

La nanotecnología en la agricultura y rehabilitación de suelos contaminados

ROGELIO CARRILLO GONZÁLEZ*
Y MA. DEL CARMEN A. GONZÁLEZ-CHÁVEZ*

RESUMEN. La agricultura es considerada como la segunda área de aplicación nanotecnológica, después del área energética. Los proyectos actualmente en desarrollo se basan en la “agricultura sin pérdidas”; los principales componentes que se adicionarán en forma óptima y controlada son fertilizantes, plaguicidas y agua. La nanotecnología se pueden combinar con métodos convencionales y constituir alternativas promisorias para la remediación de suelos contaminados con metales pesados (vía su remoción o estabilización). Por ejemplo, el uso de partículas de hierro granular valencia cero (ZVI) y sus nanopartículas (NPs) aglomeradas o estabilizadas han sido exitosas para la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en estudios de campo y de laboratorio. El presente trabajo muestra las posibles aplicaciones de las NPs en la agricultura y el ambiente al tiempo que ofrece ejemplos de uso en la detección de la contaminación, transformación de contaminantes y remediación del suelo.

PALABRAS CLAVE: limpieza de suelos, metales pesados, microorganismos del suelo, óxidos de hierro, remediación.

ABSTRACT. Agriculture is considered the second area of application of nanotechnology, after energy applications. The projects being developed are based on «zero-waste agriculture». The major components that are added together in an optimal and controlled way are fertilizers, pesticides and water. Nanotechnology can be combined with conventional methods and constitute promising alternatives for remediation of soils contaminated with heavy metals (via its removal or stabilization). For example, the use of particles of granular zero-valent iron (ZVI) and its agglomerated or stabilized nanoparticles (NPs) have been successful in reducing Cr (VI) to Cr (III) in field studies and laboratory. This work shows the potential applications of NPs in agriculture and the environment while providing examples of use in the detection of pollution, transformation of pollutants and soil remediation.

KEY WORDS: soil cleaning, heavy metals, soil microorganisms, iron oxides, remediation.

PANORAMA GENERAL

Se ha denominado nanociencia al estudio de fenómenos y a la manipulación de materiales a escala manométrica, es decir, 10^{-9} unidades de metro o sea nanómetros (nm). El intervalo de trabajo a nivel nano considera de décimos a unos cientos de nanómetros. Entonces, la nanotecnología involucra la producción y aplicación de sustancias o estructuras de menos de cien nanómetros.

La idea de clasificar los nanomateriales se fundamenta en el consenso de la reunión de la National Science Foundation intitulada “Periodic Patterns, Relationships, and Categories of Well-Defined Nanoscale Building Blocs” (Tomalia, 2008), basada en los siguientes supuestos:

* Programa de Edafología. Colegio de Postgraduados, Campus Montecillo. Carretera México-Texcoco km 36.5, Texcoco, México. CP.56230. Tel/fax: +52 5558045900. Ext. 1184. crogelio@colpos.mx

1. Todas las partículas que tienen al menos una dimensión en el intervalo de 1 a 100 nm son NPs.
2. En relación con la escala atómica, tales NPs o nanomateriales pueden ser estructuras a nivel macromolecular, ensambladas, cristales, conglomerados, partículas u otros que son mil veces más grandes que los átomos. Contienen de mil a mil millones de átomos y un peso molecular que oscila de diez mil a diez mil millones de Daltons.

Estos materiales se pueden agrupar en dos categorías: NPs bien definidas y no definidas.

Categoría I. Las NPs bien definidas incluyen más de un 90% de formas monodispersas en composición, tamaño, masa, forma, superficie química y flexibilidad. Categoría II. Las no definidas, la constituyen nanomateriales solamente disponibles en formas polidispersas en función de la composición, masa, tamaño y forma.

Los materiales que muestran estructuras más rígidas, parecidas a látices, inflexibles, del tipo metálicas inorgánicas, se denominan como NPs duras. La primera clasificación se basó en el arreglo tradicional de la tabla periódica, asociada con las propiedades de conducción o semiconducción, que incluye metales, metaloides y compuestos inorgánicos como óxidos metálicos, calcógenos metálicos. Estos materiales tienden a formar cristales rígidos.

Otro tipo de materiales más flexibles, no conductores de electricidad, con propiedades aislantes y que forman enlaces covalentes semejantes a estructuras orgánicas, y cuyas estructuras químicas no cristalinas, más bien amorfas, la constituyen el carbono, el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno. Estas partículas se asemejan a las estructuras biológicas (Tomalia, 2009).

La idea de poder trabajar con partículas menores a 100 nanómetros la propuso Richard Feynman desde 1959, pero fue en las últimas dos décadas cuando los logros en la producción de materiales han sido notables. La aplicación de la nanotecnología se ha centrado principalmente en la producción de materiales para las industrias y en la medicina o cosmetología; de manera que ahora muchos de los productos comerciales tienen como base el uso de NPs. En las áreas agrícola y ambiental, la implementación de estas tecnologías no ha sido tan rápida, debido aparentemente a la tasa de retorno de la inversión, pero constituyen áreas muy prometedoras. Los mayores avances, tanto en la nanociencia como en la nanotecnología, han sido en los países desarrollados, debido a la fuerte inversión que se ha hecho en estas temáticas. Pero, en los países en vías de desarrollo la presencia abrumadora de los problemas de producción de alimentos y ambientales aunados a la escasez de apoyos en inversión en infraestructura física y humana, obligan a pensar la nanotecnología como una opción para afrontar varios de esos problemas, partiendo de un enfoque interdisciplinario.

APLICACIONES E IMPLICACIONES

El desarrollo y aplicación de la nanotecnología en la agricultura y el ambiente implica la formación de grupos interdisciplinarios, debido a la conjunción de campos del conocimiento que son incluidos, si se busca la generación de técnicas de bajo impac-

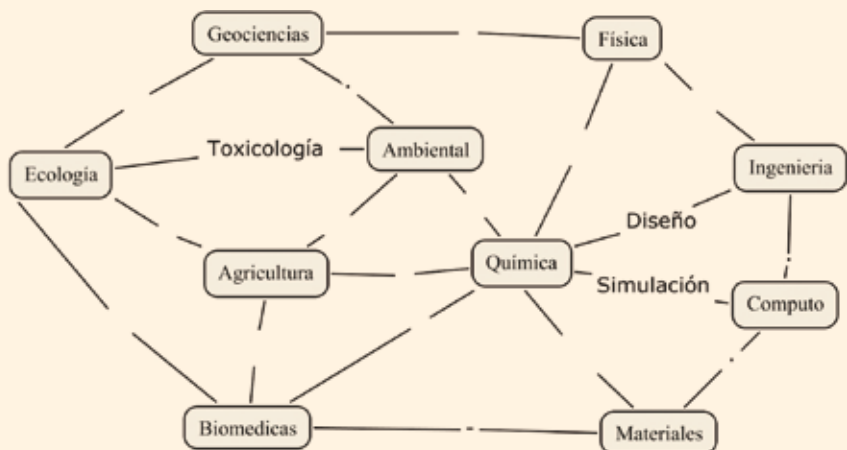
to ambiental y salud pública. La figura 1 muestra las disciplinas involucradas para el desarrollo tecnológico en estas áreas, que involucran actividades como diseño, preparación, evaluación a diferente escala y el manejo de residuos y desechos y sus efectos y transformaciones.

En el área agrícola y ambiental las NPs son importantes por su uso potencial en resolver problemas que con productos a escala normal son muy costosos y no siempre se solucionan eficientemente, y por las implicaciones o efectos que el uso de las NPs tienen en procesos o fenómenos. Respecto a la producción agrícola, la premisa básica es reducir al mínimo las pérdidas y disminuir los efectos adversos en el ambiente por el excesivo uso de insumos agrícolas (fertilizantes y plaguicidas). Además, si se considera que la reserva de la materia prima para su producción de fertilizantes fosforados ha disminuido, debido a la continua extracción que se ha hecho desde el inicio de la producción comercial, el uso eficiente de estos materiales es de alta prioridad y es estratégica a largo plazo.

En el primer caso, el uso de las NPs en agricultura incluye la producción de fertilizantes especiales, estimulantes del crecimiento y plaguicidas sistémicos. En el manejo postcosecha está el uso de materiales mejorados con NPs.

Por ejemplo, un problema del manejo eficiente de los suelos con reacción extrema, ácida y alcalina, es la baja disponibilidad de fósforo, ya sea porque en medio ácido se une por intercambio de ligandos a óxidos de hierro o a los coloides amorfos. O bien, porque en medio alcalino el fósforo está precipitado y unido al calcio. Como consecuencia, se tiene fijación del fósforo proveniente de la fertilización y baja disponibilidad para las plantas, que se refleja en altos costos de producción. Una solución alternativa es la producción de fertilizantes protegidos de la fijación. Es decir, diseñar partículas de fósforo que sólo estén disponibles en condiciones específicas, por ejemplo, únicamente en el volumen de la rizosfera o sea cerca de la raíz. Entre éstos están los fertilizantes de lenta liberación por estar protegidos con poliestireno o con capas de minerales como la caolinita (Liu *et al.*, 2006; Zhang *et al.*, 2006). También, se han diseñado métodos para la recuperación de compuestos como el amonio de las aguas resi-

FIGURA 1. Disciplinas involucradas en la aplicación de la nanotecnología en la agricultura y el ambiente



duales y concentrarlos en NPs para usarlos como fertilizantes y así reciclar materiales de desecho (Allhoff y Lin, 2008); a la vez que se reducen los costos energéticos.

Los problemas de disponibilidad de los micronutrientes en medio alcalino es parecido al del fósforo, por lo que el uso de nanopaquetes de estos nutrientes que se activen al contacto de señales químicas específicas y liberen a los nutrientes podría bajar el costo de la fertilización. Se pueden preparar nanoquelatos para liberación controlada de nutrientes, sin afectar la calidad, aspecto y sabor de los productos agrícolas; nanogotas para la dispersión de vitaminas (Baruah y Dutta, 2009). También, la liberación controlada de hormonas de crecimiento puede lograrse a través de NPs. La producción y uso de nanosensores resulta relevante para detectar moléculas en sistemas de hormona:sustrato; para la detección de patógenos; en el control de las condiciones de crecimiento o en el monitoreo de microambientes y sus cambios durante la producción. Sin embargo, se debe tener especial cuidado con la evaluación de estos fertilizantes de nueva generación, pues se ha observado que algunas NPs como el ZnO pueden reducir el crecimiento de las plantas debido al daño que causan en la superficie de las raíces y en las células.

En este caso, el uso de NPs puede ayudar a incrementar la especificidad y eficiencia de herbicidas, o prolongar el periodo de actividad de los principios activos por liberación prolongada.

La nanotecnología también es útil como una tecnología ambiental y se maneja bajo el nombre de nanorremediación. Ésta se usa para proteger al ambiente, ya sea a través de la prevención, el tratamiento o la limpieza de sitios con desechos peligrosos (Karn *et al.*, 2009). Estos autores concluyeron que la nanorremediación *in situ* tiene diferentes ventajas: reduce el costo general y el tiempo de la limpieza de sitios contaminados; puede ser utilizada a gran escala; elimina la necesidad de tratamiento y disposición de suelo contaminado, reduce las concentraciones de los contaminantes casi a cero. Sin embargo, para prevenir algún impacto adverso ambiental se necesitan estudios profundos que evalúen el efecto de la nanorremediación a nivel ecosistema.

Los métodos de nanorremediación utilizan nanomateriales reactivos para la transformación y desintoxicación de contaminantes. Estos nanomateriales tienen propiedades que favorecen la reducción química y la catálisis para mitigar los contaminantes. Las propiedades de los nanomateriales permiten que puedan utilizarse *in situ*. Por ejemplo, las NPs pueden introducirse en espacios muy pequeños y distribuirse más rápidamente, que las partículas de mayor tamaño. Aunque no pueden moverse muy lejos del punto de inyección (Tratnyek y Johnson, 2006).

La mayoría de las aplicaciones ambientales de la nanotecnología consideran tres categorías:

- 1) productos sustentables ambientalmente benignos (química verde o prevención de la contaminación);
- 2) remediación de materiales contaminados con sustancias peligrosas y,
- 3) sensores para agentes ambientales.

En estas tres categorías se utilizan no sólo sustancias químicas o materiales no biológicos, sino también agentes microbianos y materiales biológicos, que se incluyen en la nanotecnología suave. Las nanotecnologías se orientan para desarrollar mejores métodos para la detección y descontaminación de agentes biológicos dañinos (Tratnyek y Johnson, 2006). Varios materiales se han probado para la remediación,

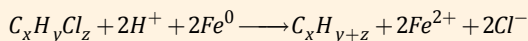
por ejemplo: zeolitas, óxidos metálicos, metales nobles (plata, paladio, cobre), dióxido de titanio, nanotubos y fibras de carbono y enzimas. Sin embargo, el más ampliamente usado es el hierro valencia zero (nZVI de sus siglas en inglés *zero-valent iron*, Fe⁰) (Karn *et al.*, 2009).

Para que la nanorremediación sea efectiva, se requiere la adecuada caracterización de los sitios: localización, condiciones geológicas (composición de la matriz del suelo, porosidad y profundidad del manto freático), propiedades geoquímicas (pH, fuerza iónica, oxígeno disuelto, potencial óxido reducción, concentración de nitratos, nitritos y sulfatos), así como concentración y tipo de contaminantes. Estas variables determinarán si las NPs serán capaces de infiltrarse a la zona a remediar y si las condiciones son favorables para la transformación de los contaminantes.

Ya se dijo que en el contexto ambiental las NPs tienen diversos usos posibles, pero su aplicación también conlleva consecuencias y riesgos. Se pueden usar para mitigar el efecto de contaminantes o en el tratamiento de aguas y suelos. Éstas tienen varias aplicaciones como es: la remoción de contaminantes del agua por catálisis, oxidación, reducción o adsorción. Por ejemplo, durante el transporte y almacenamiento de sustancias como los hidrocarburos han ocurrido derrames accidentales, la migración de estas sustancias al subsuelo causa la contaminación de las aguas subterráneas. La remoción de estos contaminantes es difícil y costosa; una opción es su degradación química, para lo cual hay que introducir agentes reductores a esa agua subterránea. Es aquí donde se ha propuesto usar NPs que contienen nZVI para descontaminar agua subterránea. Estas partículas tienen alta reactividad, debido a su extensa área superficial específica. Este elemento se ha usado en la descomposición de pentaclorofenol (Kim y Carraway, 2000) y otros plaguicidas clorados y colorantes (Sayles *et al.*, 1997).

Además, se manifiesta que su movilidad es limitada (menos de pocos metros), por lo que se supone que el riesgo de exposición del ser humano a estos compuestos es mínima, pues quedarían depositados en las rocas y paredes de los acuíferos. Los contaminantes que pueden ser degradados por estos materiales son bifenilos policlorados y etilenos clorados (Tratnyek y Johnson, 2006). También se ha reportado el uso exitoso del cobre con valencia cero, en un soporte de resina de intercambio, como donador de electrones, para la reducción de tetracloruro de carbono, aprovechando que a nivel nanoescala, el Cu⁰ es estable en agua (Lin *et al.*, 2005). El tiempo necesario para la reducción es menor. La descomposición de este tipo de compuestos es muy importante; pues en condiciones normales la vida media del tetracloruro de carbono es de 30 a 10 años.

La dechlorinación de compuestos halogenados como cloronaftaleno, 1,2 diclorobenceno, 1,3 diclorobenceno, 1,4 diclorobenceno, hexaclorobenceno, hexaclorobutadieno, hexaclorociclopentadieno, hexacloroetano, 1,2,4,5, tetraclorociclobenceno o 1,2,4 triclorobenceno, se ha realizado con el uso de NPs de nZVI, la reacción general que describe en proceso es:



El hierro actúa como un reductor (dona electrones) y libera los iones cloruro. Asimismo, se han ensayado algunos procesos de degradación de plaguicidas *ex situ*, como el pentaclorobifenilo (2,2',4,4',5 PCB) acoplado a un sistema de extracción con CO₂ (Wang y Chiu, 2009). Hay muchos ejemplos del uso de NPs para la transforma-

ción de compuestos orgánicos derramados en el suelo o cuerpos de agua, el cuadro 1 resume sólo algunos de ellos.

También se ha reportado la preparación de partículas bimetalicas como Pd-Fe, Pt-Fe y Ni-Fe para usarlas en este tipo de pruebas. Este proceso aún tiene algunos retos por abordar; como es la producción y acumulación de compuestos de cloro. La reducción de la actividad de las partículas de Fe⁰, posiblemente debido a la formación de capas pasivas de hidróxidos (FeO₂ y Fe₂O₃) y carbonatos (FeCO₃) en la superficie de las partículas (Zhang *et al.*, 1998). Los compuestos de hierro también se han usado como fuertes adsorbentes de metales y metaloides como el As, por lo que se espera que las NPs también funcionen más eficientemente para este propósito (Cundy *et al.*, 2008).

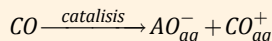
La oxidación fotocatalítica de algunos compuestos se ha reportado usando TiO₂ y ZnO, debido a que estos compuestos absorben luz ultravioleta. Se pueden producir distintas nanoestructuras de ZnO con relativa facilidad. Adicionalmente, se ha observado que inducir defectos durante la formación de los nanocristales de ZnO incrementa su capacidad fotocatalítica; también, que la inclusión de Mn y Co en estos óxidos puede cambiar la banda de adsorción de luz hacia el rango visible, ampliando con ello las condiciones de aplicación. Entre los compuestos que se han reportado pueden ser degradados por óxidos de titanio está: el dicamba (ácido 3,6 dicloro-2- metoxibenzoico), si se usa una lámpara de mercurio de 125 W simulando la luz solar (Prevot *et al.*, 2001). El 2,4 D (ácido dicloro fenoxiacético), tetraclorinfos, fenitrotion, metil pirimifos, metanol fenamifos y telone también se degradan catalíticamente al exponer el sistema a la luz del sol (Herrmann y Guillard, 2000).

También es posible oxidar plaguicidas organofosforados y heterocíclicos aromáticos nitrogenados por este procedimiento como Diazinon e Imidacloprid (Mahmoodi *et al.*, 2007).

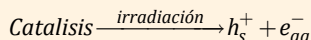
CUADRO 1. Ejemplos de algunos contaminantes tratados con nanopartículas

Sitio	Localización	Contaminante	Tipo de nanopartícula	Duración
Procesamiento de Al	Alabama	PCE, TCE y PCB	Carboximetil celulosa	29 de inyección
BP- Prudhoe Bay Unit	Alaska	TCA Diesel	Pd-nZVI	40.5 h
Slovakia-Browfield	Slovakia	TCE-DCE	nZVI	
NJ Former Chemicals storage facilities	Winslow Township, NU	PCE TCE DCE	nZVI	3 meses
Edison industrial	Edison, NJ	TCA, TCE, DCA, DCE cloroetano	nZVI	13 meses
Quebec Valcariter Garrison	Quebec, Canada	TCE, DCE, VC	nZVI, Catálisis con Pb	12 meses
Ringwood residential	Ringwood, NJ	Tetracloroetano, etilexilftalato, benzoantraceno	Catálisis con Metales nobles	2 días
Taiwan-solvent manufacturing plant	Kachsiung, Taiwan	1,1,2,2,TeCA 1,1,1 TCA TCE, Cr	Pd-nZVI	6 meses

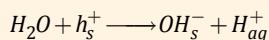
El mecanismo general propuesto por Pareek y Adesina (2003) para la oxidación catalítica de contaminantes orgánicos (CO) es la separación en catión orgánico (CO⁺) y anión orgánico (AO⁻):



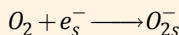
Generación de foto-vacíos y electrones durante la catálisis



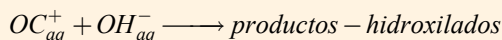
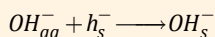
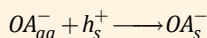
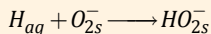
La disociación del agua, en presencia de los foto-vacíos, genera radicales OH⁻.



Adsorción electrofílica de los iones de oxígeno



Estos aniones y cationes son oxidados por los radicales OH⁻ procedentes de la disociación del agua.

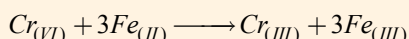


Respecto a las consecuencias directas o indirectas del uso de los nanomateriales, el principal problema es el desconocimiento de los alcances de esos efectos, pues muchas de las NPs que se usan a nivel comercial, como parte de la formulación de productos, no fueron evaluadas extensivamente respecto a los daños que pueden causar a los organismos a mediano y largo plazo, ni considerando las posibilidades de bioacumulación. Las interacciones que ocurren entre las NPs y los sistemas biológicos son a nivel molecular.

Las NPs también pueden ser usadas para remover contaminantes inorgánicos del agua y de la solución del suelo, hay varios ejemplos de esto, como es el uso de las microesferas magnéticas que pueden ser de tres tipos: 1) esferas encapsuladas con polí-

meros; 2) esferas con partículas dispersas en el exterior y, 3) esferas con polímeros en la entrecara de polímeros y estructuras con partículas dispersas aleatoriamente.

El cromo es un elemento tóxico que puede estar presente en aguas superficiales y subterráneas y en suelos como contaminante, debido a que se usa ampliamente en la industria y en el procesamiento de pieles. La forma oxidada Cr(VI) es más móvil que el Cr(III) y tóxica para los organismos (cancerígeno) por lo que constituye un riesgo ecotoxicológico. La inmovilización de este elemento es uno de los puntos más importantes para reducir el riesgo de exposición. La forma tradicional de remover al cromo del agua es por reducción a Cr(III) por aplicación de agentes reductores como sulfato ferroso, dióxido de azufre o bisulfito de sodio. Sin embargo, recientemente se demostró que la reducción puede hacerse por reacción con Fe, la ecuación generalizada es:



Se ha comprobado que las NPs bimetalicas Pd/Fe > Pd/Zn > Ag/Fe > Ni/Fe > Zn/Fe > Pd/Cu > Cu/Fe son capaces de reducir el cromo hexavalente más eficientemente que micropartículas bimetalicas de Pd/Fe, Ag/Fe, Cu/Fe, Zn/Fe, Co/Fe, Mg/Fe, Ni/Fe, Al/Fe, Si/Fe, Pd/Cu y Pd/Zn y trimetalicas de Pd/Cu/Fe, Pd/Zn/Fe y Zn/Cu/Fe (Rivero-Huguet y Marshall, 2009). El dióxido de manganeso se ha probado con éxito para remover As de agua residual (Zhenzhong *et al.*, 2007).

Para el caso de los suelos, la fracción más reactiva la constituyen los coloides tanto orgánicos como inorgánicos; ya que su tamaño menor a 2 µm y su organización molecular les da una superficie enorme: de 10 a 700 m² por g de coloides secos. Esta reactividad natural permite al suelo poder soportar la vida de las plantas y su carácter amortiguador a los cambios. Los coloides son poliméricos, polifuncionales y polidispersos (Guo y Santschi, 1997). Análogamente las características de las NPs, que hacen se comporten de manera distinta que los compuestos de tamaño micro o macro, son la mayor reactividad debido probablemente a mayor área superficial, densidad y mayor reactividad intrínseca de los sitios reactivos en la superficie de la partícula (Tratnyek y Johnson, 2006). Lo anterior se refleja en la relación entre la superficie y el volumen de átomos, la fracción del volumen de las partículas comprimida por el grosor finito de la lámina de la superficie. Aunado a esto la posibilidad de diseñar los puntos de reacción e incluso las condiciones de reacción o interacción con los seres vivos, por ejemplo, la sensibilidad a cambios en el pH o tiempos de disolución. Tratando de imitar el funcionamiento de estos coloides, se han probado silicatos cubiertos con NPs de óxidos de hierro para incrementar la capacidad de adsorción de arseniato a través de intercambio de ligandos (Dousova *et al.*, 2006). Las nanozeolitas oxidan selectivamente tolueno (87%) en comparación con menos del 35% de selectividad utilizando zeolita convencional. Estas NPs también han sido útiles para oxidar benzaldehído (Masciangioli y Zhang, 2003).

PLAGUICIDAS

Los plaguicidas son sustancias usadas para eliminar o mantener baja la población de organismos no deseados, por sus efectos en la agricultura y actividad pecuaria, por ejemplo, insectos, hongos, ratones y otros organismos. En la década de los años cuarenta del siglo xx se inició la producción y uso de plaguicidas, en ese entonces se ignoraban los efectos a mediano y largo plazo de su uso a gran escala.

Algunas NPS de SiO₂ se pueden usar como insecticidas, ya que los insectos poseen barreras de lípidos cuticulares que los protegen de la pérdida de agua, la deshidratación y muerte. La absorción de estas NPS sobre la superficie de los insectos causa la ruptura de esas barreras de protección y la muerte del insecto por efecto físico (Barik, 2008). Por esto, es posible su aplicación para controlar plagas de plantas, hongos y ectoparásitos de animales (Ulrich *et al.*, 2005).

Este mismo tipo de partículas tiene alta capacidad de adsorción de proteínas, por lo que al interactuar con células como las del tejido circulatorio o de las membranas de las plagas pueden, a bajas concentraciones (0.1%), matar estos organismos. Con la ventaja de que no se adsorben en la cutícula de las plantas, ni causan alteración en la expresión genética de los insectos y teóricamente no se origina resistencia.

La adsorción de plaguicidas sobre minerales o componentes orgánicos del suelo como los ácidos húmicos, puede ser incrementada con la incorporación de cubiertas de NPS como el SiO₂, lo cual permite reducir su biodisponibilidad y el movimiento por flujo de masas hacia las capas bajas de subsuelo. Entre los plaguicidas estudiados está la atrazina (Lu *et al.*, 2008).

La investigación y desarrollo de la nanotecnología en la agricultura y los temas ambientales se ha dirigido a los siguientes temas:

SENSORES MEDIOAMBIENTALES

Previo a la eliminación de contaminantes del suelo y del agua es necesario detectar su presencia, para ello se requiere desarrollar métodos de detección rápidos y confiables. Se ha reportado que es posible diseñar y construir biosensores para la detección de fenoles y compuestos derivados como catecol (Munteanu *et al.*, 1998); de compuestos poliaromáticos como el benzopireno (Alarie *et al.*, 1990); plaguicidas halogenados como las triazinas (Orozlan *et al.*, 1993); compuestos orgánicos volátiles (Ikariyama *et al.*, 1993) y sustancias inorgánicas como el mercurio (Pirvutou *et al.*, 2001).

La detección de compuestos químicos en el ambiente, en los organismos o la disminución de nutrientes se ha hecho tradicionalmente por medio del análisis químico; ya sea por química húmeda o seca y usualmente implica el manejo destructivo de la muestra. Muchas de las metodologías son caras y se requiere tiempo para obtener resultados confiables pues, usualmente, son necesarios varios pasos para la separación y purificación de los analitos y, finalmente, la identificación.

Los sensores son instrumentos o herramientas que transforman magnitudes químicas o físicas en señales eléctricas, ópticas o térmicas, y se utilizan para la detección rápida de sustancias en el ambiente. Se usan para proteger la salud humana y del ambiente, por lo que su utilidad es principalmente en el área médica y para la detección analítica de compuestos. El desarrollo de los biosensores combina el reconocimiento de procesos biológicos o campos magnéticos que son traducidos a señales electrónicas o expresión de color (Farre *et al.*, 2009).

Pero, ahora, los nanomateriales ofrecen la posibilidad del diseño de una nueva generación de herramientas bioelectrónicas con funciones novedosas, también es posible la aplicación a detección de cambios químicos, bioquímicos *in situ*, y en tiempo corto. Se han diseñado sensores a nivel molecular para reconocer ciertas estructuras o compuestos (sustratos, enzimas, DNA, moléculas). Por esto la nanotecnología ofrece ser una herramienta muy importante para el desarrollo de sensores más potentes.

Los nanosensores prometen ser una alternativa sencilla, rápida, económica y viable para el monitoreo y detección de varios contaminantes; incluyendo los biológicos. Los polímeros son compuestos que pueden ser utilizados para el desarrollo de sensores, debido a su respuesta rápida ante variaciones locales y ambientales (Fernández-Barbero *et al.*, 2009).

Los nanosensores utilizan NPs, nanoclusters, nanowires y nanotubos, nanoestructuras embebidas en materiales de soporte como silicon poroso, nanoestructuras autoensambladas, nanoarreglos tipo receptor-ligando, etc. El cuadro 2 resume el desarrollo de los nanosensores y las principales aplicaciones en el ambiente; sin embargo, conforme se avanza en el conocimiento, se espera haya muy pronto mayor diversidad de aplicaciones.

Entre otras pruebas de la aplicación de los nanosensores al ambiente están las siguientes:

Liu *et al.* (2009) prepararon nanofojas de ZnO con estructura porosa y proponen su uso en la detección de contaminantes del aire intramuros como el formaldehído y el amonio.

Ray *et al.* (2008) reportaron el uso de NPs de oro para detectar mercurio y arsénico en suelos, agua y peces contaminados. Utilizaron una batería miniatura y muy barata que funciona con NPs de oro y se basa en la transferencia de energía de superficie del nanomaterial. El uso de esta nanoprueba es ultrasensible y detecta hasta 2 partes por trillón (ppt).

De acuerdo con Barry *et al.* (2009) los sensores electroquímicos pueden monitorear en el campo contaminantes químicos: gases como monóxido y dióxido de carbono, dióxido de azufre, óxido nítrico; hidrocarburos orgánicos volátiles, aldehídos y cetonas, metales pesados, plaguicidas y contaminantes persistentes. Ahora, las investigaciones recientes van encaminadas al desarrollo y optimización de sensores para utilizarlos en diferentes matrices biológicas (sangre, saliva, orina, entre otros).

CUADRO 2. Algunos ejemplos de la aplicación de diversos nanomateriales para el análisis ambiental utilizando sensores

Tipo de nanomaterial	Uso	Referencia
Cristales de semiconductores inorgánicos	Detección de patógenos y toxinas	Goldman <i>et al.</i> (2004)
Partículas magnéticas	Detección de toxinas	Chemla <i>et al.</i> (2000)
Partículas de 1-pyrenemethylamine	Detección de Cu en agua	Wang <i>et al.</i> (2004)
Partículas de Ormosil (silica modificada orgánicamente)	Medición de oxígeno disuelto en agua	Koo <i>et al.</i> (2004)
Partículas de SnO ₂	Medición de diferentes gases control de la calidad del aire	Baraton <i>et al.</i> (2007)
Biosensor-DNA	Cuantificación de genes asociados a patógenos	Schofield <i>et al.</i> (1997)
Estructuras de Granamicin autoensambladas	Cuantificación de proteínas	Cornell <i>et al.</i> (2001)

Fuente: Rie *et al.* (2006) y Goldman *et al.* (2004).

La detección de plaguicidas puede realizarse con biosensores (Roger *et al.*, 1999), sensores ópticos (Rotiroti *et al.*, 2005), inmunosensores (Farré, *et al.*, 2007; Li *et al.*, 2008). Hormonas, componentes farmacéuticos, fenoles, surfactantes son ejemplos de otros compuestos para detectarse y cuantificarse con inmunosensores (Farré *et al.*, 2007).

Crespilho *et al.* (2005) reportaron la preparación de una película nanoestructurada para detectar plaguicidas en solución. La película es muy plana, con rugosidad de 0.8 a 2 nm y con límite de detección de 1.6×10^{-9} mol/L. La capacidad de detección se debe a la bien definida electroactividad de la película que permite su uso como electrodo modificado para detección de plaguicidas vía electroquímica.

Mita *et al.* (1997) sugirieron la construcción de un biosensor enzimático con base en un nanotubo de carbón con tirosinasa, el cual determina la concentración de bisfenol A. Este contaminante, un alterador endocrino, frecuentemente está presente en agua superficial y para consumo humano, así como diversos productos para el consumo humano.

Tang *et al.*, (2008) demostraron que un nanoimmunosenor fue adecuado para detectar picloram, herbicida organoclorado, en arroz, lechuga y en el agua de riego. Las concentraciones de detección fueron de 0.005 a 10 µg/mL, con un límite de detección de 5 ng/mL. El inmunosenor presentó precisión, sensibilidad, selectividad y estabilidad de almacenamiento. Los autores sugirieron su uso para monitoreo de otros contaminantes orgánicos.

lorio *et al.* (2008) analizaron el uso de una fracción polimérica orgánico-mineral disuelta de desechos líquidos del aceite del olivo, denominada polimerin, en la remediación de fenantreno. Además, estudiaron el efecto de la adición de óxidos de aluminio (Al₂O₃) en forma micro o nanoparticulada en este proceso. Sus resultados muestran que el polimerin tuvo mayor capacidad de enlazamiento al fenantreno que ambas partículas de aluminio. Adicionalmente, que el polimerin presentó 100 veces mayor capacidad de sorción a las NPs que a las micropartículas de aluminio. Al establecer sistemas con tres fases (fenantreno, NPs y polimerin) se observó que la capacidad del polimerin en la sorción de fenantreno se incrementó notablemente con las NPs de aluminio. Estos autores concluyeron que el tamaño de los óxidos de aluminio afectó significativamente la sorción de polimerin y fenantreno.

NANOFILTRACIÓN

FIGURA 2. Técnicas de filtración y tamaño de partículas y solutos

Micras	0.0001	0.001	0.01	0.1	1.0	10	100	1000
Partículas o solutos	iones	sales	Coloides virus	Bacterias	1.0	Polen	Arena	
							Filtración de partículas	
								Microfiltración
								Ultrafiltración
								Nanofiltración
								Hiperfiltración

El uso de la nanotecnología en la filtración podría tener ventajas por incremento de la eficiencia en la remoción de sales durante el tratamiento de aguas residuales o en la potabilización del agua, superando así el problema que actualmente existe de la presencia de aluminio en el agua potable, derivado del uso de sulfato de aluminio como coagulante. Esto podría ayudar a reducir las implicaciones que este elemento tiene para la salud. La figura 2 compara los tamaños de partículas que pueden ser retenidas durante el uso de las distintas técnicas de filtración.

CONCLUSIONES

- El desarrollo de la nanotecnología aplicada a la agricultura y a la solución o prevención de problemas ambientales constituye un campo muy amplio por explorar.
- La implementación de paquetes tecnológicos de insumos agrícolas basados en nanomateriales podría reducir los costos de producción agrícola.
- El diseño de sistemas para reducir la contaminación usando NPs puede ser una alternativa factible, sin embargo, se debe tener cuidado especial en el seguimiento de las implicaciones a mediano y largo plazo de los efectos de su uso.

BIBLIOGRAFÍA

- Alarie, J.P., D.J. Bowyer, M. J. Sepaniak, A. M. Hoyt , V. O. Dint. 1990. *Anal. Chim. Acta*, 236, 237.
- Allhoff, F., P. Lin. 2008. *Nanotechnology and society. Current and emerging ethical issues*. Springer Science. USA.
- Baraton, M.I., L. Merhari. 2004. *J. Nanopart. Res.*, 6, 107.
- Baruah, y Dutta. 2009. *Environ. Chem. Letter*, 7, 191.
- Barik, T.K., B. Sahu, V. Swain. 2008. *Parasitology Resource*, 103, 253.
- Barry, R.C., Y. Lin., J. Wang, G. Liu, Ch.A. Timchalk. 2009. *J. Exposure Sci. Environ. Epidemiology*, 19, 1.
- Crespilho, F., V. Cirzucolotto, J.R. Siqueira Jr. C.J.L. Constatino, F.C. Nart, O.N. Oliveira Jr. 2005. *Environ. Sci. Technol.* 39, 5385.
- Chemla, Y.R., H.L. Grossman, Y. Poon, R. McDermott, R. Stevens, M.D. Alper, J. Clarke. 2000. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 97, 14268.
- Cornell, B., G. Krishna, P.D. Osman, R.D. Pace, L. Wiczorek. 2001. *Biochem. Soc. Trans.* 29, 613.
- Cundy A.B., L. Hopkinson, R. L.D. Whitby. 2008. *Sci. Total Environ.*, 400, 42.
- Dousova, B., T. Grygar, A. Martaus, L. Fuitova, D. Kolousck, V. Machovic. 2006. *J. Colloids Interface Sci.*, 302, 424.
- Fernández-Barbero, A., I.J. Suárez, B. Sierra-Martín, A. Fernández-Nieves, F.J. de las Nieves, M. Márquez, J. Rubio-Retama, E. López-Cabarcos. 2009. *Adv. Colloid Interface Sci.* 147, 88.
- Farré M., L. Kantiani, S. Pérez, D. Barcelo, D. Barceló. 2009. *Trends Analytical Chem.* 28, 170.
- Farré M., L. Kantiani, D. Barceló. 2007. *Trends Analytical Chem.*, 26, 1110.

- Goldman, E.R, A.R. Clapp, G.P. Anderson, H.T. Uyeda, J.M. Mauro, I.L. Medintz, H. Mattoussi. 2004. *Anal. Chem.* 76, 684.
- Guo, L., P.H. Sanctschi. 1997. *Rev. Geophysics*, 35, 17.
- Herrmann, J.M., C. Guillard. 2000. *Surface Chem. Catalysis*, 23, 417.
- Ikariyama, Y., S. Nishiguchi, E. Kobatake, M. Aizawa, M. Tsuda, T. Nakazawa. 1993. *Sensors Actuators*, B 13, 169.
- Iorio, M., B. Pan, R. Capasso, B. Xing. 2008. *Environ. Pollution*, 156, 1021.
- Karn, B., T. Kuiken, M. Otto. 2009. *Environ. Health Perspectives*, Doi:10.1289/ehp-0900793.
- Kim, Y.H., E.R. Carraway. 2000. *Environ. Sci. Technol.*, 34, 2014.
- Koo, Y.E.L., Y. Cao, R. Kopelman, S.M. Koo, M. Brasuel, M.A. Philbert. 2004. *Anal. Chem.* 76, 2498.
- Li, X.-M., X.-Y. Yang, S. -S. Zhang. 2008. *Trends Analytical Chem.*, 27, 543.
- Lin C. J., S.L. Lo, Y. H. Liou. 2005. *Chemosphere* 59 : 1299-1307.
- Liu J. , Z. Guo F. Meng, T. Luo, M. Li, J. Liu. 2009. *Nanotechnology* 20, 125501.
- Liu, X., Z. Feng, F. Zhang, S. Zhang, H.E. Xu-Sheng. 2006. *Agricultural Sci. China*, 5, 700.
- Lu, J., Y. Li, X. Yan, B. Shi, D Wang, H. Tang. 2008. *Colloid Surfaces a: Physicochem. Eng. Aspects*, 347, 90.
- Mahmoodi, N. M., M. Arami, N. Y. Limaee, K. Gharanjig. 2007. *J. Hazar. Materials*, 145, 65.
- Masciangioli, T., W.X. Zhang. 2003. *Environ. Sci. Technol.*, 1, 102.
- Mita, D.G., A. Attanasio, F. Arduini, N. Diano, V. Grano, U. Bencivenga, S. Rossi, A. Amine, D. Moscone. 1997. *Biosensors Bioelectronics*, 23, 60.
- Munteanu, F., A. Lindgren, J. Emneus, L. Gorton, T. Ruzgas, A. Ciucu, E. Csorregi. 1998. *Analytical Chem.*, 70, 2596.
- Orozlan, P., G.L. Duveneck, M. Ehrat, H.M. Widmer. 1993. *Sensors Actuators*, 11, 301.
- Pareek, V., A.A. Adesina. 2003. *Handbook of photochemistry and photobiology*, vol 1. American Scientific Publishers, Stevenson.
- Pirvutou, S, I. Surugiu, A. Ciucu, V. Magearu, B. Danielsson. 2001. *Analyst*, 126, 1612.
- Prevot, A.B., D. Fabbri, E. Pramauro, A.M. Rubio, M. de la Guardia. 2001. *Chemosphere*, 44, 249.
- Ray, P.C., G.K. Darbha, A. Ray. 2008. *Technical Proceedings of the 2008 NSTI Nanotechnology Conference and Trade Show*, NSTI-Nanotech, Nanotechnology, 2, 81.
- Rivero-Huguet, M., W.D. Marshall. 2009. *J. Hazar. Materials*, 169, 1081.
- Roger, K.R., Wang, Y., Mulchandani, A., Mulchandani, P., Chen, W. 1999. *Biotechnol. Progr.* 15, 517.
- Rotiroti, L., L. De Stefano, I. Rendina, L. Moretti, A. M. Rossi, A. Piccolo. 2005. *Biosensors Bioelectronics*, 20, 2136.
- Schofield, P., A.N. Pell, D.O. Krause. 1997. *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 1143.
- Sayles, G.D., G. You, M. Wang, M.J. Kupferle. 1997. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3448.
- Tang L., G. M. Zeng, G. Shen, Y. P. Li, Y. Zhang, D. L. Huang. 2008. *Environ. Sci. Technol.* 2008, 42: 1207-1212.
- Tomalia, D.A. 2008. National Science Foundation. *Final workshop report*, 1-156. http://www.nsf.gov/crssprgm/nano/GC_Character08_Tomalia_nsf9_29_08.pdf
- Tomalia, D.A. 2009. *J. Nanoparticles Rest.*, 11, 1251.
- Tratnyek, P.G., R.L. Johnson. 2006. *Nanotoday*, 1, 44.

- Ulrich, C., I. Mewis, A. Goswami. 2005. Annals Technical Issue of State Agricultural Technologists Service Assoc. ISSN 097i-975X. P 1-18.
- Wang, J.S., K. Chiu. 2009. *Chemosphere*, 75, 629.
- Wang, L., L. Wang, T. Xia, L. Dong, G. Bian, H. 2004. *Chem. Anal. Sci.*, 20, 1013.
- Zhang, W., C. B. Wang, H.L. Lien. 1998. *Catalysis Today*, 40, 387.
- Zhang, F., R. Wang, Q. Xiao, Y. Wang y J. Zhang. 2006. *Nanoscience*, 11, 18.
- Zhenzhong, L., H. Deng, J. Zhan. 2007. *Chinese J. Popular Resources Environ.*, 5, 23.