

APLICACIONES Y DESAFÍOS DE LA NANOTECNOLOGÍA EN EL CONTROL Y MITIGACIÓN DE LA CONTAMINACIÓN

APPLICATIONS AND CHALLENGES OF NANOTECHNOLOGY ON CONTROL AND MITIGATION OF CONTAMINATION

Martínez-Gómez, M.A.¹; Carrillo-González, R.^{1*}; González-Chávez, M.C.A.¹

¹Colegio de Postgraduados. Campus Montecillo, km. 36.5 Carretera México-Texcoco, Estado de México. 56230.

*Autor de correspondencia: crogelio@colpos.mx

RESUMEN

La nanociencia es una disciplina que presenta más avances en el desarrollo de tecnología en los últimos años. Su alcance llega a sectores tan diversos que incluye desde la medicina hasta la industria, y recientemente ha incursionado en el control y la mitigación de la contaminación ambiental. En este estudio se describen los conceptos básicos de nanociencia y nanotecnología. Asimismo, se citan algunos ejemplos sobre el uso y aplicación de las nanopartículas sintéticas, como alternativa tecnológica para el tratamiento de suelo y agua contaminados. Además, se discuten las implicaciones toxicológicas de su uso a gran escala y destino probable de los nanomateriales en el ambiente, ya que se desconocen los mecanismos de su interacción con factores ambientales. Es importante señalar los escasos estudios que hay sobre la aplicación de esta tecnología en condiciones de campo y la necesidad de evaluar el comportamiento de los nanomateriales a través del tiempo.

Palabras clave: nano partículas, contaminantes del ambiente, nanociencia.

ABSTRACT

Nanoscience is a discipline that presents accelerated advances in the development of technology in recent years. Its scope reaches diverse sectors that include from medicine to industry, and more recently the control and mitigation of environmental contamination. In this review the basic concepts of nanoscience and nanotechnology are described. Examples regarding the use and application of synthetic nanoparticles, as a technological strategy for the treatment of soil and water contaminated are also cited. The toxicological implications of large scale nanomaterials use and their probable endpoint in the environment are discussed, because there is limited knowledge of environmental interaction mechanisms. It is important to point out the scarce studies on this technology application under field conditions and need for evaluating the behavior of nanomaterials throughout time.

Keywords: nanoparticles, environmental contaminants, nanoscience.



INTRODUCCIÓN

Las partículas que constituyen la materia se pueden clasificar por su tamaño. Las partículas gruesas cubren un intervalo entre 10000 y 2500 nm y, las finas entre 2500 y 100 nm. Hasta los años setenta se les denominó partículas ultrafinas (UFP) a aquellas entre 1 y 100 nm. Posteriormente se les designó el prefijo *nano* (del griego *nannos* "enano") y expresa la milmillonésima parte de la unidad. Por tanto, un nanomaterial se define como aquel que posee ciertas características estructurales, de las cuales al menos una de sus dimensiones está en el intervalo de 1-100 nanómetros ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9} \text{ m}$). Así, la nanotecnología es el área de investigación que estudia, diseña y fabrica materiales a nano escala con diversas aplicaciones (Takeuchi, 2011). La nanotecnología es un área de amplio desarrollo en los últimos años, debido a las aplicaciones y alcances, además, las propiedades únicas de los nanomateriales (nanopartículas, nanocristales, coloides de metal, nanobarras, dendrímeros y nanocápsulas) reciben particular atención por su posible uso en fármacos, bioingeniería, remediación de agua (Xu *et al.*, 2012) y suelo contaminado (Shiple y Engates, 2011). La presencia de nanopartículas en la naturaleza no es reciente, ya que en forma natural existen en gran diversidad, y se distinguen las producidas por actividad del hombre y las de origen natural. Las primeras, surgen bajo síntesis o de forma accidental, es decir, como producto de actividades industriales, quema de combustibles o actividades cotidianas y productos secundarios de la actividad minera y metalúrgica. Mientras que las nanopartículas naturales resultan de fenómenos ambientales, como por ejemplo, de las emisiones de gases, aerosoles y partículas de los volcanes (Buzea *et al.*, 2007), desgaste o interperismo de rocas como alofano, ferrihidrita, goetita, magnetita y antracita (Ribeiro *et al.*, 2013). Las nanopartículas poseen propiedades específicas en términos de tamaño, características y comportamiento. Lo anterior, como consecuencia de la relación superficie/volumen y el aumento de adsorción de átomos. Los nanomateriales poseen propiedades físicas, químicas, electrónicas y ópticas que no están presentes en los materiales a granel (bulk materials) (Buzea *et al.*, 2007). Esto ocurre porque a esta escala, las características y el comportamiento del material lo determinan sus propiedades cuánticas; por ejemplo, sustancias opacas se vuelven transparentes (cobre), materiales estables se tornan combustibles (aluminio), compuestos inertes se convierten en catalizadores (platino) y los aislantes se transforman en conductores (silicio),

(Dinesh *et al.*, 2012). Las nanoestructuras se constituyen de distintos elementos y compuestos. Por ejemplo, Hrapovic *et al.* (2006) sintetizaron nanocompositos a partir de nanopartículas metálicas (oro, platino y cobre) de interés electroquímico y nanotubos de carbono de pared múltiple, con el objetivo de detectar trinitotolueno y otros compuestos nitro aromáticos. Los dendrímeros cuentan con varios extremos libres en los que se pueden acoplar y transportar moléculas de distinta naturaleza, desde agentes terapéuticos hasta moléculas fluorescentes para detección de compuestos orgánicos, lo cual modifica su forma y tamaño. Es frecuente que se considere como criterio de clasificación de las nanoestructuras, su origen, composición química y construcción, dimensiones externas, entre otras propiedades, sin embargo, algunos autores complementan dicha categorización con base en las características de tamaño o morfología de las nanoestructuras.

Métodos de síntesis de nanopartículas

Existen dos tipos de métodos de síntesis de materiales y dispositivos: el de construcción bajo control de "abajo hacia arriba" o *bottom up* y el de miniaturización de "arriba hacia abajo" o *top down* (Zhao *et al.*, 2011a). En el primero, el objetivo es sintetizar nanopartículas mediante el depósito y crecimiento de los cristales a partir de soluciones en fase líquida o vapor, como son los métodos de sol-gel (Dercz *et al.*, 2007) y el de aerosol pirólisis (Milošević *et al.*, 2009), o mediante procesos de precipitación química. Con el método *top down*, las nanopartículas se obtienen mediante procesos de miniaturización, aplicando diferentes técnicas, como molienda mecánica o descomposición térmica (Zhao *et al.*, 2011a). Diversos estudios hacen énfasis en la dependencia entre el método de síntesis de nanopartículas y el diseño de aplicación. Esto se debe a que la interacción y estabilidad de los materiales que conforman la nanopartícula pueden ser determinantes en el efecto benéfico o perjudicial del tratamiento con nanopartículas (Gómez-Villalba, 2011).

Uso de nanomateriales en la remediación de suelo

En los últimos años, la aplicación de tecnología novedosa al cuidado del ambiente se orienta a satisfacer necesidades que incluyen: atenuación de contaminantes (Farkas *et al.*, 2012), sensores de moléculas orgánicas (Pan y Xing, 2012) y detección de metales pesados (Zhou *et al.*, 2014), entre otros. Asimismo, la nanotecnología puede proporcionar estrategias para el ahorro en el consumo de fertilizantes en el suelo, reducción de pérdidas por descomposición física y química de estos

insumos, atenuación del efecto de contaminantes ambientales en agua y suelo, e incluso alternativas para incrementar la captura de carbono en el suelo. Numerosas publicaciones proponen sistemas nanotecnológicos para el control de contaminantes y moléculas recalcitrantes en matrices acuosas y suelo. Es el caso de Farkas *et al.* (2012), quienes al adicionar nanopartículas de oro y plata en la superficie del suelo, estabilizaron al fenantreno, hidrocarburo aromático policíclico de carácter carcinogénico, lo cual sugiere que la unión del fenantreno a las nanopartículas metálicas es resultado de un fenómeno de sorción (Farkas *et al.*, 2012). Este mecanismo se origina gracias a las propiedades del núcleo y la concentración de reactivos en las nanopartículas, evidenciando la influencia de las nanopartículas en el transporte, biodisponibilidad y propiedades tóxicas de contaminantes en el suelo. Sun *et al.* (2012) proponen que los nanotubos de carbono de pared simple (SWCNT, del inglés Single-Walled Carbon Nanotubes) poseen potencial para reducir la movilidad y biodisponibilidad de herbicidas en suelo de uso agrícola. Lo anterior, debido a la capacidad de los SWCNT como adsorbentes de compuestos orgánicos, en particular de diuron y norfluzaron, herbicidas contaminantes de suelos agrícolas. Con base en los resultados de correlación positiva del área superficial de los SWCNT y la concentración de hidrógeno/carbono/oxígeno presentes en su estructura, los autores concluyeron que los SWCNT son capaces de adsorber diuron y norflurazon por influencia de grupos funcionales carboxílicos presentes en la superficie de los SWCNT. A pesar de los resultados prometedores de este estudio es necesario evaluar el riesgo y los posibles efectos adversos de la aplicación de gran cantidad de SWCNT en suelos con estos contaminantes. Una alternativa para el control de la contaminación de suelo con plomo, procedente de áreas urbanas, es la aplicación de nanopartículas de apatita estable $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$. Después de 30 días de aplicación, la concentración de lixiviados de Pb (II) en suelo con tratamiento de nanopartículas de apatita disminuyó con respecto a la concentración en suelo sin tratar. Lo anterior se demostró mediante la disminución del índice TCLP (del inglés Toxicity Characteristic Leaching Procedure) en suelos contaminados con Pb (II) tratados con nanopartículas de apatita (Liu y Zhao, 2013). Las pruebas de laboratorio mostraron que las nanopartículas podrían disminuir efectivamente hasta 66% de la fracción TCLP en un suelo contaminado con Pb.

Una nueva clase de nanopartículas de óxido binario fierro-manganeso estables preparadas con almidón soluble en agua y carboximetilcelulosa (CMC) se presentan como alternativa para inmovilizar arsénico. Un experimento al respecto se basó en la capacidad de sorción e inmovilización de arsenito (As^{3+}) en el suelo (An y Zhao, 2012). Aunque la capacidad de adsorción de As fue similar, tanto con las nanopartículas de Fe-Mn desnudas o estabilizadas, estas últimas se agregaron en el suelo y se indujo la inmovilización *in situ* de As^{3+} . La presencia de nanopartículas Fe-Mn estabilizadas en columnas de suelo con As redujo entre 91% y 96% de lixiviados de As y 78% el índice TCLP de As^{3+} presente en el lecho del suelo, sin embargo, las escasas investigaciones sobre el empleo de la nanotecnología en el suelo y la complejidad de este sistema, limitan la comprensión integral del comportamiento de las nanoestructuras. En consecuencia, se dificulta la evaluación de riesgos ambientales (desequilibrio de comunidades microbianas sensibles, alteraciones

en los ciclos de nutrientes, magnificación trófica) y toxicológicos que se deriven de la introducción de esta tecnología en el suelo.

Uso de nanomateriales como sorbentes en agua

El dióxido de titanio (TiO_2) es un semiconductor de aplicación común que recientemente toma importancia con notables resultados en aspectos ambientales, tales como fotocatalizador en reacciones de reducción de contaminantes inorgánicos, en la fotodegradación de diversos contaminantes orgánicos e inactivación de microorganismos. Los nanotubos de Titanato (TNTs, del inglés Titanate Nanotubes) se proponen como alternativa para el tratamiento de agua contaminada con elementos potencialmente tóxicos (EPT). Los TNTs generalmente se sintetizan mediante reacción hidrotérmica de TiO_2 y NaOH . Las ventajas que ofrece este nanomaterial se basan en sus propiedades fisicoquímicas especiales, como microestructura uniforme, diámetro pequeño del tubo y amplia superficie específica, entre otros. Además, TNTs son abundantes en grupos hidroxilo (-OH) que se localizan en las interlaminaciones y la superficie, lo cual se relaciona con su intensa actividad de intercambio iónico: entre H^+/Na^+ y los iones de EPT, y con su capacidad adsorbente de cationes en medio acuoso. En consecuencia, los TNTs se aplican para eliminar diversos contaminantes de las aguas residuales, tales como cationes de EPT (p.e., Pb^{2+} y Cd^{2+} , Ag^+ , Cu^{2+} y Ni^{2+}), aniones (p.e., As^{3+} y As^{5+}), estabilizar iones radiactivos (p.e., Sr^{2+} , Ba^{2+} y Cs^+), e incluso, colorantes aminoaromáticos. Liu *et al.* (2013) demostraron que la adsorción de cuatro EPT en la superficie catalítica de los TNTs sigue la secuencia:



$Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+}$. Sin embargo, la presencia de iones inorgánicos (p.e., Fe^{3+} , Al^{3+} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ y K^+) en la solución acuosa tiene efectos inhibitorios en la absorción, debido a que compiten por los sitios de adsorción con iones de EPT. Lo anterior plantea una limitante en la aplicación de estas nanoestructuras, debido a que, con frecuencia, el agua residual contiene estos iones. Además, Shih *et al.* (2012) reportaron que se requiere alta concentración y afinidad iónica de las nanopartículas de titanio para conseguir su agregación. Estos factores deben tenerse en cuenta para interpretar el comportamiento de las nanopartículas, así como su eliminación del medio acuático. En un trabajo publicado por van Wieren *et al.* (2012), se emplearon nanopartículas de óxido de titanio (TiO_2 , anatasa) para eliminar antibióticos compuestos por fluoroquinolona, en particular ofloxacin, de agua residual de origen nosocomial y veterinario. El análisis espec-

trométrico de la concentración de ofloxacin en solución después de eliminar las nanopartículas sólidas mostró la presencia de grupos dimetilados y carboxilados ionizados de fluoroquinolona. Estos compuestos son producto de la degradación de ofloxacin en la superficie de las nanopartículas de TiO_2 , sin embargo, los estudios sobre adsorción de fluoroquinolonas en óxido de titanio mostraron la influencia de la materia orgánica (ácido húmico) presente en el medio acuoso y del soporte químico del fármaco (Peng *et al.*, 2012), lo cual podría alterar el transporte y el destino de la norfloxacin en el ambiente.

Xu *et al.* (2012) propusieron el uso de nanopartículas magnéticas como una alternativa para la eliminación de contaminantes en aguas residuales. Estas poseen características notables con respecto al resto de nanoestructuras, entre las que se pueden mencionar al tamaño, mayor área superficial con respecto a su volumen total, propiedades magnéticas, baja toxicidad, estabilidad química y compatibilidad con biomoléculas (McHenry y Laughlin, 2000) (Cuadro 1). En la actualidad se desarrollan filtros de escala nanométrica que poseen alta selectividad química y velocidad de flujo controlable, dirigidos a la separación de reactivos químicos, fármacos de liberación prolongada y tratamiento de agua residual. En este ámbito es fundamental el estudio de la interacción de las moléculas con la superficie de poro y la afinidad de los materiales del filtro. Además, en el caso de la fabricación de nanofiltros, se debe tomar en cuenta el intervalo de porosidad (1-10 nm), afinidad de las membranas de tipo polimérico, la arquitectura macromolecular de los mesoporos y la cavidad de los nanotubos de carbono (CNT, del inglés carbon nanotubes) (Wang *et al.* 2013a). La funcionalidad de los filtros de CNT se basa en el bombeo de iones a través de la membrana mediante la aplicación de presión o de un campo eléctrico.

Cuadro 1. Aplicaciones nanotecnológicas en relación a EPT y moléculas orgánicas.

Nanoestructura	Contaminante	Mecanismo	Aplicación	Referencia
Nanotubos de titanato/Nanopartículas de dióxido de titanio	Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Cr^{3+} . Colorantes	Adsorción competitiva entre iones metálicos y H^+/Na^+	Eliminación de EPT en aguas residuales	Liu <i>et al.</i> , 2013/ Hu y Shipley, 2012
Nanopartículas de óxido de titanio	Ofloxacin /Norfloxacin (fluoroquinolona)	Sorción y degradación	Control de antibióticos de uso veterinario y humano en agua residual	van Wieren <i>et al.</i> , 2012/Peng <i>et al.</i> , 2012
Nanopartículas de dióxido de titanio	Se^{4+}	Sorción de Se y estabilización de TiO_2	Estudio de modelos de sorción y estabilidad de Se en la superficie de nanopartículas de TiO_2	Benedicto <i>et al.</i> , 2013
Nanopartículas de óxido de titanio	Agregación de nanopartículas	Sorción	Estudio de cinética de agregación para control de contaminantes en medio acuático	Shih <i>et al.</i> , 2012
Nanotubos de carbono-grafto	Cu^{2+} y sulfametoxazol	Coadsorción	Modelo de sorbentes para investigar la coadsorción de Cu y sulfametoxazol	Wu <i>et al.</i> , 2012
Nanopartículas de hierro	Cr (VI)	Reducción química	Remoción de Cr (IV) mediante reducción química en suelo contaminado	Singh <i>et al.</i> , 2011
Nanopartículas poliméricas con soporte de óxido de hierro (III)	As (V)	Sorción	Alta capacidad de retención de As (V) sobre la superficie de las nanopartículas	Cumbal y SenGupta, 2005

No obstante, en la aplicación y las expectativas a gran escala de la nanotecnología aún existen inconvenientes debido a los escasos estudios sobre los mecanismos de formación, estabilización, liberación, transporte y depósito de nanopartículas en el ambiente acuático y terrestre (Farkas *et al.*, 2012; Dinesh *et al.*, 2012), así como aspectos toxicológicos.

Uso de biosensores en escala nanométrica

Los biosensores son descritos como dispositivos analíticos de detección química que comprende una entidad de reconocimiento de origen biológico acoplado a un transductor. Este sistema permite el desarrollo cuantitativo de un parámetro bioquímico complejo, es decir, transduce el evento de reconocimiento (Fraser, 1994). Estos dispositivos son útiles en la detección de moléculas orgánicas e inorgánicas, en el control de especies biológicas, monitoreo de contaminantes orgánicos, EPT, detección de patógenos en alimentos (Carrillo y González, 2011), e inclusive, en la identificación del riesgo potencial de bioterrorismo, entre otras aplicaciones. Algunos ejemplos exitosos se presentan en el Cuadro 2, sin embargo, los principales desafíos que enfrentan muchos biosensores incluyen su baja sensibilidad, así como su especificidad y sus complejos métodos de limpieza. El desarrollo de la nanotecnología presenta algunas soluciones prometedoras para aliviar estos problemas (Zhang, 2011). Esto se puede aplicar en biotecnología, medicina, industria alimenticia, agricultura, ingeniería de materiales, ciencias básicas, entre otras áreas de conocimiento y aplicación. Recientemente se desarrollan biosensores basados en nanotecnología que comprenden nanopartículas con núcleo

magnético, cubiertos por sílice, una o más capas inmóviles de diferentes metales en la superficie externa y, finalmente, un revestimiento de moléculas orgánicas o inorgánicas de naturaleza sintética capaz de unirse a biomoléculas. Estas pueden inmovilizarse físicamente a través de interacciones hidrófobas, iónicas, o de Van der Waals a una matriz sólida. También se unen a superficies activadas químicamente mediante inmovilización covalente. Sin embargo, en algunas aplicaciones existen fallas debido a la débil interacción de las biomoléculas con la superficie del biosensor (Garipcan *et al.*, 2011). Los sensores se pueden fabricar en condiciones ambientales de presión y temperatura con alta precisión y estabilidad. Xu *et al.* (2014) desarrollaron un nanobiosensor desechable para la detección rápida de compuestos tóxicos en agua, como 2-antramina, naranja de acridina y 2-naftilamina. Este dispositivo se compone de ADN inmóvil sobre nanopartículas de oro modificado con cisteamina. Las nanopartículas mejoran la inmovilización del ADN, dando lugar a un aumento en la señal de guanina. La interacción del analito con el ADN inmovilizado se cuantificó mediante variaciones en la señal electroquímica de la guanina traducida a voltaje. Los resultados de los ensayos de genotoxicidad en muestras de agua de lagos integran el conjunto de tecnologías prometedoras para la detección de contaminantes en ambientes acuáticos. Los sensores enzimáticos ofrecen versatilidad y alta especificidad en la detección de compuestos orgánicos, tales como penicilina (Wu *et al.*, 2014a). El biosensor de tirosinasa con soporte de nanografeno permite la detección de 100 nmol L^{-1} a 2000 nmol L^{-1} de Bisfenol A (Wu *et al.*, 2012). El uso de nanografeno

en el biosensor mostró ventajas en términos de velocidad de respuesta, repetitividad y límite de detección con respecto a los nanotubos de pared múltiple con tirosinasa, lo cual puede atribuirse a que el nanografeno tiene mayor superficie específica y amplio fondo de tirosinasa.

CONCLUSIONES

Aunque el uso de nanoestructuras es cada vez más frecuente en los productos de consumo, los riesgos que pueden representar para el ambiente y la salud humana, en su mayoría aún se desconocen. Una razón importante es la falta de información y técnicas de detección e identificación sobre la cantidad de nanomateriales en circunstancias relevantes para el ambiente. Estas también deben discriminar entre las nanopartículas de origen antropogénico de aquellas que proceden de la naturaleza. De esta manera será posible determinar la influencia e implicaciones ambientales del uso de nanotecnología en diversos sectores del quehacer humano.

LITERATURA CITADA

- Afkhami A., Soltani-Felehgari F., Madrakian T., Ghaedi H. 2014. Surface decoration of multi-walled carbon nanotubes modified carbon paste electrode with gold nanoparticles for electro-oxidation and sensitive determination of nitrite. *Biosensors and Bioelectronics* 51:379-85.
- An B., Zhao D. 2012. Immobilization of As (III) in soil and groundwater using a new class of polysaccharide stabilized Fe-Mn oxide nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials* 211-212: 332-334.
- Benedicto A., Missana T. y Degueudre C. 2013. Predictions of TiO₂-driven migration of Se(IV) based on an integrated study of TiO₂ colloid stability and Se(IV) surface adsorption. *Science of the Total Environment* 449: 214-222.
- Buzea C., Pacheco-Blandino I. y Robbie K. 2007. Nanomaterials and nanoparticles: sources and toxicity. *Biointerphases* 2: 17-172.



Cuadro 2. Nanomateriales útiles como sensores de sustancias contaminantes presentes en diversas matrices.

Nanomaterial de detección	Rango de detección	Elemento detectado	Tipo de sensor	Referencia
Nanocomposito de fosfato poli-ortoluidina de Ce (IV)	1 μM	Ni, Cu, Mg y Zn	Electroquímico	Khan y Akhtar, 2012
Nanocomposito de nanoplata- dióxido de titanio	0.13 μM	Imidacloprí	Electroquímico	Kumaravel y Chandrasekara, 2011
Nanocompuesto amino funcionalizado con tetraetilenpentamina	0.29 mg kg ⁻¹	Organoclorados y organosfosforados	Cromatografía	Zhao <i>et al.</i> , 2011b
Nano óxido de zinc-grafito	2 ng mL ⁻¹	Metilparation	Electroquímico	Parham y Rahbar, 2010
NP de platino con grafeno carboxílico y electrodo de carbón vítreo modificado con nafion	De 1.0x10 ⁻¹⁰ a 1x10 ⁻⁸ M y de 1.0x10 ⁻¹⁰ a 1x10 ⁻⁸ M	Metilparation y carbofurano	Biosensor amperométrico de acetilcolinesterasa	Yang <i>et al.</i> , 2013
Nanotubos de carbono basados en colinesterasa	Detección cualitativa	Organofosforados y carbamatos	Enzimático	Yue y Dai, 2011
NP de oro modificadas con ciclo-dextrina-Gibbs/ Puntos cuánticos de grafeno	0.025-0.25 μM	Fenol	Óptico	Padidem <i>et al.</i> , 2011; Sun <i>et al.</i> , 2014
Nanopartícula de disulfuro de molibdeno	2.5 nM.	H ₂ O ₂	Electroquímico.	Wang <i>et al.</i> , 2013b.
Nanotubos de carbono de pared múltiple de maíz sobre peroxidasa de rábano.	2-30 $\mu\text{g L}^{-1}$	Cadmio	Electro-enzimático	Moyo y Okonkwo, 2014
Soporte de nanografeno con tirosinasa	100 nmol L ⁻¹ a 2 $\mu\text{mol L}^{-1}$	Bisfenol A	Enzimático	Wu <i>et al.</i> , 2012
Nanopartículas de plata con β -alanina ditiocarbamato	Detección cualitativa	Hg ²⁺ y Fe ³⁺	Óptico	Bothra <i>et al.</i> , 2014
Puntos cuánticos de carbón acoplado a ácido fólico	Detección cualitativa en agua	Hg ²⁺	Fluorescencia	Zhang y Chen, 2014
Nanocompositos de níquel cubierta de carbon-quitosano	Detección cualitativa en agua	Catecol	Enzimática	Yang <i>et al.</i> , 2012
Nanotubos de carbono de pared múltiple y electrodo de carbono con NP de oro	Detección cualitativa en agua	Nitritos	Electro-oxidación	Afkhami <i>et al.</i> , 2014
Puntos cuánticos Zn/Se	Detección cualitativa en agua	Iones de Cu ²⁺	Espectroscopia de fluorescencia	Wu <i>et al.</i> , 2014ab

Bothra S., Solanki J.N., Sahoo S.K. y Callanc J.F. 2014. Anion-driven selective colorimetric detection of Hg²⁺ and Fe³⁺ using functionalized silver nanoparticles. *The Royal Society of Chemistry* 4: 1341-1346.

Carrillo, R. González C. 2011. Aplicaciones de la Nanotecnología en la Agricultura, Ganadería y Alimentación en México. *In: Takeuchi N. (ed). Nanociencia y Nanotecnología. UNAM, pp. 139-164.*

Cumbal L. y SenGupta A.K. 2005. Arsenic removal using polymer-supported hydrated iron(III) oxide nanoparticles: role of Donnan membrane effect. *Environmental Science and Technology* 39: 6508-6515.

Dercz G., Pjak L. Prusik K. 2007. Structure Analysis of Nanocrystalline MgO Aerogel prepared by sol-gel method. *Solid State Phenomena* 3: 203-206.

Dinesh R., Anandaraj M., Srinivasan V., Hamza S. 2012. Engineered nanoparticles in the soil and their potential implications to microbial activity. *Geoderma* 173-174: 19-27.

Farkas J., Nizzeto L., Thomas K.V. 2012. The binding of phenanthrene

to engineered silver and gold nanoparticles. *Science of the Total Environment* 425: 283-288.

Fraser D. 1994. Glucose biosensors-The sweet smell of success. *Medical Device Technology* 5: 44-47.

Garipcan B., Oğuzhan Çağlayan M., Demirel G. 2011. New generation biosensors based on ellipsometry. *In: Serra A.P. (ed.). New Perspectives in Biosensors Technology and Applications, pp. 448.*

Hrapovic S., Majid E., Liu Y., Male K., Luong J. 2006. Metallic nanoparticle-carbon nanotube composites for electrochemical determination of explosive nitroaromatic compounds. *Analytical Chemistry* 78: 5504-5512.

Hu J., Shipley H.J. 2012. Evaluation of desorption of Pb (II), Cu (II) and Zn (II) from titanium dioxide nanoparticles. *Science of the Total Environment* 431:209-220.

Khan A.A., Akhtar T. 2012. Cation-exchange kinetic studies on poly-ortoluidine Ce(IV) phosphate: a nano-composite and electrical conducting material. *Journal of Materials Science* 47: 3241-3247.

- Kumaravel A., Chandrasekaran M. 2011. Electrochemical determination of imidacloprid using nanosilver Nafion®/nanoTiO₂ Nafion® composite modified glassy carbon electrode. *Sensors and Actuators B* 158: 319-326.
- Liu R., Zhao D. 2013. Synthesis and characterization of a new class of stabilized apatite nanoparticles and applying the particles to in situ Pb immobilization in a fire-range soil. *Chemosphere* 91: 594-601.
- Liu W., Wang T., Borthwick A., Wang Y., Yin X., Li X., Ni J. 2013. Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ and Cr³⁺ onto titanate nanotubes: Competition and effect of inorganic ions. *Science of the Total Environment* 456-457: 171-180.
- McHenry M., Laughlin D. 2000. Nano-scale materials development for future magnetic applications. *Acta Materialia* 48:223-38.
- Milosevic O., Mancic L., Rabanal M., Gomez L., 2009. Aerosol route in processing of nanostructured functional materials. *Powder and Particle Journal* 27: 84-106.
- Moyo M., Okonkwo J.O. 2014. Horseradish peroxidase biosensor based on maize tassel-MWCNTs composite for cadmium detection. *Sensors and Actuators B* 193: 515-521.
- Padidem C.S., Bashir S., Liu J. 2011. Sensor enhancement using nanomaterials to detect pharmaceutical residue: nanointegration using phenol as environmental pollutant. *In: Serra A.P. (ed.). New Perspectives in Biosensors Technology and Applications*, pp. 448.
- Pan B., Xing B. 2012. Applications and implications of manufactured nanoparticles in soils. *European Journal of Soil Science* 63: 437-456.
- Parham H. Rahbar N. 2010. Square wave voltammetric determination of methyl parathion using ZrO₂-nanoparticles modified carbon paste electrode. *Journal of Hazardous Materials* 177: 1077-1084.
- Peng H., Feng S., Zhang X., Li Y., Zhang X. 2012. Adsorption of norfloxacin onto titanium oxide: Effect of drug carrier and dissolved humic acid. *Science of the Total Environment* 438: 66-71.
- Ribeiro J., DaBoit K., Flores D., Kronbauer M.A., Silva L.F. 2013. Extensive FE-SEM/EDS, HR-TEM/EDS and ToF-SIMS studies of micron- to nano-particles in anthracite fly ash. *Science of the Total Environment* 452-453: 98-107.
- Shih Y., Zhuang C., Peng Y., Lin C., Tseng Y. 2012. The effect of inorganic ions on the aggregation kinetics of lab-made TiO₂ nanoparticles in water. *Science of the Total Environment* 435-436: 446-452.
- Singh R., Misra V., Singh R.P. 2011. Synthesis, characterization and role of zero-valent iron nanoparticle in removal of hexavalent chromium from chromium-spiked soil. *Journal of Nanoparticle Research* 13:4063-4073.
- Shiple H., Engates K. 2011. Study of iron oxide nanoparticles in soil for remediation of arsenic. *Journal of Nanoparticles Response* 13: 2387-2397.
- Sun K., Zhang Z., Gao B., Wang Z., Xu D., Jin J., Liu X. 2012. Adsorption of diuron, fluridone and norflurazon on single-walled and multi-walled carbon nanotubes. *Science of the Total Environment* 439:1-7.
- Sun R., Wang Y., Ni Y., Kokot S. 2014. Graphene quantum dots and the resonance light scattering technique for trace analysis of phenol in different water samples. *Talanta* 125: 341-346.
- Takeuchi N. 2011. Nanociencia y nanotecnología: panorama actual en México. Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM. México, D.F.
- van Wieren E., Seymour D.M., Peterson W.J. 2012. Interaction of the fluoroquinolone antibiotic, ofloxacin, with titanium oxide nanoparticles in water: adsorption and breakdown. *Science of the Total Environment* 441: 1-9.
- Wang H., Xiang Z., Hu C.F., Pant A., Alonso S., Pastorin G., Lee G. 2013a. Development of stretchable membrane based nanofilters using patterned arrays of vertically grown carbon nanotubes. *Nanoscale* 5: 8488-8493.
- Wang T., Zhu H., Zhuo J., Zhu Z., Papakonstantinou P., Lubarsky G., Lin J., Li M. 2013b. Biosensor based on ultrasmall MoS₂ nanoparticles for electrochemical detection of H₂O₂ released by cells at the nanomolar level. *Analytical Chemistry* 85: 10289-10295.
- Wu Y., Tang L., Huang L., Han Z., Wang J. Pan H. 2014a. A low detection limit penicillin biosensor based on single graphene nanosheets preadsorbed with hematein/ionic liquids/penicillinase. *Materials Science and Engineering C* 39: 92-99.
- Wu D., Chen Z., Huang G., Liu X. 2014b. ZnSe quantum dots based fluorescence sensors for Cu²⁺ ions. *Sensors and Actuators A* 205: 72-78.
- Wu D., Pan B., Wu M., Peng H., Zhang D., Xing B. 2012. Coadsorption of Cu and sulfamethoxazole on hydroxylized and graphitized carbon nanotubes. *Science of the Total Environment* 427-428: 247-252.
- Xu H.B., Ye R.F., Yang S.Y., Li R., Yang X. 2014. Electrochemical DNA nano-biosensor for the detection of genotoxins in water samples. *Chinese Chemical Letters* 25: 29-34.
- Xu P., Zeng M., Huang L., Feng L., Hu S., Zhao S., Wei Z., Huang C., Xie X., Liu F. 2012. Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: A review. *Science of the Total Environment* 424: 1-10.
- Yang L., Xiong H., Zhang X., Wang S. 2012. A novel tyrosinase biosensor based on chitosan-carbon-coated nickel nanocomposite film. *Bioelectrochemistry* 84: 44-48.
- Yang L., Wang G., Liu Y. 2013. An acetylcholinesterase biosensor based on platinum nanoparticles-carboxylic graphene-nafion-modified electrode for detection of pesticides. *Analytical Biochemistry* 437:144-149.
- Yue X., Dai Z. 2011. Carbon Nanotube-Based Cholinesterase Biosensors for the Detection of Pesticides. *In: Serra A.P. (ed.). New Perspectives in Biosensors Technology and Applications*, pp. 448.
- Zhang G. 2011. Design and Fabrication of 3D Skyscraper Nanostructures and Their Applications in Biosensors. *In: Serra A.P. (ed.). New Perspectives in Biosensors Technology and Applications*, pp. 448.
- Zhang R., Chen W. 2014. Nitrogen-doped carbon quantum dots: Facile synthesis and application as a "turn-off" fluorescent probe for detection of Hg²⁺ ions. *Biosensors and Bioelectronics* 55: 83-90.
- Zhao C., Lizhong H., Zhang Q., Middelberg A. 2011a. Nanoparticle synthesis in microreactors. *Chemical Engineering Science* 66: 1463-79.
- Zhao Y.G., Shenb H.Y., Shia J.W., Chena X.H., Jina M.C. 2011b. Preparation and characterization of amino functionalized nano-composite material and its application for multi-residue analysis of pesticides in cabbage by gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1218: 5568-5580.
- Zhou C., Jiang W., Via B. 2014. Facile synthesis of soluble graphene quantum dots and its improved property in detecting heavy metal ion. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 118: 72-76.