

REVISIÓN

EFFECTOS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS ATMOSFÉRICAS (NP-CuO, ZnO) EN PLANTAS

Effects and characterization of airborne nanoparticles (CuO, ZnO-NPs) in plants

Paulina ABRICA-GONZÁLEZ* y Sandra GÓMEZ-ARROYO

Laboratorio de Genotoxicología y Mutagénesis Ambientales, Instituto de Ciencias de la Atmósfera y Cambio Climático, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán 04510 Ciudad de México, México.

*Autora para correspondencia: paulina@atmosfera.unam.mx

(Recibido: marzo 2021; aceptado: agosto 2021)

Palabras clave: nanopartículas aéreas, contaminación atmosférica, bioindicadores, óxidos metálicos, caracterización

RESUMEN

Con los avances de la nanotecnología ha aumentado el uso de nanopartículas óxido metálicas, entre las que destacan las de óxido de cobre y óxido de zinc, por su abundancia y por sus propiedades específicas de gran relevancia, tales como efectos antimicrobianos y la mejora de la conductividad eléctrica y la catálisis. La bioacumulación e interacción de este tipo de nanopartículas en el ambiente son desconocidos en gran parte, generando preocupación por los efectos potencialmente tóxicos que aún no han sido estudiados de forma adecuada, de ahí la importancia de conocer sus efectos en el ambiente. Entre las propuestas para los estudios ambientales de los nanomateriales, destacan las plantas como bioindicadores, en especial tras la captación de partículas desde la atmósfera. La presente revisión, recopila información de distintos estudios sobre aplicaciones de nanopartículas de óxido de zinc y óxido de cobre, la manera en que pueden detectarse, y el cómo pueden ser captadas y caracterizadas mediante el uso de plantas. También resalta la importancia de los estudios sobre la toxicidad y los efectos que se generan a través de la interacción con distintas especies de plantas, que contribuyen a entender los diversos mecanismos de toxicidad, interacción y acumulación de metales, así como su degradación en el ambiente. Finalmente, se mencionan alternativas para mejorar la biocompatibilidad de las nanopartículas con el ambiente y los organismos. El conocer el estado actual del tema permitirá consolidar la información obtenida hasta el momento y la dirección a tomar para el uso eficiente y responsable de la nanotecnología, asegurando su continuidad y desarrollo.

Key words: airborne nanoparticles, air pollution, bioindicators, metal oxides, characterization

ABSTRACT

Amid the advances in nanotechnology, the use of metal oxide nanoparticles has increased, standing out the use of copper oxide and zinc oxide, due to their abundance

and their specific properties of great relevance, such as antimicrobial effects, and the improved electrical conductivity and catalysis. The bioaccumulation and interaction of this type of nanoparticles in the environment are largely unknown, generating concern about potentially toxic effects that have not yet been adequately studied, hence the importance of knowing their effects on the environment. Among the proposals for environmental studies of nanomaterials, plants stand out as bioindicators, especially after the capture of particles from the atmosphere. This review compiles information about different studies on applications of zinc oxide and copper oxide nanoparticles, how they can be detected, and how they can be captured and characterized by using plants. It also highlights the importance of studies on toxicity and the effects that are generated after the interaction with different plant species, which contribute to understanding the diverse mechanisms of toxicity, interaction, and accumulation of metals, as well as their degradation in the environment. Finally, alternatives are mentioned to improve the biocompatibility of nanoparticles with the environment and the organisms. Knowing the current state of the topic will allow to consolidate the information obtained so far and the direction to take, for the efficient and responsible use of nanotechnology, ensuring its continuity and development.

NANOPARTÍCULAS: SÍNTESIS Y APLICACIONES

El desarrollo de la nanotecnología aumenta continuamente la disponibilidad de nanomateriales, con aplicaciones en áreas cada vez más diversas. Los nanomateriales se pueden definir como aquellos en los que alguna de sus dimensiones se encuentra entre 1 y 100 nm, presentando distintas formas y materiales, en correspondencia con su aplicación. Los nanomateriales suelen clasificarse respecto a cuantas de sus tres dimensiones espaciales se encuentren en escala nanométrica, por ejemplo: 0D (puntos cuánticos y nanopartículas), 1D (nanotubos), 2D (nanopelículas) y 3D (policristales) (Numan 2021). Otro criterio de clasificación de los nanomateriales depende del método de obtención: de manera natural, es decir, que son formados sin intervención del hombre y los manufacturados. Los fenómenos naturales como erupciones volcánicas, fuegos forestales, polvos minerales, erosión del suelo o polvos de fuentes cósmicas o desiertos, pueden ser orígenes de nanomateriales (Maiti 2015), además de la condensación y cristalización a través de neblina o precipitaciones (Mohamed et al. 2021). Los nanomateriales manufacturados pueden clasificarse de forma general de acuerdo con los métodos de síntesis, por ejemplo, abajo-arriba (bottom-up) si son construidos a partir de síntesis química o nucleación, es decir, de abajo hacia arriba; o arriba-abajo (top-down) si son sintetizados a partir de macromateriales hasta alcanzar escalas menores, de arriba hacia abajo (Saleh 2020).

Dentro de los nanomateriales, las nanopartículas son ampliamente utilizadas en distintas áreas por sus

propiedades ópticas, electroquímicas y mecánicas. Las nanopartículas son clasificadas por su composición, como orgánicas e inorgánicas. Las primeras, entre las que destacan dendrímeros, micelas, liposomas, partículas poliméricas, polímero-cápsulas, ferritina y polímeros mesoporos, suelen estar construidos a base de moléculas orgánicas, mientras que las segundas, entre las que se incluyen, puntos cuánticos, partículas paramagnéticas, superparamagnéticas, óxido metálicas y metálicas suelen estar constituidas por Au, Cu, Ag, Zn, Pb, Co, Cd, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂, CuO, CdSn, ZnO y ZnS (Ijaz et al. 2020).

Entre la amplia variedad de métodos de síntesis de nanopartículas, físicos, químicos, mecánicos o biológicos, se encuentran el electrodeposición, generación de aerosoles, pulverización mecánica/catódica, pirólisis láser/espray, sol-gel, depósito químico de vapor, condensación atómica/molecular, ablación láser, síntesis química, y la síntesis verde como una alternativa a esta última (Saleh 2020), que puede incluir microorganismos, plantas y biopolímeros (Manivasagan et al. 2016, Sun et al. 2017, Singh et al. 2018). Los distintos métodos de obtención de nanopartículas varían de acuerdo con la compatibilidad del material y sus propiedades eléctricas, químicas, físicas y mecánicas, así como de su estabilidad, contención e identificación en el medio de dispersión (Baig et al. 2021). Además de dichas propiedades, la elección del método de síntesis dependerá también del tipo de uso que se le dará y si se realizará funcionalización a través de algún método adicional, entre los que destacan, los de adsorción, retención, adsorción con entrecruzamiento, atrapamiento, copolimerización o enlaces covalentes, entre otros (Thangudu 2020).

En particular, la aplicación de nanopartículas metálicas es muy amplia y ha sido determinante en los últimos desarrollos de nano marcadores, como medios de transporte de fármacos o material genético, así como en el desarrollo de sensores, catalizadores, recubrimientos y dispositivos electrónicos, y en el progreso de la investigación sobre remediación, remoción, filtración, restauración, conducción, encapsulación y magnetismo (Ealia y Saravanakumar 2017). Los inventarios que describen el estatus de uso de nanomateriales en el mercado, refieren que alrededor del 37 % de éstos incluyen metales y óxidos metálicos en su fabricación (Vance et al. 2015) y que dentro de los materiales nanoestructurados, las nanopartículas son las más producidas (StatNano 2021). Este incremento en el uso de nanomateriales en la industria y en productos comerciales realza la importancia de conocer sus procesos de fabricación y su disposición final.

La exposición de los seres vivos a nanopartículas liberadas al ambiente puede ocurrir de diversas formas, por ejemplo, durante los procesos de fabricación o al finalizar el ciclo de vida de los productos. Además de la descarga directa, las nanopartículas pueden redistribuirse entre distintos medios a través de fenómenos naturales, como el caso de la captación desde la atmósfera y posteriormente el escurrimiento pluvial. Para entender este tipo de dinámicas, se requiere conocer la composición de los materiales, su estabilidad y carga superficial, la complejidad de los enlaces y la velocidad de degradación de cada uno de sus componentes (Ubaid et al. 2020, Mohamed et al. 2021).

NANOPARTÍCULAS PRESENTES EN LA ATMÓSFERA

Las partículas presentes en la atmósfera han sido clasificadas por su tamaño, destacando las PM_{10} , con diámetros comprendidos entre a 2.5 y 10 μm , y las $PM_{2.5}$, con diámetros menores a 2.5 μm . En particular, las partículas ultrafinas, menores que 0.1 μm , son de especial interés por su incidencia y los efectos que pueden provocar a la salud y al ambiente (Caudillo et al. 2020), se estima que estos nanomateriales aportan alrededor del 36 % de las partículas atmosféricas (Mohamed et al. 2021). Entre los años de 1990 a 2000, la mayor parte de la investigación estuvo centrada en el desarrollo y la producción de nanopartículas, sin visualizar el rápido incremento en la concentración de éstas en la atmósfera (Srivastava et al. 2015). A partir de la investigación de aerosoles,

se han clasificado las partículas aéreas de acuerdo con criterios relacionados con las fuentes de emisión, masa, dimensiones, composición química, mecanismos de formación y distribución de tamaños, a partir de combinaciones de dichos criterios se han definido “modas” (nucleación Aitken, modo de acumulación, modo grueso) (Kumar et al. 2010).

Nanopartículas generadas por el sector automotriz

Es ampliamente conocido que gran parte de las partículas contaminantes en entornos urbanos son generadas por el sector automotriz, estimándose que comprenden alrededor del 77 % de las PM_{10} y, considerando el total de partículas, el 86 % corresponde a nanopartículas (Kumar et al. 2010). Los vehículos de motor de combustión continúan siendo el principal método de movilidad. La mayoría de las partículas emitidas por vehículos que funcionan con diésel, tienen tamaños inferiores a 130 nm y aquellas de los vehículos a gasolina son de tamaños inferiores a 60 nm; y más aún, aunque se ha popularizado el uso de biocombustibles por sus ventajas en la disminución de gases de efecto invernadero como CO, CO₂ y HC, tienen como desventaja la alta emisión de partículas que son difíciles de detectar por tener dimensiones 10 veces menores a las originadas por gasolina y biodiésel (Kumar et al. 2010).

En el sector automotriz también es importante considerar la liberación secundaria de nanopartículas durante la fabricación y uso de materiales como catalizadores o mejoradores de la eficiencia energética, tanto para partes de automóviles como para aditivos que contienen nanopartículas. Estos productos representan alrededor del 7 % de los nanoproductos en el mercado, que incluyen aditivos para motores (diésel o gasolina), autopartes (motores de gasolina) e insumos de mantenimiento (vidrio, pinturas, plásticos), para cuya fabricación se utilizan materiales como sílice, dióxido de titanio, cerámicas y óxido de zinc, así como disulfuro de tungsteno, diamante y cobre, para aditivos (StatNano 2021).

Debido al gran incremento en el uso de vehículos, la legislación exige reducir las emisiones en los escapes para disminuir posibles efectos tóxicos. Las últimas tecnologías basadas en elementos catalíticos han sido muy estudiadas en motores diésel, filtros y catalizadores de oxidación, que acumulan una carga concentrada de metales como el platino (Ramalingam et al. 2020). Se han investigado las nanopartículas (NP) de óxido de cobre (NP-CuO) para mejorar significativamente la eficiencia térmica del frenado y se han probado composiciones de biodiésel con nanoaditivos de CuO, obteniendo una reducción de

las emisiones de humo, HC y CO, sin embargo, a una mayor concentración de las NP-CuO la emisión de CO₂ aumenta (Rastogi et al. 2021). También se ha reportado que las NP-CuO con fluidos a base de etilenglicol y dietilenglicol intensifican la conductividad térmica y elevan la viscosidad (Ramalingam et al. 2020). Respecto a otras mejoras, se ha descrito que la adición de una pequeña cantidad de zinc (hasta un 1.3 %) incrementa la resistencia mecánica sin reducción de la ductilidad (Moheimani et al. 2021). Las NP-CuO, tienen además amplias aplicaciones térmicas, puesto que se ha observado un ascenso en el coeficiente de transferencia de calor del 8 % con tan sólo una concentración del 0.4 % de CuO vol/vol en agua (Shafique y Luo 2019).

Nanopartículas generadas por el sector industrial

Es importante tomar en cuenta que para la producción de nanomateriales deben considerarse aspectos básicos de su ciclo de vida: material, manufactura, aplicación y disposición o reciclaje, lo cual ha tenido menor interés cuando se trata de nanopartículas (Meyer et al. 2009). La fabricación de nanopartículas se ha incrementado en las últimas décadas en sectores como la construcción y las industrias petrolera y textil (Vance et al. 2015). Aproximadamente el 20 % de los nanoproductos en el mercado son derivados del sector industrial (StatNano 2021). En ocasiones, las emisiones de fábricas contienen nanopartículas por la quema de combustibles o como subproducto por el desprendimiento en alguno de los procesos de manufactura. También se utilizan nanopartículas como aditivos de un producto final, siendo incorporadas para modificar la composición y mejorar algunas características, por ejemplo, se han empleado nanopartículas de óxidos metálicos (TiO₂, ZnO, SiO₂) para el tratamiento de madera (Papadopoulos et al. 2019) o nanopartículas de óxido de zinc (NP-ZnO) integradas al caucho para mejorar su resistencia al desgaste y aumentar la dureza del material (Sahoo et al. 2007).

El desarrollo de los nanomateriales ha permitido la fabricación de textiles con características antibacterianas y repelentes al agua, además de protección UV y propiedades contra manchas y olores (Ibrahim et al. 2007). La industria textil ha generado también un incremento en las fuentes de contaminación debido a la alta demanda de sus productos, que exige el uso exhaustivo de colorantes, por lo que se ha impulsado el desarrollo de métodos de tratamiento de agua con nanomateriales como nanopartículas de óxido de tungsteno (Saleh et al. 2017) o de ZnO, cuyas propiedades semiconductoras impulsan el desarrollo de fotocatalizadores (Saravanan et al. 2013).

Desde el punto de vista ecológico, se ha reducido el gasto energético en la producción de nanomateriales en comparación con su contraparte convencional, aunque hay que considerar también el gasto energético detrás de la fabricación y extracción de los precursores en los procesos de síntesis (Meyer et al. 2009). Dicha reducción energética en la manufactura es lograda también gracias al desarrollo de nanomateriales que mejoran los componentes industriales que operan en condiciones de alta demanda por presión, temperatura y velocidad, exigiendo condiciones de lubricación en distintas superficies de contacto. Se ha demostrado que el ZnO y el CuO como nanoaditivos mejoran dichas condiciones, reduciendo el desgaste en la maquinaria (Rawat et al. 2020).

Nanopartículas generadas por actividades urbanas y rurales

Los productos de uso doméstico que contienen nanopartículas son bastante comunes, actualmente muchos son utilizados cotidianamente, por ejemplo, productos de limpieza y cosméticos, electrodomésticos, alimentos, en calderas de gas, carbón o petróleo, pilas de combustibles, diagnóstico, imágenes biomédicas y consumibles de laboratorios, en electrónica, en impresión y en el cuidado del ambiente. Los bienes de consumo aportan aproximadamente el 60 % de los nanomateriales manufacturados (StatNano 2021).

Las nanopartículas óxido metálicas son ampliamente utilizadas, por ejemplo las NP-ZnO, se aplican con frecuencia en cosméticos para el cuidado de la piel, en sensores y dispositivos ópticos, para el tratamiento de aguas, como bactericidas en medicina y en lubricantes de aceite para motor (Sabir et al. 2014, Reddy y Kim 2015, Reddy et al. 2018), las NP-CuO se utilizan en el desarrollo de pantallas táctiles, como antivirales, catalizadores y lubricantes (Rani et al. 2016, Sajeeb y Rajendrakumar 2020, Tavakoli y Hashemzadeh 2020).

La gama de aplicaciones continúa ampliándose a gran velocidad, impulsada por el desarrollo de nanocompuestos de CuO-ZnO, que presentan mayor porosidad, generando una elevada relación superficie-volumen y disponibilidad de sitios activos (Mariam-mal et al. 2012). El aumento de la capacidad catalítica de estos nanocompuestos permite una mayor difusión de gases y transporte de masa, promoviendo la difusión de moléculas de colorantes y especies de oxígeno reactivo (Jung y Yong 2011). De esta manera se ha impulsado también el desarrollo de las aplicaciones de generación de hidrógeno, gracias al incremento en la superficie específica del material, que permite

una mejor transferencia de electrones que reduce la recombinación hueco-electrón (Kargar et al. 2013, Das y Srivastava 2018).

Con referencia a las aplicaciones médicas, la administración de alimentos y medicamentos de los Estados Unidos de América (FDA) ha aprobado algunas aplicaciones de óxidos metálicos como CuO y ZnO, debido a su baja toxicidad y biocompatibilidad (Borkow et al. 2010, Espitia et al. 2012, Zhong et al. 2018, Borkow et al. 2020). Además de las propiedades antibacterianas ya mencionadas, se han demostrado cualidades antivirales, antifúngicas y anticancerígenas, y en específico, las NP-CuO se han aplicado en el desarrollo del transporte de fármacos (Mohamed et al. 2020). En México, la Comisión Federal para la Protección contra Riesgos Sanitarios (COFEPRIS) aprueba el uso de nanomateriales orgánicos, como liposomas, para su empleo en los procesos de fabricación para aplicaciones médicas, aunque no regula explícitamente si el producto final continúa siendo nanoestructurado (González-De la Rosa et al. 2019, Meza-Ríos et al. 2020).

Nanopartículas generadas para el sector agrícola

La producción masiva de alimentos ha generado la necesidad de utilizar productos que ayuden al crecimiento rápido de cultivos y que brinden protección contra patógenos, dichos productos representan una parte significativa de los costos, lo que ha llevado al desarrollo de nanocompuestos que ayudan a disminuir la cantidad de aditivos y agroquímicos utilizados, y que mejoren condiciones del producto, como el sabor, aroma y textura, entre ellos se encuentran los nanofertilizantes, nanofungicidas y nanopesticidas, conformados por nanopartículas (Chhipa 2017, Prasad et al. 2017, Fatima et al. 2021). Otras ventajas que los nanomateriales pueden ofrecer a la agronomía son el fitomejoramiento, el aumento de la permeabilidad del suelo, además del desarrollo de recubrimientos comestibles o biodegradables para los frutos (Jafarzadeh et al. 2021).

Los productos alimenticios de consumo final han sido también mejorados mediante el desarrollo de membranas para la liberación controlada de nutrientes y adición de vitaminas y minerales (Baruah y Dutta 2009), o con la optimización de los empaques al agregar etiquetas con sensores indicadores de contaminación y calidad de los alimentos (Morales et al. 2011a, Mukherjee et al. 2014, Vance et al. 2015, Lira-Saldivar et al. 2018). Se han utilizado NP-ZnO como aditivos para mejorar las características de productos alimenticios, intensificando sus propiedades antioxidantes y rendimiento, así como en la

industria avícola para mejorar la calidad de los huevos y elevar la productividad de las gallinas (Abedini et al. 2018). Se estima que el 3 % de los nanoproductos actuales en el mercado, son dedicados al sector agrícola (StatNano 2021), materiales que pueden causar toxicidad al ser liberados al ambiente tras ser aplicados a los cultivos o de manera indirecta a través del consumo de alimentos (Dimkpa et al. 2012). En particular, las nanopartículas de ZnO y CuO, son útiles en aplicaciones agronómicas, gracias a sus características morfológicas y electroquímicas, entre las que destacan sus cualidades semiconductoras y fotocatalíticas, estructura monoclinica y alta constante dieléctrica (Cava 1990, Tranquada et al. 1995, Chand et al. 2012), dichas propiedades intervienen en su interacción con las plantas, contribuyendo a la translocación vascular a través del xilema y floema, y a la captación a través de los tejidos foliares tras la aplicación de aerosoles, aportando además propiedades fungicidas y bactericidas (Lira-Saldivar et al. 2018).

DETECCIÓN DE NANOPARTÍCULAS

La detección y caracterización de nanopartículas puede realizarse por medio de una amplia variedad de métodos, que van desde la microscopía óptica de campo claro, hasta espectroscopías, incluyendo aquellas menos tradicionales como pinzas ópticas (Kyrsting et al. 2011, Tamura e Iida 2012, Kudo et al. 2018) y técnicas fototérmicas (López-Muñoz et al. 2012, Abrica-González et al. 2018). Dependiendo de las propiedades del nanomaterial y el medio en el que se encuentra es que se eligen las técnicas más apropiadas (Zhang et al. 2010, Brabazon y Raffér 2014).

Las dimensiones de las nanopartículas se encuentran por debajo del límite de difracción de Abbe, que define la mínima distancia a la que pueden distinguirse dos objetos, para longitudes de onda determinadas; aun así es posible obtener imágenes de nanopartículas con técnicas basadas en microscopía óptica, gracias a fenómenos como la fluorescencia, la resonancia de plasmón superficial y la amplia sección transversal de esparcimiento, que describe el área efectiva de interacción de una partícula con la radiación electromagnética (Luo et al. 2005, Guffey y Scherer 2010, Clayton et al. 2016, Taylor y Sandoghdar 2019).

Microscopía óptica

La microscopía óptica para la detección de nanopartículas es especialmente útil para el caso de aquellas que presentan efectos de resonancia de

plasmón superficial localizado y algunas otras que, en particular, muestren gran esparcimiento de luz, incluyendo óxidos metálicos y nanopartículas semiconductoras (Larson et al. 2007, Spindler et al. 2016). Cuando las dimensiones de las partículas están por debajo de la longitud de onda de la radiación de la luz, los fenómenos de esparcimiento Rayleigh y de Mie son aprovechados en las técnicas de microscopía óptica para visualizar objetos nanométricos (Clayton et al. 2016). Asimismo, algunas otras técnicas de caracterización de nanopartículas, aunque no sean usadas para la generación de imágenes, están basadas en los fenómenos de interacción de la luz con las partículas, en especial la dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés) y el análisis por seguimiento de nanopartículas (NTA, por sus siglas en inglés) (Boyd et al. 2011).

Para superar las limitaciones de los métodos ópticos en el régimen nanométrico, el desarrollo de los sistemas de cómputo es determinante. En especial, las nanopartículas metálicas y puntos cuánticos son detectables por técnicas de microscopía óptica con la ayuda del procesamiento digital de imágenes; en general se habla de detección debido al reto que sigue presentando la generación de imágenes de objetos nanométricos con alta resolución por métodos ópticos (Attota et al. 2014). De esta premisa surgen técnicas ópticas que aprovechan herramientas adicionales, como la microscopía de campo oscuro, las basadas en fluorescencia, como la microscopía confocal láser de barrido (CLSM, por sus siglas en inglés), aquellas dentro del conjunto de súper-resolución, y otras que aprovechan la interferometría como la microscopía de contraste de fases y la microscopía por dispersión interferométrica (iSCAT) (Jacobsen et al. 2006). Esta última puede ser usada para generar imágenes de alta resolución de objetos micro y nanométricos de distintos tipos, incluyendo lípidos, microtúbulos, células, proteínas y bacterias, entre otros (Taylor y Sandoghdar 2019). Las técnicas de microscopía confocal son útiles sólo cuando se tienen muestras que fluorescen por sí solas o que son marcadas con moléculas fluorescentes, por ello, para caracterizar sistemas complejos suelen incorporarse otras técnicas como la espectroscopía de correlación de fluorescencia (FCS, por sus siglas en inglés) (Hess y Webb 2002).

Microscopías electrónicas

El límite de difracción definido por Abbe en 1873 está directamente relacionado con la longitud de onda electromagnética, de ahí que la distancia mínima que se puede resolver por la microscopía óptica

convencional, tomando en cuenta las longitudes de onda de la luz visible, se encuentre alrededor de los 200 nm. Para el caso de las microscopías electrónicas, tomando en cuenta que las dimensiones de un electrón pueden llegar a ser 5000 veces menores que las de un fotón, es posible inferir el porqué con ellas se pueden obtener imágenes con resolución en el orden de los nanómetros y que se pueda describir la estructura atómica de los materiales (Wang 2000).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es especialmente útil en la descripción de las dimensiones de los nanomateriales y de su estructura cristalina y puede llegar a resolver hasta 0.63 Å para muestras delgadas (500 nm) (Wang 2000). De manera simplificada, su configuración es similar a un microscopio óptico, siendo las bobinas electromagnéticas análogas a las componentes ópticas, y el emisor de electrones a la fuente de luz (Zheng et al. 2018). Se usa frecuentemente para describir la morfología de las nanopartículas, de manera especial para nanopartículas metálicas y muestras biológicas marcadas con éstas. Debido a que la imagen se genera por electrones transmitidos, de manera similar a un microscopio invertido, es necesario que las muestras sean delgadas (Wang 2016).

Cuando se examinan aplicaciones de nanomateriales conjugados o embebidos con otros materiales, aumentando la complejidad de la muestra, es de gran utilidad la microscopía electrónica de barrido (SEM) (Wirth 2009). En este caso, la detección no se realiza a partir de electrones transmitidos, sino por el principio del esparcimiento de las partículas, encontrando electrones retrotransmitidos, secundarios, y otros fenómenos elásticos e inelásticos como el fenómeno Auger, en el que se emiten electrones desde el material sobre el que inciden los electrones SEM (Wang 2000). De igual forma se puede pensar en la SEM como la técnica de electrones análoga a la microscopía epifluorescente, ya que no se detectan las partículas transmitidas. Es especialmente útil para la caracterización de la topología del material, y la detección de nanopartículas dentro de arreglos más complejos, aprovechando la incorporación del detector EDX (rayos X por energía dispersiva) (Wirth 2009). Esta herramienta es determinante en la detección de los elementos que forman parte de la muestra, caracterizando, por ejemplo, desde nanopartículas metálicas simples, hasta conjugados con polímeros, incluyendo óxidos metálicos y compuestos organometálicos (Manivasagan et al. 2016).

Algunos de los métodos más usados en la preparación de muestras para TEM y SEM, consisten en depositar las partículas a analizarse en una rejilla

recubierta con esmalte formvar (Larson et al. 2007). Estas rejillas tienen baja interacción con las nanopartículas y son relativamente transparentes a los electrones, de esta forma la muestra es fácilmente visible. Cuando se tiene una suspensión coloidal de nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos, es viable la preparación de la muestra depositando una gota del coloide en la rejilla y dejando secar en horno o a temperatura ambiente para la observación directa en SEM o TEM (Larson et al. 2007, Kwon et al. 2019). Para el caso de nanopartículas suspendidas en el aire, el primer reto es la captación y posteriormente la separación o filtración del resto de las partículas. Para ello se han desarrollado equipos, entre los que destacan los impactadores de depósito uniforme de micro orificio, basados en impactadores de cascada para la recolección selectiva de aerosoles (Rahim et al. 2019). Este equipo separa las partículas de acuerdo con su diámetro aerodinámico y las deposita de manera subsecuente en superficies de impacto, que pueden ser sustituidas por rejillas para muestras TEM o SEM (Marple et al. 1991, Rahim et al. 2019).

Súper resolución

Las propiedades de algunos materiales son aprovechadas para mejorar la resolución y el contraste, estableciendo los principios para el desarrollo de las microscopías de súper resolución que, en sus formas más básicas, emplean la fluorescencia para el mejoramiento de la imagen o la interferometría electromagnética (Astratov 2019). El uso de fuentes de luz láser fue determinante en el desarrollo de estas técnicas, ya que cada material responde de formas particulares a longitudes de onda específicas. Uno de los ejemplos más útiles a este respecto son las técnicas de súper resolución como la reducción de emisión estimulada (STED), el agotamiento del estado fundamental (GSD) y las transiciones de fluorescencia óptica saturable reversible (RESOLFT), que explotan las propiedades espectrales moleculares, en lugar de centrarse en el fenómeno de difracción. De ahí que en estos casos se tengan más requerimientos respecto a la preparación de la muestra y al procesamiento de datos, así como en la disminución de aberraciones ópticas (Hell et al. 2015).

Las técnicas de súper resolución se han relacionado de manera estrecha con el desarrollo de las nanopartículas, ya que éstas últimas representan una opción viable como marcadores biológicos, en especial mediante la funcionalización o conjugación con moléculas fluorescentes o grupos funcionales específicos para cada aplicación (Zhan et al. 2017).

Estas técnicas son útiles también para detectar la captación o acumulación de nanopartículas en el ambiente y en organismos, aprovechando los pigmentos de las plantas y las propiedades ópticas de las nanopartículas (Maurer-Jones et al. 2013, Paës et al. 2018).

Espectroscopías

Las espectroscopías se basan en el análisis de las interacciones de la radiación electromagnética con la materia, en particular con los fenómenos de absorción y emisión, de donde se derivan las técnicas por infrarrojo, microondas, rayos X y fluorescencia, entre otras (Titus et al. 2019). Además de las micrografías, estas técnicas generan espectros de radiación característicos para cada material (Zamborini et al. 2012).

Los cambios en las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas permiten diferenciarlas del resto de los materiales que no se encuentran en la escala nanométrica mediante técnicas espectroscópicas, permitiendo la detección y caracterización en distintos medios (Zamborini et al. 2012), por ejemplo, se ha determinado la presencia de NP aéreas mediante bioindicadores centinelas, especialmente útil para bajas concentraciones (Castanheiro et al. 2020).

Con la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICPMS, por sus siglas en inglés), es posible detectar concentraciones muy bajas, integrando al espectrómetro una fuente de plasma para ionizar las muestras, llegando incluso a detectar átomos individuales, con equipos como el ICPMS de partícula individual (SP-ICPMS, por sus siglas en inglés) (Hadioui et al. 2015). Este tipo de equipos detecta materiales a nivel elemental, lo que deriva en que sea complicado discernir entre materiales con la misma composición, pero con diferente estructura, como el caso de las nanopartículas óxido metálicas y variantes de minerales. Derivado de estas dificultades, se han desarrollado preparaciones de muestras como la separación por resinas de intercambio iónico, que ha permitido detectar concentraciones de interés ambiental de nanopartículas de ZnO (Hadioui et al. 2015). De igual manera, se ha reportado el uso de la espectrometría de masas para la determinación de nanopartículas en hojas de plantas, logrando hallar y caracterizar NP-CuO en plantas comestibles por SP-ICPMS (Degueldre et al. 2006, Hayder et al. 2020).

Otras espectrometrías basadas en láser son especialmente útiles para determinar y caracterizar nanopartículas, como la fluorescencia inducida por láser (LIF), y la espectroscopía Raman (Li

Bassi et al. 2005, Rani et al. 2016). Esta última ha sido también de gran utilidad para la detección de nanopartículas de óxidos metálicos, como las de TiO_2 , logrando conocer incluso su estado cristalino y su grado de oxidación (Li Bassi et al. 2005). Se ha reportado recientemente, que parte de la contaminación atmosférica es captada por las hojas de las plantas, esto se ha demostrado en gran parte gracias a los detectores EDX incluidos en los microscopios SEM, que generan espectrometrías elementales a partir de la energía esparcida por los materiales tras la excitación por una fuente de rayos X (Castanheiro et al. 2020).

Otras técnicas

Es importante mencionar UV-Vis, como una espectrometría menos específica para obtener una primera aproximación para la determinación de las nanopartículas. Dicha técnica se basa en la interacción de la luz con la muestra, registrando la absorbancia, transmitancia o reflectancia. Debido al fenómeno de resonancia de plasmón superficial localizada, que aumenta la absorbancia en longitudes de onda características en nanopartículas metálicas, dicha técnica resulta bastante útil para el caso de las nanopartículas metálicas (Coelho et al. 2015) y más aún para aquellas constituidas por óxidos metálicos, en las que las transiciones electrónicas entre el oxígeno y el metal pueden desplazar la banda de plasmón (Asamoah et al. 2020).

Hasta ahora se han mencionado algunas de las técnicas más usuales, aunque constantemente surgen necesidades particulares para cada investigación. Para el caso de muestras ambientales, en especial atmosféricas, la detección de nanopartículas en bajas concentraciones o embebidas en sistemas complejos continua siendo un reto para el cual se siguen haciendo propuestas; por ello, se han explorado también técnicas como la microfluídica (Felten et al. 2008, Lee et al. 2011, Arosio et al. 2014), la optofluídica (Yang et al. 2013, Jonáš et al. 2017), la fototérmica (López-Muñoz et al. 2012, Abrica-González et al. 2018) y el atrapamiento óptico (Kyrsting et al. 2011, Maragò et al. 2013, Brzobohatý et al. 2015), entre otras.

TOXICIDAD Y EFECTOS

Primeros indicios de toxicidad

Las nanopartículas de óxidos metálicos se encuentran entre los nanomateriales más producidos a nivel mundial. La popularización en el consumo

de productos basados en estos materiales comenzó a generar preocupación respecto a la salud humana y ambiental hace algún tiempo, principalmente por los que contienen TiO_2 , ZnO , CuO y SiO_2 (Vance et al. 2015). Algunas investigaciones relacionadas con la liberación de este tipo de nanopartículas y su toxicidad, han usado plantas como bioindicadores a partir de la captación (Siddiqi y Husen 2017, Castanheiro et al. 2020), seguida de la caracterización con algunos de los métodos mencionados en la sección anterior, principalmente SEM, TEM y XRF (Larue et al. 2011). Salvo algunos casos en los que se han presentado resultados contradictorios entre sí para ciertos materiales, como las NP- TiO_2 , en general distintas especies de plantas han sido usadas satisfactoriamente como bioindicadores para la toxicidad de los nanomateriales (Feizi et al. 2012, Morteza et al. 2013, Servin et al. 2013).

Efectos ambientales de nanopartículas metálicas

Además de casos evidentes como el daño a la salud del ser humano por exposición directa, no se tienen claros los efectos ambientales de algunas nanopartículas metálicas como las de ZnO y CuO , cuyos mecanismos de absorción en plantas pueden ser complejos, ya que intervienen la bioacumulación y la interacción con bacterias fijadoras de nitrógeno, alterando su potencial de fijación (Siddiqi y Husen 2017). Se ha reportado que la bioacumulación de metales puede inducirse por el aumento de la biodisponibilidad de metales en la presencia de sideróforos, ácidos orgánicos y surfactantes (Lebeau et al. 2011).

Aunque en general, se ha reportado que el uso de óxidos metálicos en fertilizantes mejora el crecimiento y la capacidad de fijación de nitrógeno, se han demostrado también efectos no deseados, como bioacumulación en semillas y hojas (Siddiqi y Husen 2017) o penetración a través de los estomas (Lv et al. 2019), lo que puede derivar en efectos tóxicos indirectos a lo largo de la cadena trófica (Prasad et al. 2017, dos Santos et al. 2020). Otros productos de consumo final que incorporan nanomateriales óxido metálicos como baterías, pinturas, cosméticos, cemento, catalizadores, entre otros, liberan dichos nanomateriales tras finalizar su ciclo de vida, contribuyendo también a los efectos negativos en el ambiente (Kandavelu et al. 2004, Biswas y Wu 2005, Schmid y Riediker 2008, Sengul y Asmatulu 2020).

Plantas como bioindicadores

Las plantas juegan un papel importante como centinelas sobre los efectos ambientales de la

liberación de nanopartículas, ya que las paredes celulares funcionan como medios de interacción con los nanomateriales, aunque los mecanismos de captación e ingreso de los materiales nanoestructurados todavía no se han estudiado lo suficiente (Fatima et al. 2021). Además es necesario tomar en cuenta que durante las interacciones de los nanomateriales con su medio de dispersión, pueden ocurrir fenómenos de agregación, sedimentación y transformaciones químicas, que dependen en gran parte de la concentración del nanomaterial, el pH y la interacción con moléculas orgánicas que pueden ser adsorbidas en la superficie de las NP (Ubaid et al. 2020); por ejemplo, las NP-ZnO, generalmente presentan carga negativa en ambientes naturales acuáticos, pero esa carga es modificada conforme aumenta la presencia de materia orgánica (Keller et al. 2010).

La complejidad ya mencionada de las interacciones de las nanopartículas con las plantas puede generar resultados opuestos o contradictorios. Por ejemplo, aunque las NP-ZnO han sido usadas satisfactoriamente en el desarrollo de fertilizantes, otras investigaciones han mostrado efectos negativos en la germinación de semillas (Lee et al. 2010).

Es importante mencionar también la concentración de nanomaterial a incluir en las aplicaciones, se ha observado que a concentraciones bajas (alrededor de 50 mg/kg) las NP-ZnO tienen efectos favorables en las plantas. Por el contrario, en concentraciones superiores a 500 mg/kg pueden ser perjudiciales, a menos que haya una deficiencia de Zn en el sustrato. También se deben tomar en cuenta los factores bióticos y abióticos que sean capaces de mejorar el impacto de las NP-ZnO (Reddy et al. 2018).

Entre los numerosos efectos causados en plantas, en especial por las nanopartículas óxido metálicas, como las de ZnO y CuO, gran parte de las investigaciones reportan estrés oxidante (Wei y Wang 2013, Mukherjee et al. 2014), daño en vacuolas (Pokhrel y Dubey 2013) y reducción de la longitud de las raíces (Ma et al. 2010). A pesar de conocer estos efectos, el mecanismo aún no es claro, aunque, dependiendo de las dimensiones de las NP, se ha empezado a caracterizar la dinámica de su distribución en las distintas estructuras de las plantas (Wang et al. 2013, 2016), su distribución a través del sistema vascular y los efectos dependiendo del tamaño de las nanopartículas y sus aglomerados (Cox et al. 2016). En el **cuadro I**, se recopilan algunas publicaciones sobre los efectos de las NP de CuO y ZnO en distintos modelos de plantas. Se reconoce una convergencia de resultados que sugieren estrés oxidante, alteración en el crecimiento y deterioro de las raíces.

Otro factor que contribuye a la captación de nanopartículas por las plantas es la retención en medios porosos no saturados, debida a las interfases aire-agua y aire-agua-sólidos (Morales et al. 2011a). La presencia de ácidos fúlvicos y ácidos húmicos, contribuyen a la retención de nanopartículas en medios coloidales, principalmente en las interfaces aire-agua, lo que puede contribuir también a la captación de nanopartículas (Morales et al. 2011b).

El estudio de la interacción de las NP con las plantas por vía aérea, tomó relevancia al reportarse efectos tóxicos tras la fotólisis y la oxidación de dichos materiales, presentándose como agravante el aumento en la biodisponibilidad de las nanopartículas al interactuar con la materia orgánica natural, en especial con pinenos y sus productos (Lowry et al. 2010). La agregación y aglomeración hace difícil la detección de NP en el ambiente, y aunque se tienen indicios de que la mayoría termina en medios acuáticos (Lin et al. 2010), es importante ampliar el análisis de su presencia en la atmósfera, ya que existe poco instrumental para este tipo de determinaciones.

Dada la complejidad de la determinación de partículas en la atmósfera, se ha propuesto el uso de hojas de plantas como medio de captación para realizar su detección, algunos investigadores ya han comprobado la viabilidad de dicho método, reportando mejores resultados con hojas pequeñas y de topología compleja, así como con aquellas con tricomas, cera epicuticular o crestas superficiales (Dzierzanowski et al. 2011, Popek et al. 2013, Weerakkody et al. 2018, Corada et al. 2021). Se han obtenido importantes resultados a través del monitoreo de partículas en aire, tanto de exteriores como de interiores, analizando la captación en hojas de *Hedera* sp. y *Fragaria* sp., observándose mayor acumulación en *Fragaria* sp., logrando caracterizar de manera rápida el contenido de partículas por análisis biomagnético. Este tipo de procedimientos es posible utilizarlos como alternativa de bajo costo para la caracterización de partículas en la atmósfera (Castanheiro et al. 2020).

En la **figura 1**, se ilustran los posibles mecanismos de interacción de NP en plantas, cómo viajan en la atmósfera desde fuentes naturales y antropogénicas, principalmente emisiones vehiculares, agrícolas e industriales. Las NP pueden infiltrarse a mantos acuíferos, presentar depósito húmedo o seco, viajar por escurrimiento pluvial, y así llegar a todos los medios (Garner et al. 2017). El comportamiento de las NP en los distintos ambientes puede variar respecto a los fenómenos y condiciones que las rodean, también es posible que manifiesten algún tipo de recubrimiento o presenten coagulación (Goodwin

CUADRO I. EFECTOS EN PLANTAS POR SU EXPOSICIÓN A DISTINTAS CONCENTRACIONES DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDOS METÁLICOS. D: DIÁMETRO DE NANOPARTÍCULA EN NANÓMETROS

NP	d (nm)	Planta	Concentración	Observaciones	Referencia
ZnO	44.4	<i>Arabidopsis</i>	400 mg/L	Mayor toxicidad con nanopartículas de ZnO, en comparación con nanopartículas de Fe ₃ O ₄ , SiO ₂ , y Al ₂ O ₃ . Se reportó reducción significativa en la germinación, presumiblemente debido a la facilidad de transporte a espacios intracelulares, favorecida por el tamaño reducido de las partículas, así como su alta solubilidad y monodispersidad	(Lee et al. 2010) nAl ₂ O ₃
ZnO	8	<i>Medicago sativa</i> <i>Solanum lycopersicum</i>	1,600 mg/L	Reportan una reducción en la germinación del 40 % y 20 % para <i>Medicago sativa</i> y <i>Solanum lycopersicum</i> , respectivamente	(Reddy et al. 2018)
ZnO	<50	<i>Fagopyrum esculentum</i>	10-2,000 mg/L	Se encontraron efectos de reducción en la biomasa y disminución en la germinación	
CuO	20-40	<i>Zea mays L.</i>	20, 50 mg/L	Se evidenciaron efectos de absorción, translocación y distribución de nanopartículas a través de xilema y floema	(Tripathi et al. 2017)
ZnO	20±5	<i>Ryegrass</i>	50 mg/L	Se redujo significativamente la biomasa y se presentó acortamiento de raíces, se pudo observar daño en las células corticales y epidérmicas	(Mohamed et al. 2021)
ZnO	20±5	<i>Radish</i>	50 mg/L	Los nanomateriales basados en zinc provocaron mayores efectos en la germinación y en el crecimiento de las raíces, encontrando valores de EC50 similares con ZnO y Zn	(Lin y Xing 2007)
CuO	<50	Syrian barley	1.5 mM	La germinación y el crecimiento de las raíces se vieron disminuidas tras la exposición de <i>Hordeum vulgare</i> a nanopartículas de CuO, dependiendo de la dosis y el tiempo de exposición	(Siddiqi y Husen 2017)
CuO	20-40	<i>Zea mays L.</i>	100 mg/L	Se demostró la reducción de nanopartículas de CuO a Cu ₂ O y Cu ₂ S por plantas de maíz tras la absorción y translocación entre diferentes tipos de tejido	(Wang et al. 2012)
ZnO	50	<i>Oryza sativa L.</i>	100 mg/L	Aunque no se observó un descenso significativo en el índice de germinación, se reportó deterioro de las raíces durante las primeras etapas de las plántulas	(Boonyanitipong et al. 2011)
ZnO	1.2-6.8	<i>Zea mays L.</i>	50 mg/L	Promovió el metabolismo glucolítico y la biosíntesis de la pared celular, aumentando el índice de germinación de semillas de maíz y el crecimiento de raíces y embriones. Se propone el uso de NP para aliviar el estrés por sequía del sorgo al incrementar la absorción de nitrógeno y potasio	(Zhou et al. 2021)
ZnO	<50	<i>Soybean</i>	500 mg/kg	Raíces y brotes reducidos; muestran menor superficie y volumen; sin formación de semillas Se redujeron las raíces y el número de brotes. Disminuyó la superficie y volumen de las hojas y no maduraron las semillas	(Siddiqi y Husen 2017)
CuO	<100	<i>Radish, grasses</i>	10, 100, 500, 1000 mg/L	Se determinó daño al DNA e inhibición de crecimiento	(Atha et al. 2011)
ZnO	24±3	<i>Corn</i>	50-1600 mg/L	A diferentes temperaturas, los nanomateriales de ZnO aumentaron el crecimiento de las raíces. Se observó acumulación de Zn y aumento en la actividad de peroxidasa de ascorbato en las plántulas	(Adisa et al. 2019)
ZnO	8	<i>Glycine max</i>	2,000 mg/L	Se reportaron por primera vez los efectos genotóxicos por nanopartículas de ZnO en plantas, por medio de estudios de amplificación aleatoria de DNA polimórfico a concentraciones de 2,000 y 4,000 mg/L	(López-Moreno et al. 2010)

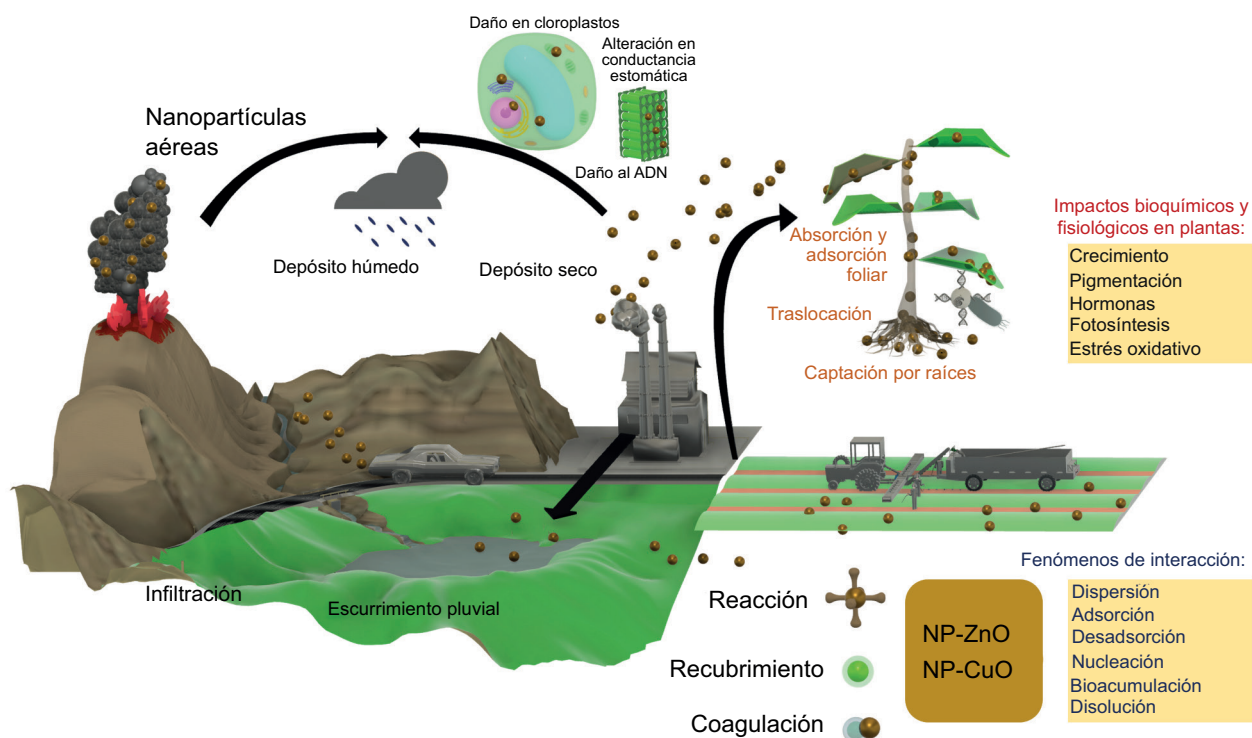


Fig. 1. Esquema que ilustra la interacción de nanopartículas aéreas en el ambiente. Fenómenos de interacción de las NP en el ambiente, impactos bioquímicos y fisiológicos de las NP en las plantas, efectos a nivel celular y posibles mecanismos de movimiento en distintos medios.

et al. 2018, Rahim et al. 2019). Su llegada a las plantas puede ser por adsorción o absorción foliar, así como por captación desde las raíces, seguida de translocación a través de diversos tejidos (Tripathi et al. 2017, Lv et al. 2019). Cuando las NP llegan al interior de las células de las plantas, producen distintos efectos tóxicos que causan comportamientos anormales (Cox et al. 2016). Pueden provocar daño en las mitocondrias, como se ha observado por interacción con nanotubos de carbono, o daño en la permeabilidad como con las NP metálicas (Wu et al. 2020). La mayoría de los efectos que provocan las NP en las células, hacen referencia al estrés oxidante (Martínez et al. 2021).

Nanotecnología verde

La fabricación de productos nanotecnológicos continúa en incremento, por lo cual deben buscarse alternativas para que el impacto en su ciclo de vida sea el menor posible. Para la síntesis de nanomateriales, se requiere de procesos físicos, mecánicos y químicos y de sustancias que funcionen como agentes reductores y estabilizantes (Siddiqi et al. 2018). La complejidad

de la síntesis de nanopartículas se incrementa debido a factores importantes que deben cuidarse en cada paso, tales como, forma, tamaño, temperatura, presión, pH de la solución y tiempos de reacción (Chowdhury et al. 2014, Usman et al. 2019). Aunado a esto, los reactivos o procedimientos pueden llegar a ser costosos, contener compuestos o disolventes químicos peligrosos y resultar dañinos al ambiente y los seres vivos. Es por esto que en la fabricación de NP se buscan alternativas de síntesis donde se logre evitar desperdicios de material, diseñar productos seguros, utilizar material renovable, evitar derivados químicos, aumentar la eficiencia energética y procurar la pronta degradación de los productos (Jyothi Reddy et al. 2021).

Actualmente existen distintas biosíntesis, llamadas también síntesis de un paso o síntesis verdes, en las cuales las nanopartículas son obtenidas con métodos que implican menor impacto al ambiente y a los consumidores. Las nanopartículas metálicas y óxido metálicas, son muy recurrentes en este tipo de procedimientos. En las síntesis de nanopartículas, el control de tamaño depende del tipo de reductor, y para el caso particular de las biosíntesis, este agente

no es tóxico; por ejemplo, algunos flavonoides que contienen las plantas, como el eugenol y la quercetina que ayudan a la biorreducción y quelación de una gran variedad de iones metálicos, suelen ser buenos agentes reductores y estabilizantes (Jyothi Reddy et al. 2021).

Para la síntesis verde de nanopartículas se busca reemplazar los métodos convencionales, con reductores ecológicos como ciertos tipos de vegetación, procesos enzimáticos, bacterias, algas, miel, almidón, biopolímeros u otros. Las NP metálicas se forman con la reducción de iones metálicos y después se realiza su nucleación, para finalmente hacerlas crecer y estabilizarlas (Jyothi Reddy et al. 2021). De esto surgen distintas clasificaciones de síntesis verde, basadas en el tipo de agente reductor y el procedimiento físico, eléctrico, mecánico o biológico.

El uso del método de síntesis en un sólo paso, reduce la cantidad de procedimientos y trata de aprovechar una única reacción para el producto final, por ejemplo, el uso de quitosano como agente reductor y estabilizador, ha demostrado ser más controlable y seguro para aplicaciones biomédicas (Nazirov et al. 2016). Al igual que los métodos de síntesis tradicionales, en el caso de la de un paso, el tamaño de partícula y su distribución dependen de la concentración del agente reductor.

Los métodos biológicos utilizan algún extracto o producto de microorganismos vivos como agente reductor y estabilizador: enzimas/proteínas, aminoácidos, polisacáridos y vitaminas. En el caso de las plantas, los reductores pueden encontrarse en raíces, hojas, flores, tallos, cortezas, brotes y semillas. Son métodos seguros, rentables y sostenibles. Algunos de los inconvenientes es que las reacciones llevan tiempos largos y en ocasiones hay dificultad en el control de tamaño, además de que, debido a la baja capacidad reductiva, en algunos casos es necesario usar un reductor secundario o elevar la temperatura durante las reacciones (Jamkhande et al. 2019).

Cuando la síntesis verde se realiza a partir de enzimas, éstas pueden servir como agentes estabilizantes además de reductores. Toda la enzima o los aminoácidos liberados después de la desnaturalización de la enzima pueden participar en la catálisis de formación de NP. Cuando se usan microorganismos, éstos reducen los iones metálicos para formar complejos insolubles en agua para defenderse de la toxicidad. Los microorganismos poseen la capacidad de producir compuestos orgánicos o inorgánicos de diferentes tamaños y formas, con estructuras ordenadas, al realizar la desintoxicación de los iones objetivo mediante

la generación de biopolímeros durante la actividad celular (Jyothi Reddy et al. 2021).

CONCLUSIONES

El aumento en el uso de nanomateriales para la industria y productos de consumo final ha aumentado drásticamente, dejando rezagada la investigación sobre los efectos ambientales y a la salud. Si bien se han realizado estudios que han develado información importante respecto a toxicidad, distribución en el ambiente y efectos a la salud humana y los ecosistemas, es necesario ampliar la investigación desde un punto de vista más adecuado a la escala nanométrica, coadyuvando así al planteamiento de procedimientos de seguridad para evitar y remediar la liberación de nanomateriales sintetizados al ambiente.

Aunque se ha reconocido en general que, tras liberarse al ambiente las nanopartículas terminan agregándose, sedimentándose y finalmente regresando a su estado macro de manera natural, se ha encontrado que éstas interactúan con seres vivos de formas que no han logrado ser modeladas de manera suficiente, y que pueden llevar contaminantes nanoestructurados a través de la cadena trófica. Por otra parte, a esto se suman las nuevas evidencias de la presencia de NP en la atmósfera, que debe ser estudiada aprovechando métodos novedosos de detección y caracterización de aerosoles y partículas suspendidas.

Aunque aún falta mucho por investigar acerca de los efectos de los nanomateriales en los seres vivos, ha empezado a surgir una tendencia hacia la síntesis verde, a través del uso de precursores naturales y biodegradables. Existe discrepancia en la literatura sobre las ventajas de este tipo de métodos de síntesis, por ejemplo, si el aumento en la biodisponibilidad de los materiales obtenidos podría incrementar la toxicidad al no alertar al sistema inmune de los organismos, por lo cual, se remarca la importancia del estudio de dichos efectos.

Se enfatiza el área de oportunidad en el estudio de los mecanismos de transporte de nanopartículas por vía aérea, en especial con la propuesta de nuevas técnicas de detección y caracterización, teniendo en cuenta que las interfaces aire-agua, aire-suelo y la exposición a los seres vivos inician procesos complejos de distribución, en especial NP-ZnO y NP-CuO, que tienen alta incidencia en distintas áreas y cuyas propiedades cambian drásticamente dependiendo de sus dimensiones, estructura y funcionalización, proponiendo además la caracterización de nanopartículas ambientales a través de su interacción con las plantas.

AGRADECIMIENTOS

A la Dirección de Asuntos del Personal Académico (DGPA), UNAM, por la beca posdoctoral otorgada a la Dra. Paulina Abrica González.

REFERENCIAS

- Abedini M., Shariatmadari F., Karimi Torshizi M. A. y Ahmadi H. (2018). Effects of zinc oxide nanoparticles on the egg quality, immune response, zinc retention, and blood parameters of laying hens in the late phase of production. *J. Anim. Physiol. Anim. Nutr.* 102 (3), 736–745. <https://doi.org/10.1111/jpn.12871>
- Abrica-González P., Zamora-Justo J. A., Chavez-Sandoval B. E., Vázquez-Martínez G. R. y Balderas-López J. A. (2018). Measurement of the optical properties of gold colloids by photoacoustic spectroscopy. *Int. J. Thermophys.* 39 (8), 93. <https://doi.org/10.1007/s10765-018-2412-1>
- Adisa I. O., Pullagurala V. L. R., Peralta-Videa J. R., Dimkpa C. O., Elmer W. H., Gardea-Torresdey J. L. y White J. C. (2019). Recent advances in nano-enabled fertilizers and pesticides: a critical review of mechanisms of action. *Environ. Sci. Nano.* 6 (7), 2002–2030. <https://doi.org/10.1039/C9EN00265K>
- Anu Mary Ealia S. y Saravanakumar M. P. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 263 (3), 032019. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/263/3/032019>
- Arosio P., Müller T., Mahadevan L. y Knowles T. P. J. (2014). Density-gradient-free microfluidic centrifugation for analytical and preparative separation of nanoparticles. *Nano Lett.* 14 (5), 2365–2371. <https://doi.org/10.1021/nl404771g>
- Asamoah R. B., Yaya A., Mensah B., Nbalayim P., Apalangya V., Bensah Y. D., Damoah L. N. W., Agyei-Tuffour B., Dodoo-Arhin D. y Annan E. (2020). Synthesis and characterization of zinc and copper oxide nanoparticles and their antibacteria activity. *Results Mater.* 7 (March), 100099. <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100099>
- Astratov V. (2019). *Label-Free Super-Resolution Microscopy*. 1a ed. Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 498 p.
- Atha D. H., Wang H., Petersen E. J., Cleveland D., Holbrook R. D., Jaruga P., Dizdaroglu M., Xing B. y Nelson B. C. (2011). Copper oxide nanoparticle mediated DNA damage in terrestrial plant models. *Environ. Sci. Technol.* 46 (3), 1819–1827. <https://doi.org/10.1021/es202660k>
- Attota R., Kavuri P. P., Kang H., Kasica R. y Chen L. (2014). Nanoparticle size determination using optical microscopes. *Appl. Phys. Lett.* 105 (16), 1–4. <https://doi.org/10.1063/1.4900484>
- Baig N., Kammakam I. y Falath W. (2021). Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Mater. Adv.* 2 (6), 1821–1871. <https://doi.org/10.1039/D0MA00807A>
- Baruah S. y Dutta J. (2009). Nanotechnology applications in pollution sensing and degradation in agriculture. *Environ. Chem. Lett.* 7 (3), 191–204. <https://doi.org/10.1007/s10311-009-0228-8>
- Biji K.B., Ravishankar C.N., Mohan C.O. y Srinivasa Gopal T.K. (2015). Smart packaging systems for food applications: a review. *J. Food Sci. Technol.* 52 (10), 6125–6135. <https://doi.org/10.1007/s13197-015-1766-7>
- Biswas P. y Wu C.-Y. (2005). Nanoparticles and the environment. *J. Air Waste Manage. Assoc.* 55 (6), 708–746. <https://doi.org/10.1080/10473289.2005.10464656>
- Boonyanitipong P., Kositsup B., Kumar P., Baruah S. y Dutta J. (2011). Toxicity of ZnO and TiO₂ nanoparticles on germinating rice seed *Oryza sativa* L. *Int. J. Biosci. Biochem. Bioinforma.* 1 (4), 282–285. <https://doi.org/10.7763/ijbbb.2011.v1.53>
- Borkow G., Zhou S. S., Page T. y Gabbay J. (2010). A novel anti-influenza copper oxide containing respiratory face mask. *PLoS One.* 5 (6), e11295. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0011295>
- Borkow G., Lustiger D., Melamed E., Herrera V., Ackerman D., Reid S. P. y Santarpia J. (2020). Copper-oxide impregnated respiratory masks may significantly reduce the risk of SARS-CoV-2 cross-contamination. *Res. Sq.* (9), 1–8. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-60610/v1>
- Boyd R. D., Pichaimuthu S. K. y Cuenat A. (2011). New approach to inter-technique comparisons for nanoparticle size measurements; using atomic force microscopy, nanoparticle tracking analysis and dynamic light scattering. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 387 (1), 35–42. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.07.020>
- Brabazon D. y Raffer A. (2014). Advanced characterization techniques for nanostructures. En: *Emerging nanotechnologies for manufacturing* (W. Ahmed, M.J. Jackson, Ed.). Elsevier Inc., Amsterdam, Netherlands, pp. 53–85. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-28990-0.00003-8>
- Brzobohatý O., Šiler M., Trojek J., Chvátal L., Karásek V., Paták A., Pokorná Z., Mika F. y Zemánek P. (2015). Three-dimensional optical trapping of a plasmonic nanoparticle using low numerical aperture optical tweezers. *Sci. Rep.* 5 (1), 8106. <https://doi.org/10.1038/srep08106>

- Castanheiro A., Hofman J., Nuyts G., Joosen S., Spassov S., Blust R., Lenaerts S., De Wael K. y Samson R. (2020). Leaf accumulation of atmospheric dust: Biomagnetic, morphological and elemental evaluation using SEM, ED-XRF and HR-ICP-MS. *Atmos. Environ.* 221, 117082. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117082>
- Caudillo L., Salcedo D., Peralta O., Castro T. y Alvarez-Ospina H. (2020). Nanoparticle size distributions in Mexico City. *Atmos. Pollut. Res.* 11 (1), 78–84. <https://doi.org/10.1016/j.apr.2019.09.017>
- Cava R. J. (1990). Structural chemistry and the local charge picture of copper oxide superconductors. *Adv. Sci.* 247 (4943), 656–662. <https://doi.org/10.1126/science.247.4943.656>
- Chand P., Gaur A. y Kumar A. (2012). Structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized at different pH values. *J. Alloys Compd.* 539, 174–178. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.104>
- Chhipa H. (2017). Nanofertilizers and nanopesticides for agriculture. *Environ. Chem. Lett.* 15 (1), 15–22. <https://doi.org/10.1007/s10311-016-0600-4>
- Chowdhury S., Basu A. y Kundu S. (2014). Green synthesis of protein capped silver nanoparticles from phytopathogenic fungus *Macrophomina phaseolina* (Tassi) Goid with antimicrobial properties against multidrug-resistant bacteria. *Nanoscale Res. Lett.* 9 (1), 365. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-365>
- Clayton K. N., Salameh J. W., Wereley S. T. y Kinzer-Ursem T. L. (2016). Physical characterization of nanoparticle size and surface modification using particle scattering diffusometry. *Biomicrofluidics.* 10 (5), 054107. <https://doi.org/10.1063/1.4962992>
- Coelho S. C., Rangel M., Pereira M. C., Coelho M. A. N. y Ivanova G. (2015). Structural characterization of functionalized gold nanoparticles for drug delivery in cancer therapy: a NMR based approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (29), 18971–18979. <https://doi.org/10.1039/c5cp02717a>
- Corada K., Woodward H., Alaraj H., Collins C. M. y de Nazelle A. (2021). A systematic review of the leaf traits considered to contribute to removal of airborne particulate matter pollution in urban areas. *Environ. Pollut.* 269, 116104. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2020.116104>
- Cox A., Venkatachalam P., Sahi S. y Sharma N. (2016). Silver and titanium dioxide nanoparticle toxicity in plants: A review of current research. *Plant Physiol. Biochem.* 107, 147–163. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.05.022>
- Das S. y Srivastava V. C. (2018). An overview of the synthesis of CuO-ZnO nanocomposite for environmental and other applications. *Nanotechnol. Rev.* 7 (3), 267–282. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2017-0144>
- Degueldre C., Favarger P.-Y. y Wold S. (2006). Gold colloid analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry in a single particle mode. *Anal. Chim. Acta.* 555 (2), 263–268. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.09.021>
- Dimkpa C. O., McLean J. E., Britt D. W. y Anderson A. J. (2012). Bioactivity and biomodification of Ag, ZnO, and CuO nanoparticles with relevance to plant performance in agriculture. *Ind. Biotechnol.* 8 (6), 344–357. <https://doi.org/10.1089/ind.2012.0028>
- dos Santos C. A., Ingle A. P. y Rai M. (2020). The emerging role of metallic nanoparticles in food. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 104 (6), 2373–2383. <https://doi.org/10.1007/s00253-020-10372-x>
- Dzierzanowski K., Popek R., Gawrońska H., Saebø A. y Gawroński S. W. (2011). Deposition of particulate matter of different size fractions on leaf surfaces and in waxes of urban forest species. *Int. J. Phytoremediation.* 13 (10), 1037–1046. <https://doi.org/10.1080/15226514.2011.552929>
- Espitia P. J. P., Soares N. de F. F., Coimbra J. S. dos R., de Andrade N. J., Cruz R. S. y Medeiros E. A. A. (2012). Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antimicrobial activity and food packaging applications. *Food Bioprocess Technol.* 5 (5), 1447–1464. <https://doi.org/10.1007/s11947-012-0797-6>
- Fatima F., Hashim A. y Anees S. (2021). Efficacy of nanoparticles as nanofertilizer production: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 28 (2), 1292–1303. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11218-9>
- Feizi H., Rezvani Moghaddam P., Shahtahmassebi N. y Fotovat A. (2012). Impact of bulk and nanosized titanium dioxide (TiO₂) on wheat seed germination and seedling growth. *Biol. Trace Elem. Res.* 146 (1), 101–106. <https://doi.org/10.1007/s12011-011-9222-7>
- Felten M., Staroske W., Jaeger M. S., Schwillle P. y Duschl C. (2008). Accumulation and filtering of nanoparticles in microchannels using electrohydrodynamically induced vortical flows. *Electrophoresis.* 29 (14), 2987–2996. <https://doi.org/10.1002/elps.200700844>
- Garner K. L., Suh S. y Keller A. A. (2017). Assessing the risk of engineered nanomaterials in the environment: Development and application of the nanofate model. *Environ. Sci. Technol.* 51 (10), 5541–5551. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b05279>
- González-De la Rosa A., Navarro-Partida J., Altamirano-Vallejo J. C., Jauregui-García G. D., Acosta-González R., Ibanez-Hernández M. A., Mora-González G. F., Armendáriz-Borunda J. y Santos A. (2019). Novel triamcinolone acetamide-loaded liposomal topical formulation improves contrast sensitivity outcome after femtosecond laser-assisted cataract surgery. *J. Ocul. Pharmacol. Ther.* 35 (9), 512–521. <https://doi.org/10.1089/jop.2019.0032>

- Goodwin D. G., Adeleye A. S., Sung L., Ho K. T., Burgess R. M. y Petersen E. J. (2018). Detection and quantification of graphene-family nanomaterials in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 52 (8), 4491–4513. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04938>
- Guffey M. J. y Scherer N. F. (2010). All-optical patterning of Au nanoparticles on surfaces using optical traps. *Nano Lett.* 10 (11), 4302–4308. <https://doi.org/10.1021/nl904167t>
- Hadioui M., Merdzan V. y Wilkinson K. J. (2015). Detection and characterization of ZnO nanoparticles in surface and waste waters using single particle ICPMS. *Environ. Sci. Technol.* 49 (10), 6141–6148. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00681>
- Hayder M., Wojcieszek J., Asztemborska M., Zhou Y. y Ruzik L. (2020). Analysis of cerium oxide and copper oxide nanoparticles bioaccessibility from radish using SP-ICP-MS. *J. Sci. Food Agric.* 100 (13), 4950–4958. <https://doi.org/10.1002/jsfa.10558>
- Hell S. W., Sahl S. J., Bates M., Zhuang X., Heintzmann R., Booth M. J., Bewersdorf J., Shtengel G., Hess H., Tinnefeld P., Honigsmann A., Jakobs S., Testa I., Cognet L., Lounis B., Ewers H., Davis S. J., Eggeling C., Klenerman D., Willig K. I., Vicidomini G., Castello M., Diaspro A. y Cordes T. (2015). The 2015 super-resolution microscopy roadmap. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 48 (44), 443001. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/48/44/443001>
- Hess S. T. y Webb W. W. (2002). Focal volume optics and experimental artifacts in confocal fluorescence correlation spectroscopy. *Biophys. J.* 83 (4), 2300–2317. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(02\)73990-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(02)73990-8)
- Ibrahim N. A., Gouda M., El-shafei A. M. y Abdel-Fatah O. M. (2007). Antimicrobial activity of cotton fabrics containing immobilized enzymes. *J. Appl. Polym. Sci.* 104 (3), 1754–1761. <https://doi.org/10.1002/app.25821>
- Ijaz I., Gilani E., Nazir A. y Bukhari A. (2020). Detail review on chemical, physical and green synthesis, classification, characterizations and applications of nanoparticles. *Green Chem. Lett. Rev.* 13 (3), 59–81. <https://doi.org/10.1080/17518253.2020.1802517>
- Jacobsen V., Stoller P., Brunner C., Vogel V. y Sandoghdar V. (2006). Interferometric optical detection and tracking of very small gold nanoparticles at a water-glass interface. *Opt. Express.* 14 (1), 405. <https://doi.org/10.1364/opex.14.000405>
- Jafarzadeh S., Mohammadi Nafchi A., Salehabadi A., Oladzad-abbasabadi N. y Jafari S. M. (2021). Application of bio-nanocomposite films and edible coatings for extending the shelf life of fresh fruits and vegetables. *Adv. Colloid Interface Sci.* 291, 102405. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102405>
- Jamkhande P. G., Ghule N. W., Bamer A. H. y Kalaskar M. G. (2019). Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications. *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 53, 101174. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2019.101174>
- Jonáš A., Pilát Z., Ježek J., Bernatová S., Fořt T., Zemánek P., Aas M. y Kiraz A. (2017). Thermal tuning of spectral emission from optically trapped liquid-crystal droplet resonators. *J. Opt. Soc. Am. B.* 34 (9), 1855–1864. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.34.001855>
- Jung S. y Yong K. (2011). Fabrication of CuO–ZnO nanowires on a stainless steel mesh for highly efficient photocatalytic applications. *Chem. Commun.* 47 (9), 2643–2645. <https://doi.org/10.1039/c0cc04985a>
- Jyothi Reddy G., Heleena Hemavathy C. V., Nithya S., Naveen Taj S. y Pooja M. (2021). Recent trends in synthesizing green nanoparticles and their antimicrobial properties. En: *Recent developments in applied microbiology and biochemistry* (B. Viswanath, Ed.). Elsevier Inc., Andhra Pradesh, India, pp. 325–343. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821406-0.00031-x>
- Kandavelu V., Kastien H. y Thampi K. R. (2004). Photocatalytic degradation of isothiazolin-3-ones in water and emulsion paints containing nanocrystalline TiO₂ and ZnO catalysts. *Appl. Catal. B Environ.* 48 (2), 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.09.022>
- Kargar A., Jing Y., Kim S. J., Riley C. T., Pan X. y Wang D. (2013). ZnO/CuO heterojunction branched nanowires for photoelectrochemical hydrogen generation. *ACS Nano.* 7 (12), 11112–11120. <https://doi.org/10.1021/nn404838n>
- Keller A. A., Wang H., Zhou D., Lenihan H. S., Cherr G., Cardinale B. J., Miller R. y Ji Z. (2010). Stability and aggregation of metal oxide nanoparticles in natural aqueous matrices. *Environ. Sci. Technol.* 44 (6), 1962–1967. <https://doi.org/10.1021/es902987d>
- Kudo T., Yang S. J. y Masuhara H. (2018). A single large assembly with dynamically fluctuating swarms of gold nanoparticles formed by trapping laser. *Nano Lett.* 18 (9), 5846–5853. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.8b02519>
- Kumar P., Robins A., Vardoulakis S. y Britter R. (2010). A review of the characteristics of nanoparticles in the urban atmosphere and the prospects for developing regulatory controls. *Atmos. Environ.* 44 (39), 5035–5052. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.08.016>
- Kwon Y.-E., Kim J.-K., Kim Y., Kim J.-G. y Kim Y.-J. (2019). Development of SEM and STEM-in-SEM grid holders for EDS analysis and their applications to apatite phases. *J. Anal. Sci. Technol.* 10 (1), 27. <https://doi.org/10.1186/s40543-019-0186-0>

- Kyrsting A., Bendix P. M., Stamou D. G. y Oddershede L. B. (2011). Heat profiling of three-dimensionally optically trapped gold nanoparticles using vesicle cargo release. *Nano Lett.* 11 (2), 888–892. <https://doi.org/10.1021/nl104280c>
- Larson T. A., Bankson J., Aaron J. y Sokolov K. (2007). Hybrid plasmonic magnetic nanoparticles as molecular specific agents for MRI/optical imaging and photothermal therapy of cancer cells. *Nanotechnology* 18 (32), 325101. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/32/325101>
- Larue C., Khodja H., Herlin-Boime N., Brisset F., Flank A. M., Fayard B., Chaillou S. y Carrière M. (2011). Investigation of titanium dioxide nanoparticles toxicity and uptake by plants. *J. Phys. Conf. Ser.* 304 (1), 012057. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/304/1/012057>
- Lebeau T., Jézéquel K. y Braud A. (2011). Bioaugmentation-assisted phytoextraction applied to metal-contaminated soils: State of the art and future prospects. En: *Microbes and microbial technology* (I. Ahmad, F. Ahmad, J. Pichtel, Ed.). Springer, New York, USA, pp. 229–266. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-821406-0.00031-x>
- Lee C. W., Mahendra S., Zodrow K., Li D., Tsai Y. C., Braam J. y Alvarez P. J. J. (2010). Developmental phytotoxicity of metal oxide nanoparticles to *Arabidopsis thaliana*. *Environ. Toxicol. Chem.* 29 (3), 669–675. <https://doi.org/10.1002/etc.58>
- Lee S. H. S., Hatton T. A. y Khan S. A. (2011). Microfluidic continuous magnetophoretic protein separation using nanoparticle aggregates. *Microfluid. Nanofluidics.* 11 (4), 429–438. <https://doi.org/10.1007/s10404-011-0808-3>
- Li Bassi A., Cattaneo D., Russo V., Bottani C. E., Barborini E., Mazza T., Piseri P., Milani P., Ernst F. O., Wegner K. y Pratsinis S. E. (2005). Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: The influence of size and stoichiometry. *J. Appl. Phys.* 98 (7), 074305. <https://doi.org/10.1063/1.2061894>
- Lin D., Tian X., Wu F. y Xing B. (2010). Fate and transport of engineered nanomaterials in the environment. *J. Environ. Qual.* 39 (6), 1896–1908. <https://doi.org/10.2134/jeq2009.0423>
- Lin D. y Xing B. (2007). Phytotoxicity of nanoparticles: Inhibition of seed germination and root growth. *Environ. Pollut.* 150 (2), 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2007.01.016>
- Lira-Saldivar R. H., Argüello B. M., Villarreal G. D. los S. y Reyes I. V. (2018). Potencial de la nanotecnología en la agricultura. *Acta Univ.* 28 (2), 9–24. <https://doi.org/10.15174/au.2018.1575>
- López-Moreno M. L., De La Rosa G., Hernández-Viezcás J. A., Castillo-Michel H., Botez C. E., Peralta-Videa J. R. y Gardea-Torresdey J. L. (2010). Evidence of the differential biotransformation and genotoxicity of ZnO and CuO nanoparticles on soybean (*Glycine max*) plants. *Environ. Sci. Technol.* 44 (19), 7315–7320. <https://doi.org/10.1021/es903891g>
- López-Muñoz G. A., Pescador-Rojas J. A., Ortega-López J., Salazar J. y Balderas-López J. (2012). Thermal diffusivity measurement of spherical gold nanofluids of different sizes/concentrations. *Nanoscale Res. Lett.* 7 (1), 423. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-423>
- Lowry G. V., Hotze E. M., Bernhardt E. S., Dionysiou D. D., Pedersen J. A., Wiesner M. R. y Xing B. (2010). Environmental occurrences, behavior, fate, and ecological effects of nanomaterials: An introduction to the special series. *J. Environ. Qual.* 39 (6), 1867–1874. <https://doi.org/10.2134/jeq2010.0297>
- Luo C., Fu Q., Li H., Xu L., Sun M., Ouyang Q., Chen Y. y Ji H. (2005). PDMS microfluidic device for optical detection of protein immunoassay using gold nanoparticles. *Lab Chip.* 5 (7), 726–729. <https://doi.org/10.1039/b500221d>
- Lv J., Christie P. y Zhang S. (2019). Uptake, translocation, and transformation of metal-based nanoparticles in plants: Recent advances and methodological challenges. *Environ. Sci. Nano.* 6 (1), 41–59. <https://doi.org/10.1039/C8EN00645H>
- Ma Y., Kuang L., He X., Bai W., Ding Y., Zhang Z., Zhao Y. y Chai Z. (2010). Effects of rare earth oxide nanoparticles on root elongation of plants. *Chemosphere.* 78 (3), 273–279. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.10.050>
- Maiti S. (2015). Tailored bio-polysaccharide nanomicelles for targeted drug delivery. En: *Nanoparticles' promises and risks* (M. Lungu, A. Neculae, M. Bunoiu, C. Biris, Ed.). Springer International Publishing, Cham, Switzerland, pp. 335–355. https://doi.org/10.1007/978-3-319-11728-7_16
- Manivasagan P., Bharathiraja S., Bui N. Q., Lim I. G. y Oh J. (2016). Paclitaxel-loaded chitosan oligosaccharide-stabilized gold nanoparticles as novel agents for drug delivery and photoacoustic imaging of cancer cells. *Int. J. Pharm.* 511 (1), 367–379. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2016.07.025>
- Maragò O. M., Jones P. H., Gucciardi P. G., Volpe G. y Ferrari A. C. (2013). Optical trapping and manipulation of nanostructures. *Nat. Nanotechnol.* 8 (11), 807–819. <https://doi.org/10.1038/nnano.2013.208>
- Mariammal R. N., Ramachandran K., Renganathan B. y Sastikumar D. (2012). On the enhancement of ethanol sensing by CuO modified SnO₂ nanoparticles using fiber-optic sensor. *Sensors Actuators B Chem.* 169, 199–207. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.04.067>

- Marple V. A., Rubow K. L. y Behm S. M. (1991). A microorifice uniform deposit impactor (moudi): Description, calibration, and use. *Aerosol Sci. Technol.* 14 (4), 434–436. <https://doi.org/10.1080/02786829108959504>
- Martínez G., Merinero M., Pérez-Aranda M., Pérez-Soriano E. M., Ortiz T., Begines B. y Alcudia A. (2021). Environmental impact of nanoparticles' application as an emerging technology: A review. *Materials (Basel)*. 14 (1), 1–26. <https://doi.org/10.3390/ma14010166>
- Maurer-Jones M. A., Gunsolus I. L., Murphy C. J. y Haynes C. L. (2013). Toxicity of engineered nanoparticles in the environment. *Anal. Chem.* 85 (6), 3036–3049. <https://doi.org/10.1021/ac303636s>
- Meyer D. E., Curran M. A. y González M. A. (2009). An examination of existing data for the industrial manufacture and use of nanocomponents and their role in the life cycle impact of nanoproducts. *Environ. Sci. Technol.* 43 (5), 1256–1263. <https://doi.org/10.1021/es8023258>
- Meza-Ríos A., Navarro-Partida J., Armendariz-Borunda J. y Santos A. (2020). Therapies based on nanoparticles for eye drug delivery. *Ophthalmol. Ther.* 9 (3), 1–14. <https://doi.org/10.1007/s40123-020-00257-7>
- Mohamed A. A., Abu-Elghait M., Ahmed N. E. y Salem S. S. (2020). Eco-friendly mycogenic synthesis of ZnO and CuO nanoparticles for *in vitro* antibacterial, antibiofilm, and antifungal applications. *Biol. Trace Elem. Res.* 199 (7), 2788–2799 <https://doi.org/10.1007/s12011-020-02369-4>
- Mohamed A. M. O., Rodrigues V. G. S. y Paleologos K. E. (2021). Pollution assessment of nanomaterials. En: *Pollution assessment for sustainable practices in applied sciences and engineering* (A.M.O. Mohamed, E.K. Paleologos, F.M. Howari, Ed.). Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 921–973. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809582-9.00018-9>
- Moheimani S. K., Dadkhah M., Mosallanejad M. H. y Saboori A. (2021). Fabrication and characterization of the modified ev31-based metal matrix nanocomposites. *Metals (Basel)*. 11 (1), 1–9. <https://doi.org/10.3390/met11010125>
- Morales V. L., Sang W., Fuka D. R., Lion L. W., Gao B. y Steenhuis T. S. (2011). Correlation equation for predicting attachment efficiency (α) of organic matter-colloid complexes in unsaturated porous media. *Environ. Sci. Technol.* 45 (23), 10096–10101. <https://doi.org/10.1021/es2023829>
- Morales V. L., Zhang W., Gao B., Lion L. W., Bisogni J. J., McDonough B. A. y Steenhuis T. S. (2011). Impact of dissolved organic matter on colloid transport in the vadose zone: Deterministic approximation of transport deposition coefficients from polymeric coating characteristics. *Water Res.* 45 (4), 1691–1701. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.10.030>
- Morteza E., Moaveni P., Farahani H. A. y Kiyani M. (2013). Study of photosynthetic pigments changes of maize (*Zea mays* L.) under nano TiO₂ spraying at various growth stages. *Springerplus*. 2 (1), 1–5. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-247>
- Mukherjee A., Peralta-Videa J. R., Bandyopadhyay S., Rico C. M., Zhao L. y Gardea-Torresdey J. L. (2014). Physiological effects of nanoparticulate ZnO in green peas (*Pisum sativum* L.) cultivated in soil. *Metallomics*. 6 (1), 132–138. <https://doi.org/10.1039/c3mt00064h>
- Nazirov A., Pestov A., Privar Y., Ustinov A., Modin E. y Bratskaya S. (2016). One-pot green synthesis of luminescent gold nanoparticles using imidazole derivative of chitosan. *Carbohydr. Polym.* 151, 649–655. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.018>
- Numan A. (2021). *Contemporary nanomaterials in material engineering applications*. 1a ed. Springer International Publishing, Cham, Switzerland, 343 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-62761-4>
- Paës G., Habrant A. y Terryn C. (2018). Fluorescent nanoprobe to image plant cell walls by super-resolution STED microscopy. *Plants*. 7 (1), 11. <https://doi.org/10.3390/plants7010011>
- Papadopoulos A. N., Bikiaris D. N., Mitropoulos A. C. y Kyzas G. Z. (2019). Nanomaterials and chemical modifications for enhanced key wood properties: A Review. *Nanomaterials*. 9 (4), 607. <https://doi.org/10.3390/nano9040607>
- Pokhrel L. R. y Dubey B. (2013). Evaluation of developmental responses of two crop plants exposed to silver and zinc oxide nanoparticles. *Sci. Total Environ.* 452–453, 321–332. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.02.059>
- Popek R., Gawrońska H., Wrochna M., Gawroński S. W. y Sæbø A. (2013). Particulate matter on foliage of 13 woody species: Deposition on surfaces and phytostabilisation in waxes - a 3-year study. *Int. J. Phytoremediation*. 15 (3), 245–256. <https://doi.org/10.1080/15226514.2012.694498>
- Prasad R., Bhattacharyya A. y Nguyen Q. D. (2017). Nanotechnology in sustainable agriculture: Recent developments, challenges, and perspectives. *Front. Microbiol.* 8, 1014. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2017.01014>
- Rahim M. F., Pal D. y Ariya P. A. (2019). Physicochemical studies of aerosols at Montreal Trudeau Airport : The importance of airborne nanoparticles containing metal. *Environ. Pollut.* 246, 734–744. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.050>
- Ramalingam S., Dhairiyasamy R., Govindasamy M. y Muthaiah V. M. R. (2020). Consequence of nanoparticles size on heat transfer characteristics of a radiator. *Powder Technol.* 367, 213–224. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.03.057>

- Rani P., Gupta A., Kaur S., Singh V., Kumar S. y Kumar D. (2016). Study of structural and optical properties of Fe doped CuO nanoparticles. *AIP Conf. Proc.* 1728 (1), 020057. <https://doi.org/10.1063/1.4946108>
- Rastogi P. M., Sharma A. y Kumar N. (2021). Effect of CuO nanoparticles concentration on the performance and emission characteristics of the diesel engine running on jojoba (*Simmondsia chinensis*) biodiesel. *Fuel*. 286, 119358. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119358>
- Rawat S. S., Harsha A. P., Das S. y Deepak A. P. (2020). Effect of CuO and ZnO nano-additives on the tribological performance of paraffin oil-based lithium grease. *Tribol. Trans.* 63 (1), 90–100. <https://doi.org/10.1080/10402004.2019.1664684>
- Reddy P. V. L. y Kim K.-H. (2015). A review of photochemical approaches for the treatment of a wide range of pesticides. *J. Hazard. Mater.* 285, 325–335. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.11.036>
- Reddy P. V. L., Adisa I. O., Rawat S., Kim B., Barrios A. C., Medina-Velo I. A., Hernández-Viezcas J. A., Peralta-Videa J. R. y Gardea-Torresdey J. L. (2018). Finding the conditions for the beneficial use of ZnO nanoparticles towards plants-A review. *Environ. Pollut.* 241, 1175–1181. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.06.036>
- Sabir S., Arshad M. y Chaudhari S. K. (2014). Zinc oxide nanoparticles for revolutionizing agriculture: Synthesis and applications. *Sci. World J.* 2014, 925494. <https://doi.org/10.1155/2014/925494>
- Sahoo S., Maiti M., Ganguly A., Jacob George J. y Bhowmick A. K. (2007). Effect of zinc oxide nanoparticles as cure activator on the properties of natural rubber and nitrile rubber. *J. Appl. Polym. Sci.* 105 (4), 2407–2415. <https://doi.org/10.1002/app.26296>
- Sajeeb A. y Rajendrakumar P. K. (2020). Tribological assessment of vegetable oil based CeO₂/CuO hybrid nano-lubricant. *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.* 234 (12), 1940–1956. <https://doi.org/10.1177/1350650119899208>
- Saleh T. A., Tuzen M. y Sari A. (2017). Magnetic activated carbon loaded with tungsten oxide nanoparticles for aluminum removal from waters. *J. Environ. Chem. Eng.* 5 (3), 2853–2860. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.038>
- Saleh T. A. (2020). Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities. *Environ. Technol. Innov.* 20, 101067. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101067>
- Saravanan R., Karthikeyan S., Gupta V. K., Sekaran G., Narayanan V. y Stephen A. (2013). Enhanced photocatalytic activity of ZnO/CuO nanocomposite for the degradation of textile dye on visible light illumination. *Mater. Sci. Eng. C*. 33 (1), 91–98. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.08.011>
- Schmid K. y Riediker M. (2008). Use of nanoparticles in swiss industry: A targeted survey. *Environ. Sci. Technol.* 42 (7), 2253–2260. <https://doi.org/10.1021/es071818o>
- Sengul A. B. y Asmatulu E. (2020). Toxicity of metal and metal oxide nanoparticles: a review. *Environ. Chem. Lett.* 18 (5), 1659–1683. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01033-6>
- Servin A. D., Morales M. I., Castillo-Michel H., Hernández-Viezcas J. A., Muñoz B., Zhao L., Nunez J. E., Peralta-Videa J. R. y Gardea-Torresdey J. L. (2013). Synchrotron verification of TiO₂ accumulation in cucumber fruit: A possible pathway of TiO₂ nanoparticle transfer from soil into the food chain. *Environ. Sci. Technol.* 47 (20), 11592–11598. <https://doi.org/10.1021/es403368j>
- Shafique M. y Luo X. (2019). Nanotechnology in transportation vehicles: An overview of its applications, environmental, health and safety concerns. *Materials (Basel)*. 12 (15), 2493. <https://doi.org/10.3390/ma12152493>
- Siddiqi K. S. y Husen A. (2017). Plant response to engineered metal oxide nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* 12 (1), 92. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-1861-y>
- Siddiqi K. S., Husen A. y Rao R. A. K. (2018). A review on biosynthesis of silver nanoparticles and their biocidal properties. *J. Nanobiotechnol.* 16 (1), 14. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0334-5>
- Singh J., Dutta T., Kim K.-H., Rawat M., Samddar P. y Kumar P. (2018). ‘Green’ synthesis of metals and their oxide nanoparticles: applications for environmental remediation. *J. Nanobiotechnol.* 16 (1), 84. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0408-4>
- Spindler S., Ehrig J., König K., Nowak T., Piliarik M., Stein H. E., Taylor R. W., Garanger E., Lecommandoux S., Alves I. D. y Sandoghdar V. (2016). Visualization of lipids and proteins at high spatial and temporal resolution via interferometric scattering (iSCAT) microscopy. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 49 (27), 274002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/27/274002>
- Srivastava V., Gusain D. y Sharma Y. C. (2015). Critical review on the toxicity of some widely used engineered nanoparticles. *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (24), 6209–6233. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b01610>
- StatNano (2021). Nanotechnology Products Database (NPD) [en línea]. <https://product.statnano.com/01/03/2021>
- Sun L., Li J., Cai J., Zhong L., Ren G. y Ma Q. (2017). One pot synthesis of gold nanoparticles using chitosan with varying degree of deacetylation and molecular weight. *Carbohydr. Polym.* 178, 105–114. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.09.032>

- Tamura M. e Iida T. (2012). Fluctuation-mediated optical screening of nanoparticles. *Nano Lett.* 12 (10), 5337–5341. <https://doi.org/10.1021/nl302716c>
- Tavakoli A. y Hashemzadeh M. S. (2020). Inhibition of herpes simplex virus type 1 by copper oxide nanoparticles. *J. Virol. Methods.* 275, 113688. <https://doi.org/10.1016/j.jviromet.2019.113688>
- Taylor R. W. y Sandoghdar V. (2019). Interferometric scattering (iSCAT) microscopy and related techniques. En: *Biological and medical physics, Biomedical engineering* (V. Astratov, Ed.). Springer International Publishing, Cham, Switzerland, pp. 25–65. https://doi.org/10.1007/978-3-030-21722-8_2
- Thangudu S. (2020). Next generation nanomaterials: Smart nanomaterials, significance, and biomedical applications. En: *Applications of nanomaterials in human health* (F.A. Khan, Ed.). Springer Singapore, Singapore, pp. 287–312. https://doi.org/10.1007/978-981-15-4802-4_15
- Titus D., James Jebaseelan Samuel E. y Roopan S. M. (2019). Nanoparticle characterization techniques. En: *Green synthesis, characterization and applications of nanoparticles* (A.K. Shukla, S. Irvani, Ed.). Elsevier, Amsterdam, Netherlands, pp. 303–319. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00012-5>
- Tranquada J. M., Sternlieb B. J., Axe J. D., Nakamura Y. y Uchida S. (1995). Evidence for stripe correlations of spins and holes in copper oxide superconductors. *Nature.* 375 (6532), 561–563. <https://doi.org/10.1038/375561a0>
- Tripathi D. K., Shweta, Singh S., Singh S., Pandey R., Singh V. P., Sharma N. C., Prasad S. M., Dubey N. K. y Chauhan D. K. (2017). An overview on manufactured nanoparticles in plants: Uptake, translocation, accumulation and phytotoxicity. *Plant Physiol. Biochem.* 110, 2–12. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.07.030>
- Ubaid K. A., Zhang X., Sharma V. K. y Li L. (2020). Fate and risk of metal sulfide nanoparticles in the environment. *Environ. Chem. Lett.* 18 (1), 97–111. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00920-x>
- Usman A. I., Aziz A. A. y Noqta O. A. (2019). Application of green synthesis of gold nanoparticles: A review. *J. Teknol.* 81 (1), 171–182. <https://doi.org/10.11113/jt.v81.11409>
- Vance M. E., Kuiken T., Vejerano E. P., McGinnis S. P., Hochella M. F. y Hull D. R. (2015). Nanotechnology in the real world: Redeveloping the nanomaterial consumer products inventory. *Beilstein J. Nanotechnol.* 6 (1), 1769–1780. <https://doi.org/10.3762/bjnano.6.181>
- Wang C. (2016). Imaging liquid processes using open cells in the TEM, SEM, and Beyond. En: *Liquid Cell Electron Microscopy* (F.M. Ross, Ed.). Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, pp. 56–77. <https://doi.org/10.1017/9781316337455.004>
- Wang P., Menzies N. W., Lombi E., McKenna B. A., Johannessen B., Glover C. J., Kappen P. y Kopittke P. M. (2013). Fate of ZnO nanoparticles in soils and cowpea (*Vigna unguiculata*). *Environ. Sci. Technol.* 47 (23), 13822–13830. <https://doi.org/10.1021/es403466p>
- Wang Z. L. (2000). Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. *J. Phys. Chem. B.* 104 (6), 1153–1175. <https://doi.org/10.1021/jp993593c>
- Wang Z., Xie X., Zhao J., Liu X., Feng W., White J. C. y Xing B. (2012). Xylem- and phloem-based transport of CuO nanoparticles in maize (*Zea mays* L.). *Environ. Sci. Technol.* 46 (8), 4434–4441. <https://doi.org/10.1021/es204212z>
- Wang Z., Xu L., Zhao J., Wang X., White J. C. y Xing B. (2016). CuO nanoparticle interaction with *Arabidopsis thaliana*: Toxicity, parent-progeny transfer, and gene expression. *Environ. Sci. Technol.* 50 (11), 6008–6016. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01017>
- Weerakkody U., Dover J. W., Mitchell P. y Reiling K. (2018). Evaluating the impact of individual leaf traits on atmospheric particulate matter accumulation using natural and synthetic leaves. *Urban For. Urban Green.* 30, 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.ufug.2018.01.001>
- Wei H. y Wang E. (2013). Nanomaterials with enzyme-like characteristics (nanozymes): Next-generation artificial enzymes. *Chem. Soc. Rev.* 42 (14), 6060–6093. <https://doi.org/10.1039/c3cs35486e>
- Wirth R. (2009). Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chem. Geol.* 261 (3–4), 217–229. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.05.019>
- Wu Y., Wang M., Luo S., Gu Y., Nie D., Xu Z., Wu Y., Chen M. y Ge X. (2020). Comparative toxic effects of manufactured nanoparticles and atmospheric particulate matter in human lung epithelial cells. *Int. J. Environ. Res. Public Health.* 18 (1), 22. <https://doi.org/10.3390/ijerph18010022>
- Yang Y., Shi Y. Z., Chin L. K., Zhang J. B., Tsai D. P. y Liu A. Q. (2013). Optofluidic nanoparticles sorting by hydrodynamic optical force. 2013 Transducers Eurosensors XXVII 17th Int. Conf. Solid-State Sensors, Actuators Microsystems. 2122–2125. <https://doi.org/10.1109/Transducers.2013.6627220>
- Zamborini F. P., Bao L. y Dasari R. (2012). Nanoparticles in measurement science. *Anal. Chem.* 84 (2), 541–576. <https://doi.org/10.1021/ac203233q>

- Zhan Q., Liu H., Wang B., Wu Q., Pu R., Zhou C., Huang B., Peng X., Ågren H. y He S. (2017). Achieving high-efficiency emission depletion nanoscopy by employing cross relaxation in upconversion nanoparticles. *Nat. Commun.* 8 (1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-01141-y>
- Zhang W., Huang L., Santschi C. y Martin O. J. F. (2010). Trapping and sensing 10 nm metal nanoparticles using plasmonic dipole antennas. *Nano Lett.* 10 (3), 1006–1011. <https://doi.org/10.1021/nl904168f>
- Zheng K., Gao Y., Bai X., Che R., Zhang Z., Han X., Bando Y., Yang S., Wang E. y Cao Q. (2018). In situ TEM: Theory and applications. En: *Progress in nanoscale characterization and manipulation* (R. Wang, C. Wang, H. Zhang, J. Tao, X. Bai, Ed.). Springer Singapore, Singapore, pp. 381–477. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0454-5_7
- Zhong Q., Tian J., Liu T., Guo Z., Ding S. y Li H. (2018). Preparation and antibacterial properties of carboxymethyl chitosan/ZnO nanocomposite microspheres with enhanced biocompatibility. *Mater. Lett.* 212, 58–61. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.10.062>
- Zhou P., Adeel M., Shakoor N., Guo M., Hao Y., Azeem I., Li M., Liu M. y Rui Y. (2021). Application of nanoparticles alleviates heavy metals stress and promotes plant growth: An overview. *Nanomaterials.* 11 (1), 1–18. <https://doi.org/10.3390/nano11010026>