternata*. A nivel laboratorio, los autores encontraron que las NP de TiO_2 y Se redujeron el desarrollo del hongo, mientras que

en invernadero y campo, se observó la reducción de la enfermedad en las hojas por la aspersión de NP de TiO_2 y Se, mientras que con las NP de Ag se observó un efecto moderado tanto en el ensayo de laboratorio como en condiciones de invernadero y campo. Quiterio-Gutierrez *et al.* (2019), mediante aspersión foliar, evaluaron la acción conjunta de NP de Se y Cu en un cultivo de *Solanum lycopersicum* L. infectado con *Alternaria solani*. Encontraron una disminución de la enfermedad sobre las hojas de la planta, además, se observó un incremento en la cantidad de pigmentos fotosintéticos, se indujo la actividad enzimática en las hojas e incrementó la concentración de la vitamina C, compuestos fenólicos y otros compuestos no enzimáticos en los frutos.

Hussain *et al.* (2019) sintetizaron NP de Ag mediante síntesis verde y se aplicaron de manera exógena sobre plantas de *Citrus reticulata* L., infectadas con *Xanthomonas axonopodis* pv. *citri* (enfermedad de cancro de los cítricos), se encontró que a una concentración de 30 ppm promovió la resistencia contra la enfermedad, aliviando considerablemente el estrés inducido por la infección. Asimismo, se observó que el contenido de jugo en los frutos fue mayor cuando las plantas fueron tratadas con NP de Ag, además de exhibir mayor peso del fruto y mayor rendimiento por planta. Los autores sugieren que el uso de NP de Ag biosintetizadas podrían ser empleadas como un novedoso agente de control biológico en enfermedades de los cítricos.

El uso de NM puede ser una alternativa novedosa para aliviar los efectos inducidos tanto por el estrés abiótico y biótico, sin embargo, hace falta plantear, evaluar y validar con numerosos estudios los posibles efectos de ecotoxicidad que las NP puedan provocar en las interacciones a nivel celular con el fin de no comprometer la seguridad alimentaria, la salud humana y el ambiente.

Sensores basados en NM para la detección de contaminantes en áreas agrícolas

Dentro de la agricultura, el uso excesivo y descontrolado de pesticidas ha provocado la contaminación del suelo, productos alimenticios, organismos (plantas comestibles, no comestibles, animales superiores terrestres, incluyendo humanos, y microbiota del suelo) y del ambiente, entre otros (Umapathi *et al.*, 2021). No obstante, en la última década, diversas investigaciones han demostrado los avances de la nanotecnología para la descontaminación y monitoreo de suelos en áreas agrícolas. En particular, se han diseñado nanosensores y nanobiosensores basados en NM, los cuales, posteriormente, son probados y aplicados para la detección de contaminantes orgánicos e inorgánicos en suelos y aguas (riegos agrícolas), detección de enfermedades en plantas y frutos, envasado de alimentos, entre otras actividades (Srivastava *et al.*, 2018; Gaviria-Arroyave *et al.*, 2020; Umapathi *et al.*, 2021).

En sí, un sensor químico se define como un dispositivo que transforma la información química desde la concentración de un componente de muestra hasta el análisis de la composición total, en una señal analíticamente útil. No obstante, en nanotecnología se describe como dispositivo nanométrico capaz

de conectarse a cualquier organismo, metal o compuesto, que necesite ser detectado y transmitir una señal eléctrica, mecánica, acústica, colorimétrica, térmica u óptica (Heikal y Abdel-Aziz, 2021; Thangadurai *et al.*, 2021). En este sentido, se reporta que el uso de nanosensores es una estrategia de detección rápida, fácil fabricación, con alta selectividad y sensibilidad, además de que su efecto es legible a simple vista. Por lo cual, el uso de nanosensores basados con NM simples o híbridos para la detección de contaminantes se ha convertido en una propuesta tecnológica de avanzada para la agricultura (Umapathi *et al.*, 2021).

En la literatura se cita la preocupación por una regulación y calidad del agua de riego para uso agrícola, pues se informa que la presencia de metales pesados, compuestos orgánicos y diversos contaminantes pueden acumularse en los cultivos, después de que los contaminantes son absorbidos por las raíces (Rizwan *et al.*, 2018). He *et al.* (2019) estudiaron el efecto de NP de Au para la detección de clorpirifos (CPF), los resultados mostraron que utilizando la espectroscopía Raman, las NP de Au presentaron una ultrasensibilidad, reproducibilidad y estabilidad química para la detección de CPF, con un límite de detección del contaminante por debajo de los $10 \mu\text{g L}^{-1}$. Con la intención de detectar, monitorear y predecir la calidad del agua, Lu *et al.* (2021) reportaron que el nanocompuesto $\text{ZrO}_2/\text{ZnO}/\text{MWCNTs}$ /tetrahidrato de molibdato de amonio (TMA) a través de una reacción redox, condujo a una detección de fosfato hasta un límite de detección de $2.0 \times 10^{-8} \text{mol L}^{-1}$. Sugieren que el uso de los NM probados son prometedores para la detección de fosfatos a nivel de campo. En un estudio similar, Tümay *et al.* (2021) reportaron que al utilizar los NM ferroceno-tiofeno modificados por nanotubos de carbono (FT @ CNT), mostraron una sensibilidad para la detección de los plaguicidas paratión y clorantraniliprol en tomates, manzanas y muestras de suelo. Los autores sugieren que el método electroquímico fue de fácil operación, rápido, sensible y selectivo al utilizar el material híbrido de FT @ CNT.

Desde 1970, el glifosato ha sido un herbicida que se ha utilizado en casi todo el mundo, lo cual, resulta en una preocupación para la salud pública. En efecto, diversos estudios han demostrado que este pesticida puede alojarse en células animales incluyendo las de los humanos, lo cual puede producir efectos irreversibles en el páncreas, piel e incluso genéticos (Schimpf *et al.*, 2021). En esta línea, la propuesta del uso de nanosensores es una nueva alternativa para la detención de glifosato en aguas de riego. Aparna *et al.* (2021) reportan una revisión de nano conglomerados (*nanoclusters*), las cuales consisten en NM protegidos con ligandos nanométricos orgánicos-orgánicos, destacan su potencial para la detección de pesticidas, contaminantes en alimentos, metales pesados en suelos y para el monitoreo de plantas comestibles. Por ejemplo, Hong *et al.* (2020), utilizando nanoconglomerados de oro estabilizados con papaína, por el método de detección de fluorescencia, encontraron que el nanomaterial permitió la detección visual y semicuantitativa *in situ* de residuos de glifosato en muestras de agua del grifo. No obstante, algunos nanosen-

sores son considerados específicos para la detección de pesticidas. Alvandi *et al.* (2021) demostraron que los puntos de carbono (en inglés *carbon dots* (CD)), únicamente fueron capaces de detectar los pesticidas Confidor, Dialen Super y Suplosan, pero no para los conocidos como broxoxinilo, diazinón, glifosato y deltametrina. Además, los autores afirmaron que el nanosensor a base de carbono es ultra capaz de detectar hasta 10^{-8} ppm. Diversos casos como el que se mencionó con anterioridad son reportados por He *et al.* (2021) para la detección de pesticidas en alimentos, mientras que en los reportes de Sharma *et al.* (2021) se presenta una discusión amplia sobre el uso de biosensores y nanosensores para la detección de pesticidas, metales pesados y patógenos en suelo y agua.

Los nanosensores aplicados en el seguimiento de la nutrición de los cultivos, monitoreo del estrés en plantas también se ha reportado. Wu *et al.* (2020) diseñaron SWCNT fluorescentes a través de los cuales, interconectados con hojas de plantas de *Arabidopsis thaliana*, se obtienen señales a cambios en la concentración de peróxido de hidrógeno (H_2O_2), en este caso, una molécula asociada con el estrés provocado por patógenos. Relacionado con lo anterior, una discusión más amplia se puede leer en el trabajo de Kashyap *et al.* (2019). Si bien la nanotecnología aplicada a la agricultura ha mostrado avances para el desarrollo de una agricultura ecológica y sustentable, el desarrollo y propuestas de investigación deben continuar para permitir un incremento en el conocimiento sobre el desarrollo de nanosensores y sus aplicaciones, a tal grado de poder reducir los daños ambientales y efectos tóxicos en plantas y biota del suelo.

Obstáculos y desafíos de los NM en la biota y ecología del suelo

La diversidad de microorganismos que habitan en el suelo se considera altamente influenciada por las propiedades físicas y químicas que el mismo suelo presenta (Callaham y Stanturf, 2021), siendo esto un factor determinante en el destino de los NM una vez que se depositan en el suelo. Los suelos agrícolas se han convertido en uno de los principales receptores de NP metálicas, ya sea de manera directa o indirecta, por ejemplo, a través de la adición de lodos residuales. Un caso de ello es la transferencia de las NP de Ag, cuyos usos industriales las conducen a las descargas de aguas residuales, y, a través de los lodos, se transfieren a los ecosistemas del suelo (Chen, 2018). Durante el proceso de tratamiento de aguas residuales, las NP de Ag están sujetas a diversas transformaciones, tales como la generación de sulfuros de plata amorfo (Ag_2S) con propiedades diferentes a su contraparte cristalina Ag_2S , lo cual los hace biodisponibles para los microorganismos, traducándose en la inhibición del proceso de oxidación del amonio presente en el suelo (Kraas *et al.*, 2017).

La naturaleza multifacética del suelo influye en el destino de los NM, principalmente en características como el pH y la fuerza iónica, debido a que la introducción de OH^- afecta directamente el potencial Zeta en las NP.

Por otro lado, existen procesos fisicoquímicos que ocurren cuando los coloides migran en medios porosos, como la adsorción que implica adhesión, deposición y liberación. No obstante, son las propias características de los coloides las que dirigen su transporte en medios porosos, dependiendo del tamaño y la forma. Cuanto menor sea el tamaño de las partículas, más fácil resulta su migración a través del medio poroso (Jiang *et al.*, 2017). Wang *et al.* (2015) estudiaron el transporte de nanopartículas de plata cubiertas de polivinilpirrolidona (AgNP-PVP) a través de tres tipos de suelo: franco arcilloso rojo (RS), franco arenoso fluvoácuico (FS), y franco huangni (HS); utilizando la técnica de columnas saturadas de agua, evaluaron principalmente los efectos de los cationes Ca^{+2} y K^+ presentes en el suelo, con efecto acoplado de Ca^{+2} con ácido húmico (AH), a concentraciones de 10 mg L^{-1} de AgNP a una velocidad de Darcy de $0.182 \text{ cm min}^{-1}$. Los resultados indicaron que existe mayor retención de AgNP-PVP en presencia de Ca^{+2} en comparación con K^+ , sin embargo, la presencia de ácido húmico debilitó la movilidad de las AgNP-PVP conforme el aumento de Ca^{+2} , efecto adjudicado a la formación de agregados (AH-Ca-AgNP-PVP), más aún, la movilidad de las nanopartículas se correlacionó positivamente con el pH. La movilidad de AgNP-PVP se mantuvo en el orden $\text{RS} < \text{FS} < \text{HS}$.

Efectos de los NM en el suelo

Los NM en el ecosistema del suelo interrumpen la arquitectura del suelo y las actividades rizosféricas, influyen de manera dinámica sobre las propiedades fisicoquímicas del suelo como el pH, la presencia de carbón orgánico disuelto, la disponibilidad de nutrientes y las actividades enzimáticas. En el caso de las NP de hierro, estas se han caracterizado por su capacidad redox. En particular, los óxidos de hierro tienden a hidratarse en el sistema acuoso del suelo, formando grupos Fe-OH que cubren la superficie de las partículas. Los óxidos de hierro hidratados presentan un carácter anfótero, es decir, son capaces de ionizarse, dependiendo del pH de la solución, de esta manera, los suelos tienden hacia la acidificación o alcalinización (Illés y Tombácz, 2006). Las NP de Fe^0 (nZVI) desempeñan un doble papel en el suelo al aumentar el carbón orgánico disponible, así como la disponibilidad del nitrógeno; por otra parte, las nanopartículas de Fe_3O_4 y Fe_2O_3 inducen una ligera acidificación y reducen la disponibilidad de nutrientes del suelo (Zhou *et al.*, 2012). Dentro de las interacciones con los componentes orgánicos del suelo, la materia orgánica disuelta tiene un papel importante en los procesos biogeoquímicos terrestres; sin embargo, por la presencia de grupos funcionales, tales como OH^- , cetonas, quinonas, carboxilos, metoxilos y aldehídos, tiende a adsorberse en la superficie de las nanopartículas de hierro, cuya tasa de adsorción varía de la siguiente manera: $\text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{nZVI}$. Desde otro punto, esta adsorción de componentes orgánicos en la superficie de las NP de hierro es conocida como envejecimiento de los nanomateriales de hierro, donde la corrosión de nZVI se traduce en la presencia de Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-FeOOH}$ (Hui *et al.*, 2021).

En el caso de las NP de ZnO, se ha observado que afectan directamente el pH del suelo, en el entendido de que, el pH aumenta mientras que la disponibilidad del Zn disminuye, efecto que puede ser explicado por los procesos de absorción de iones en la fase sólida de los suelos, sobre todo de aquellos ricos en carbonatos. De esta manera, en los suelos donde el pH es bajo se incrementa su disponibilidad y, a su vez, se relaciona con bajo contenido de materia orgánica (Romero-Freire *et al.*, 2017), siendo las sustancias poliméricas extracelulares (SPE) un tipo de materia orgánica presente en el suelo, afectan directamente la agregación de NM, al exhibir cargas superficiales y grupos funcionales capaces de cambiar la interacción entre NM y partículas minerales del suelo, definiendo la *heteroagregación*. A fin de evaluar este efecto, Zhao *et al.* (2022) estudiaron la heteroagregación de las nanopartículas de CeO₂ a diferentes partículas minerales, como goethita (GO) y montmorillonita (ML) ante la presencia de SPE. Donde la superficie de la goethita es de carácter liso y contrariamente la superficie de la montmorillonita, que suele ser rugosa, lo que puede proporcionar mayor área de contacto. Los resultados indicaron que la adición de SPE logra inhibir la combinación CeO₂ y GO, al no detectar NP de CeO₂ en la superficie del mineral, mientras que, para la montmorillonita, la adición de SPE provocó agregados más aislados y pequeños, presentando el cambio morfológico de las heteroagregaciones en el sistema binario nanomaterial-mineral. Por ende, la presencia de SPE puede promover la migración de NP de CeO₂ en el ecosistema del suelo. Por otra parte, se ha observado el aumento significativo de titanio en suelos de textura arenosa y arenolimosas después de la adición de NP TiO₂, teniendo, estos suelos de textura gruesa, menor contenido de carbono orgánico y menor capacidad de intercambio catiónico, donde las NP de TiO₂ se muestran mayormente disponibles, contrario a los suelos con mayor contenido de arcilla, al tender a presentar un tamaño de poro más pequeño y un área de superficie más grande, lo cual aumenta tanto las interacciones electrostáticas, traduciéndose en menor transporte de los NM hacia a los lixiviados del suelo (Wang *et al.*, 2016). Larue *et al.* (2018) evaluaron el efecto de traslocación de las NP de TiO₂ dentro de un agroecosistema observando que en suelos con un contenido de arcilla superior al 6% junto con un contenido de materia orgánica superior al 1.5% conduce a un factor de translocación del suelo a las hojas de las plantas por debajo del 2.5% (es decir, por debajo de 13 mg Ti kg⁻¹ hojas secas), lo que sugiere un bajo riesgo de contaminación del cultivo de trigo evaluado.

Los NM y los organismos del suelo

Los atributos biológicos del suelo son quizás el aspecto más complejo y difícil de abordar desde la ecología de los suelos. La calidad del suelo se relaciona ampliamente con la microbiota que alberga, pues esta desempeña acciones que le permiten al suelo funcionar como un ecosistema vivo, capaz de sustentar las plantas (Stevens, 2018). Por ello, la biota del suelo ha sido relegada al papel de “indicador” de la calidad de los suelos (Callahan y Stanturf, 2021).

El efecto negativo de los NM sobre los microorganismos benéficos del suelo aún no se ha descrito ni comprendido totalmente, por ser los efectos tan diversos como lo son los diseños y usos de estos materiales. Las NP metálicas se utilizan principalmente como agentes antimicrobianos en diversos giros industriales, en consecuencia, su ingreso al ecosistema del suelo puede llegar a generar cambios en la diversidad taxonómica (Abbas *et al.*, 2020). Estos cambios, presentes después de la acción potencial de los NM, se pueden evaluar en dos direcciones: la primera, hacia la diversidad funcional, es decir, la suma de los procesos ecológicos o la capacidad de utilizar diferentes sustratos, como el carbón mineral, y, en una segunda dirección, hacia la diversidad genética, en tres niveles: especie, número de especie y diversidad comunitaria (Griffiths *et al.*, 2016). Estudios previos han evaluado la sensibilidad de las bacterias y hongos ante la presencia de NP de Ag, dentro de un intervalo de exposición de 1 a 100 mg kg⁻¹, donde el filo bacteriano más abundante suele ser *Protobacteria*, con las clases *Betaproteobacteria*, *Gammaproteobacteria* y *Deltaproteobacteria*, mientras que los hongos del filo *Ascomycota* permanecen abundantes, contrariamente a la reducción que sufre el filo *Oomycota*. En cuanto a la funcionalidad, se ha observado que este NM produce la inhibición de la actividad deshidrogenasa a concentraciones de NP de Ag ≥ 1 mg kg⁻¹ (Macůrková *et al.*, 2021). Por otra parte, la presencia de NP de Ag en concentraciones de 20 mg g⁻¹ tiene un efecto nulo en cuanto a la población bacteriana, según los filos: *Acidobacteria*, *Actinobacteria*, *Bacteroidetes* y *Firmicutes* (Abdulsada *et al.*, 2021). En cuanto a las especies promotoras del crecimiento vegetal, tales como, *Bacillus thuringiensis*, *Pseudomonas mosselii*, *Azotobacter chroococcum* y *Sinorhizobium meliloti* se muestran tolerantes ante dosis de hasta 3,000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de NP de CuO, TiO₂ y Al₂O₃, no obstante, se manifiestan sensibles ante dosis menores a 1,500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de NP de Ag y ZnO (Ahmed *et al.*, 2020). A fin de estudiar el impacto de AgNP en protistas del suelo, se han evaluado las reacciones de *Acanthamoeba*, misma que presenta pérdida de la actividad metabólica ante dosis en el intervalo de 600 $\mu\text{g L}^{-1}$ a 20 mg L⁻¹ de NP de Ag (Grün *et al.*, 2017). Se ha reportado que la adición de NP de TiO₂ en suelos de textura arcillosa afecta directamente la respuesta de los taxones pertenecientes a *Acidobacteria* y *Verrucomicrobia*, asimismo, irrumpe en la actividad enzimática tras reducir la actividad de la deshidrogenasa (Zhai *et al.*, 2021). De manera contraria, se han encontrado unidades taxonómicas operativas (OTU) centrales promovidas por las altas concentraciones de TiO₂, tal es el caso de las OTU *Planomicrobium*, *Exiguobacterium* y *Catellatospora*, filos *Firmicutes* y *Acidobacteria* que podrían sobrevivir en condiciones contaminadas por un alto rendimiento de limo extracelular y sideróforos (Zhai *et al.*, 2019).

Los NM, las enzimas y los ciclos biogeoquímicos

Las enzimas del suelo son un componente intracelular y extracelular (cuando son liberadas) de los organismos del suelo. La evaluación de las enzimas en suelo ha demostrado potencial para la detección temprana de alteraciones

dentro de los ciclos biogeoquímicos, claves en la ecología de los suelos (Peyrot *et al.*, 2014). Por caso, la ureasa, la fosfatasa y la β -glucosidasa son enzimas producidas por plantas y microorganismos de importancia primordial por su papel en los ciclos del C, N y P en varios ecosistemas del suelo. Donde la ureasa es una enzima extracelular sensible a la contaminación, usada como un indicador del estrés en ambientes hostiles para los microorganismos, principalmente aquellos involucrados en el ciclo del nitrógeno (Qian *et al.*, 2016). Li *et al.* (2017) han dado a conocer que un incremento en la concentración de NP de CeO_2 en el suelo presenta resultados negativos referidos a la actividad de la enzima ureasa, observándose un efecto de inhibición a concentraciones $\geq 100 \text{ mg kg}^{-1}$; contrariamente, se ha demostrado que la actividad de la fosfatasa incrementa en presencia de NP de CeO_2 (Li *et al.*, 2017). También, se ha observado que las NP de CuO tienden a disminuir las actividades de la peroxidasa y el polifenol oxidasa como efecto de la liberación de los iones de Cu, mismos que se conocen como catalizadores de la generación de ROS, lo cual resulta en estrés oxidativo de los microorganismos y, en consecuencia, disminuye la secreción de enzimas en el suelo (Qu *et al.*, 2022). Por lo anterior, se deduce que la reducción de la actividad enzimática es la respuesta esperada ante la presencia de unas sustancias sumamente tóxicas (Kim *et al.*, 2011).

Se sabe que la nitrificación es un proceso esencial, en la cual, las comunidades de bacterias nitrificantes han sido de utilidad para estudiar los efectos tóxicos de los NM. Las propiedades microbiológicas y bioquímicas del suelo, incluida la biomasa microbiana, bajo el análisis de concentraciones del C y N, la tasa de respiración basal, el cociente metabólico microbiana y las actividades enzimáticas son indicadores importantes de metabolismos microbiológicos, relacionados con el estrés ambiental (Xin *et al.*, 2020). Al respecto, Nishu *et al.* (2020) evaluaron la respuesta de las comunidades microbianas del suelo ante NP de ácido láctico-co-glicólico (PLGA), con diferencia de carga positiva y negativa, observando que estas últimas tendían a presentar menor unión a las células bacterianas en comparación con las PLGA de carga positiva, más aún, el potencial Zeta de los NM no mostró impacto sobre la nitrificación. La oxidación del amoníaco y nitrito se inhibió más del 50% bajo concentraciones de $0.05 \text{ mg NM L}^{-1}$. Se ha reportado que la eutroficación en humedales es un estado que se intensifica cuando las NP de Au y Cu se combinan con el enriquecimiento de nutrientes, presentándose mayor floración de algas (Simonin *et al.*, 2018). Caso contrario, la presencia de NP de Ag en concentraciones $> 100 \text{ mg kg}^{-1}$ inhibe la actividad enzimática durante el ciclo del nitrógeno (Xiaohong *et al.*, 2021). La disminución de la mineralización del nitrógeno y el carbono también ha estado presente en tratamientos de suelo con NP de óxidos de hierro, donde las espinacas, como cultivo control, logran recuperar entre el 32 y 53% del nitrógeno aplicado (Kamran *et al.*, 2020), siendo la desnitrificación un proceso de biorreducción secuencial que mantiene el equilibrio del nitrógeno, proceso mayormente catalizado por cuatro enzimas: nitrato reductasa (NAR), nitrito reductasa (NIR), óxido nítrico reductasa (NOR) y óxido

nitroso reductasa (NOS). Otros estudios han demostrado que, las NP de óxido de Cu a concentraciones de 10 y 100 mg kg⁻¹ no inhiben significativamente la desnitrificación, mientras que, con dosis superiores a ≥ 500 mg kg⁻¹ provocan un aumento de la acumulación de NO₃⁻, lo cual disminuye la tasa de emisión del N₂O (Zhao *et al.*, 2020).

Por otra parte, el ciclo biogeoquímico del azufre en el sistema del suelo está estrechamente relacionado con los procesos de migración de los metales pesados, resultando de interés estudiar su influencia en la migración de las NP de CuO depositadas en el suelo. Se ha observado también la formación de diversos compuestos de cobre en los coloides, predominando Cu₂S. Sun *et al.* (2020) observaron que la fertilización con azufre tuvo efecto en el potencial Z de los coloides al incrementar su valor en la región de la rizosfera, reportando coloides de Cu-Citrato en los poros del suelo. Baysal y Saygin (2018) estudiaron la disponibilidad de los oligoelementos en suelos tratados con NP ZnO bajo concentraciones de 0, 1.0 y 20 mg, observando diferentes respuestas según el elemento. El contenido de Al disminuyó en un 40% en la concentración de 20 mg de ZnO, por el contrario, la concentración de Ca incrementó, mientras que las concentraciones del Cu y el Fe disminuyeron. En este último, el efecto se correlacionó negativamente con el contenido de ZnO. La disponibilidad del Mg disminuyó aproximadamente en un 50% debido a un aumento en la concentración de iones de Zn y Ca en el suelo.

Los NM en la cadena trófica: interacciones suelo-planta-humanos

De acuerdo con Cota-Sánchez *et al.* (2015), es y será difícil conocer el destino final de los NM manufacturados e incluso su comportamiento, debido, principalmente, a la falta de información acerca de los fenómenos y mecanismos involucrados en la cadena trófica o en cualquier vía de interacción entre el suelo, las plantas y los humanos, por ejemplo, en sistemas acuáticos o en agricultura. Los seres humanos se encuentran también expuestos de manera natural o inducida y no intencional, y probablemente hasta intencional; sin embargo, ese tipo de exposiciones no es el objetivo de esta sección. En diversas situaciones, a los NM se les considera como materiales peligrosos debido a trabajos que los han reportado con efectos adversos (Cota-Sánchez *et al.*, 2015; Brown *et al.*, 2001), como es el caso de algunos polímeros, como el poliestireno a diferentes tamaños de partículas, al estudiar sus efectos. De acuerdo con Brown *et al.* (2001), se reporta un incremento en la entrada de neutrófilos en el pulmón de las ratas después de una instilación de partículas de 64 nm en comparación con las NP de 202 y 535 nm (Brown *et al.*, 2001), esto se debe no solo al efecto del tamaño del material, sino, muy probablemente, al efecto de la naturaleza del material y sus propiedades; por un lado, es un material sintetizado, químicamente desconocido para la naturaleza de las células (corriendo siempre el riesgo de que estos materiales sean reconocidos como cuerpos extraños e invasores), y, por otro, son estudios en condiciones cerradas, esto es, se trata de un evento inducido y, en cierto grado, fuerza-

do para las células, de manera que carecen de la información completa como sistema para reconocer un cuerpo extraño como lo es un NM. En el caso de las NP metálicas, como Cu, ZnO y CeO₂, donde se tiene la preocupación de su acumulación o depósito en suelo, se especula que para el Cu (más del 95%) utilizado a nivel mundial, termina en ambientes como el suelo y sedimentos de cuerpos acuáticos en concentraciones de hasta 500 µg kg⁻¹, para el ZnO se estima en 16 µg kg⁻¹, y para el CeO₂, desde < 0.01 hasta 4.3 mg kg⁻¹ (Rajput *et al.*, 2020), sin mencionar que sean un verdadero problema para la salud o para la cadena trófica. Rajput *et al.* (2020) señalan que la acumulación de algunas NP puede alterar algunos procesos fisiológicos de las plantas y pueden afectar la integridad celular y subcelular de la organización de los organelos, modificación de proteínas, lípidos u ácidos nucleicos por la generación de radicales hidroxilos (Rajput *et al.*, 2020), no obstante, solo presentan asunciones como parte de una postulación de posibles efectos.

Las NP metálicas han sido ampliamente aplicadas en el uso de celdas solares, catálisis, semiconductores, tratamientos médicos, tratamiento de aguas residuales, y remediación ambiental por sus propiedades fisicoquímicas (Peng *et al.*, 2020). Según Peng *et al.* (2020), se estimó una producción mundial de NP de óxidos metálicos en más de 260,000 toneladas. Por otro lado, se asume que la mayoría de las NP se pueden aglomerar en el suelo, liberar iones metálicos y ROS, que pueden ser absorbidas por las plantas suponiendo una potencial amenaza para la salud humana vía cadena trófica, según Peng *et al.* (2020), y, citan que aplicar NP de ZnO y CuO al suelo promueve la acumulación de Zn y Cu en papa dulce, sin realmente mencionar los posibles efectos adversos para la salud.

Por otro lado, se han investigado los efectos de las NP con microplásticos (MP) en el crecimiento de las plantas y las comunidades de hongos micorrízicos arbusculares (HMA) en suelo adicionado con NP de ZnO, donde Yang *et al.* (2021) justifican que los micro plásticos y las NP han sido una preocupación ambiental a nivel mundial y que, sin embargo, poco se sabe de los sistemas suelo-planta. Ellos estudiaron los efectos de dos MP, polietileno de alta densidad (HDPE, no degradable) y ácido poliláctico (PLA, biodegradable) en el crecimiento del maíz y las comunidades de HMA del suelo enriquecido o no con NP de ZnO. Sus resultados mostraron que, tanto HDPE como bajas dosis de PLA promueven el crecimiento de las plantas de maíz, a diferencia de las altas dosis de PLA, que disminuyen significativamente el desarrollo de la parte aérea, desde el 16 al 40% y la biomasa de la raíz (20 a 50%), demostrando que a altas dosis de PLA se presenta una fuerte fitotoxicidad, mientras que las NP no mostraron efectos significativos en el crecimiento de las plantas, pero sí registraron acumulación de Zn en ellas. Con la presencia de los microplásticos, se incrementó la concentración de Zn en raíces, pero disminuyó la traslocación en la parte aérea. En cuanto a las comunidades de micorrizas, los micro plásticos y las NP de ZnO influyeron individual y conjuntamente en la composición y diversidad de la comunidad de hongos AM, en

particular la abundancia relativa de los géneros dominantes. Con respecto al pH del suelo, este incrementó debido a la producción de ácido láctico por degradación de PLA, hecho que representa claramente efectos no previstos por quienes fabrican polímeros orgánicos, sin importar que sean biodegradables y a que llevasen a alterar un nicho ecológico favoreciendo bacterias u organismos degradadores de lactatos. Yang *et al.* (2021) concluyen que el incremento de MP y NP (como contaminantes) puede tener un importante impacto ecológico en las plantas, en la calidad de las mismas, y en la constitución y diversidad de las comunidades microbianas, siendo las consecuencias inciertas para los agroecosistemas.

El trabajo de Wei *et al.* (2021) revela la interacción y acumulación de Au, dos estructuras atómicas de oro, NP_{Au} & Au⁺³, a diferentes concentraciones en interacción con plantas de mostaza y lechuga vía raíz. Los resultados fueron: a) las NP de Au se acumularon intactas, es decir, sin un cambio de estado de oxidación o algún otro tipo de transformación; b) ambas plantas, lechuga y mostaza, presentan una toma diferencial y los mecanismos de “bioacumulación” son diferentes, y, c) las eficiencias de acumulación para ambas plantas son diferentes para las dos diferentes formas alotrópicas del Au (NP e iónica), donde las plantas fueron más dadas a acumular la forma iónica que las NP_{Au}. El estudio no revela o establece alguna hipótesis en cuanto a lo concerniente a la cadena trófica, pero aporta hechos que nos permiten ver los mecanismos de acumulación de las diferentes alotropías al adicionar un metal.

Bajo la asunción de la extendida o amplia exposición de ecosistemas acuáticos a las NP metálicas con impactos adversos en la salud humana como una colosal preocupación a nivel mundial, Agayeva *et al.* (2020) han estudiado la “bioacumulación” y localización de las NP de magnetita (Fe₃O₄) en los orgánulos celulares de la trucha arcoíris (*Oncorhynchus mykiss*, Walbaum, 1792), donde las NP fueron asimiladas por Elodea (*Elodea canadensis*, planta acuática común de acuarios de agua dulce), que a su vez alimentó a caracoles (*Melanopsis praemorsa*, caracol de agua dulce) y estos a las truchas; como seguimiento de las NP como parte de una cadena trófica, se examinaron los intestinos e hígados por microscopía electrónica de transmisión y luz. Los resultados muestran que las NP se encontraron en el citoplasma y otros organelos de las células (mitocondrias y lisosomas) que fueron absorbidos a través de las vellosidades de las células epiteliales de la túnica mucosa del intestino y otras NP pasaron a través por los vasos de la lámina propia de la túnica mucosa, alcanzando los sinusoides del hígado a través del torrente sanguíneo, por lo que la acumulación fue en el endotelio de los sinusoides al citoplasma de los hepatocitos del hígado, también se registró acumulación en células epiteliales, las mitocondrias y los lisosomas, que de acuerdo con los autores, revela un grado de transparencia del patrón con ligera “indecisión” y aunque aseveran que contribuye en el entendimiento de los efectos fisiológicos de las NP de Fe₃O₄ en la trucha arcoíris, no se muestran evidencias de daños toxicológicos o algún otro tipo, debido a que es un estudio enfocado a

determinar la acumulación de NP en condiciones determinadas; dado lo cual, ellos mismos proponen seguir las investigaciones sobre las vías de paso en la cadena trófica de estas NP e identificar los factores que influyen dichos mecanismos como para evitar tales “drásticas” preocupaciones de salud, como ellos afirman (Agayeva *et al.*, 2020). Incluso, con la información reportada sobre los beneficios y riesgos de los NM en los dos últimos años, se indica que la preocupación es latente, dado el número elevado de resultados contrastantes sobre plantas, organismos del suelo y los daños que pueden ocurrir en los humanos. En una revisión detallada que antecede el presente trabajo, realizado por nuestro grupo de investigación, demostramos que, de 182 artículos seleccionados (siguiendo la metodología Preferred Reporting Items for Systematic Reviews and Meta-Analysis, PRISMA, por sus siglas en inglés), 73 artículos sobre plantas mostraron el 34.24% de efectos negativos y 43.83% efectos positivos. Además, de 58 y 51 artículos que evaluaron los efectos de NMs sobre la mesofauna y macrofauna del suelo, el 79.31% y el 54.9% de esos estudios, respectivamente, ocasionaron efectos dañinos en los organismos del suelo (Pérez-Hernández *et al.*, 2021).

Por lo anterior, en la literatura se encontrarán casos desde su toxicidad hasta efectos positivos y benéficos de los NM, esto podría tener una explicación, los estudios se realizan tomando partes del complejo universo al que pertenecen los NM y las NP, por lo cual no se han podido encajar en un modelo general por ahora. Otro importante factor es que la nano escala es un reto para poder dar seguimiento a estos materiales (NM y NP) para su análisis y monitoreo en tiempo real en cualquier sistema de estudio. Sin duda, la escala del tamaño también trae consigo cambios en las propiedades y características químicas, físicas, fisicoquímicas y biológicas con respecto a las propiedades que presentan en masa los mismos materiales, lo que complica un reto en el modelo de entendimiento. Se requiere de una investigación más sistemática y multidisciplinaria en condiciones ecológicamente relevantes. Por lo que solo podemos hacer asunciones e hipótesis para experimentos de corto alcance.

NM verdes para la agricultura y el ambiente

En la síntesis verde de los NM se aplican los principios de la química verde, la cual se define como la aplicación de metodologías que reducen o eliminan el uso de materiales y sustancias peligrosas, tanto en el diseño, como en la manufactura e implementación de los productos químicos. Por lo tanto, la nanotecnología verde para la producción de NM se considera sustentable, económica, segura, y amigable para el ambiente (Rawtani *et al.*, 2020).

La síntesis verde de los NM tiene dos metas principales: i) creación de NM para aplicaciones ambientales por medio de la prevención de daños por contaminantes conocidos o por la incorporación de NM en tecnologías ambientales para limpiar ambientes contaminados, y, ii) producción de NM que puedan minimizar los daños de actividades antropogénicas para la salud humana y el am-

biente. La síntesis verde, o biosíntesis de NM, involucra procesos Redox, donde los organismos o sus metabolitos reducen iones metálicos a NM estables utilizando, por ejemplo, sus enzimas reductasa dependientes de la nicotiamida-adenina dinucleótido fosfato (NADPH). Los NM sintetizados por métodos biológicos son conocidos también como nanomateriales biogénicos. Estos NM tienen alta biocompatibilidad y sensibilidad, además de diversas aplicaciones en áreas biomédicas, agricultura, sectores electrónicos, así como en remediación ambiental (Ahmed *et al.*, 2022).

Algunos NM verdes tienen aplicaciones como adsorbentes, catalizadores, agentes emulsificantes, y componentes de sensores. En su aplicación en sistemas biológicos se ejemplifica con los biosensores para la detección de diferentes biomoléculas, patógenos, compuestos bioactivos presentes en muestras biológicas. También pueden ser utilizados en aplicaciones como biomédicas, industriales, industria automotriz, bioimagen, empaqueo de alimentos, y medicamentos (Rawtani *et al.*, 2020). Uno de los considerados como NM verdes, encontrado naturalmente en derivados de las paredes celulares de plantas, es conocido como la nanocelulosa (NC), un polímero abundante en la naturaleza y un componente significativo en la biomasa lignocelulósica. La NC puede ser clasificada debido a su cristalinidad, morfología, tamaño de partícula, fuente, método de extracción y se diferencia en 3 tipos: celulosa nanocristalina (CNC), celulosa nanofibrilada (CNF), y nanocelulosa bacteriana (NB) (Rawtani *et al.*, 2020).

Como se mencionó anteriormente, algunos NM verdes son aplicados como nanoadsorbentes, y son obtenidos a partir de agentes naturales como extractos de plantas, frutas y microorganismos, minimizando los efectos tóxicos causados por el uso de reactivos químicos en los procesos de síntesis nanoadsorbentes convencionales. Algunas de sus aplicaciones son la remoción de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPA, o PAHs, por sus siglas en inglés) (Bolade *et al.*, 2020). En la actualidad, se continúan desarrollando metodologías para la remoción de HPA, principalmente, la descontaminación de aguas residuales industriales, así como las provenientes de la industria de los aceites. Algunos NM como los grafenos han llamado la atención para su uso en la adsorción de HPA, los grafenos exhiben una gran área superficial, así como una mayor resistencia mecánica, presentando además un bajo costo de producción, haciéndolos viables para ser utilizados en el tratamiento de efluentes por procesos de adsorción (Chen y Huang, 2020).

Los compósitos verdes son compuestos poliméricos o polímeros derivados de la naturaleza y pueden ser procedentes de origen renovable o biológico. Estos polímeros son utilizados como agentes de protección en empaques, ya que, al adicionar nanoarcillas y NP en sus complejos poliméricos (compósitos poliméricos), mejora la actividad antibacteriana del material. Las ventajas que presentan estos nanocompósitos poliméricos (NCP) es la amplia área superficial, además de presentar una mejor biodegradabilidad y biocompatibilidad (Rawtani *et al.*, 2020).

Los NCP, como materiales adsorbentes, son aplicados para la adsorción de iones metálicos tóxicos contenidos en muestras de agua, así como la remoción de especies aniónicas, además de residuos de antibióticos presentes en las muestras. Los súper nanoadsorbentes se obtienen cuando se combinan los NM magnéticos y son mezclados con NCP, los cuales son utilizados como esponjas para tratamientos de aguas residuales. Otro ejemplo de aplicación de los NCP es en la remoción de iones de metales pesados, en la cual se modificaron con perodato para la oxidación y con bisulfito para la sulfonación, esto con la finalidad de una mayor adsorción de iones de Pb (II) (Rawtani *et al.*, 2020).

Las membranas adsorbentes nanofibrosas son otro tipo de NM verdes, fabricadas a partir de la sililación de acetato de celulosa funcionalizadas con grupos aminos que se encuentran anclados a la superficie, se aplican para la remoción de cromo en agua. Las nanofibras utilizadas se extraen a partir de la fase sólida y se analizan para la determinación de metales traza. El intervalo de adsorción del contaminante dependiente del tamaño de la nanofibra, el grado de hidratación de la misma, y de la constante de enlace (Nomngongo *et al.*, 2013; Rawtani *et al.*, 2020).

Otros nanomateriales verdes son los nanopuntos de carbono, los cuales se pueden obtener de la pitahaya (*Hylocereus undatus*, (Haworth) Dr. Hunt, 2017), utilizados en aplicaciones fotocatalíticas. Arul *et al.* (2017) aplicaron estos NM para la degradación catalítica de azul de metileno. Utilizaron el complejo nanopuntos de carbono como catalizador y el borohidruro de sodio (NaBH_4) como agente reductor. Se observó que este complejo presentó una excelente actividad catalítica para la reducción de azul de metileno por el borohidruro de sodio, logrando la remoción del mismo (Arul *et al.*, 2017).

Nithya *et al.* (2018) reportan que el óxido de hierro (NM) se utilizó para la remoción de níquel en soluciones acuosas, donde se sintetizaron a partir de un extracto del fruto del arbusto *Lantana cámara* L., estudiaron los efectos en el pH, diferentes concentraciones de níquel (50, 100, 200, 300, 400, 500 y 600 mg L^{-1}), dosis del adsorbente, tamaño de partícula, tiempo de contacto y temperatura en la remoción del metal. En un inicio se observó que la adsorción del níquel se incrementó rápidamente, pero con el paso el tiempo se vio disminuido, debido a la baja disponibilidad de los sitios activos para adsorción del níquel, situación comparable con otros nanoadsorbentes de metales (Nithya *et al.*, 2018).

Respecto a la síntesis verde de la NP de Ag, existen reportes de su producción a partir de las plantas de sábila (*Aloe vera* L.), semillas de café (*Coffea arabica* L.), planta de gadabani (*Trianthema decandra*), frijol kulthi (*Macrotyloma uniflorum* [Lam.] Verdc.) y planta rosa japonesa (*Rosa rugosa* Thunb). Además de las plantas antes mencionadas, se sabe que los biopolímeros provenientes del quitosano y otras fuentes microbianas pueden ser materias primas potenciales para la síntesis verde de NP de Ag (Tarannum *et al.*, 2019).

En cuanto a la aplicación ambiental de NM, se ha implementado nanotecnología en la producción de energía sustentable. Como parte de los NM apli-

cados en la remediación del ambiente se encuentran los MWCNT, sintetizados a partir de desechos orgánicos, los cuales se han aplicado para adsorber o recuperar materiales radioactivos como U^{6+} , Eu^{3+} y Th^{4+} , considerados elementos importantes para la producción energética (Brar *et al.*, 2021).

También se han utilizado NP biogénicas, como las NP de Cu sintetizadas a partir de residuos de extracto de tilia (*Tilia sp. L.*) para la remoción de fármacos como diclofenaco, ibuprofeno y naproxeno contenidos en aguas residuales, se demostró que, con el uso de 10 mg de NP de Cu a pH de 4.5 y 298 K por 60 min, se obtuvo una eliminación del 91.4%, 74.4% y 86.9%, respectivamente (Husein *et al.*, 2019).

La aplicación de nanocatalizadores sintetizados a partir de métodos verdes, utilizados para la remediación de contaminantes e iones metálicos en ambientes acuáticos, son tecnologías innovadoras para la remediación de agua contaminada. No obstante, los informes sugieren que es importante evaluar el impacto que pueden tener hacia el ambiente. De hecho, aún se estudia la manera de disminuir los costos de producción, mejorar la capacidad de adsorción, la selectividad del método de fabricación, y la reciclabilidad de los NM producidos a partir de esta síntesis verde (Nasrollahzadeh *et al.*, 2021).

Como biomaterial, se menciona que el quitosano es utilizado como soporte para algunos NM, pues es biocompatible, biodegradable, no es tóxico, es altamente adsorbente, así como la posibilidad de ser utilizado como reservorio de protección de componentes activos aplicados al suelo como: i) fertilizantes, ii) herbicidas, iii) fungicidas, iv) insecticidas, y, v) micronutrientes; también, ha mostrado ser eficaz para controlar la liberación de ingredientes activos, como los antes mencionados, mejorando la calidad y cantidad de los productos, ya que se incrementa la tolerancia de la planta hacia el estrés ambiental. Además, el quitosano tiene un papel fundamental en la respuesta de defensa de las plantas, mejorando su crecimiento y producción, así como el crecimiento de las semillas, el mecanismo de fotosíntesis, la activación de las hormonas de las plantas, y la captación de nutrientes (Kumaraswamy *et al.*, 2018; Ioannou *et al.*, 2020). Otra aplicación que se le ha dado a este NM es como nanosensor.

Nandhini *et al.* (2019) sintetizaron NP de ZnO a partir de un extracto acuoso de margarita falsa (*Eclipta alba L.*), tanto en condiciones de laboratorio como de invernadero, observaron que la aplicación de las NP mejoró la germinación y altura en la planta de mijo (*Panicum milacium L.*). Además, las NP fueron aplicadas en ensayos esporangicidas, demostrando que con 50 ppm de NP de ZnO fue suficiente para inducir plasmólisis e inhibición de la germinación de las zoosporas de *Sclerospora graminicola* (Nandhini *et al.*, 2019).

Mankad *et al.* (2020) cuando sintetizaron NP de Ag a partir de neem (*Azadirachta indica A. Juss.*), a dos concentraciones del extracto de la hoja de la planta (10 y 20 mg L⁻¹), a diferentes tiempos de duración a la luz del sol, observaron actividad antibacteriana sobre el fitopatógeno *Xanthomonas oryzae* pv. *Oryzae* (Xoo). Además, el efecto de las NP de Ag demostró una mejor ac-

tividad microbiana comparada contra 200 mg L⁻¹ de estreptociclina (Mankad *et al.*, 2020).

Los NM obtenidos a partir de síntesis verde han llamado considerablemente la atención, al disminuir los costos y tiempos de fabricación de las diversas NP, además, han tenido efectos significativos tanto para la remoción de contaminantes, o como antimicrobianos contra microorganismos potencialmente infecciosos para plantas de importancia agrícola, en comparación con productos químicos convencionales. Los resultados pueden indicar que, con la síntesis verde o ecológica es más probable llegar a la sustentabilidad, con NP que pueden ser reutilizables y amigables con el ambiente.

Regulaciones de los NM para el uso agrícola y ambiental

Debido a que el sector agrícola y ambiental cuenta con una serie de desafíos como elevar la eficiencia en el crecimiento de cultivos, lograr una liberación controlada de micro y macro nutrientes y un manejo eficiente y planificado de los recursos, se han desarrollado nuevas tecnologías para buscar soluciones para los problemas actuales. La nanotecnología es atractiva para aumentar la eficiencia agrícola, y hoy en día se emplean diferentes NM en la industria agroalimentaria (Ashraf *et al.*, 2021; Nuruzzaman *et al.*, 2016). Younis *et al.* (2021) argumentan que compañías privadas, organizaciones y universidades han comercializado NP para el sector agrícola y existen al menos 32 productos comerciales conformados por NP para su aplicación, algunos ejemplos son:

- Nanosensores producidos en 2007 por la Universidad de Crete, Grecia, para la detección de plaguicidas con un nanobiosensor basado en liposoma.
- Fertilizantes macronutrientes cubiertos con NP de ZnO (2012) por la Universidad de Adelaide, que permiten mejorar la absorción por las plantas y la liberación de nutrientes en sitios específicos.
- En el 2015, nano-nutrientes (NP de ZnO y TiO₂) por la Universidad de Washington que potencian el crecimiento y los antioxidantes de los tomates.
- NASCO Bio NPK fertilizer producido por la Nano Agro Science Cooperative Society, Ltd., India Tropical Agro en India.
- NanoStress™, NanoZn™ y Novaland-Nano, fertilizantes producidos en Taiwán por Land Green & Technology Co., Ltd.

En relación con lo anterior, existen más de 400 empresas dedicadas a la investigación y el desarrollo de la nanotecnología para la agricultura (Younis *et al.*, 2021). Sin embargo, dada la versatilidad de la nanotecnología, los efectos varían de acuerdo con las especies y el comportamiento y propiedades de los NM (Usman *et al.*, 2020). De esta manera, es necesaria una investigación detallada, principalmente si la aplicación va dirigida a sectores que involucren el

ambiente y la salud humana; además, hasta donde se sabe, no existen especificaciones concretas para el empleo y la comercialización de los NM relacionados con la agricultura (Kaphle *et al.*, 2018). Sin embargo, hay protocolos de evaluación de NM reportados por la OECD para otras áreas que marcan un precedente para la elaboración de futuros protocolos en la agricultura y el ambiente; el último reporte (2022) *Important issues on risk assessment of manufactured nanomaterials* destaca los aspectos más relevantes sobre los riesgos a la salud y el ambiente con respecto a la fabricación y el uso de los NM en la industria. Como cada caso de aplicación es específico, se dificulta establecer normas y regulación, como consecuencia de la falta de información que permita establecer marcos y criterios normativos, por ello, cuando se trata de una tecnología emergente, se plantea el “principio precautorio” como guía para las actividades que aún no tienen evidencia o certeza científica (Foladori *et al.*, 2013; Romero, 2020). Debido a los riesgos que los NM pueden presentar para la salud y el ambiente, no está totalmente esclarecido el principio precautorio que sería mantener detenida la liberación de NM hasta que su destino y efecto se entienda mejor. Por otro lado, hay falta de conocimiento y seguimiento normativo y, a pesar de ello, en algunos países buscan aplicar las leyes existentes para este tipo de materiales aun sabiendo que no hay manera de diferenciar entre las propiedades de un compuesto químico convencional con respecto a las propiedades únicas de cada NM (Romero, 2020). En el 2013, la OECD propuso a sus países miembro que aplicaran los marcos para regular compuestos químicos existentes para gestionar los riesgos asociados con los NM, debido al riesgo que esto presentaba; en el 2017, la recomendación se modificó para realizar adaptaciones, no obstante, el proceso ha sido largo (OECD, 2022).

Es necesario y urgente el desarrollo de una nanotecnología que esté respaldada por un marco normativo con elementos de bioseguridad. Algunos autores sugieren que el primer paso consiste en el intercambio de conocimientos e información que permitan enriquecer la gobernanza de los países para la implementación de marcos normativos (Lombi *et al.*, 2019). Sin embargo, a pesar de décadas de innovación y desarrollo de la nanotecnología aún existen países que no cuentan con normativa gubernamental. Por caso, países como Brasil, México y Argentina se posicionan en los primeros lugares de América Latina en el desarrollo de la nanotecnología y han buscado implementar normas ISO (Organización Internacional de Normalización) con el fin de normalizar procesos y sistemas de producción.¹ En el 2005, en México, se creó un comité de nanotecnología con el fin de elaborar normas mexicanas para las nanotecnologías mientras que, en el 2008, el comité ISO-TC 229 inició con la emisión de especificaciones técnicas involucrando la salud y la seguridad (Foladori, 2017). Incluso así, la regulación con respecto a la comercialización y aplicación de los NM es escasa, y se necesita más apoyo del sector gubernamental para esta-

¹ Puede consultarse el vol. 15, núm. 28 (2022) de la revista *Mundo Nano*, donde se aborda el tema de la nanogobernanza y la regulación de las NyN en América Latina. (Nota del editor).

blecer criterios sólidos. Se ha reportado que en países como Suecia, el apoyo a la regulación de NM aumentó debido a la percepción de riesgos mayores. Larsson *et al.*, (2019) llevaron a cabo un estudio, en el que realizaron entrevistas y reportaron que los organismos gubernamentales se inclinaban a favor de la regulación, puesto que percibían los riesgos que conlleva la aplicación de la nanotecnología. También, observaron que un factor relacionado con la aceptación, son las preocupaciones éticas del público no especializado. Van Dijk *et al.* (2017) afirman que la percepción de los riesgos y los beneficios están asociados con el área de aplicación de la nanotecnología, la incertidumbre es diferente cuando esta tecnología de vanguardia es aplicada a la electrónica, respecto a la aplicación del ramo alimenticio. Sin embargo, todo esto forma parte de una sociedad en desarrollo en la que siempre existen riesgos ambientales, sociales y políticos (Mitter y Hussey, 2019). Es necesario considerar que las políticas deben abordarse considerando la resolución basada en evidencia científica y la toma de decisiones de las cámaras legislativas de los gobiernos. Actualmente, quienes han establecido y han tomado la iniciativa en materia de legislación para la nanotecnología en el sector agrícola son la Unión Europea (UE) y Suiza. La UE cuenta con el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Sustancias Químicas (REACH, por sus siglas en inglés), uno de los sistemas más activos en materia de regulación de la nanotecnología en alimentos, agricultura y farmacia, que aborda el uso de los NM en productos fitosanitarios, aditivos y materiales aplicados a la industria de alimentos (Mitter y Hussey, 2019; Younis *et al.*, 2021). La REACH se ha apoyado de la Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria (EFSA, por sus siglas en inglés) y la Comisión Europea (CE), ambas apuntando a garantizar niveles de seguridad con respecto a los productos basados en NM. Por su parte, Suiza cuenta con dos oficinas federales, la de Salud Pública y la de Medio Ambiente que participan en los planes de acción para la regulación de los NM en el sector agrícola. En general, se busca la existencia de una colaboración entre varios países del mundo para establecer claramente la legislación que debe incluirse e incorporar disposiciones específicas orientadas a la nanotecnología (Acharya y Pal, 2020). Por otro lado, la Agencia de Evaluación de la Seguridad de Estados Unidos como la *Food and Drug Administration* (FDA) y la EPA han informado sobre los riesgos relacionados con el uso de NM en alimentos (Bajpai *et al.*, 2018). China, Japón, Corea del Sur y la India son de los principales mercados de aditivos en alimentos controlados por la FDA, sin embargo, esta agencia no juzga correctamente los productos que contienen NM como benignos o nocivos, de hecho, dentro de sus directrices no consideran que todos los NM tengan un potencial de riesgo, sino que advierten caso por caso (Ashraf *et al.*, 2021; He *et al.*, 2019; Younis *et al.*, 2021). Este hecho forma parte de las principales diferencias con respecto a la regulación actual entre la UE y Estados Unidos, aun cuando se podría compartir un marco común a nivel mundial que permita hacer más eficiente la aplicación y comercialización de los NM, no existe esta colaboración y acuerdos entre los diferentes países. La CE, por ejemplo, establece la incorpo-

ración de etiquetas o declaraciones sobre la presencia de NP o NM en productos alimentarios y agrícolas, así como el nombre y tipo de material empleado (Ashraf *et al.*, 2021). Aun cuando existen países en los que se busca que las NP sean reguladas mediante leyes o actos en función de su aplicación (Mishra *et al.*, 2019) (figura 2), muchos de ellos van dirigidos al empaquetamiento de productos o aditivos de alimentos. Por otro lado, la UE, India y China sí cuentan con un marco regulatorio y normativo relevante en la aplicación de NM en sectores agroalimentarios (Younis *et al.*, 2021) (Tabla 2).

FIGURA 2. Países con medidas reguladoras en el ámbito de las nanopartículas.

	Estados Unidos. Programa de gestión de materiales a nanoescala, EPA, Estrategia de investigación sobre nanomateriales (2007), EPA, Control de los materiales a nanoescala según la Ley de Control de Sustancias Tóxicas, Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (NIOSH).
	Unión Europea. REACH (Registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias químicas) E.C. 1272/2008a Legislación General de Alimentos (EC 178/2002), Regulación en aditivos de alimentos (EC 1333/2008), Regulación de materiales activos e inteligentes (EC 450/2009).
	India. Ley de seguridad y normas alimentarias, 2006.
	Corea. Ley de saneamiento de los alimentos y Ley Marco de Seguridad Alimentaria.
	Alemania. Código alemán de alimentos y piensos (LFGB).
	Japón. Ley de saneamiento de los alimentos (Ley nº 233).
	China. Ley de Seguridad Alimentaria de China, 2009.

Fuente: Elaboración de los autores.

TABLA 2. Países con marco regulatorio y normativo referente a las NP y los NM en el sector agroalimentario.

País	Autorización	Guía
UE	EC No. 1169/2011 y EC. No 258/97	Parlamento Europeo y Consejo de la Unión Europea sobre la información alimentaria facilitada a los consumidores.
UE	EC No. 1107/2009	Guía de la EFSA para productos fitosanitarios e ingesta oral a través de los alimentos.
UE	EC No. 528/2012	Regulación relativa a la disponibilidad en el mercado y al uso de biocidas.
India	Ley de Seguridad Alimentaria y Normas, 2006	Autoridad de Normas de Seguridad Alimentaria de la India.
China	Ley de Seguridad Alimentaria de China, 2009	Ministerio de Agricultura Ministerio de Sanidad Instituto Nacional de Metrología.

Fuente: Elaboración de los autores.

Bajo esta perspectiva, existen retos que necesitan ser abordados si se desea una correcta y respaldada aplicación y comercialización de productos nanotecnológicos: considerar los riesgos, las incertidumbres en la legislación, conciencia y aceptación pública, producción con reproducibilidad (Younis *et al.*, 2021), análisis y evaluación. Aunque no todas las NP y NM son tóxicos, a nivel comercial, es relevante su evaluación y oportuna comunicación a los distribuidores o consumidores finales del producto acerca de los riesgos potenciales. En muchos países no regulan la nanotecnología agrícola, pero sí incluyen las NP en otros departamentos y los vinculan con y través de otros instrumentos: reglamentos, actas, notificaciones (Mishra *et al.*, 2019).

Actualmente, se propone un enfoque con colaboración transdisciplinar *One health*, respaldado por la Organización Mundial de la Salud (OMS), la Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación (FAO), la Organización Mundial de Sanidad Animal (OIE) y algunos gobiernos del mundo, en el que se busca integrar las diversas ciencias, incluidas las sociales y económicas junto con las humanidades en contexto legislativo, con el objetivo de facilitar el desarrollo de los marcos normativos adecuados para la nano-agrotecnología que aborden la seguridad en salud y ambiente (Lombi *et al.*, 2019). Además, se proponen opciones de política y acciones: tener un registro de las instituciones con experiencia que trabajen en la evaluación de la bioseguridad de NP, seguimiento y evaluación, reforzar la contribución económica a las aplicaciones de la nanotecnología en la agricultura y buscar estrategias para concientizar a la comunidad sobre el papel que juega la nanotecnología en términos de sostenibilidad y calidad de vida (Acharya y Pal, 2020). Estos podrían considerarse los principales puntos y estrategias que permitan la regulación de las aplicaciones de las NP y los NM en los sectores agroalimentario y ambiente debido a su débil enmarcación en cuanto a la evaluación de riesgo, seguridad y comercialización.

Conclusión

Con la información presentada, reciente y novedosa, se ha mostrado que se continúan investigando los efectos controversiales en el tema de la nanotecnología aplicada a la agricultura, pero sin duda alguna, en los próximos años, con la aparición y ayuda de nuevos instrumentos, nuevas metodologías y trabajo multidisciplinario, las nuevas investigaciones mostrarán evidencia de los efectos en la transferencia trófica y posiblemente efectos comprobables en humanos.

Consideramos la aplicación de nanomateriales a bajas concentraciones —independientemente de que se continúan esclareciendo los mecanismos y procesos involucrados entre la relación de los nanomateriales con el suelo, plantas, animales y humanos—, como posible, y, sumado a un esquema holístico incluyente de prácticas amigables con el ambiente, se podrá alcanzar una agricultura sustentable. Por otra parte, es altamente recomendable replan-

tear nuevos protocolos y normas, que desde las cámaras legislativas de los gobiernos y con el apoyo de investigadores y técnicos aborden temas específicos como el etiquetado riguroso de productos a base de materiales nanométricos. Por ejemplo, en México, en el seno del poder legislativo hay información muy limitada y poco se discute, por lo cual se dificulta proponer nuevas políticas públicas en temas de seguridad ambiental y alimentaria.

Se considera que con base en la información existente en temas de regulación de la aplicación de nanomateriales provenientes de los marcos regulatorios y normativos de la Unión Europea, EUA, China, Japón, India y Alemania, debemos divulgar la nanotecnología como precautoria, y, en consecuencia, el uso de estos NM deberá ir acompañado por una recomendación científica o técnica proveniente de las normas y leyes, para hacer conciencia y prevenir el que la nanotecnología pueda producir daños a los organismos, incluyendo los humanos.

Referencias

- Abbas, Q., Yousaf, B., Ullah, H., Ali, M. U., Ok, Y. S., Rinklebe, J. (2020). Environmental transformation and nano-toxicity of engineered nano-particles (ENPs) in aquatic and terrestrial organisms. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 50(23): 2523-2581. <https://doi.org/10.1080/10643389.2019.1705721>.
- Abdel-Rahman, F. A., Monir, G. A., Hassan, M. S., Ahmed, Y., Refaat, M. H., Ismail, I. A., El-Garhy, H. A. (2021). Exogenously applied chitosan and chitosan nanoparticles improved apple fruit resistance to blue mold, upregulated defense-related genes expression, and maintained fruit quality. *Horticulturae*, 7(8): 224. <https://doi.org/10.3390/horticulturae7080224>.
- Abdulsada, Z., Kibbee, R., Schwertfeger, D., Princz, J., DeRosa, M., Örmeci, B. (2021). Fate and removal of silver nanoparticles during sludge conditioning and their impact on soil health after simulated land application. *Water Research*, 206: 117757. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117757>.
- Acharya, A., Pal, P. K. (2020). Agriculture nanotechnology: Translating research outcome to field applications by influencing environmental sustainability. *Nano-Impact*, 19: 100232. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2020.100232>.
- Adrees, M., Khan, Z. S., Ali, S., Hafeez, M., Khalid, S., Ur Rehman, M. Z., Hussain, K., Chatha, S. A. S., Rizwan, M. (2020). Simultaneous mitigation of cadmium and drought stress in wheat by soil application of iron nanoparticles. *Chemosphere*, 238: 124681. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124681>.
- Agayeva, N. J., Rzayev, F. H., Gasimov, E. K., Mamedov, C. A., Ahmadov, I. S., Sadigova, N. A., Khusro, A., Al-Dhabi, N. A., Arasu, M. V. (2020). Exposure of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) to magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles in simplified food chain: Study on ultrastructural characterization. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 27(12): 3258-3266. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.09.032>.
- Ahmed, B., Ameen, F., Rizvi, A., Ali, K., Sonbol, H., Zaidi, A., Khan, M. S., Musarrat, J. (2020). Destruction of cell topography, morphology, membrane, inhibition of

- respiration, biofilm formation, and bioactive molecule production by nanoparticles of Ag, ZnO, CuO, TiO₂, and Al₂O₃ toward beneficial soil bacteria. *ACS omega*, 5(14): 7861-7876. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04084>.
- Ahmed, S. F., Mofijur, M., Rafa, N., Chowdhury, A. T., Chowdhury, S., Nahrin, M., Saiful Islam, A. B. M., Ong, H. C. (2022). Green approaches in synthesising nanomaterials for environmental nanobioremediation: Technological advancements, applications, benefits and challenges. *Environmental Research*, 204: 111967. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111967>.
- Alabdallah, Nadiyan M., Hassan S. Alzahrani. (2020). The potential mitigation effect of ZnO nanoparticles on [*Abelmoschus esculentus* L. Moench] metabolism under salt stress conditions. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 27: 3132-3137. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2020.08.005>.
- Ali, S., Mehmood, A., Khan, N. (2021). Uptake, translocation, and consequences of nanomaterials on plant growth and stress adaptation. *Journal of Nanomaterials*, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/6677616>.
- Alsaedi, A., El-Ramady, H., Alshaal, T., El-Garawani, M., Elhawati, N., Al-Otaibi, A. (2018). Exogenous nanosilica improves germination and growth of cucumber by maintaining K⁺/Na⁺ ratio under elevated Na⁺ stress. *Plant physiology and biochemistry*, 125:164-171. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2018.02.006>.
- Alvandi, N., Assariha, S., Esfandiari, N., Jafari, R. (2021). Off-on sensor based on concentration-dependent multicolor fluorescent carbon dots for detecting pesticides. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 26: 100706. <https://doi.org/10.1016/j.nanos.2021.100706>.
- Amrane, A., Mohan, D., Nguyen, T. A., Assadi, A. A. A., Yasin, G. (eds.). (2020). Nanomaterials for soil remediation. *Micro and Nano Technologies Series*. Elsevier e-book: Elsevier.
- An, J., Hu, P., Li, F., Wu, H., Shen, Y., White, J. C., Tian, X., Li, Z., Giraldo, J. P. (2020). Emerging investigator series: molecular mechanisms of plant salinity stress tolerance improvement by seed priming with cerium oxide nanoparticles. *Environmental Science: Nano*, 7(8): 2214-2228. <https://doi.org/10.1039/D0EN00387E>.
- Aparna, A., Sreehari, H., Chandran, A., Anjali, K. P., Alex, A. M., Anuvinda, P., Gouthami, G. B., Pillai, N. P., Parvathy, N., Sadanandan, S., Appukuttan, S. (2021). Ligand-protected nanoclusters and their role in agriculture, sensing and allied applications. *Talanta*, 123134. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.123134>.
- Arul, V., Edison, T. N. J. I., Lee, Y. R., Sethuraman, M. G. (2017). Biological and catalytic applications of green synthesized fluorescent N-doped carbon dots using *Hylocereus undatus*. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 168: 142-148. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.02.007>.
- 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>.
- Asghari, F., Jahanshahi, Z., Imani, M., Shams-Ghahfarokhi, M., Razzaghi-Abyaneh, M. (2016). Antifungal nanomaterials: synthesis, properties, and applications.

- En *Nanobiomaterials in antimicrobial therapy*. William Andrew Publishing, 343-383.
- 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. (2021). Innovations in nanoscience for the sustainable development of food and agriculture with implications on health and environment. *Science of the Total Environment*, 144990. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.144990>.
- Ayala, M. D. C. N. A., Castillo, F. D. H., Alcalá, E. I. L., Pérez, A. S. L., Canché, C. N. A., García, J. R. (2020). Efecto biológico de nanopartículas cargadas con ácido indolacético microbiano en parámetros morfométricos de tomate. *Revista Mexicana de Ciencias Agrícolas*, 11: 507-517. <https://doi.org/10.29312/remexca.v11i3.1919>.
- Bajpai, V. K., Kamle, M., Shukla, S., Mahato, D. K., Chandra, P., Hwang, S. K., Kumar, P., Huh, Y. S., Han, Y. K. (2018). Prospects of using nanotechnology for food preservation, safety, and security. *Journal of Food and Drug Analysis*, 26 (4): 1201-14. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2018.06.011>.
- Baysal Asli, Saygın Hasan. (2018). Effect of zinc oxide nanoparticles on the trace element contents of soils. *Chemistry and Ecology*, 34: 713-726. <https://doi.org/10.1080/02757540.2018.1491556>.
- 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 Physiology and Biochemistry*, 163: 348-357. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.04.020>.
- Bolade, O. P., A. B. Williams, N. U. Benson. (2020). Green synthesis of iron-based nanomaterials for environmental remediation: a review. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 13: 100279: 1-26. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100279>.
- Borišev, M., Borišev, I., Župunski, M., Arsenov, D., Pajević, S., Čurčić, Ž., Vasin, J., Djordjevic, A. (2016). Drought impact is alleviated in sugar beets (*Beta vulgaris* L.) by foliar application of fullerene nanoparticles. *PLoS One*, 11(11): e0166248. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0166248>.
- Brar, K. K., Magdoui, S., Othmani, A., Ghanei, J., Narisetty, V., Sindhu, R., Binod, P., Pugazhendhi, A., Awasthi, M. K., Pandey, A. (2021). Green route for recycling of low-cost waste resources for the biosynthesis of nanoparticles (NPs) and nanomaterials (NMs)-A review. *Environmental Research*, 112202. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.112202>.
- Brown, D. M., Wilson, M. R., MacNee, W., Stone, V., Donaldson, K. (2001). Size-dependent proinflammatory effects of ultrafine polystyrene particles: a role for surface area and oxidative stress in the enhanced activity of ultrafines. *Toxicology and applied pharmacology*, 175(3): 191-199. <https://doi.org/10.1006/taap.2001.9240>.
- Callaham, M. A., Stanturf J. A. (2021). Chapter 2 – Soil ecology and restoration science. En Stanturf, John A., Callaham, Mac A. (eds.), *Soils and landscape restoration*. Academic Press: 39-62. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813193-0.00002-3>.

- Chariou, P. L., Ortega-Rivera, O. A., Steinmetz, N. F. (2020). Nanocarriers for the delivery of medical, veterinary, and agricultural active ingredients. *ACS Nano*, 14(3): 2678-2701. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c00173>.
- Chaudhry, N., Dwivedi, S., Chaudhry, V., Singh, A., Saquib, Q., Azam, A., Musarrat, J. (2018). Bio-inspired nanomaterials in agriculture and food: Current status, foreseen applications and challenges. *Microbial pathogenesis*, 123: 196-200. <https://doi.org/10.1016/j.micpath.2018.07.013>.
- Chausali, N., Saxena, J., Prasad, R. (2021). Nanobiochar and biochar based nanocomposites: advances and applications. *Journal of Agriculture and Food Research*, 5: 100191. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2021.100191>.
- Chen, Hao. (2018). Metal based nanoparticles in agricultural system: behavior, transport, and interaction with plants. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 30: 123-134. <https://doi.org/10.1080/09542299.2018.1520050>.
- Chen, W. H., J. R., Huang. (2020). Adsorption of organic including pharmaceutical and inorganic contaminants in water toward graphene-based materials. Chap. 3. En *Contaminants of emerging concern in water and wastewater*. Elsevier Inc., 93-113.
- Cota-Sánchez, G., Merlo-Sosa, L., Ávalos-Ramírez, A., Mendoza-González, N. (2015). 2. Assessment approaches, test methods, and monitoring strategies for nanomaterials. En *Nanomaterials in the environment*. American Society of Civil Engineers (ASCE), 27-56.
- Dimkpa, C. O., Singh, U., Bindraban, P. S., Elmer, W. H., Gardea-Torresdey, J. L., White, J. C. (2019). Zinc oxide nanoparticles alleviate drought-induced alterations in sorghum performance, nutrient acquisition, and grain fortification. *Science of the Total Environment*, 688: 926-934. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.392>.
- Do Espirito Santo Pereira, A., Caixeta Oliveira, H., Fernandes Fraceto, L., Santaella, C. (2021). Nanotechnology potential in seed priming for sustainable agriculture. *Nanomaterials*, 11(2): 267. <https://doi.org/10.3390/nano11020267>.
- Du, W., Yang, J., Peng, Q., Liang, X., Mao, H. (2019). Comparison study of zinc nanoparticles and zinc sulphate on wheat growth: From toxicity and zinc biofortification. *Chemosphere*, 227: 109-116.7 <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.168>.
- El-Gazzar, N., Ismail, A. M. (2020). The potential use of titanium, silver and selenium nanoparticles in controlling leaf blight of tomato caused by *Alternaria alternata*. *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 27: 101708.
- El-Saadony, M. T., Saad, A. M., Najjar, A. A., Alzahrani, S. O., Alkhatib, F. M., Shafi, M. E., Selem, E., Desoky, E. M., Fouda, El-Tahan, A. M., S. E. E. Hassan, M. A. (2021). The use of biological selenium nanoparticles to suppress *Triticum aestivum* L. crown and root rot diseases induced by *Fusarium* species and improve yield under drought and heat stress. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 28(8): 4461-4471. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2021.04.043>.
- Farouk, S., Al-Amri, S. M. (2019). Exogenous zinc forms counteract NaCl-induced damage by regulating the antioxidant system, osmotic adjustment substances,

- and ions in canola (*Brassica napus* L. cv. Pactol) plants. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 19(4): 887-899. <https://doi.org/10.1007/s42729-019-00087-y>.
- Feichtmeier, N. S., Walther, P., Leopold, K. (2015). Uptake, effects, and regeneration of barley plants exposed to gold nanoparticles. *Environmental science and pollution research*, 22(11): 8549-8558. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-4015-0>.
- Fenu, G., Francesca, M. M. (2020). DSS LANDS: a decision support system for agriculture in Sardinia. *HighTech and Innovation Journal*, 1:129-135. <https://doi.org/10.28991/HIJ-2020-01-03-05>.
- Foladori, G., Bejarano, F., Invernizzi, N. (2013). Nanotecnología: gestión y reglamentación de riesgos para la salud y medio ambiente en América Latina y el Caribe. *Trabalho, Educação e Saúde*, 11: 145-167, Brasil.
- Foladori, G. (2017). Occupational and environmental safety standards in nanotechnology: International Organization for Standardization, Latin America and Beyond. *Economic and Labour Relations Review*, 28(4): 538-54. <https://doi.org/10.1177/1035304617719802>.
- Gaviria-Arroyave, M. I., Cano, J. B., Peñuela, G. A. (2020). Nanomaterial-based fluorescent biosensors for monitoring environmental pollutants: a critical review. *Talanta Open*, 100006. <https://doi.org/10.1016/j.talo.2020.100006>.
- González-García, Y., Cárdenas-Álvarez, C., Cadenas-Pliego, G., Benavides-Mendoza, A., Cabrera-de-la-Fuente, M., Sandoval-Rangel, A., Valdés-Reyna, J., Juárez-Maldonado, A. (2021a). Effect of three nanoparticles (Se, Si and Cu) on the bioactive compounds of bell pepper fruits under saline stress. *Plants*, 10(2): 217. <https://doi.org/10.3390/plants10020217>.
- González-García, Y., González-Moscoso, M., Hernández-Hernández, H., Méndez-López, A., Juárez-Maldonado, A. (2021b). Induction of stress tolerance in crops by applying nanomaterials. *Nanotechnology in plant growth promotion and protection: Recent Advances and Impacts*, 129-169. <https://doi.org/10.1002/9781119745884.ch8>.
- Griffiths, B. S., Römbke, J., Schmelz, R. M., Scheffczyk, A., Faber, J. H., Bloem, J., ... y Stone, D. (2016). Selecting cost effective and policy-relevant biological indicators for European monitoring of soil biodiversity and ecosystem function. *Ecological Indicators*, 69: 213-223. <https://doi.org/10.1016/j.ecolind.2016.04.023>.
- Grün, A. L., Scheid, P., Hauröder, B., Emmerling, C., Manz, W. (2017). Assessment of the effect of silver nanoparticles on the relevant soil protozoan genus *Acanthamoeba*. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 180 (5): 602-613. <https://doi.org/10.1002/jpln.201700277>.
- Gupta, S. D., Agarwal, A., Pradhan, S. (2018). Phytostimulatory effect of silver nanoparticles (AgNPs) on rice seedling growth: An insight from antioxidative enzyme activities and gene expression patterns. *Ecotoxicology and environmental safety*, 161, 624-633. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.06.023>.
- Hayes, K. L., Mui, J., Song, B., Sani, E. S., Eisenman, S. W., Sheffield, J. B., Kim, B. (2020). Effects, uptake, and translocation of aluminum oxide nanoparticles in lettuce: A comparison study to phytotoxic aluminum ions. *Science of The Total Environment*, 719: 137393. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137393>.

- He, H., Sun, D. W., Wu, Z., Pu, H., Wei, Q. (2021). On-off-on fluorescent nanosensing: Materials, detection strategies and recent food applications. *Trends in Food Science & Technology*, 119: 243-256. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.11.029>.
- He, X., Deng, H., Hwang, H. M. (2019). The current application of nanotechnology in food and agriculture. *Journal of Food and Drug Analysis*, 27(1): 1-21. <https://doi.org/10.1016/j.jfda.2018.12.002>.
- He, Y., Xiao, S., Dong, T., Nie, P. (2019). Gold nanoparticles with different particle sizes for the quantitative determination of chlorpyrifos residues in soil by SERS. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(11): 2817. <https://doi.org/10.3390/ijms20112817>.
- Heikal, Y. M., Abdel-Aziz, H. M. (2021). Toxicology and safety aspects of nanosensor on environment, food, and agriculture. En *Nanosensors for Environment, Food and Agriculture*, 1: 139-156. Springer.
- Hernández-Hernández, H., Quiterio-Gutiérrez, T., Cadenas-Pliego, G., Ortega-Ortiz, H., Hernández-Fuentes, A. D., Cabrera de la Fuente, M., Valdés-Reyna, J., Juárez-Maldonado, A. (2019). Impact of selenium and copper nanoparticles on yield, antioxidant system, and fruit quality of tomato plants. *Plants*, 8(10): 355. <https://doi.org/10.3390/plants8100355>.
- Hernández-Tenorio, F., Orozco-Sánchez, F. (2020). Nanoformulaciones de bioinsecticidas botánicos para el control de plagas agrícolas. *Revista de la Facultad de Ciencias* 9: 72-91. <https://doi.org/10.15446/rev.fac.cienc.v9n1.81401>.
- Hong, C., Ye, S., Dai, C., Wu, C., Chen, L., Huang, Z. (2020). Sensitive and on-site detection of glyphosate based on papain-stabilized fluorescent gold nanoclusters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 412(29): 8177-8184. <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02952-7>.
- Hou, J., Wang, L., Wang, C., Zhang, S., Liu, H., Li, S., Wang, X. (2019). Toxicity and mechanisms of action of titanium dioxide nanoparticles in living organisms. *Journal of Environmental Sciences*, 75: 40-53. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.06.010>.
- Hui, C., Zhang, Y., Ni, X., Cheng, Q., Zhao, Y., Zhao, Y., Du, L., Jiang, H. (2021). Interactions of iron-based nanoparticles with soil dissolved organic matter: adsorption, aging, and effects on hexavalent chromium removal. *Journal of Hazardous Materials*, 406: 124650. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124650>.
- Husein, D. Z., Hassanien, R., Al-Hakkani, M. F. (2019). Green-synthesized copper nano-adsorbent for the removal of pharmaceutical pollutants from real wastewater samples. *Heliyon*, 5(8): e02339. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02339>.
- Hussain, A., Ali, S., Rizwan, M., ur Rehman, M. Z., Javed, M. R., Imran, M., Chatha, S. A. S Nazir, R. (2018). Zinc oxide nanoparticles alter the wheat physiological response and reduce the cadmium uptake by plants. *Environmental Pollution*, 242: 1518-1526 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.08.036>.
- Hussain, B., Lin, Q., Hamid, Y., Sanaullah, M., Di, L., Khan, M. B., He, Z., Yang, X. (2020). Foliage application of selenium and silicon nanoparticles alleviates Cd and Pb toxicity in rice (*Oryza sativa* L.). *Science of the Total Environment*, 712: 136497. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136497>.

- Hussain, M., Raja, N. I., Iqbal, M., Ejaz, M., Aslam, S. (2019). Green synthesis and evaluation of silver nanoparticles for antimicrobial and biochemical profiling in Kinnow (*Citrus reticulata* L.) to enhance fruit quality and productivity under biotic stress. *IET nanobiotechnology*, 13(3): 250-256. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2018.5049>.
- Ibrahim, E., Fouad, H., Zhang, M., Zhang, Y., Qiu, W., Yan, C., ... y Chen, J. (2019). Biosynthesis of silver nanoparticles using endophytic bacteria and their role in inhibition of rice pathogenic bacteria and plant growth promotion. *RSC advances*, 9(50): 29293-29299. <https://doi.org/10.1039/C9RA04246F>.
- Illés, E., Tombácz, E. (2006). The effect of humic acid adsorption on pH-dependent surface charging and aggregation of magnetite nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 295: 115-123. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.08.003>.
- Ioannou, A., Gohari, G., Papaphilippou, P., Panahirad, S., Akbari, A., Dadpour, M. R., ... y Fotopoulos, V. (2020). Advanced nanomaterials in agriculture under a changing climate: the way to the future? *Environmental and Experimental Botany*, 176: 104048. <https://doi.org/10.1016/j.envexpbot.2020.104048>.
- Jahani, M., Khavari-Nejad, R. A., Mahmoodzadeh, H., Saadatmand, S. (2020). Effects of cobalt oxide nanoparticles (Co₃O₄ NPs) on ion leakage, total phenol, antioxidant enzymes activities and cobalt accumulation in *Brassica napus* L. *Notulae Botanicae Horti Agrobotanici Cluj-Napoca*, 48(3): 1260-1275. <https://doi.org/10.15835/nbha48311766>.
- Jeevanandam, J., Barhoum, A., Chan, Y. S., Dufresne, A., Danquah, M. K. (2018). Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 9(1): 1050-1074. <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.98>.
- Jiang, Y., Yu, L., Sun, H., Yin, X., Wang, C., Mathews, S., Wang, N. (2017). Transport of natural soil nanoparticles in saturated porous media: effects of pH and ionic strength. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 29(1): 186-196. <https://doi.org/10.1080/09542299.2017.1403293>.
- Joshi, A., Kaur, S., Dharamvir, K., Nayyar, H., Verma, G. (2018). Multi-walled carbon nanotubes applied through seed-priming influence early germination, root hair growth and yield of bread wheat (*Triticum aestivum* L.). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(8): 3148-3160. <https://doi.org/10.1002/jsfa.8818>.
- Juárez-Maldonado, A. (2021). Impact of nanomaterials on plants: what other implications do they have? *Biocell*, 46(3): 651-654. <https://doi.org/10.32604/biocell.2022.017350>.
- Kamran, M., Ali, H., Saeed, M. F., Bakhat, H. F., Hassan, Z., Tahir, M., ... y Shah, G. M. (2020). Unraveling the toxic effects of iron oxide nanoparticles on nitrogen cycling through manure-soil-plant continuum. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 205: 111099. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.111099>.
- Kaphle, A., Navya, P. N., Umapathi, A., Daima, H. K. (2018). Nanomaterials for agriculture, food and environment: applications, toxicity and regulation. *Environmental chemistry letters*, 16(1): 43-58. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0662-y>.
- Kaphle, A., Navya, P. N., Umapathi, A., Chopra, M., Daima, H. K. (2017). Nanomate-

- rial impact, toxicity and regulation in agriculture, food and environment. En *Nanoscience in food and agriculture 5*. Springer, Cham., 205-242. https://doi.org/10.1007/978-3-319-58496-6_8.
- Kashyap, P. L., Kumar, S., Jasrotia, P., Singh, D. P., Singh, G. P. (2019). Nanosensors for plant disease diagnosis: current understanding and future perspectives. En Pudake, R., Chauhan, N., Kole, C. (eds.), *Nanoscience for sustainable agriculture*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-97852-9_9.
- Kasote, D. M., Lee, J. H., Jayaprakasha, G. K., Patil, B. S. (2019). Seed priming with iron oxide nanoparticles modulate antioxidant potential and defense-linked hormones in watermelon seedlings. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 7(5): 5142-5151. PubAg U.S. Department of Agriculture.
- Khan, I., Raza, M. A., Awan, S. A., Shah, G. A., Rizwan, M., Ali, B., Tariq, R., Hassan, M. J., Alyemeni, M. N., Brestic, M., Zhang, X., Ali, S., Huang, L. (2020). Amelioration of salt induced toxicity in pearl millet by seed priming with silver nanoparticles (AgNPs): the oxidative damage, antioxidant enzymes and ions uptake are major determinants of salt tolerant capacity. *Plant Physiology and Biochemistry*, 156: 221-232. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2020.09.018>.
- Khan, M. N., Mobin, M., Abbas, Z. K., AlMutairi, K. A., Siddiqui, Z. H. (2017). Role of nanomaterials in plants under challenging environments. *Plant Physiology and Biochemistry*, 110: 194-209. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.05.038>.
- Kim, S., Kim, J., Lee, I. (2011). Effects of Zn and ZnO nanoparticles and Zn²⁺ on soil enzyme activity and bioaccumulation of Zn in *Cucumis sativus*. *Chemistry and Ecology*, 27: 49-55. <https://doi.org/10.1080/02757540.2010.529074>.
- Kőrösi, L., Pertics, B., Schneider, G., Bognár, B., Kovács, J., Meynen, V., Scarpellini, A., Pasquale, L., Prato, M. (2020). Photocatalytic inactivation of plant pathogenic bacteria using TiO₂ nanoparticles prepared hydrothermally. *Nanomaterials*, 10(9): 1730. <https://doi.org/10.3390/nano10091730>.
- Kraas, M., Schlich, K., Knopf, B., Wege, F., Kägi, R., Terytze, K., Hund-Rinke, K. (2017). Long-term effects of sulfidized silver nanoparticles in sewage sludge on soil microflora. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 36: 3305-3313. <https://doi.org/10.1002/etc.3904>.
- Kumaraswamy, R. V., Kumari, S., Choudhary, R. C., Pal, A., Raliya, R., Biswas, P., Saharan, V. (2018). Engineered chitosan based nanomaterials: bioactivities, mechanisms and perspectives in plant protection and growth. *International Journal of Biological Macromolecules*, 113: 494-506. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.130>.
- Larsson, S., Jansson, M., Boholm, Å. (2019). Expert stakeholders' perception of nanotechnology: risk, benefit, knowledge, and regulation. *Journal of Nanoparticle Research*, 21(3): 1-17. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4498-1>.
- Larue, C., Baratange, C., Vantelon, D., Khodja, H., Surlé S., Elger, A., Carrière M. (2018). Influence of soil type on TiO₂ nanoparticle fate in an agro-ecosystem. *Science of the Total Environment*, 630: 609-617. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.264>.
- Li, B., Chen, Y., Liang, W. Z., Mu, L., Bridges, W. C., Jacobson, A. R., Darnault, C. J.

- (2017). Influence of cerium oxide nanoparticles on the soil enzyme activities in a soil-grass microcosm system. *Geoderma*, 299:54-62. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.03.027>.
- Li, Y., Zhu, N., Liang, X., Bai, X., Zheng, L., Zhao, J., Li, Y., Zhang, Z., Gao, Y. (2020). Silica nanoparticles alleviate mercury toxicity via immobilization and inactivation of Hg (ii) in soybean (*Glycine max*). *Environmental Science: Nano*, 7(6): 1807-1817. <https://doi.org/10.1039/D0EN00091D>.
- Lian, J., Zhao, L., Wu, J., Xiong, H., Bao, Y., Zeb, A., Tang, J., Liu, W. (2020). Foliar spray of TiO₂ nanoparticles prevails over root application in reducing Cd accumulation and mitigating Cd-induced phytotoxicity in maize (*Zea mays* L.). *Chemosphere*, 239: 124794. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124794>.
- Lira-Saldívar, R. H., Méndez Argüello, B., De los Santos Villarreal, G., Vera Reyes, I. (2018). Potencial de la nanotecnología en la agricultura. *Acta Universitaria*, 28(2): 9-24, México. <https://doi.org/10.15174/au.2018.1575>.
- Lira-Saldívar, R. H., Méndez Argüello, B., De los Santos Villarreal, G., Vera Reyes, I. (2018). Agronotecnología: una nueva herramienta para la agricultura moderna. *Revista de la Facultad de Ciencias Agrarias UNCuyo*, 50(2): 395-411.
- Lombi, E., Donner, E., Dusinska, M., Wickson, F. (2019). A one health approach to managing the applications and implications of nanotechnologies in agriculture. *Nature Nanotechnology*, 14(6): 523-31. <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0460-8>.
- Lu, Y., Lan, Q., Zhang, C., Liu, B., Wang, X., Xu, X., Liang, X. (2021). Trace-level sensing of phosphate for natural soils by a nano-screen-printed electrode. *Environmental Science & Technology*, 55(19): 13093-13102. <https://doi.org/10.1021/acs.est.1c05363>.
- Macůrková, A., Maryška L., Jindřichová, B., Drobníková, T., Vrchotová, B., Pospíchalová, R., Záruba, K., Hubáček, T., Siegel, J., Burketová, L., Lovecká, P., Valentová, O. (2021). Effect of round-shaped silver nanoparticles on the genetic and functional diversity of soil microbial community in soil and “soil-plant” systems. *Applied Soil Ecology*, 168: 104165. <https://doi.org/10.1016/j.apsoil.2021.104165>.
- Mankad, M., Patil, G., Patel, D., Patel, P., Patel, A. (2020). Comparative studies of sunlight mediated green synthesis of silver nanoparticles from *Azadirachta indica* leaf extract and its antibacterial effect on *Xanthomonas oryzae* pv. *oryzae*. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1): 2865-2872. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.07.016>.
- Memari-Tabrizi, E. F., Yousefpour-Dokhanieh, A., Babashpour-Asl, M. (2021). Foliar-applied silicon nanoparticles mitigate cadmium stress through physiochemical changes to improve growth, antioxidant capacity, and essential oil profile of summer savory (*Satureja hortensis* L.). *Plant Physiology and Biochemistry*, 165: 71-79. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2021.04.040>.
- Mishra, M., Dashora, K., Srivastava, A., Fasake, V. D., Nag, R. H. (2019). Prospects, challenges and need for regulation of nanotechnology with special reference to India. *Ecotoxicology and environmental safety*, 171: 677-682. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.12.085>.

- Mitter, N., Hussey, K. (2019). Moving policy and regulation forward for nanotechnology applications in agriculture. *Nature nanotechnology*, 14(6): 508-510. <https://doi.org/10.1038/s41565-019-0464-4>.
- Mosa, K. A., Ismail, A., Helmy, M. (2017). *Plant stress tolerance: an integrated omics approach*. Cham, Switzerland: Springer.
- Munir, T., Rizwan, M., Kashif, M., Shahzad, A., Ali, S., Amin, N., ... e Imran, M. (2018). Effect of zinc oxide nanoparticles on the growth and Zn uptake in wheat (*Triticum aestivum* L.) by seed priming method. *Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures* (DJNB): 13(1).
- Nandhini, M., Rajini, S. B., Udayashankar, A. C., Niranjana, S. R., Lund, O. S., Shetty, H. S., Prakash, H. S. (2019). Biofabricated zinc oxide nanoparticles as an eco-friendly alternative for growth promotion and management of downy mildew of pearl millet. *Crop Protection*, 121: 103-112. <https://doi.org/10.1016/j.cropro.2019.03.015>.
- Nasrollahzadeh, M., Sajjadi, M., Irvani, S., Varma, R. S. (2021). Green-synthesized nanocatalysts and nanomaterials for water treatment: Current challenges and future perspectives. *Journal of Hazardous Materials*, 401: 123401. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123401>.
- Nazaralian, S., Majd, A., Irian, S., Najafi, F., Ghahremaninejad, F., Landberg, T., Greger, M. (2017). Comparison of silicon nanoparticles and silicate treatments in fenu-greek. *Plant Physiology and Biochemistry*, 115: 25-33. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2017.03.009>.
- Nishu, S. D., Park, S., Ji, Y., Han, I., Key, J., Lee, T. K. (2020). The effect of engineered PLGA nanoparticles on nitrifying bacteria in the soil environment. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 84: 297-304. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2020.01.011>.
- Nithya, K., A. Sathish, P. S. Kumar, T. Ramachandran. (2018). Fast kinetics and high adsorption capacity of green extract capped superparamagnetic iron oxide nanoparticles for the adsorption of Ni(II) ions. *J. Ind. Eng. Chem.* 59: 230-241. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X17305683>.
- Nomngongo, P. N., Ngila, J. C., Musyoka, S. M., Msagati, T. A., Moodley, B. (2013). A solid phase extraction procedure based on electrospun cellulose-g-oxolane-2, 5-dione nanofibers for trace determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Zn in gasoline samples by ICP-OES. *Analytical Methods*, 5(12): 3000-3008. <https://doi.org/10.1039/C3AY26543A>.
- Nuruzzaman, M. D., Rahman, M. M., Liu, Y., Naidu, R. (2016). Nanoencapsulation, nano-guard for pesticides: a new window for safe application. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(7): 1447-1483. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b05214>.
- OECD. (2022). *Recommendation of the Council on OECD Legal Instruments the Safety Testing and Assessment of Manufactured Nanomaterials*. <https://www.oecd.org/chemicalsafety/oecd-countries-address-the-safety-of-manufactured-nanomaterials.htm>.
- Peng, C., Tong, H., Shen, C., Sun, L., Yuan, P., He, M., Shi, J. (2020). Bioavailability and translocation of metal oxide nanoparticles in the soil-rice plant system.

Science of The Total Environment, 713: 136662. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.136662>.

- Pérez-Hernández, H., Fernández-Luqueño, F., Huerta-Lwanga, E., Mendoza-Vega, J., Álvarez-Solís J. D. (2020). Effect of engineered nanoparticles on soil biota: Do they improve the soil quality and crop production or jeopardize them? *Land Degradation & Development*, 31(16): 2213-2230. <https://doi.org/10.1002/ldr.3595>.
- 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, and Soil Pollution*, 232(10): 435. <https://doi.org/10.1007/s11270-021-05370-2>.
- Pérez-Labrada, F., López-Vargas, E. R., Ortega-Ortiz, H., Cadenas-Pliego, G., Benavides-Mendoza, A., Juárez-Maldonado, A. (2019). Responses of tomato plants under saline stress to foliar application of copper nanoparticles. *Plants*, 8(6): 151. <https://doi.org/10.3390/plants8060151>.
- Peyrot, C., Wilkinson, K. J., Desrosiers, M., Sauvé, S. (2014). Effects of silver nanoparticles on soil enzyme activities with and without added organic matter. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 33(1): 115-125. <https://doi.org/10.1002/etc.2398>.
- Qian, Y., Yao, J., Russel, M., Wang, X., Sandy, E. H. (2016). Exploring medium-term impact of oxide nanoparticles on soil microbial activity by isothermal microcalorimetry and urease assay. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 35(2): 395-403. <https://doi.org/10.1002/ep.12245>.
- Qu, H., Ma, C., Xing, W., Xue, L., Liu, H., White, J. C., ... y Xing, B. (2022). Effects of copper oxide nanoparticles on *Salix* growth, soil enzyme activity and microbial community composition in a wetland mesocosm. *Journal of Hazardous Materials*, 424: 127676. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127676>.
- Quiterio-Gutiérrez, T., Ortega-Ortiz, H., Cadenas-Pliego, G., Hernández-Fuentes, A. D., Sandoval-Rangel, A., Benavides-Mendoza, A., Cabrera-De la Fuente, M., Juárez-Maldonado, A. (2019). The application of selenium and copper nanoparticles modifies the biochemical responses of tomato plants under stress by *Alternaria solani*. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(8): 1950. <https://doi.org/10.3390/ijms20081950>.
- Raj, S. N., Anooj, E. S., Rajendran, K., Vallinayagam, S. (2021). A comprehensive review on regulatory invention of nano pesticides in agricultural nano formulation and food system. *Journal of Molecular Structure*, 130517. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130517>.
- Rajput, V., Minkina, T., Mazarji, M., Shende, S., Sushkova, S., Mandzhieva, S., Burachevs-kaya, M., Chaplygin, V., Singh, A., Jatav, H. (2020). Accumulation of nanoparticles in the soil-plant systems and their effects on human health. *Annals of Agricultural Sciences*, 65(2): 137-143. <https://doi.org/10.1016/j.aoas.2020.08.001>.
- Raliya, R., Franke, C., Chavalmane, S., Nair, R., Reed, N., Biswas, P. (2016). Quantita-

- tive understanding of nanoparticle uptake in watermelon plants. *Frontiers in Plant Science*, 7, 1288. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.01288>.
- Rawtani, D., Rao, P. K., Hussain, C. M. (2020). Recent advances in analytical, bioanalytical and miscellaneous applications of green nanomaterial. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116109. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116109>.
- Rico, C. M., Peralta-Videa, J. R., Gardea-Torresdey, J. L. (2015). Chemistry, biochemistry of nanoparticles, and their role in antioxidant defense system in plants. *En Nanotechnology and plant sciences*. Cham, Suwitzerland: Springer, 1-17.
- Rizwan, M., Ali, S., Ali, B., Adrees, M., Arshad, M., Hussain, A. *et al.* (2019). Zinc and iron oxide nanoparticles improved the plant growth and reduced the oxidative stress and cadmium concentration in wheat. *Chemosphere*, 214: 269-277. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.120>.
- Romero-Freire, A., Lofts, S., Martín Peinado, F. J., Van Gestel, C. A. (2017). Effects of aging and soil properties on zinc oxide nanoparticle availability and its ecotoxicological effects to the earthworm *Eisenia andrei*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 36(1): 137-146. <https://doi.org/10.1002/etc.3512>.
- Romero, I. C. M. (2020). Principios para la supervisión y regulación de nanomateriales y nanotecnología. *Literatura gris*, 2020: 1-24. Universidad Militar Nueva Granada, Colombia. <https://doi.org/10.18359/litgris.5074>.
- Salama, D. M., Osman, S. A., Abd El-Aziz, M. E., Abd Elwahed, M. S., Shaaban, E. A. (2019). Effect of zinc oxide nanoparticles on the growth, genomic DNA, production and the quality of common dry bean (*Phaseolus vulgaris*). *Biocatalysis and Agricultural Biotechnology*, 18: 101083. <https://doi.org/10.1016/j.cbab.2019.101083>.
- Saleem, H., Zaidi, S. J. (2020). Recent developments in the application of nanomaterials in agroecosystems. *Nanomaterials*, 10(12): 2411. <https://doi.org/10.3390/nano10122411>.
- Saleh, T. A. (2020). Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environmental Technology & Innovation*, 101067. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101067>.
- Schimpf, M. G., Milesi, M. M., Zanardi, M. V., Varayoud, J. (2021). Disruption of developmental programming with long-term consequences after exposure to a glyphosate-based herbicide in a rat model. *Food and Chemical Toxicology*, 112695. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112695>.
- Shafiq, F., Iqbal, M., Ali, M., Ashraf, M. A. (2019). Seed pre-treatment with polyhydroxy fullerene nanoparticles confer salt tolerance in wheat through upregulation of H₂O₂ neutralizing enzymes and phosphorus uptake. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 19(4): 734-742.
- Shah, T., Latif, S., Saeed, F., Ali, I., Ullah, S., Alsahli, A. A., ... y Ahmad, P. (2021). Seed priming with titanium dioxide nanoparticles enhances seed vigor, leaf water status, and antioxidant enzyme activities in maize (*Zea mays* L.) under salinity stress. *Journal of King Saud University-Science*, 33(1): 101207. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2020.10.004>.
- Sharma, P., Pandey, V., Sharma, M. M. M., Patra, A., Singh, B., Mehta, S., Husen, A. (2021). A review on biosensors and nanosensors application in agroecosys-

- tems. *Nanoscale Research Letters*, 16(1): 1-24. <https://doi.org/10.1186/s11671-021-03593-0>.
- Simonin, M., Colman, B. P., Anderson, S. M., King, R. S., Ruis, M. T., Avellan, A., Bergemann, C. M., Perrotta, B. G., Geitner, N. K., Ho, Mengchi, De la Barrera, B., Unrine, J. M., Lowry, G. V., Richardson, C. J., Wiesner, M. R., Bernhardt, E. S. (2018). Engineered nanoparticles interact with nutrients to intensify eutrophication in a wetland ecosystem experiment. *Ecological Applications*, 28: 1435-1449. <https://doi.org/10.1002/eap.1742>.
- Sotoodehnia-Korani, S., Iranbakhsh, A., Ebadi, M., Majd, A., Ardebili, Z. O. (2020). Selenium nanoparticles induced variations in growth, morphology, anatomy, biochemistry, gene expression, and epigenetic DNA methylation in *Capsicum annuum*; an *in vitro* study. *Environmental Pollution*, 265: 114727. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.114727>.
- Srivastava, A. K., Dev, A., Karmakar, S. (2018). Nanosensors and nanobiosensors in food and agriculture. *Environmental Chemistry Letters*, 16(1): 161-182. <https://doi.org/10.1007/s10311-017-0674-7>.
- Stevens, A. W. (2018). Review: The economics of soil health. *Food Policy*, 89: 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.foodpol.2018.08.005>.
- Sun, L., Xue, Y., Peng, C., Xu, C., Shi, J. (2020). Influence of sulfur fertilization on CuO nanoparticles migration and transformation in soil pore water from the rice (*Oryza sativa* L.) rhizosphere. *Environmental Pollution*, 257: 113608. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113608>.
- Sundaria, N., Singh, M., Upreti, P., Chauhan, R. P., Jaiswal, J. P., Kumar, A. (2019). Seed priming with iron oxide nanoparticles triggers iron acquisition and biofortification in wheat (*Triticum aestivum* L.) grains. *Journal of Plant Growth Regulation*, 38(1): 122-131. <https://doi.org/10.1007/s00344-018-9818-7>.
- Surendranath, A., Mohanan, P. V. (2021). Impact of nanoparticles in balancing the ecosystem. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 11(3): 10461-10481. <https://doi.org/10.33263/BRIAC113.1046110481>.
- Tarannum, N., Divya, Y. K. Gautam. (2019). Facile green synthesis and applications of silver nanoparticles: A state-of-the-art review. *RSC Advances*, 60.
- Temizel-Sekeryan, S., Hicks, A. L. (2020). Global environmental impacts of silver nanoparticle production methods supported by life cycle assessment. *Resources, Conservation and Recycling*, 156: 104676. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104676>.
- Thangadurai, D., Shettar, A. K., Sangeetha, J., Adetunji, C. O., Islam, S., Al-Tawaha, A. R. M. S. (2021). Nanosensors for detection and evaluation of organic compounds in soil. En *Nanomaterials for soil remediation*. Elsevier, 205-219.
- Tripathi, D. K., Singh, V. P., Prasad, S. M., Chauhan, D. K., Dubey, N. K. (2015). Silicon nanoparticles (SiNp) alleviate chromium (VI) phytotoxicity in *Pisum sativum* (L.) seedlings. *Plant Physiology and Biochemistry*, 96: 189-198. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2015.07.026>.
- Tripathi, D. K., Tripathi, A., Singh, S., Singh, Y., Vishwakarma, K., Yadav, G., ... y Chauhan, D. K. (2017). Uptake, accumulation and toxicity of silver nanopar-

- title in autotrophic plants, and heterotrophic microbes: a concentric review. *Frontiers in Microbiology*, 8: 7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.00007>.
- Tümay, S. O., Şenocak, A., Sarı, E., Şanko, V., Durmuş, M., Demirbas, E. (2021). A new perspective for electrochemical determination of parathion and chlorantraniliprole pesticides via carbon nanotube-based thiophene-ferrocene appended hybrid nanosensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 130344. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2021.130344>.
- Umapathi, R., Sonwal, S., Lee, M. J., Rani, G. M., Lee, E. S., Jeon, T. J., Huh, Y. S. (2021). Colorimetric based on-site sensing strategies for the rapid detection of pesticides in agricultural foods: New horizons, perspectives, and challenges. *Coordination Chemistry Reviews*, 446, 214061. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214061>.
- Ur Rahim, H., Qaswar, M., Uddin, M., Giannini, C., Herrera, M. L., Rea, G. (2021). Nano-enable materials promoting sustainability and resilience in modern agriculture. *Nanomaterials*, 11(8): 2068. <https://doi.org/10.3390/nano11082068>.
- Usman, M., Farooq, M., Wakeel, A., Nawaz, A., Cheema, S. A., ur Rehman, H., Ashraf, I., Sanallah, 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>.
- Van Dijk, H., Fischer, A. R., Marvin, H. J., Van Trijp, H. C. (2017). Determinants of stakeholders' attitudes towards a new technology: nanotechnology applications for food, water, energy and medicine. *Journal of Risk Research*, 20(2): 277-298. <https://doi.org/10.1080/13669877.2015.1057198>.
- Verma, S., Nizam, S., Verma, P. K. (2013). Biotic and abiotic stress signaling in plants. En Sarwat Mryam, Ahmad Altaf y Abdin MZ (eds.), *Stress signaling in plants: genomics and proteomics perspectives*, 1: 25-49.
- Wang, D., Jaisi, D. P., Yan, J., Jin, Y., Zhou, D. (2015). Transport and retention of polyvinylpyrrolidone-coated silver nanoparticles in natural soils. *Vadose Zone Journal*, 14(7). <https://doi.org/10.2136/vzj2015.01.0007>.
- Wang, M., Gao, B., Tang, D. (2016). Review of key factors controlling engineered nanoparticle transport in porous media. *Journal of Hazardous Materials*, 318: 233-246. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.06.065>.
- Wei, W. J., Li, L., Gao, Y. P., Wang, Q., Zhou, Y. Y., Liu, X., Yang, Y. (2021). Enzyme digestion combined with SP-ICP-MS analysis to characterize the bioaccumulation of gold nanoparticles by mustard and lettuce plants. *Science of the Total Environment*, 777: 146038. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.146038>.
- Wu, H., Nißler, R., Morris, V., Herrmann, N., Hu, P., Jeon, S. J., Kruss, S., Giraldo, J. P. (2020). Monitoring plant health with near-infrared fluorescent H₂O₂ nanosensors. *Nano letters*, 20(4): 2432-2442. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b05159>.
- Xiaohong, L. I. U., Juan, W. A. N. G., Lingli, W. U., Zhang, L., Youbin, S. I. (2021). Impacts of silver nanoparticles on enzymatic activities, nitrifying bacteria, and nitrogen transformation in soil amended with ammonium and nitrate. *Pedosphere*, 31(6): 934-943. [https://doi.org/10.1016/S1002-0160\(21\)60036-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0160(21)60036-X).

- Xin, X., Zhao, F., Zhao, H., Goodrich, S. L., Hill, M. R., Sumerlin, B. S., Stoffella, P. J., Wright, A. L., He, Z. (2020). Comparative assessment of polymeric and other nanoparticles impacts on soil microbial and biochemical properties. *Geoderma*, 367: 114278. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2020.114278>.
- Xing, Y., Yi, R., Yang, H., Xu, Q., Huang, R., Tang, J., ... y Yu, J. (2021). Antifungal effect of chitosan/nano-TiO₂ composite coatings against colletotrichum gloeosporioides, *Cladosporium oxysporum* and *Penicillium steckii*. *Molecules*, 26(15): 4401. <https://doi.org/10.3390/molecules26154401>.
- Yang, W., Cheng, P., Adams, C. A., Zhang, S., Sun, Y., Yu, H., Wang, F. (2021). Effects of microplastics on plant growth and arbuscular mycorrhizal fungal communities in a soil spiked with ZnO nanoparticles. *Soil Biology and Biochemistry*, 155: 108179. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2021.108179>.
- Younis, S. A., Ki, H. K., Sabry, M. S., Vasileios, A., Yiu, F. T, Jörg, R., Akash, D., Brown, R. J. C. (2021). Advancements of nanotechnologies in crop promotion and soil fertility: Benefits, life cycle assessment, and legislation policies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 152. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111686>.
- Zahedi, S. M., Moharrami, F., Sarikhani, S., Padervand, M. (2020). Selenium and silica nanostructure-based recovery of strawberry plants subjected to drought stress. *Scientific reports*, 10(1): 1-18. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-74273-9>.
- Zhai, Y., Chen, L., Liu, G., Song, L., Arenas-Lago, D., Kong, L., Peijnenburg, W., Vijver, M. G. (2021). Compositional and functional responses of bacterial community to titanium dioxide nanoparticles varied with soil heterogeneity and exposure duration. *Science of the Total Environment*, 773: 144895. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144895>.
- Zhai, Y., Hunting, E. R., Liu, G., Baas, E., Peijnenburg, W. J., Vijver, M. G. (2019). Compositional alterations in soil bacterial communities exposed to TiO₂ nanoparticles are not reflected in functional impacts. *Environmental research*, 178: 108713. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2019.108713>.
- Zhang, H., Yue, M., Zheng, X., Xie, C., Zhou, H., Li, L. (2017). Physiological effects of single-and multi-walled carbon nanotubes on rice seedlings. *IEEE Transactions on Nanobioscience*, 16(7): 563-570. <https://doi.org/10.1109/TNB.2017.2715359>.
- Zhao, J., Tang, J., Dang, T. (2022). Influence of extracellular polymeric substances on the heteroaggregation between CeO₂ nanoparticles and soil mineral particles. *Science of The Total Environment*, 806: 150358. <https://doi.org/10.1016/j.s.citotenv.2021.150358>.
- 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: 125394. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125394>.
- Zhao, L., Lu, L., Wang, A., Zhang, H., Huang, M., Wu, H., ... y Ji, R. (2020). Nanobiotechnology in agriculture: use of nanomaterials to promote plant growth and stress tolerance. *Journal of agricultural and food chemistry*, 68(7): 1935-1947. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.9b06615>.

Zhou, D. M., Jin, S. Y., Wang, Y. J., Wang, P., Weng, N. Y., Wang, Y. (2012). Assessing the impact of iron-based nanoparticles on pH, dissolved organic carbon, and nutrient availability in soils. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*, 21(1): 101-114. <https://doi.org/10.1080/15320383.2012.636778>.

Zhu, Y., Wu, J., Chen, M., Liu, X., Xiong, Y., Wang, Y., Fen, T., Kang, S., Wang, X. (2019). Recent advances in the biotoxicity of metal oxide nanoparticles: Impacts on plants, animals and microorganisms. *Chemosphere*, 237: 124403. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124403>.

Potencial de los nanomateriales en la agricultura: retos y oportunidades[◇]

The potential of nanomaterials in agriculture: challenges and opportunities

Vicente Rodríguez-González,* Erik Díaz-Cervantes**

ABSTRACT: Climate change and society evolution ask for an optimization of agriculture practices and/or new trends to attain a sustainable agriculture. The materials science can provide the appropriate tools to agricultural activities and phenomena from germination, growth up to harvest and post-harvest of agricultural products. Here, relevant recent results focused on the sustainability features reports provided by the usage of nanomaterials are reviewed and discussed to point out the challenges and opportunities of nanoscience in the novel agriculture era. Nanomaterials offer a platform to fertilizer delivering, mediate pollution in water and air and control the pathogenic microorganisms which occur in agriculture processes. Those viable nanomaterials syntheses together with standardized evaluation are important aspects in generating new categories of technicians and scientists in this emerging interdisciplinary kind of agriculture. The correct legislation can be obtained if there are worldwide protocols to work with, that is, protocols which included the synthesis and characterization of nanomaterials that are reproducible worldwide and developed *in-situ* to obtain real results.

KEYWORDS: sustainable agriculture, nanomaterials, phytopathogen, environmental damage.

RESUMEN: El cambio climático y la evolución de la sociedad exigen una optimización de las prácticas agrícolas y/o nuevas tendencias para lograr una agricultura sostenible. La ciencia de los materiales se erige como una excelente alternativa para coayudar a la agricultura desde la germinación y cultivo hasta la cosecha, incluyendo la distribución-almacenamiento de bienes agrícolas. En el presente trabajo, se revisaron y discutieron estudios recientes novedosos y sustentables que utilizan nanomateriales, para destacar los desafíos y oportunidades de las nanociencias y nanotecnología en una nueva era de la agricultura, generando procesos de sustentabilidad. Los nanomateriales ofrecen una plataforma para el suministro controlado de fertilizantes, la mediación de contaminantes en el agua y el aire, así como para el control de algunos microorganismos fitopatógenos que colonizan cultivos en la agricultura actual. La síntesis de nanomateriales factibles, junto con su evaluación estandarizada a nivel mundial, es importante para obtener una nueva generación de técnicos y científicos en el desarrollo de técnicas emergentes y cambios en la agricultura. La correcta legislación puede obtenerse si se tienen protocolos internacionales para trabajar, es decir, protocolos de síntesis y caracterización de nanomateriales reproducibles a nivel mundial y desarrollados *in-situ* para obtener resultados reales.

PALABRAS CLAVE: agricultura sustentable, nanomateriales, fitopatógeno, daño ambiental.

Recibido: 14 de junio, 2023. Aceptado: 6 de octubre, 2023. Publicado: 30 de octubre, 2023.

[◇] Se agradece el apoyo a través del proyecto "Materiales activos para una agricultura sustentable" del programa Ciencia de Frontera de Conacyt. E. D.-C. Agradece a la Convocatoria Institucional de Investigación Científica 2023, por el apoyo al proyecto 270/2023.

* Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica A. C.

** Universidad de Guanajuato, Gto.

Autor de correspondencia: vicente.rdz@ipicyt.edu.mx



Introducción

La agricultura actual conlleva diversos problemas ambientales, debido a estar enfocada en la producción masiva de productos agrícolas tratando de satisfacer la demanda mundial. Los problemas colaterales de esta agricultura van desde el uso intensivo de fertilizantes y pesticidas, para el control de microorganismos fitopatógenos en enormes monocultivos, hasta el cultivo de hortalizas en viveros en regiones poco factibles para bienes agrícolas, climas fríos o con baja irradiación solar anual o en zonas desérticas, por lo cual se requiere mayor cantidad de fertilizantes químicos y control de las condiciones de cultivo de los viveros. Lo anterior ha conllevado a la contaminación ambiental de campos agrícolas, al agotamiento y erosión de suelos, al incremento de filtraciones de sustancias químicas en mantos acuíferos, aire y bioacumulación en flora y fauna. La disrupción de los ecosistemas genera fauna nociva debido al cambio de biodiversidad por monocultivos y el crecimiento inesperado de floraciones de algas y microorganismos que pueden provocar efectos nocivos como la coloración de cuerpos de agua, mareas rojas, entre otros, que pueden liberar toxinas, disminuyendo la oxigenación y la irradiación solar al mismo tiempo. El cultivo masivo en grandes extensiones tiene como resultado hacerlos vulnerables a infecciones por microorganismos fitopatógenos, los cuales se reproducen fácilmente en las plantas ubicadas muy cercas unas de otras, y, por lo general, de la misma especie.

Adicionalmente, el agotamiento de acuíferos locales y/o su contaminación, aunando el daño que ocasiona el cavar pozos profundos para obtener el vital líquido, así como las diversas formas para utilizar agua salada, y recolectar agua evaporada, generando, a largo plazo, daño ambiental y deterioro de los ecosistemas.

En general podemos agrupar los problemas ocasionados por los actuales sistemas de agricultura, como se enumeran enseguida:

- Fertilización y uso de pesticidas indiscriminado.
- Agotamiento y contaminación de acuíferos.
- Alteración y pérdida de la biodiversidad.
- Cambio de uso de suelo y su agotamiento.
- Bioacumulación de contaminantes y residuos en flora y fauna.

A continuación se discuten, de forma concisa, investigaciones recientes versadas en tratar de dar solución a estos problemas generados por la agricultura moderna; claro, con el empleo de nanomateriales.

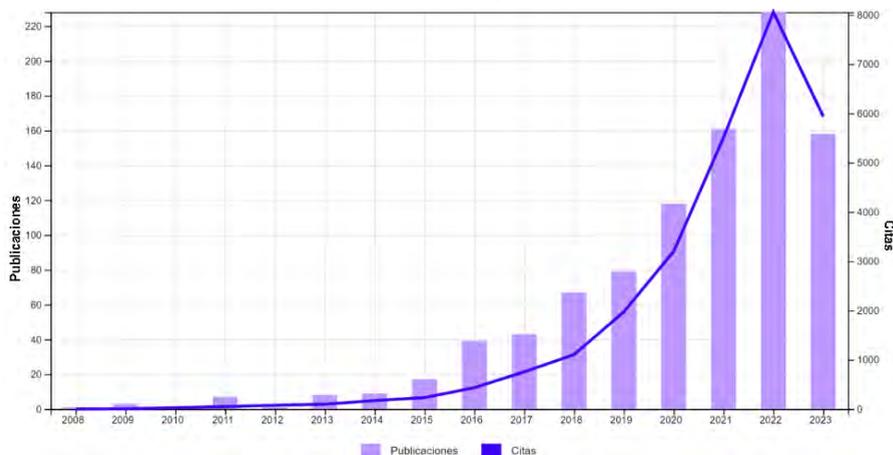
Potencial de los nanomateriales para solventar las prácticas perjudiciales de la agricultura actual

Los nanomateriales han mostrado ser una alternativa para generar una agricultura más amigable con el medio ambiente; diversos estudios presentan las

posibilidades de mejorar, mediar y remediar los problemas colaterales de la agricultura actual, previamente señalados. En el presente manuscrito se revisaron solo aquellas investigaciones que ofrecen un potencial real de generar una agricultura sostenible, considerando la naturaleza biocompatible, biodegradable y de reutilización o recuperación, así como el uso de métodos de síntesis prácticos, ecológicos y de naturaleza sostenible.

La búsqueda de publicaciones científicas recientes en la base de datos Web of Science, se realizó utilizando las palabras clave: agricultura sustentable (*sustainable agriculture*) y nanomateriales (*nanomaterials*), la plataforma arroja un total de 940 publicaciones internacionales desde el año 1900 al presente 2023, los estudios aún resultan incipientes, pero se nota un incremento notable en los últimos 5 años (2018-2023), con 8,055 citas en 2022 y 228 publicaciones, lo cual confirma un área de investigación en pleno crecimiento (figura 1).

FIGURA 1. Estadística de los trabajos publicados sobre agricultura sustentable y nanomateriales.



Obtenidos en la base de datos, Web of Science, el 29 de septiembre del 2023. Empleando las palabras clave: agricultura sustentable (*sustainable agriculture*) y nanomateriales (*nanomaterials*).

Fuente: Web of Science, *Citation report*, 2023.

En este orden, diferentes disciplinas estudian los nanomateriales como una alternativa para coadyuvar a generar una agricultura más sostenible. Las especialidades van desde la ciencia de materiales y nanociencias, la química, la ingeniería química y la química analítica. También se ha dado un enfoque de los nanomateriales biológicos (biomateriales) y el efecto de estos en fauna y flora, biología, bioquímica, biotecnología ciencias ambientales, ciencia de los alimentos, agronomía. En el contexto de la evolución y dispersión de contaminantes y pérdida de ecosistemas, el área de geociencias, toxicología, además de las matemáticas aplicadas, la simulación computacional resulta una excelente herramienta para abordar y tratar de entender los problemas a base de estadísticas, y que podrían predecir futuros incidentes y retos para la agricultura.

Breve estado del arte

Los estudios científicos actuales sobre el uso de nanomateriales para establecer una agricultura sostenible se están incrementando año con año, las publicaciones son diversas, en numerosas áreas del conocimiento y multidisciplinarias. Se observa un conjunto con opciones que no son claramente sostenibles, o implican procesos de síntesis a altas temperaturas; por lo mismo, esta revisión se aborda con base en los temas enlistados a continuación, con el fin de dar un mejor entendimiento de las oportunidades que ofrecen los nanomateriales y los retos a estudiar. La revisión sobre los nanomateriales que pueden ser una alternativa es concisa, buscando destacar el potencial que la ciencia de los materiales puede ofrecer para solventar los problemas señalados y encaminarse a una agricultura sustentable.

De acuerdo con el compendio de artículos publicados recientemente, en esta revisión se realizó una búsqueda sistemática y se englobaron las publicaciones en los temas enlistados a continuación:

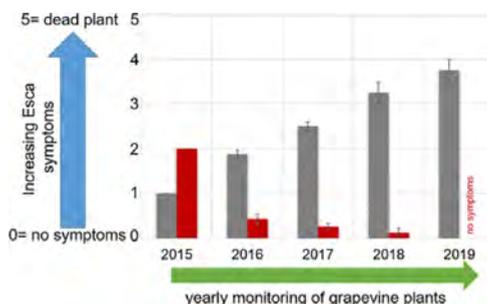
- I. Nanoestructuras para la liberación controlada de sustancias (fertilizantes y biocidas).
- II. Nanomateriales como fertilizantes (nutrición) o mediadores para asegurar la producción agrícola.
- III. Manejo de especies fitopatógenas con nanomateriales (microorganismos e insectos).
- IV. Nanomateriales para el tratamiento, monitoreo de aguas y suelos contaminados.
- V. Empaques de alimentos a base de nanomateriales y distribución y protección de plantas.
- VI. Toxicología y evolución, riesgos ocupacionales de las nanoestructuras.

I. Nanoestructuras en la liberación controlada de sustancias fertilizantes y/o biocidas

Una de las primeras aplicaciones desarrolladas es el uso de nanoestructuras de SiO₂ (Espinosa Silva, 2015), zinc (Díaz Cervantes *et al.*, 2021) o dióxido de titanio (García Tejada *et al.*, 2022), para la adsorción y liberación controlada de fármacos en sitios específicos de una enfermedad o malestar crónico, área de investigación conocida como liberación controlada de fármacos (*drug-delivery*). Posteriormente, este tipo de aplicaciones se ha adaptado para usarse en la agricultura, para la liberación controlada de fertilizantes y moléculas antimicrobiales. T. O. Machado *et al.* sintetizaron bioportadores a partir de lignina mediante el proceso de polimerización en microemulsión de aza-Michael (Machado *et al.*, 2020; Aguilera-Granja *et al.*, 2022). Se realizó la encapsulación *in-situ* de los

fungicidas químicos, piraclostrobina, azoxistrobina y tebuconazol de 10, 15 y 5 mg, respectivamente, de boscalida, debido a su menor solubilidad en cloroformo. Los bioportadores de lignina de 200 nm de tamaño se utilizaron para encapsular los fungicidas que mostraron una actividad biológica sostenida contra *Phaeoconiella chlamydospora* y *Phaeoacremonium minimal*, hongos productores de lignosa asociados con la enfermedad fúngica del tronco de la vid, ESCA, enfermedad silenciosa que afecta los cultivos de vid en todo el mundo. En este mismo orden, ESCA es una enfermedad grave de la madera causada por diferentes hongos. Por eso se conoce como complejo de ESCA. Estos biomateriales son promisorios y de gran interés para el control de hongos que afectan el tronco de plantas como es el caso específico de ESCA que ataca seriamente el tronco de la vid. En la figura 2, los autores muestran el control de la enfermedad ESCA con los biomateriales aplicados a plantas de vid Portugieser, la plataforma es biodegradable y apta para la liberación de fungicidas al interior de la planta.

FIGURA 2. Aplicación de NCs de lignina.



Gráfica que muestra la gravedad de los síntomas de la hoja de ESCA en cuatro plantas de vid Portugieser, monitoreadas anualmente, desde 2015 hasta 2019: comparación entre tratamientos con NC de lignina vacía (es decir, sin fungicida cargado, barras grises) y NC de lignina (cargadas con boscalida, barras rojas). (Observación: el eje y muestra la gravedad de los síntomas de la hoja de ESCA, 0 = planta sana, sin síntomas; 5 = planta muerta.

Fuente: Imagen tomada de Machado et al. (2020, open access).

Recientemente un nanogel a base de alginato fue utilizado como portador de cloroincezadina (CHI) un compuesto biocida (Lv et al., 2021). El compuesto CHI@ALGNP incrementa su adhesión foliar en la planta de *Nicotiana benthamiana*, exhibiendo una liberación sostenida por 7 días. Los autores reportan que también presenta la activación de especies reactivas de oxígeno (ROS) y liberación de los cationes Ca^{2+} y Mg^{2+} , estos compuestos presentan actividad antiviral contra el virus mosaico del tabaco y estimulan el crecimiento de la planta. El nanogel puede ser fácilmente aplicado como spray, implicando el desarrollo de un nuevo pesticida foliar. Como se representa esquemáticamente en la figura 3.

Estos sistemas tienen un tamaño, en solución, en el rango de 10 a 100 nm, permitiendo su rociado sobre la superficie de las hojas. El alginato se de-

FIGURA 3. Representación esquemática de la síntesis del nanogel CHI@ALGNP.



El gel fue cargado con cloroincevadina por medio de emulsificación controlada. El nanogel fue rociado en las hojas de nicotina para el estudio de sus funciones antivirales y de promoción de crecimiento de la planta.

Fuente: Lv *et al.* (2020). Imagen reproducida con permiso de American Chemical Society (ACS).

grada a partir del cuarto día, lo cual posibilita una mayor liberación del biocida y biocompatibilidad. El efecto antiviral, liberación de cationes y de promoción del crecimiento se determinaron por fluorescencia, qPCR (reacción en cadena de la polimerasa) de la proteína del virus y HPLC de masas en complemento con la determinación de ROS, clorofila y medidas de tamaño de hojas peso y altura de la planta.

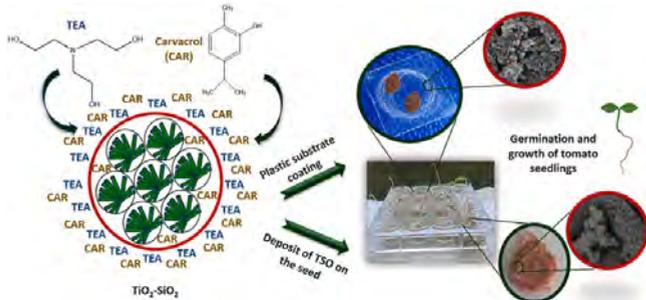
Los cationes de calcio y magnesio son indicadores de mejora de la fotosíntesis y acumulación de materia orgánica. El nanogel basado en alginato resulta ser un buen material para la dosificación controlada de biocidas y promover el crecimiento de plantas agrícolas por medio de liberación de cationes.

Materiales a base de sílice mesoporoso fueron recientemente desarrollados, en búsqueda de una germinación sana de plantas de tomate, *Solanum lycopersicum* (Esquivel Castro *et al.*, 2023). La incorporación de cobalto durante la síntesis hidrotérmica permitió obtener compuestos de $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ con especial ensamblaje similar a una coliflor. Los nanomateriales fueron funcionalizados con trietanolamina y cargados con carvacrol y posteriormente inmovilizados en plásticos para germinar las semillas de tomate y estudiar el crecimiento temprano de la planta. Como control se cubrieron las semillas con los materiales mesoporosos. Se demostró que esta alternativa permite el control del tiempo de germinación, la longitud de la raíz/brote de la germinación y no se detectó la translocación de los cationes de cobalto a la plántula. El recubrimiento directo de los compósitos sobre la semilla resulta más eficiente en la germinación debido al contacto directo con el carvacrol y también genera brotes más largos de la planta de tomate. Sin embargo, la recuperación y el manejo de los nanomateriales depositados en plástico resulta práctico y la lixiviación o la translocación a la planta es más improbable (figura 4).

II. Nanomateriales como fertilizantes (nutrición) o mediadores para asegurar la producción agrícola

Wang *et al* (2017) reportan el uso de nanomateriales a base de carbono tales como, nanotubos de carbono de pared múltiple (MWCNT, por su acrónimo en

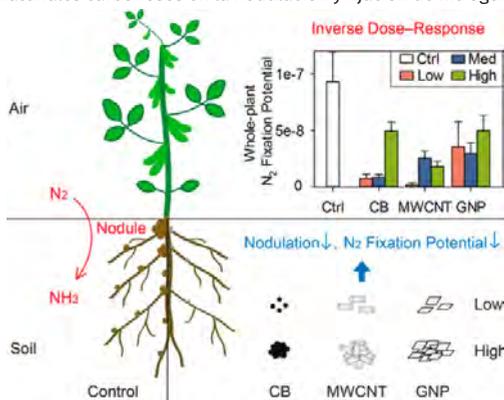
FIGURA 4. Compósitos de TiO₂-SiO₂ funcionalizados con trietanolamida (TEA)/carvacrol (CAR), utilizados para promover la germinación sana de semillas de tomate, usando un recubrimiento directo sobre la semilla y recubrimiento de un sustrato plástico.



Fuente: Esquivel-Castro *et al.* (2023). Imagen reproducida con permiso de ACS.

inglés), nanoplaquetas de grafeno (GNP) y negro de humo (CB), en concentraciones que van desde 0.1 mg Kg⁻¹ hasta una concentración máxima de 1000 mg Kg⁻¹. Estos materiales carbonados pueden mediar la biomasa del suelo y la fijación del nitrógeno en función de la concentración usada, y pueden mejorar el crecimiento de la planta de soya, a bajas concentraciones. La biodisponibilidad se ve afectada por aglomeración de los materiales carbonosos afectando el crecimiento en concentraciones mayores a 1000 mg Kg⁻¹. Cantidades bajas de MWCNT disminuyen notablemente la longitud del tallo de la soya y el área foliar. Todos los materiales de carbono aceleraron la floración de la soya, pero afectaron negativamente la nodulación y la fijación de nitrógeno. Por microscopía de transmisión se identificó que los nanomateriales parecen acumularse dentro los nódulos, como se esquematiza en la figura 5 .

FIGURA 5. Efecto de materiales carbonosos en la nodulación y fijación de nitrógeno en plantas de soya.

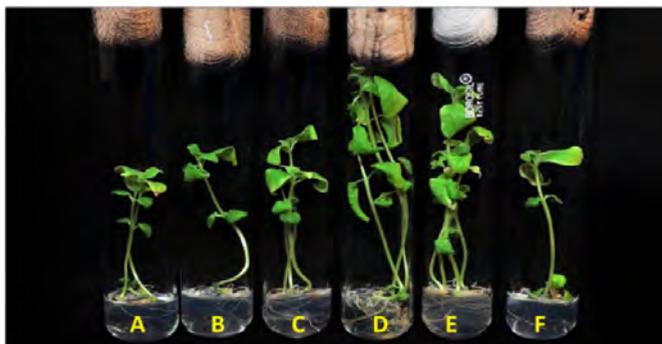


CB significa negro de humo, MWCNT nanotubos de carbono de pared múltiple, y GNP nanoplaquetas de grafeno.

Fuente: Wang *et al.* (2017). Imagen reproducida con permiso de ACS.

La síntesis verde de NPs de ZnO por medio de extracto de hoja de ciruela de Java (*Syzygium cumimi*) resulta un proceso amigable y que genera materiales con gran área superficial y buena actividad catalítica (Arumugam *et al.*, 2021). La evaluación en la línea celular de cáncer de pulmón humano A549 provocó un daño nuclear y la modificación del nivel celular ligada a la concentración de las NPs de ZnO. En una concentración de 5 mg/mL, las NPs de ZnO muestran un notable crecimiento en el desarrollo de la raíz y los brotes de la planta de ajonjolí (*Sesamum indicum*), en comparación con la planta control (figura 6). El extracto tiene alta proporción de ácido ferúlico, rutina, limoneno, flavonoides y catequinas, los cuales logran la reducción del acetato de zinc en nanopartículas de ZnO casi con morfología esférica. Las nanopartículas de ZnO tienen propiedades plasmónicas y un potencial zeta de -16.9 mV previniendo su aglomeración en solución.

FIGURA 6. Germinación de semillas de ajonjolí después del tratamiento con diferentes concentraciones de ZnO NPs durante 30 días.



A: control; B: 1 mg/mL; C: 3 mg/mL; D: 5 mg/mL; E: 7 mg/mL; F: 9 mg/mL.
Fuente: Arumugam *et al.* (2021). Imagen reproducida con permiso de Elsevier.

III. Manejo de especies fitopatógenas con nanomateriales (microorganismos e insectos)

Gran parte de los sistemas actuales de agricultura presenta proliferación de fitopatógenos a causa de monocultivos, donde insectos, roedores, entre otras especies dominantes en el nuevo ecosistema, modifican la biodiversidad y/o son portadores de bacterias, hongos y virus que colonizan rápidamente plántulos de jitomate, fresa, vid, entre otros. También, frecuentemente se presenta la proliferación de hongos y bacterias en viveros con condiciones modificadas. Un estricto control de condiciones de crecimiento es desarrollado para controlar la contaminación afectando colateralmente los costos y calidad de los productos agrícolas.

Los nanomateriales presentan una alternativa con ventajas y desventajas en el control, dependiendo de la cantidad, el tiempo y la interacción del micror-

ganismo con el nanomaterial, así como de los medios en que se desarrolla la propagación (Rodríguez-González *et al.*, 2020). La rizosfera de las plantas puede ser muy susceptible a la invasión de patógenos, es la principal fuente de nutrición de la planta, de hecho, la germinación y el crecimiento temprano son afectados frecuentemente. Los sistemas actuales de agricultura no pueden asegurar inocuidad, el agua de riego agrícola contiene residuos de la sobreferilización, biota, cuerpo de aguas contaminados con heces del ganado, atracción de roedores y lixiviación de químicos a los suelos, metales provenientes de mineras cercanas o micro plásticos y partículas emitidas por autos y el sector industrial. En la figura 7 se muestra una representación esquemática de las vías química y biología que pueden conferir contaminantes y material nanoparticulado a la planta (Rodríguez-González *et al.*, 2019) con el objetivo de identificar los puntos de infección y contaminación, que son áreas donde los nanomateriales podrían emplearse para controlar/mediar el sano crecimiento de los cultivos ya sea como biocida, biológica o ambas.

FIGURA 7. Esquema de la rizosfera del jitomate y la posible traslocación de contaminantes vía aire, agua y suelo.



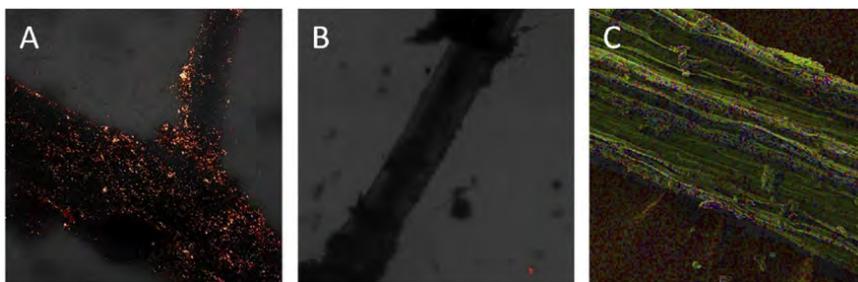
Fuente: Elaboración de los autores.

El efecto de nano-esferas de poliestireno funcionalizadas con grupos amina (PA-) y sulfato (PS+), así como el efecto de nanopartículas de TiO_2 al contacto con bacterias de la rizosfera de la planta de lechuga (*Lactuca sativa var. capitata*) fue reportado por Tohren *et al.* (2019). La germinación se desarrolló en suelo orgánico (Espoma, Miiville, NJ) en un tubo de centrífuga de 50 mL, las microscopías SEM-EDS y microscopía cofocal fueron empleadas para entender las interacciones. La unidad formadora de colonias (UFC) fue determinada por conteos a 24, 48 y 72 horas en *agar*; así, la relación longitud de la rizosfera/UFC determinó que las partículas PA- y el TiO_2 inhiben el crecimiento de bacterias y de la longitud de la rizosfera, en tanto las partículas

PS+ favorecen el crecimiento de bacterias sin influencia notable en la dimensión de la rizosfera.

El tipo de bacterias estudiadas en la rizosfera de la lechuga no fue especificado, solo describen bacterias del suelo. La microscopía confocal muestra un recubrimiento en la superficie de los radicales que puede ser la causa de inhibir el crecimiento de la rizosfera y del crecimiento de bacterias (figura 8). Los autores subrayan que los nanomateriales en el medio se aglomeran, lo cual previene o dificulta la traslocación de las NPs a la planta, pero también existe la posibilidad de acumulación en el medio y superficie de la rizosfera.

FIGURA 8. Imágenes de microscopía confocal-EDS para las raíces de la lechuga con: A: PA+; B: PS-, y, C: TiO₂.

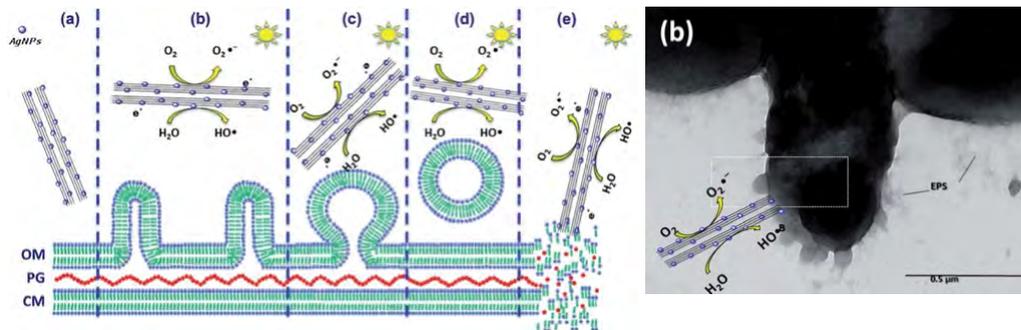


Fuente: Kibbey y Strevett (2019). Imagen reproducida con permiso de Elsevier.

También se estudia la morfología de los nanomateriales para entender su efecto al contacto con la pared de los fitopatógenos. Casas *et al.*, por ejemplo, emplearon materiales 1D funcionalizados con AgNPs de 4 nm en promedio. Se estudio la inactivación de la bacteria *P. syringae* (Casas-Flores *et al.*, 2019), la formación de ampollas y/o vesículas de la membrana externa (OMVs) es un mecanismo de resistencia de las células de *P. syringae* contra la lisis celular, conducente a la disrupción de la bacteria en 30 min. El mecanismo sinérgico de los nanotubos funcionalizados con 1%wt de AgNPs desafió los mecanismos de defensa de bacterias provocando la muerte celular rápida e irreversible del fitopatógeno, la morfología, fotoquímica y el poder bacteriostático de la plata parecen ser una herramienta promisoría para prevenir el desarrollo de resistencia bacteriana, como se esquematiza en la figura 9.

Por otra parte, se reporta cuáles insectos se alimentan de las plantas, y que además pueden infectar plantas como el haba (*Vicia faba*) o soya (*Glycine max*) (Thabet *et al.*, 2021). Para repeler o controlar los insectos, una concentración de 400 mg/L de NPs de SiO₂ redujo las poblaciones de *S. littoralis* larvae, leaf worm *Spodoptera littoralis* y *A. craccivora* que están directamente asociados como plagas y patógenos incluyendo escarabajos errantes; las NPs pueden actuar como pesticida contra insectos. Las NPs de SiO₂ fueron dispersadas en agua a diferentes concentraciones, y, posteriormente, las semi-

FIGURA 9. Etapas de la inactivación de la *P. syringie*.



(a) Antes del tratamiento; (b) fotogeneración de ROS con radiación visible generando (c) la formación de ampollas en la bacteria, y, (d) formación de vesículas (OMS) secretadas terminando en la disrupción del mecanismo de sobrevivencia y debilitamiento de la pared de la bacteria, como se observa en la imagen SEM de la *P. syringie*.

Fuente: Imágenes tomadas de Casas-Flores *et al.* (2019, *open access*).

llas fueron sumergidas en las suspensiones. La aplicación de SiO_2 no afectó el porcentaje, ni el tiempo de germinación, así como la longitud de los brotes y su vigor. La NPs SiO_2 comerciales tienen un diámetro de 19.6 nm en promedio, y probablemente se agregan a concentraciones altas de 400 mg/L, lo cual provocaría la obstrucción de aire y agua a través de la cubierta de la semilla. La aplicación de estas nanopartículas en concentraciones bajas de 50-75 mg/L puede controlar plagas de insectos y atraer depredadores en habas y soya, reduciendo los riesgos de inhibir el crecimiento de las plantas o disminuyendo de manera crítica las poblaciones de depredadores.

IV. Nanomateriales para el tratamiento, monitoreo de aguas y suelos contaminados

Entre los procesos de oxidación avanzada existentes, la fotocatalisis es uno que ofrece potencial para depurar aguas contaminadas por la agricultura o para adecuar su uso en agricultura empleando nanomateriales. Es en los cuerpos de agua donde, principalmente, se encuentran contaminantes como pesticidas, microorganismos provenientes de la composta y el estiércol del ganado, así como algunos residuos de sales y fertilizantes químicos.

La depuración del agua contaminada con 12 pesticidas fue evaluada en un reactor piloto solar (Kushniarou *et al.*, 2019), empleando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ como oxidante. La optimización de la depuración se ejecutó primeramente en un reactor de lote bajo irradiación UVA-UVB y, más adelante, en un reactor piloto a las condiciones de radiación solar de Torreblanca, España. El monitoreo se llevó a cabo vía cromatografía líquida de alta resolución con espectrometría de masas HPLC-MS, parámetros como la interfaz MRM (*multiple reaction monitoring*), carbón orgánico disuelto (DOC) y luminiscencia producida por la

bacteria *Vibrio fischeri*. Los experimentos se llevaron a cabo a presión y temperatura ambiente, 200 mg/L de TiO₂ alcanzaron porcentajes de 90% de remoción en verano. Los herbicidas cypodrinil y cyproconazole mostraron porcentajes análogos tanto en verano como invierno. Un punto importante es que los materiales pueden recuperarse mediante una membrana de ultrafiltración, lo cual parece una alternativa para aplicarse en monocultivos reales. La pérdida de eficacia es atribuida a los subproductos generados y coadyunantes en solución, estos son adsorbidos por fotocatalizador reduciendo los sitios fotoactivos. Esta tecnología resulta factible para la remoción de pesticidas persistentes en aguas residuales agrícolas, a pesar de que la mineralización completa de los pesticidas no se alcanza, la ecotoxicidad a la bacteria *Vibrio fischeri* disminuye sustancialmente; mencionando así los autores que es posible regresar el agua a su ciclo normal.

Buscando una analogía con la biorremediación para transformar los pesticidas del suelo a especies menos tóxicas o llevar a su estado reducido en el caso de metales lixiviados en suelos agrícolas. Las interacciones de nanopartículas metálicas con los suelos se estudiaron a diferentes concentraciones; plata (nAg), óxido de zinc (nZnO), óxido de cobre (nCuO), y/o TiO₂ (nTiO₂). Estas nanopartículas sintéticas se suspendieron en un extracto acuoso de suelo agrícola (Asadishad *et al.*, 2018).

La actividad enzimática de los extractos de suelo fue monitoreada para evaluar la condición del suelo, en conjunto con la disolución de las nanopartículas en agua que se determinó por espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). El estudio arroja que de acuerdo con la dosis (1, 10 o 100 mg/kg) de las partículas, estas pueden afectar los factores de fertilidad del suelo en 30 días de exposición. Con la mayor dosis, 100 mg/kg, el nTiO₂ no mostró efectos, no hay diferencia en la actividad enzimática. Efectos leves se observaron con nAg, nZnO, nCuO en la composición microbiana. El Cu es un micronutriente, de tal forma que puede aumentar la actividad enzimática. El nTiO₂ incrementa su tamaño hidrodinámico después de 30 días de exposición debido a la agregación, en general no hay una tendencia de agregación para los demás elementos. La incorporación de nanopartículas puede influenciar la composición microbiana, es decir, la fertilidad de los suelos, los cambios pueden ser positivos o negativos dependiendo la cantidad y el tipo, concentraciones bajas son más benéficas, concentraciones de 100 mg/kg pueden alterar medianamente la actividad enzimática de los suelos.

Por otra parte, la detección y monitoreo de compuestos nitro aromáticos en medio acuoso tales como nitro-fenoles y cationes metálicos fue reportada mediante el uso de estructuras metalorgánicas (MOF) funcionalizadas con moléculas fluorescentes (Liu *et al.*, 2023). La síntesis se realizó por el método solvotermal adicionando el ligante H₂PBBA (*rigid pyrazine-contained carboxylic acid*) antes del tratamiento solvotérmico. Estas MOFs poseen centros metálicos d¹⁰ y electrones conjugados *pi* que pueden emplearse para sensar aniones, cationes y compuestos nitrogenados. Muchos de los químicos em-

pleados en agricultura como pesticidas y fertilizantes industriales poseen nitrógeno en su estructura y son contaminantes de cuerpos de agua y suelos. Los MOFs basados en Cd^{2+} y Zn^{2+} comúnmente exhiben buenas propiedades fluorescentes debido a la transferencia de carga ligando-metal. Los materiales obtenidos fueron utilizados para sensar cationes Fe^{3+} alcanzando una eficiencia del 93% si se compara con otros cationes como el Cu^{2+} , Cr^{3+} , y Zn^{2+} . En el caso de los nitrocompuestos en medio acuoso la detección es atribuida a absorción competitiva y la transferencia de energía de resonancia. De acuerdo con lo reportado los materiales de Zn-MOF obtenido por método solvotermal pueden monitorear diversos contaminantes como pesticidas herbicidas y metales en suelos contaminados.

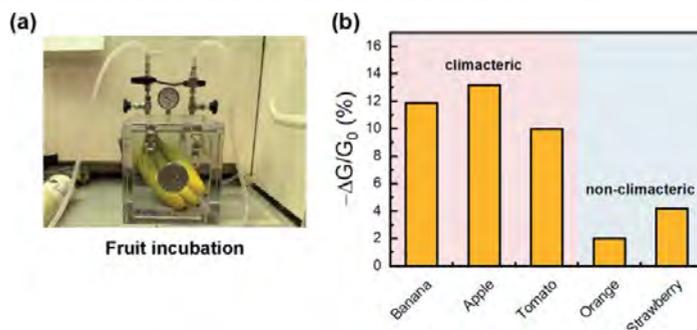
v. Empaques de alimentos a base de nanomateriales y distribución y protección de plantas

Normalmente, durante el proceso de empaqueo y distribución, diversos productos agrícolas suelen sufrir contaminación por hongos y bacterias que disminuyen su tiempo de vida y calidad. Diversas investigaciones han sido realizadas con el propósito de prolongar su vida de anaquel. Además, las enfermedades microbianas o plagas son más comunes debido al cultivo más cerrado entre plantas, haciendo el uso de pesticidas inevitable.

La maduración natural de frutas implica la emisión de moléculas, como el etileno, hidrógeno, y/o enzimas. Una propuesta reportada para sensar la producción de etileno en frutas como plátanos, manzanas, tomates, fresas y naranjas, es el uso de películas de nanocopos de disulfuro de molibdeno con nanotubos de carbono de una capa (MoS_2 -SCNT) (Chen *et al.*, 2020). Esta preparación fue depositada sobre electrodos de plata impresos sobre tereftalato de polietileno flexible (PET). Finalmente, una capa semiconductor de complejos de cobre (Cu(I) -tris(mercaptoimidazol)borato) como se muestra en la figura 10. El monitoreo se efectuó mediante un dispositivo *bluetooth*, proporcionando independencia a la incubación de las frutas evaluadas. El sensor inalámbrico diseñado 2- MoS_2 -SCNT registró las respuestas conductimétricas en función del tiempo a temperatura ambiente. La detección selectiva de etileno con una sensibilidad es 100 ppb tanto en frutos climatéricos como no climatéricos (figura 10), resultando en una alternativa práctica para monitorear frutas en condiciones de almacenaje, que podrían ser escalables comercialmente.

Por otra parte, el quitosano es un biopolímero que puede modificarse o combinarse con moléculas para emplearse como película de almacenaje de productos naturales, que podría emplearse para la prevención del crecimiento o colonización de microorganismos patógenos (Coronado-Partida *et al.*, 2023). El hongo *R. stolonifer* causa grandes pérdidas en el fruto conocido como yaca, enfermedad conocida como pudrición blanda. Una combinación de quitosano con benzoato de sodio logra inhibir el desarrollo de este hongo, el quitosano

FIGURA 10. (a) Arreglo experimental que permite hacer observaciones sobre el etileno monitoreado por diferentes frutas a temperatura ambiente empleando el sensor inalámbrico MoS₂-SCNT. (b) Gráfico de la respuesta conductimétrica de las diferentes frutas incubadas durante 8 horas.



Fuente: Imagen tomada de Chen *et al.* (2020). Con permiso de ACS.

solo disminuye el crecimiento micelar en un 48%, es decir, menos producción de esporas. La aplicación de benzoato en 2.0% muestra una inhibición del 98% del crecimiento micelar. Pero la combinación inhibió el desarrollo total del hongo en las pruebas *in vitro* realizadas. Por lo tanto, el empleo de nanomateriales de origen natural son una alternativa para inhibir el crecimiento de fitopatógenos y el sensado de los gases de descomposición producidos.

vi. Toxicología y evolución, riesgos ocupacionales de las nanoestructuras

El trabajar con productos agrícolas implica tener un control estricto con las cantidades mínimas de materiales bioinfecciosos y nanométricos, para prevenir que afecten al humano o que puedan bioacumularse provocando efectos que pongan en riesgo la salud humana al contacto, ingesta o en el futuro cercano por bioacumulación. La legislación actual aún está en desarrollo a nivel mundial y se nutre principalmente del marco riguroso que reglamenta todos los productos químicos y mezclas contenidos en el Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de Productos Químicos (CLP-REACH) del Observatorio de Nanomateriales de la Unión Europea (EUON) (European Chemicals Agency, 2023).

De manera análoga, la agencia de protección ambiental de Estados Unidos (EPA) considera los nanomateriales como sustancias químicas para su regulación como se reporta en la Ley de Control de Sustancias Tóxicas (TSCA) y coopera con Canadá a través del Consejo de Cooperación Regulatoria Canadá-Estados Unidos, cuyo objetivo es mejorar la regulación en diversas áreas, incluida la nanotecnología (US Environmental Protection Agency, 2023). En Asia, Corea y Japón se ha adoptado una estrategia similar basándose en la Ley de Control de sustancias Venenosas y Perjudiciales del Instituto Nacional de Ciencias de la Salud de Japón (NIHS, 2023) desde el punto de vista de la salud e higiene.

La ley clasifica las sustancias primeramente como sustancias venenosas, listadas en una tabla al final del documento, indicando que no sean productos farmacéuticos o cuasi-farmacéuticos. La ley, en su artículo 2, cita otra lista contenida en la tabla 2 para clasificar las sustancias perjudiciales, y, finalmente, enumera las sustancias venenosas específicas listadas en la tabla 3 de la ley. Dentro de las prohibiciones, el artículo 3 indica que ninguna persona puede dedicarse a la fabricación o venta de las sustancias referidas a menos que cuente con un registro específico para esas actividades. En artículos subsecuentes de la ley, se hacen constar los requisitos de la importación y debidos registros para estas actividades.

Tomando como guía la ley mencionada (Ley de Control de Sustancias Venenosas y Perjudiciales), se pueden otorgar regulaciones temporales a algunos de los diversos nanomateriales con miras a obtener una regulación adecuada, o bien para tener un diseño con base en las regulaciones, además se debe considerar que Asia es la región con el desarrollo más importante en microchips, alimentos instantáneos procesados y alimentos envasados en plásticos, por lo cual la legislación está en desarrollo constante.

La evolución de estos productos del sector agrícola y alimenticio, su efecto en la salud y su acumulación en el medio ambiente debe ser un tema de suma importancia y a tratarse con urgencia por las agencias reguladoras a nivel mundial y en las cumbres mundiales sobre regulaciones de nanomateriales y cambio climático.

En cooperación internacional, estas agencias están en contacto con la Organización Internacional para la Estandarización (ISO) y la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) que buscan entender y reglamentar de manera completa las aplicaciones ambientales y agrícolas así como las implicaciones de los nanomateriales con la salud a nivel mundial.

En específico, la regulación de nanomateriales usados en agricultura está en proceso y se basa en lo que se ha establecido en nanomateriales y en estudios de algunos grupos de investigación y productos que se han tenido que caracterizar para saber su toxicidad y riesgo, en materiales como dióxido de titanio y dióxido de silicio que son los más estudiados en cuestiones de salud y aditivos en alimentos (Allan *et al.*, 2021). En Latinoamérica, Chile y México son los países que siguen las prerrogativas de la EPA como guía para establecer su legislación. La correcta legislación puede obtenerse si se tienen protocolos internacionales para trabajar, esto es, protocolos de síntesis y caracterización de nanomateriales reproducibles a nivel mundial y desarrollados *in situ* para obtener resultados reales (Rodríguez González *et al.*, 2019). Sería recomendable también, considerar ecológicamente zonas adecuadas para el crecimiento natural de cultivos para un mejor cuidado del ambiente y disminución del cambio climático.

Características de los nanomateriales con potencial en agricultura sustentable

Las características de los nanomateriales que se buscan en agricultura son aquellos con una alta área superficial y con un valor mayor o igual a los 100 m² por gramo, que la porosidad de estos materiales sea mesoporosa con poros con un diámetro de poro de 5 nm, lo cual permitirá absorber y liberar sustancias biocidas y preferentemente con porosidad ordenada. La morfología resulta también importante, pues permite fluir el material si llegara a translocarse a la planta disminuyendo la bioacumulación. Una morfología esférica o cuasi-esférica maximizaría el área superficial disponible con porosidad abierta, además de ofrecer una estabilidad mecánica importante.

Otras morfologías deberían evaluarse, su reacción al cuerpo, su posible retención en la planta o bien podrían emplearse como recubrimientos para evitar o disminuir la lixiviación. Materiales con características biocidas intrínsecas como el quitosano, alginatos, etc., con otra morfología, podrían incorporarse usando sustancias biocidas naturales o nanopartículas biocidas como la plata, cobre, entre otras convenientemente inmovilizadas, y cantidades abajo del 1% en peso de material total, para impedir su lixiviación y evitar la contaminación de los cultivos. Deben ser estables en medio acuoso a diferentes pH, de básico a ácido. Materiales de carbono que no son sintetizados fisicoquímicamente pudieran resultar buenos adsorbentes de contaminantes y mediar el crecimiento; sin embargo, no son de rápida degradación y los métodos de síntesis son a alta temperatura y con diversos remanentes metálicos que ponen en juicio su biocompatibilidad. En general, la mayoría los materiales sintetizados por métodos químicos o físicos difícilmente aseguran una biocompatibilidad apropiada y degradación en corto tiempo, además, son difícilmente escalables debido a los costos de fabricación.

Los materiales más adecuados para su aplicación en agricultura sustentable serían aquellos de comprobada biocompatibilidad, que sean biodegradables a corto tiempo y que puedan reusarse. Por biocompatibilidad debe considerarse la capacidad de un nanomaterial para desempeñar la función para la cual fue ideado en agricultura sustentable sin tener efecto indeseable perjudicial a la salud del cultivo o del consumidor, y preferentemente evitar las bioacumulaciones en alguna parte de la planta o tejidos del consumidor.

Los nanomateriales que no sean 100% biocompatibles podrían aplicarse como recubrimiento en sustratos biodegradables regulando su lixiviación y la biocompatibilidad del material empleado como sustrato; complementándose con un estudio de su evolución en función del tiempo y/o concentración y que pueda reutilizarse. Siempre es necesario considerar toda la reglamentación existente sobre sustancias y equipo para control, con características germicidas, pesticidas, fungicidas, etc., para uso hospitalario, doméstico e industrial, lo cual complementaría la reglamentación de nanomateriales con potencial para la agricultura sustentable.

Existen diversos artículos de revisión, principalmente publicados en los últimos 3 años, pero que no analizan todos los tipos de materiales biocompatibles estudiados; en general, no se discute claramente la viabilidad ecológica de los materiales propuestos, la biocompatibilidad, el tiempo de biodegradación y el posible escalamiento en la agricultura o distribución y conservación de los productos reales. Como se constató, el enfoque empleado está encaminado a una nueva era de la agricultura considerando la transición y/o conjunción de enormes monocultivos y viveros a fábricas de plantas verticales con control de plagas con nanomateriales que tengan el potencial de hacerlo con sustentabilidad. Es importante tomar en cuenta el cultivo a pequeña escala, viveros o fábricas de plantas verticales para una colonia, un fraccionamiento, una pequeña empresa, o hasta en el empleo de viveros caseros.

Finalmente, involucrar a los organismos gubernamentales encargados de regular y normar estos rubros y con participación de expertos en el área; para el caso de México, la encargada es la Secretaría de Salud a través de la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (Cofepris) y el Comité Consultivo Nacional de Normalización de Regulación y Fomento Sanitario.

Conclusiones

Diferentes nanomateriales han sido estudiados, entre ellos el quitosano y materiales a base de carbono (fullerenos, nanotubos de carbono) silica-mesoporosa y sus compósitos, así como materiales de origen biológico como celulosa, quitosano, lípidos sólidos, hidrogeles y algunas sustancias orgánicas como el ácido poli glutámico y el alginato. La mayoría de las síntesis son a escala laboratorio y no todos los materiales fueron evaluados en términos de sanidad y toxicidad. Es decir, difícilmente pueden asegurar su sustentabilidad para aplicaciones de agricultura y comparados con resultados de otros grupos de investigación.

Los materiales que pueden emplearse para elaborar una legislación más de acuerdo con la realidad, son los materiales a base de sílice y a base de dióxido de titanio, que son los más estudiados y se encuentran en un estado del arte más amplio y también se pueden conformar en compósitos con otros materiales de origen natural. Varios materiales de SiO_2 , y TiO_2 ya se encuentran en uso como vehículos de fármacos, aditivos para alimentos, productos de belleza y en pinturas vinílicas.

Este tipo de aplicaciones de nanomateriales para agricultura es de carácter multidisciplinario por lo cual se requiere de la formación de nuevos especialistas con estudios en disciplinas de química y biología que les permitan abordar investigaciones en agricultura sustentable en estudios de posgrado, y así, más fácilmente entender y manejar técnicas de caracterización como HPLC-MS, rPCR, viabilidad celular, estudios de ADN, entre otros, enfocados en la caracterización y estudio de las interacciones y evolución de los nanoma-

teriales en las diversas plantas. Y, por ende, tener caracterizaciones más reproducibles y comparables a nivel internacional.

La regulación de estos materiales con aplicación a agricultura se está realizando con base en la experiencia de uso de nanomateriales en alimentos, en medicina, fármacos y productos para la salud e higiene personal. En las normas para la elaboración de alimentos procesados, y en las emisiones atmosféricas donde pueden encontrarse nanopartículas sintéticas en el aire. También debe contemplarse la experiencia de los agricultores que por décadas controlan insectos, hongos y bacterias con métodos tradicionales usando humos, preparados de plantas y otros preparados caseros.

La creación de un Centro especializado en estudios de nanomateriales que compagine la biología, la química y las técnicas de caracterización, y donde se establezcan protocolos a nivel internacional para la aplicación en la agricultura, sería una herramienta potencial que permitiría una legislación más *ad hoc* de estos materiales, así como el desarrollo de métodos específicos para su aplicación en agricultura y que puedan generar normas apropiadas.

Aunado a lo anterior, una educación ambiental de las sociedades actuales en manejo de desperdicios, consumo de alimentos procesados, empleo de pesticidas, la urbanización de zonas rurales, y el impacto que tienen estas actividades en los ecosistemas ayudará a entender y concientizar sobre el consumo y desperdicio de productos agrícolas y en el uso excesivo de herbicidas.

En general, los nanomateriales ofrecen un amplio potencial para coadyudar a una agricultura sustentable, todos los trabajos son valiosos para entender la ciencia de los nanomateriales y encaminarse a materiales de carácter biocompatibles y biodegradables.

Referencias

- Agency, US Environmental Protection (EPA). (2023). *Control of Nanoscale Materials under the Toxic Substances Control Act*.
- Aguilera-Granja, Faustino, Rodrigo H. Aguilera-del-Toro y Erik Díaz-Cervantes. (2022). Adsorption of selected molecules on (TiO₂)₂₀ nano-clusters: a density-functional-theory study. *Nanomanufacturing*, 2(3): 124-45, septiembre 1. <https://doi.org/10.3390/nanomanufacturing2030010>.
- Allan, Jacqueline, Susanne Belz, Arnd Hoeverler, Marta Hugas, Haruhiro Okuda, Anil Patri, Hubert Rauscher *et al.* (2021). Regulatory landscape of nanotechnology and nanoplastics from a global perspective. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 122: 104885, junio. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2021.104885>.
- Arumugam, Manikandan, Dinesh Babu Manikandan, Elayaraja Dhandapani, Arun Sridhar, Karthiyayini Balakrishnan, Manickavasagam Markandan y Thirumurugan Ramasamy. (2021). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) using *Syzygium cumini*: potential multifaceted applications on antioxidants, cytotoxic and as nanonutrient for the growth of *Sesamum indicum*. *Environmental Technology & Innovation*, 23: 101653, agosto. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2021.101653>.

- Asadishad, Bahareh, Shawninder Chahal, Ali Akbari, Vanessa Cianciarelli, Mehrnoosh Azodi, Subhasis Ghoshal y Nathalie Tufenkji. (2018). Amendment of agricultural soil with metal nanoparticles: effects on soil enzyme activity and microbial community composition. *Environmental Science & Technology*, 52(4): 1908-18, febrero 20. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05389>.
- Casas-Flores, Sergio, Ruth B. Domínguez-Espíndola, Roberto Camposeco-Solis, Olga A. Patrón-Soberan y Vicente Rodríguez-González. (2019). Unraveling the photoactive annihilation mechanism of nanostructures as effective green tools for inhibiting the proliferation of the phytopathogenic bacterium *Pseudomonas syringae*. *Nanoscale Advances*, 1(6): 2258-67. <https://doi.org/10.1039/C8NA00307F>.
- Coronado-Partida, L., Patrón-Soberano, A., Rodríguez-González, V. et al. (2023). Antifungal potential of eco-friendly chitosan-sodium benzoate to inhibit the development of *Rhizopus stolonifer* isolated from jackfruit. *J Plant Dis Prot*, 130: 905-913. <https://doi.org/10.1007/s41348-023-00746-4>
- Chen, Winston Yenyu, Aiganym Yermembetova, Benjamin M. Washer, Xiaofan Jiang, Shoumya Nandy Shuvo, Dimitrios Peroulis, Alexander Wei y Lia A. Stanciu. (2020). Selective detection of ethylene by MoS₂ – carbon nanotube networks coated with Cu(I)–pincer complexes. *ACS Sensors*, 5(6): 1699-1706, junio 26. <https://doi.org/10.1021/acssensors.0c00344>.
- Díaz-Cervantes, Erik, Cristal Zenteno-Zúñiga, Vicente Rodríguez-González y Faustino Aguilera-Granja. (2021). Design of ZnO-drug nanocarriers against the main protease of SARS-CoV-2 (COVID-19): an *in silico* assay. *Applied Nano*, 2(3): 257-66, septiembre 3. <https://doi.org/10.3390/applnano2030018>.
- Esquivel-Castro, Tzipatly A., Jorge Oliva, Vicente Rodríguez-González y Haret C. Rosu. (2023). Immobilized mesoporous materials for carvacrol delivery to the germination and early growth of tomato plants (*Solanum lycopersicum*). *Environmental Research*, 228: 115860, julio. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115860>.
- Espinosa Silva, Claudia V. (2015). *Síntesis de nanopartículas de SiO₂ como potenciales vehículos para administración de fármacos*. Tesis de maestría. División de Materiales Avanzados, Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica.
- European Chemicals Agency. (2023). *Toxicidad*. Unión Europea.
- García-Tejada, Esthela-Paola, Faustino Aguilera-Granja, Ángel Albino-Flores, Adán Bazán-Jiménez y Erik Díaz-Cervantes. (2022). TiO₂ como nanoacarreadores de antibióticos (quinolonas): ensayo de acoplamiento molecular. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 15(29): 1e-18e, febrero 22. <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2022.29.69703>.
- Kibbey, Tohren C. G., Keith A. Strevett. (2019). The effect of nanoparticles on soil and rhizosphere bacteria and plant growth in lettuce seedlings. *Chemosphere*, 221: 703-7, abril. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.01.091>.
- Kushniarou, Aliaksandr, Isabel Garrido, José Fenoll, Nuria Vela, Pilar Flores, Ginés Navarro, Pilar Hellín y Simón Navarro. (2019). Solar photocatalytic reclamation of agro-waste water polluted with twelve pesticides for agricultural reuse. *Chemosphere*, 214: 839-45, enero. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.09.180>.

- Liu, Wenhao, Junyi Qiao, Jiaming Gu y Yunling Liu. (2023). Hydrogen-bond-connected 2D Zn-LMOF with fluorescent sensing for inorganic pollutants and nitro aromatic explosives in the aqueous phase. *Inorganic Chemistry*, 62(3): 1272-78, enero 23. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c04155>.
- Lv, Xing, Mengting Yuan, Yuehong Pei, Changyun Liu, Xiangchuan Wang, Lei Wu, Daoquan Cheng, Xiaozhou Ma y Xianchao Sun. (2021). The enhancement of antiviral activity of chloroinconazide by aglinate-based nanogel and its plant growth promotion effect. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 69(17): 4992-5002, mayo 5. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.1c00941>.
- Machado, Thiago O., Sebastian J. Beckers, Jochen Fischer, Beate Müller, Claudia Sayer, Pedro H. H. de Araújo, Katharina Landfester y Frederik R. Wurm. (2020). Bio-based lignin nanocarriers loaded with fungicides as a versatile platform for drug delivery in plants. *Biomacromolecules*, 21(7): 2755-63, julio 13. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00487>.
- Rodríguez-González, Vicente, Sergio Obregón, Olga A. Patrón-Soberano, Chiaki Terashima y Akira Fujishima. (2020). An approach to the photocatalytic mechanism in the TiO₂-nanomaterials microorganism interface for the control of infectious processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 270: 118853, agosto. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118853>.
- Rodríguez-González, Vicente, Chiaki Terashima y Akira Fujishima. (2019). Applications of photocatalytic titanium dioxide-based nanomaterials in sustainable agriculture. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 40: 49-67, septiembre. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2019.06.001>.
- Science, Web of. (2023). *Citation report*.
- Sciences, National Institute of Health. (2023). *Poisonous and Deleterious Substances Control Law*.
- Thabet, Ahmed F, Hessien A. Boraie, Ola A. Galal, Magdy F. M. El-Samahy, Kareem M. Mousa, Yao Z. Zhang, Midori Tuda, Eman A. Helmy, Jian Wen y Tsubasa Nozaki. (2021). Silica nanoparticles as pesticide against insects of different feeding types and their non-target attraction of predators. *Scientific Reports*, 11(1): 14484, julio 14. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-93518-9>.
- Wang, Ying, Chong Hyun Chang, Zhaoxia Ji, Dermont C. Bouchard, Roger M. Nisbet, Joshua P. Schimel, Jorge L. Gardea-Torresdey y Patricia A. Holden. (2017). Agglomeration determines effects of carbonaceous nanomaterials on soybean nodulation, dinitrogen fixation potential, and growth in soil. *ACS Nano*, 11(6): 5753-65, junio 27. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01337>.

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, escrita por los(as) editores(as) invitados, da cuenta, de manera breve, del estado del arte del tema abordado, y no es objeto de dictamen académico.

Artículos de investigación

Artículos de alto nivel, 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

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, véase:

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 publicará 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](#), la cual 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 con el tipo de falta.

Uso de inteligencia artificial (IA)

En consideración con la adopción reciente de medidas éticas sobre el uso de la inteligencia artificial por parte de UNESCO,

de diversas revistas científicas, así como de la propia UNAM, *Mundo Nano, Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* establece los siguiente lineamientos:

- No se puede listar ningún sistema o herramienta de inteligencia artificial como autor.
- No se acepta ningún texto o imagen generada mediante inteligencia artificial, incluyendo sistemas NLP (Natural Language Processing) o LLM (Large Language Models), tales como ChatGPT, Reuters-GPT, Llama-2 de Meta, Bloomz, entre otros.
- Los autores deben hacer expreso que la versión del texto sometida a *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* fue editada por autores humanos.
- Se permite el uso de sistemas o herramientas de inteligencia artificial en procesos de investigación que involucren el meta-análisis de literatura, consultas generales para constatar hipótesis o preguntas de investigación, y la traducción y corrección de estilo en diversos idiomas. Todo uso de sistemas o herramientas de inteligencia artificial debe ser reportado, indicando la plataforma empleada, el tipo de uso de tales sistemas o herramientas de inteligencia artificial en la elaboración del trabajo sometido, y las potenciales limitaciones, sesgos o inconsistencias detectadas en la información generada con inteligencia artificial.
- Los editores de *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* se reservan el derecho de someter a un dictamen puntual el proceso del uso de inteligencia artificial cuando así lo consideren pertinente. Dicho dictamen sobre el uso de inteligencia artificial no sustituye la evaluación a doble ciego sobre la calidad científica del trabajo sometido.

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 el Comité de Ética de Publicaciones (COPE) 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 están disponibles 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 posicionen la importancia temática del fascículo y presenten 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 hayan 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.

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

- 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 les 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.
- Informarán al editor de la revista, o editores(as) invitados, de inmediato, si durante la evaluación encuentran o descubren que no tienen 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.
- Comunicarán al editor de la revista, o editores(as) invitados, si detectan similitud del texto con otro que hayan revisado o si identifican cualquier tipo de plagio.

No se permite transferir la responsabilidad de realizar un dictamen a ninguna otra persona, asistente o colaborador.

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 deberá ser llenada con los datos del autor o autores, y, en el caso de artículos con dos o más autores, se deberán 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**, deberá ser llenado y firmado con los datos del autor o autores. En el caso de artículos con dos o más autores, se deberán 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 cual 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 cual 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. Asimismo, se evitará la traducción de los nombres de instituciones.
 - En esta página, se precisará cuál es el autor que firma como responsable del texto, así como el autor de correspondencia. En caso de ser el mismo esto deberá 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, describiendo temática y analíticamente el objetivo del artículo.
 4. **Extensión y formato:** los artículos de investigación y las revisiones podrán tener una extensión de entre 8,000 y 10,000 palabras. Se pueden recibir revisiones de mayor extensión, previo acuerdo con los editores. 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 colocará 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.
 10. **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.
 11. **Información adicional:** los artículos no incluirán epígrafes ni dedicatorias.
 12. **Contribución de autorías:** Al final de artículo, antes del listado de referencias se deberá incluir, para cada

autor/a, su contribución al artículo propuesto para su publicación.

En la lista de autores/as deben figurar las personas que han contribuido intelectualmente al desarrollo del trabajo. Contribuciones que se limitan a la búsqueda o procesamiento de datos, elaboración de gráficas o figuras, no son suficientes para figurar como autor/a. En ese caso, los autores/as podrán indicar dichas participaciones y, en su caso, hacer los agradecimientos correspondientes.

Al momento de enviar el artículo, se deberán indicar las contribuciones de cada autor/a, considerando los siguientes rubros:

- Concepción y diseño del artículo.
- Desarrollo metodológico.
- Minería de datos, análisis e interpretación.
- Modelación en *software* (de ser el caso).
- Redacción del borrador original.
- Revisión y edición final del texto.
- Preparación de materiales suplementarios (de ser el caso).

Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología declina cualquier responsabilidad sobre posibles conflictos derivados de la autoría de los trabajos que publica. Con el envío del artículo, los autores/as implícitamente aceptan haber leído íntegramente este texto y estar de acuerdo con su contenido.

En caso de solicitud de cambio de autoría de un manuscrito recibido o de un artículo ya publicado, *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* seguirá el árbol de decisiones recomendado por la COPE: (<http://publicationethics.org/files/Spainish%20%281%29.pdf>).

13. **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 envíos 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 procesador 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, asegurarse 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 reflejarán en los contenidos que se publiquen a partir del segundo semestre de 2022.

Fecha de la última actualización: 15 de diciembre de 2023.



ICAT
Instituto de Ciencias
Aplicadas y Tecnología

