

Nanosensores Fluorescentes para la Detección de Pesticidas Organofosforados

Ginethe Mireya Rubiano Fontecha

Universidad Nacional Abierta y a Distancia

Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería - ECBTI

Programa de Química

Bogotá, noviembre 2023

Nanosensores Fluorescentes para la Detección de Pesticidas Organofosforados

Ginethe Mireya Rubiano Fontecha

Trabajo de grado requisito para optar al título de Químico

Director:

PhD. Paula Andrea Méndez

Universidad Nacional Abierta y a Distancia

Escuela de Ciencias Básicas, Tecnología e Ingeniería - ECBTI

Programa de Química

Bogotá, noviembre 2023

Dedicado a:

A mi Mama y hermanos por el apoyo en esta travesía

A los amigos tuve la oportunidad de conocer en el camino

A los profesores durante mi vida estudiantil por su paciencia y amabilidad

Gracias.....

Agradecimientos

Agradezco a Dios por darme la oportunidad de disfrutar este tramo de mi vida, por mostrarme que todo nos ayuda para bien.

A mi familia, mi Mama Lucinda Fontecha, a mis hermanos Sergio y Nick por el apoyo y por las palabras de aliento cuando todo parecía inalcanzable y darme un poco más de ánimo en esta travesía.

A los profesores que durante mi vida me mostraron que más allá del aprendizaje académico y conocimientos es necesario crecer como persona para no solo recorrer la vida sino también disfrutarla y en especial a la profesora Paula Méndez por su infinita paciencia y apoyo.

Resumen

Pesticidas organofosforados (PO) como el glifosato, paraoxon, malatión, por nombrar algunos, son usados para el control de plagas, malezas, hongos, entre otros, con el fin de proteger cultivos y plantas de interés agroeconómico. Sin embargo, de acuerdo con la OMS (Organización Mundial de la Salud) y la IARC (Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer) estas sustancias representan un riesgo para la salud humana debido a la toxicidad que poseen; de acuerdo con el componente químico y sus mezclas para potenciar su acción a diferentes organismos, se pueden aumentar los efectos toxicológicos; convirtiéndose en un riesgo de salud pública, dado el incremento del uso de estos pesticidas por la demanda de alimentos en el mercado global. Actualmente, no existen regulaciones específicas para el uso medido de estos pesticidas, y tampoco normas técnicas que regulen su traza en alimentos o sistemas vivos que puedan ser afectados por el uso desmedido de estas sustancias. Las técnicas analíticas como la cromatografía de gases (CG) y la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) son las más utilizadas para detectar estas sustancias, pero su alto costo, rigurosidad y complejidad generan inconvenientes para su uso como control de calidad en sistemas de producción no tecnificados. Ante ello, la exploración de nuevas tecnologías ha sido un tema en crecimiento en los últimos años. Con el desarrollo de nuevos materiales como los nanomateriales; los nanosensores han sido una alternativa de estudio en esta área para la detección de diversos pesticidas organofosforados. Es por ello, que en la presente propuesta de revisión bibliográfica analizamos la apuesta de los nanosensores fluorescentes y sus avances para la detección de pesticidas organofosforados, enfocándolos en el tipo de material utilizado para su preparación, límite de detección, ventajas y desventajas de su uso, y los avances más significativos de las investigaciones realizadas hasta la fecha.

Palabras clave: detección, nanomateriales, pesticidas, nanosensor fluorescente, puntos cuánticos.

Abstract

Organophosphate pesticides (OP) such as glyphosate, paraoxon, malathion, and other, are used to control pests, weeds, fungi, among others, in order to protect crops and plants of agro-economic interest. However, according to the WHO (World Health Organization) and the IARC (International Agency for Research on Cancer), these substances represent a risk to human health due to their toxicity. According to the chemical component and its mixtures to enhance its action on different organisms, the toxicological effects can be increased; becoming a public health risk due to the increase in their use by the demand of food in the global market. Currently, there are no specific requirements for the excessive use of these pesticides, there are not technical standards that regulate their trace in food or living systems that may be affected by the excessive use of these substances. Analytical techniques such as gas chromatography (GC) and high-efficiency liquid chromatography (HPLC) are the most widely used to detect these substances, but their high cost, rigor and complexity generate inconveniences for their use as quality control in monitoring the non-technified production systems. Given this, the exploration of new technologies has been a growing topic in recent years. The development of new materials such as nanomaterials; nanosensors have been an alternative study in this area to detect various organophosphate pesticides. For that reason, in this bibliographic review proposal, we analyzed the commitment of fluorescent nanosensors and their advances for the detection of organophosphate pesticides, focusing on the type of material used for their preparation, detection limit, advantages and disadvantages of their use, and the most significant advances in research carried out to date.

Keywords: detection, nanomaterials, pesticides, fluorescent nanosensor, quantum dots.

Tabla de contenido

Resumen.....	5
Abstract.....	7
Lista de Figuras.....	10
Lista de Tablas	11
Introducción	12
Planteamiento del Problema	15
Justificación	17
Objetivos.....	19
Objetivo General.....	19
Objetivos Específicos.....	19
Metodología	20
Revisión de la Literatura	20
Ecuación de Búsqueda	20
Comparación y Análisis	21
Capítulo 1: Pesticidas.....	23
Definición	23
Clasificación	24
Usos.....	26
Efectos Secundarios y Consecuencias de su Uso	26
Pesticidas Organofosforados.....	28
Métodos Analíticos para su Detección e Identificación	30

Capítulo 2: Nanomateriales.....	32
Definición	32
Clasificación	33
Nanomateriales De Dimensión 3 (3d):	33
Nanomateriales De Dimensión 2 (2d):	34
Nanomateriales De Dimensión 1 (1d):	34
Nanomateriales De Dimensión 0 (0d):	35
Usos.....	37
Métodos de Preparación y Caracterización.....	37
Capítulo 3: Nanosensores Fluorescentes	39
Definición	39
Clasificación	40
Usos.....	41
Métodos de Preparación y Caracterización.....	42
Estrategias Para la Detección de Pesticidas Organofosforados	53
Capítulo 4: Análisis y Propuesta Alternativa a la Síntesis de Nanosensores Existentes	56
Ventajas de los Materiales y Métodos de Síntesis Utilizados.....	58
Desventajas de los Materiales y Métodos de Síntesis Utilizados	59
Propuesta de Nanosensores Fluorescentes para la Detección de Pesticidas Organofosforados	
60	
Conclusiones	62
Perspectivas.....	63
Referencias.....	64

Lista de figuras

Figura 1. Área temática que relacionan publicaciones sobre nanosensores fluorescentes para detectar pesticidas PO. _____	21
Figura 2. Años de publicación sobre nanosensores fluorescentes para detectar pesticidas PO. _____	22
Figura 3. Países que más publican sobre nanosensores fluorescentes para detectar pesticidas PO. _____	22
Figura 4. Estructura química de pesticidas organofosforados. _____	28
Figura 5. Representación esquemática y fotografías de la configuración de papel y procedimiento de medición. _____	43
Figura 6. Respuesta colorimétrica de NPs plasmónico de Ag, Au y Ag-Au frente a cinco pesticidas organofosforados. _____	45
Figura 7. Respuesta de especies similares en el tampón de detección de la sonda de AuNPs modificada por una baliza molecular de ssADN. _____	47
Figura 8. Izquierda espacios de banda de CdSe. Derecha muestras (A, C, E, G e I) vistas bajo una luz normal y muestras (B, D, F, H y J) vistas bajo luz UV. _____	50

Lista de Tablas

Tabla 1. Clasificación de los pesticidas de acuerdo con su estructura química, acción y efectos secundarios.	24
Tabla 2. Límites de detección para NP plasmónico de Ag, Au y Ag/Au.	45
Tabla 3. Resumen de los diferentes sensores para la detección de pesticidas organofosforados.	51
Tabla 4. Comparación de autores y límites de cuantificación determinados por los métodos estudiados.	56

Introducción

La producción mundial de alimentos ha llevado a una preocupación por el medio ambiente y los riesgos para la salud humana. El uso excesivo de los pesticidas para el control de malezas, insectos, hongos, entre otros (Ferrer, 2003), con el propósito de obtener mayor rendimiento y eficiencia en las cosechas para suplir las necesidades alimentarias de los seres humanos, ha generado una alerta acerca de las normas técnicas, limitantes de usos e implicaciones para la seguridad alimentaria y sanitaria (Chawla et al., 2018; Kannan & Guo, 2020). Los pesticidas abarcan un gran uso sea doméstico o con fines agrícolas y presentan una falta de selectividad, por lo que la toxicidad se extiende a otras especies (Silva & Correa, 2009) afectando los ecosistemas (Kornuta et al., 1996; Marutescu & Chifiriuc, 2017). Los pesticidas organofosforados (PO) han sido utilizados en conflictos armados y ataques terroristas, debido a que generan efectos agresivos en la salud humana al inhibir la actividad de neurotransmisores del sistema nervioso afectando la proliferación de células neuronales (Bolognesi, 2003; Kornuta et al., 1996). Esta acción se debe a su naturaleza liposoluble, donde se facilita su absorción (Ferrer, 2003).

Estas sustancias al tener afinidad con sistemas vivos y acuíferos, tienen una limitante para ser detectados, dado que este proceso depende de métodos de análisis rigurosos, costosos y complejos y con límites de concentración bajos y selectivos. Algunas de estas técnicas son la cromatografía de gases (GC), cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC), espectroscopia de masas; y acople entre estas; la limitación para el alcance de estas tecnologías, genera una creciente necesidad de métodos analíticos rápidos, portátiles y económicos (Guo, Li, et al., 2014). En este punto, la nanotecnología ha explorado el área de los nanomateriales, los cuales

involucran nanopartículas (NPs), nanotubos y nanocompuestos (Rawtani et al., 2018); además de nanocápsulas, nanoesferas, micelas, nanopartículas magnéticas y/o puntos cuánticos (QD) (Arche & Antonio, 2010); algunos de ellos con aplicaciones para la detección, remoción y degradación de pesticidas (Rawtani et al., 2018). Estas nanoestructuras desarrolladas a una escala inferior a 100 nm, pueden ser obtenidos en diferentes dimensiones, 0D, 1D, 2D y 3D, lo cual depende del tipo de morfología obtenida para el nanomaterial (Mora, 2013; Ranzoni & Cooper, 2017). Las nanopartículas y puntos cuánticos, son materiales que exhiben una gran área de superficie en relación con el volumen de los materiales tradicionales (Shirsath *et al* 2019), lo cual es atractivo para aplicaciones en áreas como la medicina, electrónica (Paul & Robeson, 2008), sensores fluorescentes o colorimétricos (Aaron & Coly, 2000; G. Liu et al., 2019).

Los nanosensores con un enfoque en la detección de los pesticidas organofosforados (PO), han generado interés debido a su potencial en la detección rápida, sensible, simple y de bajo costo (Obare et al., 2010) de algunos pesticidas; dentro de los avances significativos se presentan los biosensores electroquímicos que permiten la detección de varias clases de pesticidas mediante la bioquímica enzimática (Arduini et al., 2019). Por otro lado, a través del uso de cambios de color y actividad fotocatalítica, como lo han mostrado las nanopartículas metálicas, bimetálicas y de óxido de metales como el Au, Ag, Cd, Zn (Dissanayake et al., 2019), no metálicas como la sílice y el azufre (Aragay et al., 2012; Rawtani et al., 2018); han permitido potencializar su aplicación en remediación y detección de plaguicidas (Rawtani et al., 2018; Dou et al., 2015) . Otros nanocompuestos como CdSe/ZnS han evidenciado respuestas de tipo fluorométrica que permiten la detección y cuantificación de PO (Y. Yang et al., 2019), por medio del aumento o disminución en la intensidad de la fluorescencia por acción del pesticida en el ambiente químico de estas nanoestructuras (Y. Li et al., 2011).

De esta manera, a partir de las necesidades actuales que involucran políticas de salud, seguridad alimentaria y uso de sustancias tóxicas; es importante generar productos que daten las investigaciones actuales, sus avances y potencial desarrollo innovador a largo plazo. Por ello, en esta revisión se identificarán los PO, características de los nanomateriales y avances en nanosensores fluorescentes, una de las tantas aplicaciones de la nanotecnología.

Planteamiento del problema

La sobreproducción agrícola y el consumo acelerado de alimentos ha llevado al uso excesivo de pesticidas, algunos herbicidas como el glifosato, paraoxon, malatión, entre otros, (Reynoso et al., 2019) que son eficaces para el control de malezas (Evans et al., 2010), pero debido al uso intensivo de estos, se pueden acumular en el suelo debido a la afinidad con las partículas de la tierra. Muchos de estos pesticidas son compuestos organofosforados, los cuales tiene una alta toxicidad, debido a su acción en la inhibición de la actividad de las enzimas colinesterasas lo que conlleva al mal funcionamiento del sistema nervioso, lo que produce la acumulación de acetilcolina, un neurotransmisor de la actividad sináptica del sistema nervioso lo que puede producir una disminución de la frecuencia cardíaca (L. Wang et al., 2008). Dentro de los posibles daños a nivel celular, se tienen daños en el ADN (Paz-y-Miño et al., 2007) y alteraciones cromosómicas por exposiciones agudas, que se hace más severo por exposiciones continuas a mezclas agroquímicas complejas (Bolognesi, 2003). En Colombia, el glifosato ha sido ampliamente utilizado en la erradicación de cultivos ilícitos, sobrepasando la tasa de aplicación recomendada (Paz-y-Miño et al., 2007), lo que ha generado controversia por el impacto ambiental y efectos a la salud para las comunidades que son mayormente expuestas a esta sustancia (Salazar & Aldana, 2011; Solomon, 1993).

Teniendo en cuenta el uso desmedido de este PO, las pocas normativas para su control y las técnicas de detección costosas, como la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) acopladas a espectrofotometría de masa (MS), que permiten la detección de niveles bajos. De manera creciente se han explorado nuevas alternativas y técnicas novedosas para la detección de este herbicida; algunas como técnicas electroquímicas, con el uso

de nanotubos y biosensores, que pese a tener bajo costo y cierta selectividad, aún están en desarrollo (Chang et al., 2016). Por su parte, los polímeros de impresión molecular (Kumar et al., 2015) permiten la detección de analitos mediante la interacción del analito con el polímero haciendo que sean un método de detección rápida (Soledad-Rodríguez, 2017), los métodos de detección basados en nanomateriales de fluorescencia (Kumar et al., 2015), son prometedores, pero requieren más estudio del desempeño de los materiales, costos y facilidad de uso. Los puntos cuánticos y nanocompuestos de nanopartículas bimetálicas y nanopartículas de óxido de metales han sido explorados como sensores fluorescentes principalmente para detectar pesticidas, (Reynoso et al., 2019; Shirsath & Goswami, 2019; Yola, 2019).

Si bien la nanotecnología es una tecnología actual, esta ha tenido un crecimiento exponencial en diferentes campos de aplicación; cada vez son más las publicaciones y diferentes áreas exploradas para su aplicación (Shah et al., 2014). Ante ello, la búsqueda y delimitación de información se hace necesaria para propiciar soluciones reales a corto plazo. En este caso, teniendo en cuenta la problemática de salud y seguridad alimentaria que ha generado el uso excesivo de PO; y la necesidad de desarrollar nuevas técnicas analíticas de detección rápida; es importante promover la recopilación de información sobre el desarrollo de los nanosensores fluorescentes explorados hasta el momento como posible método de detección rápida de PO, generando una herramienta de consulta para investigadores interesados en esta aplicación de la nanotecnología.

Por lo cual, nos preguntamos si la nanotecnología ha permitido explorar alternativas como métodos de detección de pesticidas OP basados en puntos cuánticos fluorescentes.

Justificación

De acuerdo con los objetivos de desarrollo sostenible (ODS), el equilibrio de los ecosistemas acuáticos y terrestres, y la seguridad alimentaria, hacen parte de las acciones que los países deben implementar en sus políticas gubernamentales. El análisis de contaminantes en los alimentos, cuerpos de agua y otras matrices es de importancia para cumplir con los estándares de seguridad alimentaria y sanitaria; por ende en la actualidad, se estudian residuos en las partes de las plantas como las semillas y raíces, trazas en suelo y fuentes hídricas de pesticidas clasificados como cancerígenos, neurotóxicos y teratógenos, que podrían causar daños a la salud humana (Chawla et al., 2018; Kannan & Guo, 2020).

Las metodologías utilizadas hasta el momento para la detección, degradación y remoción de pesticidas, ha sido limitada debido a los procesos rigurosos, pocos selectivos y costosos para tratar este tipo de muestras (Rawtani et al., 2018). Algunos métodos analíticos como la cromatografía, espectrometría y electroforesis han sido utilizados para la detección de pesticidas con compuestos activos como la ametrina, atrazina, glifosato, diurón; sin embargo, dada la presentación de los pesticidas como mezclas con diferentes compuestos activos, se hace necesario llevar a cabo reacciones de derivatización para su detección (Guo, Zhang, et al., 2014); es por ello, que importante el desarrollo de métodos alternativos sencillos, de bajo costo y con sensibilidad para la detección de diversos pesticidas. La nanotecnología es una alternativa para tal fin, dentro de esta se encuentran los puntos cuánticos (QDs) y nanomateriales como las nanopartículas, nanocompuestos y nanotubos. El uso de nanopartículas metálicas y puntos cuánticos como sensores colorimétricos o fluorescentes han llamado la atención debido a su alto coeficiente de extinción, versátil control de propiedades como tamaño de partícula, forma, composición y superficie, permitiendo detectar concentraciones de pesticidas en rangos entre

ppm-ppb, a través de una detección de analitos (compuestos orgánicos), de forma instantánea por cambio en la coloración o fluorescencia por excitación con láser (Piriya V.S et al., 2017). Sin embargo, el uso de estas nanoestructuras tiene como desventaja la estabilidad coloidal y la recuperación del medio de análisis, una vez se genera el proceso de detección (Ananthakumar, Ramkumar, & Moorthy Babu, 2014; Biliuta & Coseri, 2019); es por ello, que se hace necesario estabilizar los puntos cuánticos con recubrimientos poliméricos. De esta manera la química heterogénea (Walia et al., 2016) presenta una alternativa de mejora para la estabilidad de compuestos con propiedades fluorescentes, de allí la importancia de realizar una revisión sobre los materiales, métodos de preparación y caracterización de compuestos fluorescentes, sus ventajas y desventajas de su uso como posibles sistemas de detección de compuestos organofosforados. A partir de la revisión actual de estudios basados en características de puntos cuánticos y nanocompuestos fluorescentes, sus métodos de obtención, límites de detección y avance de investigaciones de diferentes autores; se generó una revisión bibliográfica que será punto de partida para investigadores interesados en esta aplicación de la nanotecnología; una tecnología actual, pero que dado su desempeño e innovación ha presentado un crecimiento exponencial de investigaciones, haciendo más difícil la recopilación y procesamiento de la información. Es por ello, que está en esta revisión bibliográfica se plasmaron hallazgos y metodologías actuales que permitan el análisis de información para el desarrollo de futuras investigaciones.

Objetivos

Objetivo general

Identificar los nanosensores fluorescentes más estudiados a la fecha y sus propiedades fisicoquímicas para la detección rápida de pesticidas organofosforados (PO) a partir de una revisión bibliográfica actual.

Objetivos específicos

Conocer los avances de la nanotecnología en el desarrollo de técnicas de detección rápida de PO, por medio del análisis de los nanomateriales utilizados y su límite de detección.

Establecer las condiciones generales que permitan el desarrollo de nanosensores fluorescentes para la detección de los PO.

Plantear una metodología experimental complementaria para el diseño de nanosensores fluorescentes con base en las ventajas y desventajas analizadas en las diferentes investigaciones, que permita el punto de partida de nuevas investigaciones alrededor de nanosensores fluorescentes.

Metodología

Para llevar a desarrollar los objetivos se llevaron a cabo las siguientes fases:

Revisión de la literatura

La revisión de la literatura se llevó a cabo en dos bases de datos: Scopus y Google Académico. Se desarrolló una ecuación de búsqueda con el fin de delimitar la búsqueda; se inició con las palabras claves, se redujo las áreas de conocimiento que no estuviesen relacionadas, se limitó la búsqueda a capítulos de libros y artículos, país de origen, limitando las publicaciones a inglés dado que es el idioma que cuenta con una mayor disponibilidad de información para consulta. El periodo de consulta se delimitó desde el primer artículo publicado que cumplió con los criterios de búsqueda hasta el año 2021, y que contenía en específico la temática de nanosensores fluorescentes, un aproximado de 80 artículos. Se utilizó Scopus dado que este buscador tiene una amplia base de datos como: Elsevier, Springer, Taylor & Francis, Oxford University Press, Bentham Ciencia, entre otros.

Ecuación de búsqueda

TITLE-ABS-KEY (((nanosensors OR sensor OR nanocomposite OR sensing OR sensitive OR QDs) AND NOT (biosensor OR colorimetric)) AND (fluorescent OR fluorescence) AND ("quantum dots" OR quantumdot) AND (detection OR detect) AND ("organophosphorus pesticide" OR glyphosate OR pesticides))

Una vez terminada la búsqueda de los documentos se procedió a la lectura de cada artículo, documentando aquellos donde se evidenció el desarrollo de los diferentes temas tratados

como son los pesticidas, los nanomateriales y los nanosensores fluorescentes para la detección de pesticidas organofosforados.

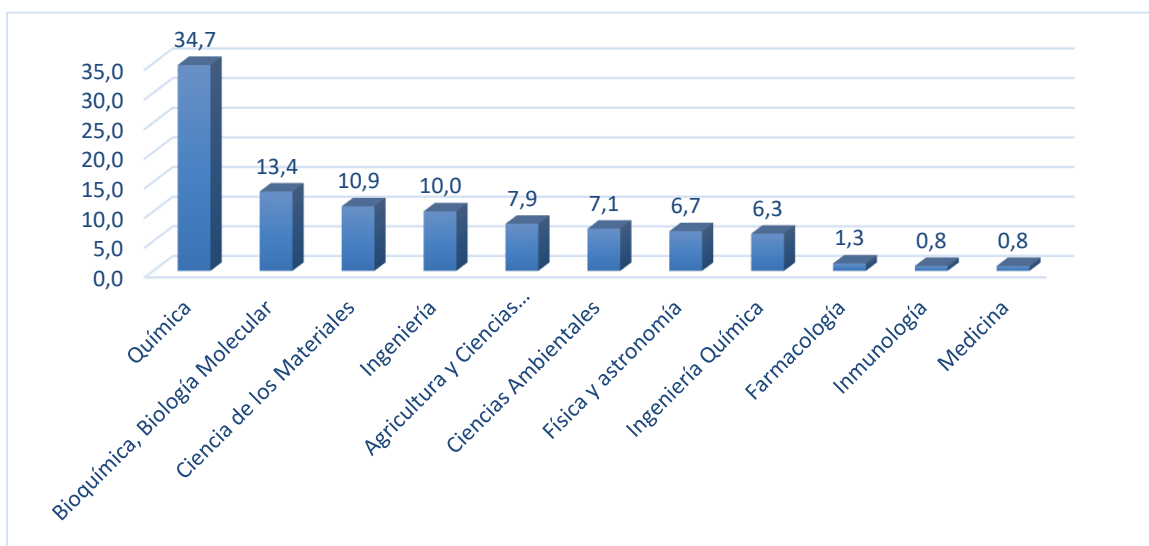
Comparación y análisis

Se hizo un análisis de los documentos para extraer los artículos esenciales que permitieron obtener información sobre los pesticidas, métodos de análisis y que se enfocaron mayormente en métodos fluorescentes y en la detección de pesticidas organofosforados para realizar un análisis y revisión del estado de los nanosensores fluorescentes. Como datos importantes se relacionan los siguientes hallazgos que arrojó la búsqueda:

De acuerdo con la Figura 1, las áreas que más investigaciones ha desarrollado sobre pesticidas son: Química, Bioquímica, Biología Molecular, Ciencia de los Materiales, Ingeniería y Agricultura.

Figura 1.

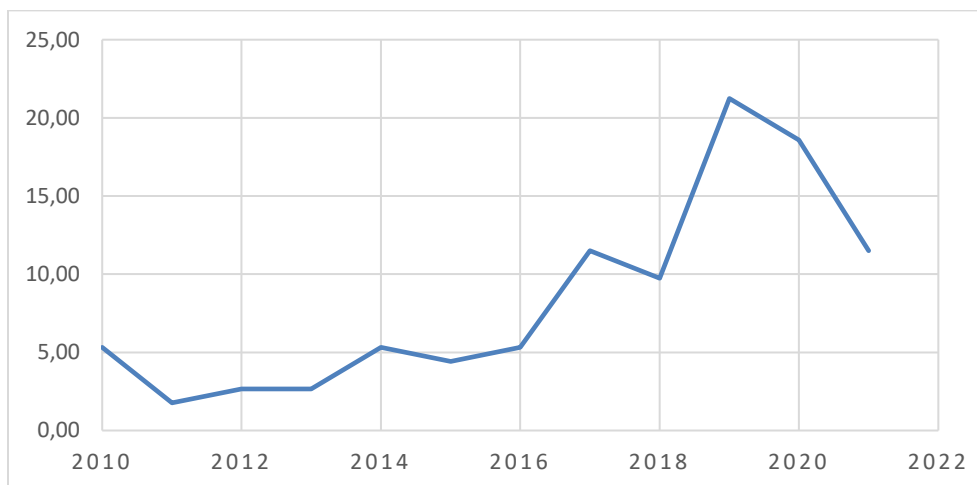
Área temática que relacionan publicaciones sobre nanosensores fluorescentes para detectar pesticidas PO.



Por su parte, la Figura 2 indica que hay un aumento en las publicaciones relacionadas con nanosensores fluorescentes para detectar PO, hasta el año 2019. Sin embargo, en los últimos años estas han disminuido.

Figura 2.

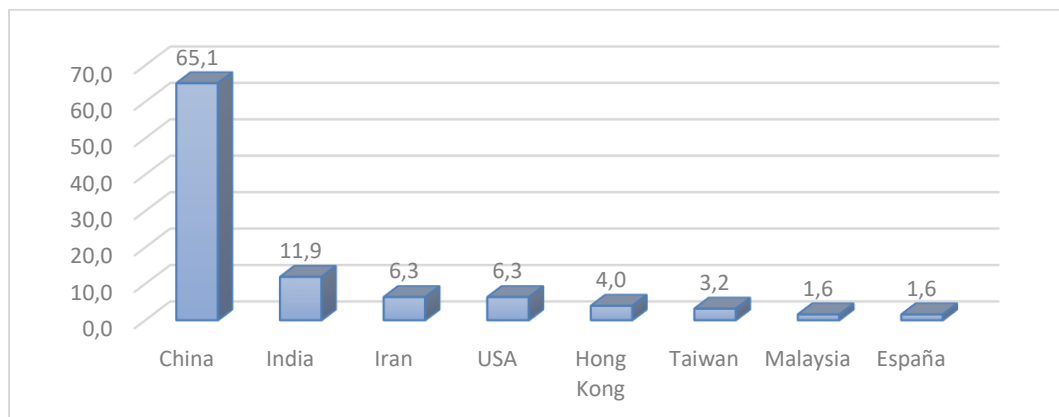
Años de publicación sobre nanosensores fluorescentes para detectar pesticidas PO.



Ahora bien, los países que más publican sobre este tema de investigación son China, India e Irán, ver Figura 3.

Figura 3.

Países que más publican sobre nanosensores fluorescentes para detectar pesticidas PO.



Capítulo 1: Pesticidas

Definición

Según la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura mejor conocida como FAO, en el artículo 2° del código internacional de conducta para la distribución y utilización de plaguicidas, un pesticida o plaguicida es “cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinada a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies no deseadas de plantas o animales que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, madera y derivados o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos. El término incluye las sustancias destinadas a utilizarse como reguladoras del crecimiento de las plantas, defoliantes, desecantes, agentes para reducir la densidad de fruta o agentes para evitar la caída prematura de la fruta, y las sustancias aplicadas a los cultivos antes o después de la cosecha para proteger el producto contra la deterioración durante el almacenamiento y transporte”, (Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura [FAO], 2013).

Los pesticidas pueden ser aplicados en seres vivos y plantas como protectores; mientras que los plaguicidas son utilizados en presencia de una plaga ya existente (Ferrer, 2003). Los pesticidas son compuestos heterogéneos ya que dependen del principio activo, mecanismo de

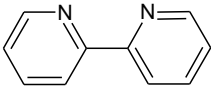
acción y espectro de acción, son clasificados como: insecticidas, acaricidas, fungicidas, raticidas, herbicidas, nematocidas y moluscocidas (Chemicals, 2007).

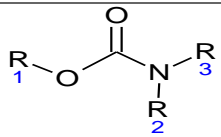
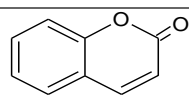
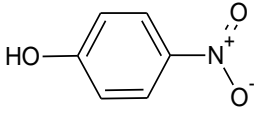
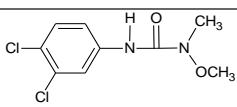
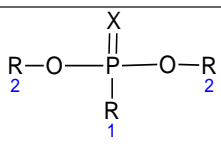
Clasificación

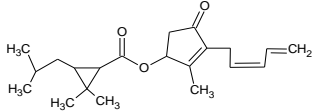
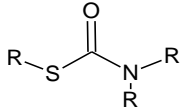
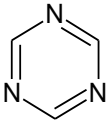
Los pesticidas se pueden clasificar de acuerdo con el destino de aplicación, su acción específica, encontrando a pesticidas con función específica: acaricidas (ácaros), fitorreguladores (fitohormonas), fungicidas (hongos y mohos), herbicidas (plantas indeseadas), insecticidas (insectos), molusquicidas (moluscos), nematocidas (nemátodos). Por su constitución química, ver Tabla 1. Exhibiendo diferentes grados de toxicidad para los seres humanos siendo clasificados por la OMS (Organización Mundial de la Salud) y la IARC (Agencia Internacional para la Investigación del Cáncer) como extremadamente peligrosos, induciendo toxicidad aguda después de exposición a una dosis única, toxicidad subcrónica, crónica o retardada después de exposiciones repetidas o continuas (Marutescu & Chifiriuc, 2017).

Tabla 1.

Clasificación de los pesticidas de acuerdo con su estructura química, acción y efectos secundarios. Tomado de (Aragay et al., 2012; Kornuta et al., 1996; M.j. Sánchez, 1984).

Clasificación química	Estructura química básica	Destino de aplicación	Síntomas de exposición
Arsenicales	AsO_4^{-3}	Fungicida Insecticida Herbicida	Dolor de estómago, náuseas, vomito y diarrea
Derivados del bipiridilo		Herbicida	Irritación efectos neurológicos

Carbamatos		Acaricida Fungicida	Daños en sistema nervioso central
Compuestos de cobre	CuO, CuS, Cu (OH) ₂	Algucida Fungicida Insecticida	Irritación de la piel y problemas respiratorios
Compuestos de mercurio	Orgánico e inorgánico mercurio	Fungicida	Efectos neurológicos
Derivados de cumarina		Raticida	Hemorragia interna
Derivados de nitrofenol		Acaricida Fungicida Herbicida Insecticida	Nauseas, vomito y diarrea
Derivados de urea		Herbicida	Nauseas, vomito y diarrea
Organoclorados	-CH ₂ Cl	Fungicida Insecticida	Daños gastrointestinales y neurológicos
Organofosforados		Acaricida Fungicida Raticida	Daños en sistema nervioso central

Piretroides		Acaricida Insecticida	Irritación respiratoria
Tiocarbamatos		Acaricida Fungicida	Dolor abdominal, náusea, vómito y diarrea
Triazinas		Herbicidas	Irritación

Usos

Los pesticidas son usados con regularidad ya sean en entornos domésticos o agricultura. En ambientes domésticos son usados para librarse de múltiples insectos, moho, gérmenes, hierbas entre otras especies perjudiciales para la salud humana, protegiendo al ser humano de enfermedades. En la agricultura su uso ha contribuido a la producción de alimentos y materias primas para que cumplan con las exigencias de los estándares internacionales en cuanto a condiciones de calidad de productos agrícolas, lográndose con un uso excesivo y prolongado de los pesticidas, provocando que impacten otras especies y generen efectos toxicológicos (Ferrer, 2003; Longhi & Bianchi, 2020; Silva & Correa, 2009).

Efectos Secundarios Y Consecuencias De Su Uso

Los plaguicidas o pesticidas suelen presentarse en el mercado en combinaciones lo que puede generar efectos toxicológicos combinados de dos o más componentes de la mezcla, permaneciendo por largos periodos de tiempo, debido a la alta toxicidad de muchos pesticidas (Silva & Correa, 2009). Se han desarrollado estudios de estos con mayor profundidad, encontrando que las mezclas pueden producir diferentes efectos tóxicos ya que los componentes llegan a

actuar en múltiples sitios del cuerpo y afectan el sistema neurológico, nervioso e inmunológico; encontrando fallas al evaluar la toxicidad, ya que cambian la toxicocinética del pesticida como resultado de su mayor activación (Kornuta et al., 1996; Marutescu & Chifiriuc, 2017).

Según la toxicidad, la exposición al pesticida, su tipo y clase; pueden llegar a presentar efectos graves, agudos o leves, encontrándose un amplio abanico de síntomas como la ataxia, falta de coordinación, hiperexcitación, convulsiones, parálisis, sensación de quemadura, vómitos, cólicos, diarrea, con síntomas más graves como hemorragias, pérdida de conciencia, coma y muerte; siendo estos últimos muy raros ya que las dosis requeridas para provocar estas consecuencias suelen ser sustancialmente altas para darse por accidente (Ferrer, 2003). Por otro lado son los efectos a largo plazo con la exposición a dosis bajas por períodos prolongados de tiempo lo que genera una preocupación, con diversas fuentes relacionando a pesticidas con enfermedades como el cáncer y malformaciones congénitas a nivel cromosómico (Chemicals, 2007; Longhi & Bianchi, 2020).

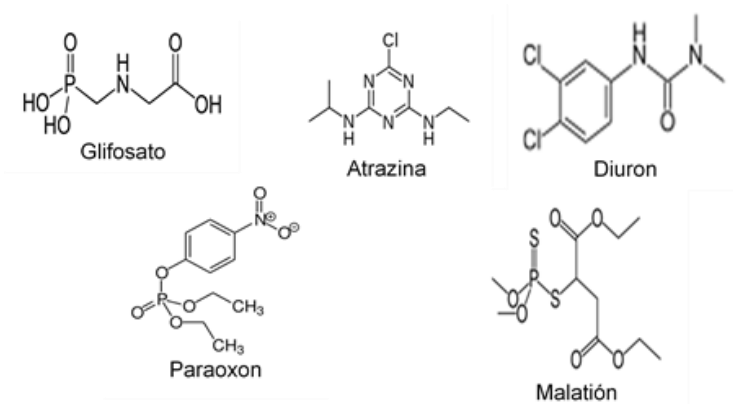
El uso de pesticidas sin regulaciones puede generar consecuencias perjudiciales de tipo ambiental por el uso inadecuado y excesivo de estos, llegando a afectar a las poblaciones de insectos beneficiosos como las abejas, dado que si estas están expuestas a plantas contaminadas con pesticidas cuyos residuos persisten en la flor, generarían un efecto tóxico para estos insectos (Devine et al., 2008). Por su parte, el suelo es un filtro natural de las aguas subterráneas, lo que permite que lleguen a contaminarse por pesticidas, en el suelo usado para la agricultura se produce la eutrofización que genera arrastre de residuos de fertilizantes y residuos de pesticidas, contaminando cuerpos de agua y fuentes hídricas (Devine et al., 2008; Salazar & Aldana, 2011; Silva & Correa, 2009).

Pesticidas organofosforados

Uno de los grupos más estudiados son los pesticidas organofosforados (PO) que incluso han sido utilizados como arma en conflictos armados, ya que generan problemas de salud en el ser humano por acción de estos en la inhibición de la actividad de las enzimas colinesterasas, lo que produce la acumulación de acetilcolina, neurotransmisor que media la actividad sináptica del sistema nervioso, interrupción de señales metabólicas que afectan la proliferación y diferenciación de células neuronales y la interacción con proteínas no esterasa como la tubulina (Bolognesi, 2003; Kornuta et al., 1996). Estas alteraciones son similares a los estudios realizados con insecticidas comerciales como los clorpirifos y diazinon, que afectan los circuitos neuronales y sistemas neurotransmisores serotoninérgicos que apoyan la función de la memoria (Chi-Coyoc et al., 2016). Los PO son tóxicos, solubles y liposolubles, su fórmula general se deriva del ácido fosfórico, por lo que pertenecen a diferentes familias como: los fosfatos, fosfonatos, fosforoamidotoiotos, fosforodiamidatos, y entre ellas varias azufradas (Ferrer, 2003).

Figura 4.

Estructura química de pesticidas organofosforados.



De los PO se destacan el glifosato, paraoxon, malatión, atrazina, diurón (Figura 4). El glifosato ha sido reportado como una sustancia que causa de daños a nivel celular, en el ADN

(Paz-y-Miño et al., 2007) y en el sistema cromosómico transitorio por exposiciones agudas (Bolognesi, 2003). El glifosato es un herbicida sistémico no selectivo de amplio espectro considerado hasta hace poco, eficaz para el control de malezas al inhibir la síntesis de aminoácidos aromáticos necesarios para la formación de proteínas y seguro para usuarios (Evans et al., 2010), pero que con uso intensivo en las últimas cuatro décadas, su naturaleza polar y afinidad a diferentes matrices, ha evidenciado una persistencia dada su forma de enmascararse y su dificultad para ser detectado en suelos, agua y alimentos, dada la composición de estas matrices (Battaglin et al., 2005). Por su parte, la introducción de cultivos transgénicos resistentes al glifosato, ha complicado aún más la tarea de su aplicación de manera responsable. (Jones et al., 2011). Se ha encontrado que el glifosato es ligeramente persistente en el ambiente, con una vida media de 14 a 22 días en muestras de agua, de 2 a 197 días en muestras de suelo, afecta la calidad del agua, del suelo y la presencia de organismos acuáticos y terrestres, lo que supone una posible absorción por las raíces (Battaglin et al., 2005; Salazar & Aldana, 2011).

Su acción como herbicida consiste en eliminar la planta objetivo, siendo adsorbido por las hojas y luego transportado a las raíces, inhibiendo la ruta bioquímica del ácido shikímico, esencial en la biosíntesis de tres aminoácidos proteínicos aromáticos que son la fenilalanina, tirosina y triptófano, esenciales para la vida de la planta (Felton et al., 2018), interfiriendo en la síntesis del ácido 3-indolacético importante promotor del crecimiento en las plantas, algunas bacterias y hongos (Aparicio et al., 2013), afectando así esta vía metabólica (Longhi & Bianchi, 2020). Este compuesto puede localizarse en el tejido vegetal de la raíz y puede movilizarse por competencia con el fósforo, siendo esta una ruta de transferencia adicional del herbicida a plantas no objetivo de erradicación (Longhi & Bianchi, 2020), lo cual se convierte en un efecto

secundario de su acción. El uso indiscriminado en la aplicación agrícola genera preguntas sobre la contaminación ambiental y riesgos para la salud (Gui et al., 2012).

Métodos analíticos para su detección e identificación

Dentro de los métodos de detección de pesticidas como el glifosato encontramos métodos convencionales como la cromatografía de gases (GC) y la cromatografía líquida de alta eficiencia acoplada a espectrofotometría de masa (HPLC-MS), que permiten la detección de niveles bajos de OP, Estos son los más usados teniendo como desventaja ser costosos y requerir personal calificado para el desarrollo de las técnicas, lo que genera una clara y creciente necesidad de métodos analíticos ambientales rápidos, portátiles y económicos. (Guo, Li, et al., 2014).

A continuación, se relacionan las principales características de estas técnicas tradicionales:

Cromatografía de gases (GC):

La GC es una técnica analítica que permite la separación de los componentes de una muestra mediante la volatilización de ésta permitiendo la detección de analitos de interés. La fase móvil es un gas inerte que no interactúa con la fase estacionaria, ni con las moléculas de la muestra que transporta a través de la columna, de acuerdo con los grupos funcionales de la muestra se debe seleccionar la columna, la fase estacionaria y el tipo de detector a usar. Este método permite la detección de trazas de varios pesticidas con el inconveniente que es necesario un método de extracción de los analitos de la muestra (Menezes Filho et al., 2010), lo que puede conllevar en pérdidas de los analitos de interés, y conlleva a un aumento de los costos de análisis de muestras.

Cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC):

La HPLC es una técnica que permite la separación de analitos mediante el uso de disolventes (fase móvil) que pasa a presión por la columna (fase estacionaria), proporcionando la medición del tiempo de retención de los analitos y la identificación de los estos. Presenta desventajas dado que las muestras deben someterse a un proceso de extracción de los analitos, debe existir investigación previa para la selección de las condiciones óptimas del equipo para obtener una respuesta óptima de los pesticidas de interés (van Pinxteren (née Schellin) et al., 2009) y estar acoplada a un espectrofotómetro de masa (MS) de triple cuádruplo para la determinación simultánea de diferentes analitos, dado que es importante conocer la masa de las diferentes moléculas y de esta manera elucidar picos en el HPLC que tengan tiempos de retención similares (Fenoll et al., 2009).

Cromatografía iónica (IC):

La IC o de intercambio iónico, es un tipo de cromatografía líquida que permite la separación de iones y moléculas polares, se basa en la atracción entre los iones de los solutos y los sitios cargados unidos a la fase estacionaria, sus usos más comunes están en el análisis de agua y extractos acuosos, siendo de utilidad en el campo medioambiental (Valle et al., 2019).

Espectrofotometría de masa (MS):

La MS es una técnica de análisis que permite determinar la composición de elementos químicos e isótopos separando los núcleos atómicos en función de masa y carga utilizando un haz de electrones que bombardean la muestra líquida, sólida o gaseosa, lo que fragmenta los iones, permitiendo la identificación de los elementos químicos que forman un compuesto o el contenido isotópico de elementos de un mismo compuesto, se suele encontrar acoplado como

detector a un cromatógrafo de gases conocida como GC-MS, siendo esta una técnica combinada dado el sistema de acople (Menezes Filho et al., 2010).

Capítulo 2: Nanomateriales

Definición

La nanotecnología es la ciencia que estudia la manipulación de la materia en el rango de 1 a 100 nanómetros, incluye el diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales y sistemas funcionales a nanoescala. Con la manipulación de los materiales a nanoescala se descubren nuevas propiedades ya que los materiales no se comportan de la misma manera respecto a los sistemas macromoleculares; pues su área superficial y volumen permite el desarrollo de aplicaciones en medicina, química, electrónica, alimentos, medio ambiente, comunicación por nombrar algunas; debido a que las propiedades de adsorción, interacción con células, elasticidad, mucoadhesividad, entre otras, son diferentes a las encontradas con otros materiales que no están a escala nanométrica (Rawtani et al., 2018).

La aplicación de la nanotecnología ha permitido el desarrollo de nanomateriales que incluyen nanopartículas (NPs), nanotubos y nanocompuestos (Rawtani et al., 2018), ejemplos más específicos de nanomateriales son las nanocápsulas, nanoesferas, micelas, NPs cerámicas, liposomas, dendrímeros, NPs a partir de lípidos sólidos, nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono, grafeno, nanopartículas magnéticas y/o puntos cuánticos (QD) (Arche & Antonio, 2010). Por su parte, la mezcla de polímeros bifásicos a menudo alcanzan dimensiones a nanoescala, permitiendo el desarrollo de membranas asimétricas que tienen una estructura a escala nano y nanoemulsiones (Paul & Robeson, 2008). Algunos de estos nanomateriales tienen

prometedoras aplicaciones para la detección, remoción y degradación de pesticidas (Rawtani et al., 2018).

Los nanomateriales han permitido su uso en la detección o remoción de pesticidas a partir de dos procesos químicos: la química homogénea y heterogénea. En la química homogénea los nanomateriales son dispersos en una fase continua donde se encuentra el analito de interés para su detección; dada el área superficial del nanomaterial esta permite un mayor contacto y genera de forma eficiente la acción deseada, ya sea detectarlo o degradarlo. Sin embargo, la desventaja en este proceso es que una vez genera la acción, no se pueden retirar fácilmente de la fase continua o medio de análisis. Por el contrario, en la química heterogénea los nanomateriales son inmovilizados en materiales soporte para detectar o degradar los pesticidas; de esta manera se sumergen en la fase continua, generan la acción y pueden ser retirados con facilidad, además, algunos de ellos pueden ser reutilizados en diferentes muestras (Deepak *et at* 2018). Dentro de las investigaciones adelantadas para detectar pesticidas, se incluyen los biosensores que contienen enzimas como la acetilcolinesterasa (AChE) y organofosfonato hidrolasa (OPH), ya que son sistemas con una alta sensibilidad, selectividad y respuesta para detectar analitos de interés (Deepak *et at* 2018).

Clasificación

De acuerdo con sus dimensiones:

Los nanomateriales pueden clasificarse de diferentes formas, una de ellas, es de acuerdo con sus dimensiones, usando la nomenclatura: 0D, 1D, 2D y 3D, esta indica las dimensiones de la nanoestructura (Mora, 2013; Ranzoni & Cooper, 2017):

Nanomateriales de dimensión 3 (3D):

Los nanomateriales de dimensión 3 son aquellos materiales que sobrepasan la escala

nanométrica (<100 nm), ya que los electrones no están confinados y pueden moverse libremente, entre los que podemos encontrar policristales, nanobolas, nanobobinas, nanocapas, entre otros; pese a que la palabra nano está incluida para nombrarlos su tamaño es superior a los 100 nm (Mora, 2013).

Nanomateriales de dimensión 2 (2D):

Los nanomateriales de dimensión 2 son aquellos materiales donde una de las tres dimensiones se encuentra dentro de la nanoescala, y los electrones se encuentran confinados en una sola dirección, un ejemplo de ellos son las nanoláminas y nanocapas (Mora, 2013).

- Grafeno: es una sustancia compuesta por carbono, los átomos se encuentran organizados por patrones hexagonales, es casi transparente, pero es posible construir nanotubos de grafeno a partir de este (Ranzoni & Cooper, 2017).
- Nanopelículas: son capas delgadas de material que van desde una fracción de nanómetro hasta unos varios micrómetros de espesor; consiste en una fina película protectora formada por nanopartículas, que recubren superficies con diferentes propósitos (Ranzoni & Cooper, 2017).

Nanomateriales de dimensión 1 (1D):

Los nanomateriales de dimensión 1 son aquellos que poseen dos dimensiones, se encuentran dentro de la nanoescala, es decir los electrones están confinados en dos dimensiones (Mora, 2013).

- Nanotubos: es un nanomaterial tubular largo y hueco que tiene una longitud que varía de nm a mm, mientras que el diámetro generalmente varía en nanómetros. La alta relación de aspecto y la gran superficie permiten el uso de nanotubos como buenos adsorbentes para diferentes sustancias (Rawtani et al.,

2018); ejemplos representativos de estos son los nanotubos de carbono y de halosita.

- Nanohilos: es un filamento con un diámetro lateral restringido a diez o menos nanómetros y de una longitud libre, debido a su escala los efectos de la mecánica cuántica son importantes por lo que se les denomina también como hilos cuánticos. Existen varios tipos de nanohilos, nanohilos de metal, nanohilos de silicio, nanohilos de óxido-metal, nanohilos de polímeros conductores, entre otros (Chen et al., 2018)
- Nanofibras: pueden sintetizarse a partir de diferentes polímeros, con múltiples métodos como el electro spinning, autoensamblaje, entre otros, con múltiples aplicaciones tecnológicas y comerciales, como en sistemas de filtración de aire, en textiles, en baterías y sensores ópticos (J. Liu et al., 2011).

Nanomateriales de dimensión 0 (0D):

Los nanomateriales de dimensión 0 son cuyas tres dimensiones se encuentran en la nanoescala, y los electrones están confinados en tres dimensiones (x,y,z) (Mora, 2013; Ranzoni & Cooper, 2017).

- Fullerenos: está compuesto por moléculas de carbono que pueden adoptar formas geométricas como esferas, anillos, elípticas o tubos (nanotubos), son la tercera forma estable del carbono tras el grafito y el diamante, son similares al grafeno compuestos por anillos hexagonales y ocasionalmente heptagonales, el fullereno C₆₀ es ejemplo ya que este se ha abierto camino dentro de estrategias de detección fluorométrica con prometedores resultado en las técnicas de detección, bioimagen y dispositivos electrónicos (Su et al., 2021).

- Nanocristales: es un material que como su nombre lo indica posee una estructura cristalina en una escala nanométrica, con intereses tecnológicos por las propiedades eléctricas y termodinámicas que dependen del tamaño, que por medio de un cuidado en la síntesis permiten tener un control del tamaño y la forma llegan a tener un amplio espectro de aplicaciones, desde la electrónica, medica, ambiental entre otros (Surana et al., 2014).
- Puntos cuánticos (QP): son semiconductores a escala nanométrica (menor a 30 nm), debido a su tamaño y confinamiento de los átomos que los componen, estas estructuras muestran propiedades químicas y físicas diferentes a los de los elementos que los componen, así; esto conduce a cambios en la estructura electrónica, la densidad de estado y las propiedades ópticas (Zhou et al., 2005).

Los nanocompuestos son desarrollados a partir de mezclas de diferentes materiales que tiene dimensiones en el rango de nanómetros y de naturaleza orgánica-inorgánica, poseen propiedades que difieren significativamente de los materiales de origen, exhibiendo una gran superficie en relación con el volumen de los materiales tradicionales (Shirsath *et al* 2019), son altamente atractivos por la variabilidad de sus propiedades y dada su composición permiten comportamientos diferentes, como por ejemplo: interacciones electrostáticas, fluorescencia, conductividad, entre otras, gracias a la sinergia del componente orgánico e inorgánico (Deepak *et al* 2018). Las nanopartículas de oro (Au) y plata (Ag) han sido estudiadas para la detección de pesticidas organofosforados, lo que ha resultado en un gran número de investigaciones con diversos enfoques que van desde la detección a sistemas de degradación aprovechando la química de superficie de estas nanoestructuras y la actividad superficial de las nanopartículas en reacciones catalíticas para degradar los pesticidas en productos benignos. (Niluka *et al* 2019).

Usos

Los nanomateriales poseen interesantes propiedades lo que permite potenciales aplicaciones en áreas como la ingeniería biomédica, aplicaciones eléctricas, electrónicas, y optoelectrónicas (Paul & Robeson, 2008), o como sensores para la seguridad alimentaria (Saini et al., 2017), sensores fluorescentes específicos para análisis de alimentos y medio ambiente (G. Liu et al., 2019), como medidas para evitar la falsificación (X. Li & Hu, 2019) o como sensores para la detección y determinación de pesticidas (Aaron & Coly, 2000),

Métodos de Preparación y Caracterización

Aunque cada material requiere un tratamiento y transformación diferente, cuando se habla de la síntesis de materiales; en general se habla de: Top-down y Bottom-up.

- Top-down (“de arriba abajo”): este método permite obtener nanomateriales a partir de la transformación de materiales voluminosos en partículas pequeñas (Abid et al., 2022).
- Bottom-up (“de abajo arriba”): este método permite obtener nanomateriales a partir de pequeñas partículas, es decir, es un proceso de crecimiento y autoensamble de átomos y moléculas, permitiendo la obtención macromoléculas (Abid et al., 2022).

Al hablar de la caracterización de los nanomateriales nos referimos a propiedades fisicoquímicas. Dentro de las principales se encuentran (Abid et al., 2022):

- **Propiedades químicas:** aquellas que permiten cambios a nivel estructural. Dentro de estas se encuentran: propiedades de superficie, potencial químico, procesos de oxidación, y catálisis. Para caracterizar estas propiedades se puede hacer uso del análisis termogravimétrico (TGA), por calorimetría diferencial de barrido (DSC), entre otras.

- **Propiedades físicas:** aquellas que no implican cambios en su estructura atómica. Algunas como el tamaño de partícula, estructura cristalina, morfología, entre otras. Para caracterizar estas propiedades se puede hacer uso de micrografía electrónica de barrido (SEM), micrografía electrónica de transmisión (TEM), dispersión de luz dinámica (DLS), entre otras.
- **Propiedades ópticas:** aquellas relacionadas con la energía que absorben y emiten, como la reflexión, transmisión, emisión y absorción de luz; lo cual depende de la estructura electrónica. Para caracterizar estas propiedades se puede hacer uso de espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), espectroscopia de fluorescencia, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), entre otras.
- **Propiedades mecánicas:** están relacionadas con la fuerza, plasticidad, dureza, ductilidad, entre otras; que dependen del tamaño del material, la porosidad, el módulo elástico, la fricción, entre otras variables.

Capítulo 3: Nanosensores fluorescentes

Definición

Los nanomateriales fluorescentes tienen un mecanismo de respuesta o sensibilidad a partir de un mecanismo de “on-off-on” (He et al., 2022). Los nanosensores, un ejemplo de este tipo de nanomateriales, han evidenciado su potencial para la detección de PO como una alternativa a los métodos analíticos clásicos, estos se pueden emplear como sensores ópticos diseñados para el reconocimiento de moléculas (Obare et al., 2010), proporcionando además una detección rápida, sensible, simple, de bajo costo y en el sitio mediante el reconocimiento y la señalización cooperativos; algunos de ellos incluyen: puntos cuánticos de carbono, grafeno, nanoclusters de metales (He et al., 2022). Estos nanosensores. Dentro de estos se encuentran los nanosensores que se basan principalmente en los efectos de inhibición de PO sobre la actividad catalítica de AChE para la reacción de hidrólisis de acetilcolina a colina (Guo, Li, et al., 2014) están los colorimétricos los cuales utilizan una respuesta de detección a través del cambio de coloración, los electroquímicos que utilizan respuesta eléctricas como cambios o indicio de detección, los fluorescentes que utilizan las propiedades fluorescentes de compuestos para la detección del pesticida, y son capaces de medir concentraciones de analitos 10⁶ veces más pequeñas que las técnicas de absorbancia (Obare et al., 2010), y los nanobiosensores que hacen uso de enzimas y reacciones enzimáticas como respuesta de detección (Chawla et al., 2018; Kannan & Guo, 2020).

Ante las múltiples aplicaciones de los nanosensores, los avances en el diseño y producción de estructuras que incorporan a los nanosensores para el desarrollo de materiales inteligentes más eficientes y económicos (Arche & Antonio, 2010), incluyen nanocápsulas, nanoesferas, micelas, NP de cerámica, liposomas, dendrímeros, NP a partir de lípidos sólidos,

nanopartículas metálicas, nanotubos de carbono, grafeno, nanopartículas magnéticas y/o puntos cuánticos (QD). Estos nanomateriales usados en la detección se denominan como nanosensores que se construyen a escala nanométrica para realizar análisis cualitativos y/o cuantitativos con aplicaciones como: el monitoreo de fenómenos físicos y químicos en regiones de difícil acceso, detección de agentes bioquímicos, en mediciones de partículas nanoscópicas en la industria y el medio ambiente, detección de bajas concentraciones de sustancias dañinas (Saini et al., 2017).

Otra técnica novedosa es la de detección electroquímica con el uso de nanotubos y biosensores, que pese a tener bajo costo y cierta selectividad, no ha sido implementada en el mercado pues aún se desarrollan estudios de fiabilidad y límites de detección. Por su parte, los polímeros de impresión molecular o MIPs por sus siglas en inglés (Kumar et al., 2015; Nsibande & Forbes, 2019), permiten la detección de analitos mediante la interacción del analito con el polímero, haciendo que este sea un método de detección con características de una velocidad de reacción rápida, alta sensibilidad, límite de detección bajo y uso de instrumentos y equipos de manejo sencillo (G. Liu et al., 2019; Soledad-Rodríguez, 2017), y los métodos de detección basados en nanomateriales de fluorescencia (Kumar et al., 2015; Nsibande & Forbes, 2019), que son prometedores, pero requieren más estudio del desempeño de los materiales, costos y facilidad de uso.

Clasificación

Los nanosensores se pueden clasificar en función de las moléculas receptoras, estructura y aplicaciones (Abdel-Karim et al., 2020).

- **Moléculas receptoras:** los nanosensores con moléculas receptoras como hormonas, anticuerpos, péptidos, ácidos nucleicos, entre otras; permiten enlazar de forma

específica células y enzimas, logrando respuestas como reacciones catalíticas y reconocimiento a través de la producción de productos.

- **Estructura:** estos pueden orientar a la obtención de nanosensores ópticos y electroquímicos, en los cuales es importante modular la amplitud de la energía, y el tiempo de respuesta.
- **Aplicaciones:** los más estudiados consideran: nanosensores químicos, electroquímicos, biosensores.

El sensor ideal debe poseer características tales como: 1. Especificidad para las especies de destino, 2. Sensibilidad concentraciones bajas y altas de las especies destino, 3. Tiempo de respuesta rápido, 4. Vida útil prolongada, 5. Tamaño pequeño con bajos costo de fabricación (Obare et al., 2010).

Usos

Aunque se han llevado a cabo amplias investigaciones en las últimas dos décadas, los nanosensores solo se utilizan en aplicaciones clínicas, alimentarias, ambientales y como arma biológica. Las más recientes investigaciones se han centrado en nanosensores inteligentes, donde se garantice la calidad de producto durante el proceso de producción, además de análisis rápidos y monitoreo de analitos o compuestos a bajo costo (Saini et al., 2017). Dentro de las principales aplicaciones se pueden citar algunos orientados en la calidad y seguridad alimentaria:

- **Detección de pesticidas:** el uso excesivo de estas sustancias ha puesto en peligro la salud de los organismos vivos, los ecosistemas y la seguridad alimentaria. Por tal motivo, la detección de sustancias como glifosato son de interés para prevenir y establecer políticas que regulen el uso de estas sustancias químicas.

- **Detección de nutrientes:** la calidad de los alimentos y su nivel nutricional depende de las moléculas activas que tiene el alimento. Los sensores han logrado un papel importante para la determinación de nutrientes, incluyendo vitaminas y aminoácidos.
- **Detección de residuos de medicamentos:** los alimentos derivados de animales como leche, carne, huevos y miel, son propensos en presentar trazas de medicamentos utilizados en el animal de origen. Por ello, estos deben ser monitoreados para propender por la seguridad alimentaria.
- **Detección de microorganismos emitidos por los alimentos:** bacterias, hongos, y otros patógenos pueden poner en riesgo la salud de los seres humanos. Por lo cual es importante utilizar sensores para detectar este tipo de microorganismos.

Métodos de Preparación y Caracterización

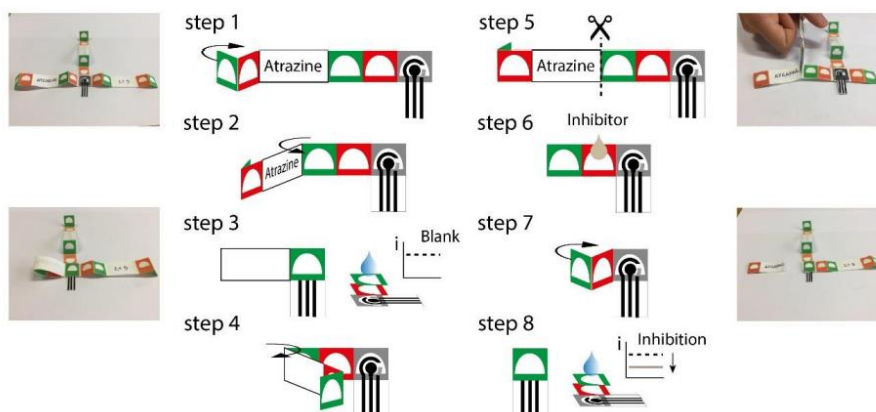
Dentro de los métodos más utilizados para obtener puntos cuánticos fluorescentes se tienen: el uso de rayos X, bombardeo de electrones de materiales voluminosos, ablación química, tratamiento hidrotermal, irradiación por microondas, ablación con láser, oxidación electroquímica, microondas, ultrasonido, entre otros (He et al., 2022).

Ahora bien, el uso de otros elementos como el azufre junto a metales han permitido desarrollar sistemas colorimétricos detectables con diferentes espectros de color y absorción en la región Uv-Visible y/o ultravioleta como el CdSe/ZnS (Y. Yang et al., 2019). De acuerdo con las propiedades de los materiales, los sensores pueden ser colorimétricos, es decir, se utiliza el cambio de color como señal del sensor y esto se detecta de forma visual, como es el caso de las nanopartículas de oro (Luo et al., 2018), sensores fluorescentes, en estos el sensor tiene la capacidad de absorber energía y emitirla en forma de luz a una longitud de onda diferente, como

es el caso de los puntos cuánticos de CdS y CdTe; o sensores electroquímicos, los cuales tienen la ventaja de detectar y cuantificar, y se desarrollan principalmente por sus propiedades electrónicas que generan impulsos eléctricos al entrar en contacto con el analito (Shahdost-fard et al., 2021; Stamford-Arnaud, 2012). Por su parte, los biosensores electroquímicos son prometedores dado que son sistemas que combinan inhibidores enzimáticos y electrodos serigrafados (SPE) modificados con NPs de carbono y NPs de carbono/azul de Prusia impresos en papel origami de uso común, estos han permitido la detección de pesticidas que reaccionan con enzimas específicas. Por ejemplo, el paraoxon, ácido 2,4-diclorofenoxacetico y atrazina inhiben la acción de las enzimas Pseudocolinesterasa (BChE), fosfata alcalina como ALP y tirosinasa, respectivamente. En la Figura 5 se muestran almohadillas rojas y verdes que contienen la enzima y el sustrato respectivamente, midiendo el potencial electroactivo por cronoamperometría, con resultados prometedores para la detección de los pesticidas paraoxon, ácido 2,4-diclorofenoxacetico y atrazina con límites de detección de 2 ppb, 50 ppb y 50 mU respectivamente (Arduini et al., 2019).

Figura 5.

Representación esquemática y fotografías de la configuración de papel y procedimiento de medición. Tomado de Arduini et al., (2019).

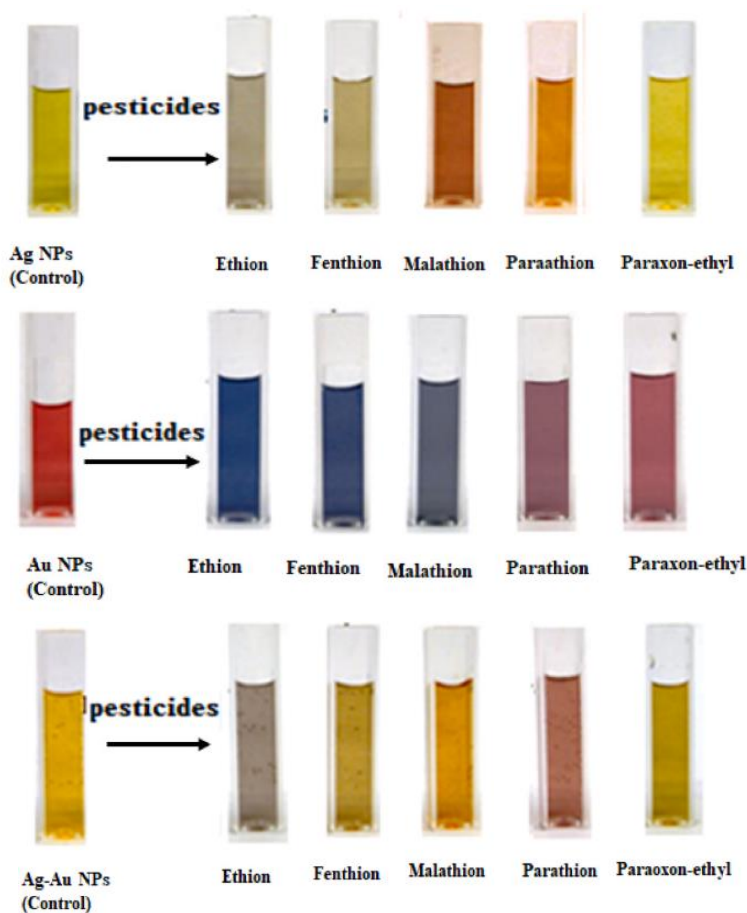


Las nanopartículas metálicas, nanopartículas bimetálicas y nanopartículas de óxido de metales son de gran interés para el desarrollo de nanosensores para la detección de pesticidas, entre los metales más usados para este propósito se encuentran: el oro (Au), plata (Ag), platino (Pt), paladio (Pd); metales de transición como el hierro (Fe), cobre (Cu) y zinc (Zn); algunos de ellos de bajo costo y dada la baja cantidad para la síntesis de los materiales, un atractivo para su uso. Con el uso de NP plasmónicas de Ag, Au y Ag-Au que presentan colores característicos: amarillo, rojo vino y amarillo pálido, respectivamente, en presencia de soluciones tamponadas con fosfato a pH 7 mostraron respuestas colorimétricas frente a cinco PO (etiión, fentiión, malatiión, paratiión, paratiión-etil), medidas con el uso de espectrofotometría UV-visible, donde el cambio en la longitud de onda evidencia las variaciones en la resonancia de las moléculas (Dissanayake et al., 2019). En este estudio las NPs Ag, Au y Ag-Au mostraron respuesta para el etiión, fentiión, malatiión y paratiión (

Figura 6), mediante el desplazamiento de las longitudes de onda en los cuales las NPs no mostraron cambios significativos frente a la adición de paratión-etil, para los pesticidas que tuvieron una respuesta positiva mostraron límites de detección en el rango de ppm (ver Tabla 2), siendo las NPs de Ag las que presentaron límites más bajos (Dissanayake et al., 2019), debido a su química de superficie.

Figura 6.

Respuesta colorimétrica de NPs plasmónico de Ag, Au y Ag-Au frente a cinco pesticidas organofosforados. Tomado de Dissanayake et al., (2019).

**Tabla 2.**

Límites de detección para NP plasmónico de Ag, Au y Ag/Au. Modificado de Dissanayake et al., (2019).

Pesticidas	Límites de detección		
	Ag (ppm)	Au (ppm)	Ag-Au (ppm)
Etión	9	58	228
Fentión	11	53	231
Malatión	18	139	1189

Paratión	44	3203	1835
----------	----	------	------

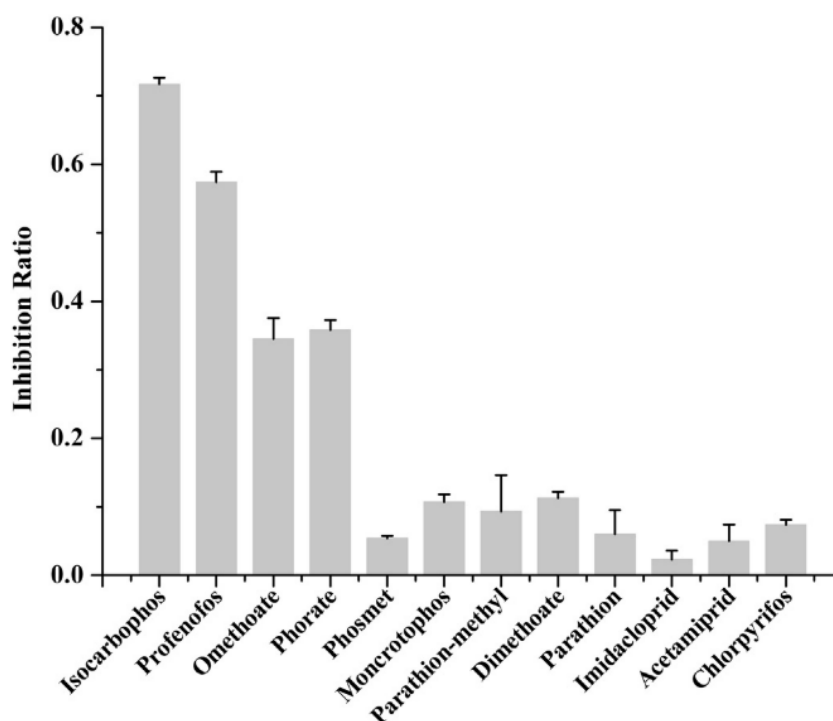
Por su parte, las NPs de óxidos metálicos como: óxido de zinc (NPs de ZnO), óxido de titanio (NPs de TiO₂) y óxido de hierro (NPs de Fe₂O₃ o Fe₂O₄) y no metales como sílice (NPs de SiO₂), han sido usadas para degradar especies de pesticidas organofosforados en agua por medio de fotocatalisis (Aragay et al., 2012; Rawtani et al., 2018), esto debido a la naturaleza superconductor de los materiales que lo conforman, lo que les proporciona una actividad fotocatalítica eficiente y específica que les permite ser aprovechada tanto en la remediación (Rawtani et al., 2018) y detección de plaguicidas, este último por medio de un proceso electroquímico (W. Wang et al., 2020). NPs de TiO₂ recubiertas con NPs de Au, poseen una gran superficie a escala nano para fotocatalisis permitiendo su uso para la remediación de diferentes contaminantes del medio ambiente (Rawtani et al., 2018); en este estudio se determinó por espectroscopia Raman de superficie mejorada (SERS), sin embargo el tiempo de reciclaje es mínimo de 30 minutos y la SERS solo es realizado por personal capacitado (Aragay et al., 2012). Nanopartículas de óxido de cobre (II) (CuNP) preparadas a partir de nitrato de cobre por adición de hidróxido de sodio (NaOH) en presencia de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) muestran propiedades fluorescentes, en presencia de glifosato, este es adsorbido en la superficie de CuNP, lo que genera la disminución de la fluorescencia a medida que aumenta la concentración del glifosato (Chang et al., 2016). Las nanopartículas de hierro (FeNPs) que son unas de las más utilizadas por su bajo coste, han sido usadas para la degradación de pesticidas mediante oxidación tipo Fenton usando peróxido de hidrógeno, donde las FeNPs actuaban como catalizadores heterogéneos sustituyendo el Fe(II), (Rawtani et al., 2018).

Las AuNPs son unas de las más estudiadas dado que poseen una selectividad importante,

cuando estas se sintetizan en presencia de virus o material genético generan respuestas específicas a ciertos PO específicos. Dou et al., (2015) evidenció en su estudio el uso de balizas moleculares que son oligonucleótidos (secuencias cortas de ácido nucleico monocatenario [30–50 bases]) con AuNPs evidenciaron una respuesta fluorescente en la detección de los pesticidas: isocarbofos, profenofos, forato y ometoato; mostrando una disminución en la fluorescencia al entrar en contacto con el analito, así se encontraron límites de detección de 0,035 mM para isocarbofos, 0,134 mM para profenofos, 0,384 mM para foratos y, 0,35 mM para ometoato (medidos a una longitud de onda de 520 nm de emisión); de esta manera se observa una detección rápida y sin la necesidad de equipos robustos y costosos (Dou et al., 2015), Figura 7.

Figura 7.

Respuesta de especies similares en el tampón de detección de la sonda de AuNPs modificada por una baliza molecular de ADN. Tomado de Dou et al., (2015).



En NP RB-Ag/Au (donde RB es rodamina B) normalmente usado como colorante violeta, se usa como mecanismo de apagado de la fluorescencia sin la presencia del PO Metil paratión

(MP), este PO al entrar en contacto con la muestra, aumenta la respuesta fluorescente a medida que aumenta la concentración del MP siendo el mínimo detectado de 0,0033 ppb (Luo et al., 2018). Otro ejemplo de uso de nanocompuestos de AuNPs es el MnO_2 -AuNCs- SiO_2 autoensamblados, donde los AuNCs están inmovilizados en la superficie de SiO_2 por medio de adsorción electrostática, lo que provoca una excitación de las propiedades de emisión inducida por agregación (AIE) y logrando una amplificación de la señal fluorescente en 585 nm, lo cual disminuye en presencia de los PO (pyafidona, hymexazol, benzoato de emamectina, bisultap y tiabedazol), igualmente también presenta un método de detección dual fluorescente y colorimétrico, por medio de la producción de ácido ascórbico al generar la digestión de L-ascorbil-2-fosfato de sodio en presencia de fosfatos alcalinos. Los límites de detección que se encontraron en este estudio fueron de 0.4 $\mu\text{g/L}$ en fluorescencia y de 0.09 $\mu\text{g/L}$ en colorimétrico (Cai et al., 2020).

Varios autores han estudiado la interacción de las AuNPs y CdTe para la detección de plaguicidas organofosforados como el glifosato (Guo, Li, et al., 2014; Guo, Zhang, et al., 2014). El estudio de sensibilidad y selectividad con ensayos fluorométricos para detectar glifosato se basan en la eficiencia FRET (Transferencia de Energía de Resonancia de Förster por sus siglas en inglés) entre los QDs CdTe cargados negativamente cubiertos con ácido tioglicólico (TGA-CdTe-QD) y AuNPs cargadas positivamente estabilizadas con cisteína (CS-AuNPs); este ensamble permite formar el sistema FRET de donante-aceptor gracias a interacciones electrostáticas que apagan la intensidad de la fluorescencia de TGA-CdTe-QDs en presencia de CS-AuNP; y que en presencia del glifosato (que está cargado negativamente) puede inducir rápidamente la agregación de la CS-AuNPs a través de las interacciones electrostáticas destruyendo los ensamblajes QDs-AuNPs y atenuando la eficiencia FRET entre ellos, lo que

produce un encendido de la fluorescencia de los TGA-CdTe-QDs, los resultados reportados en muestras reales muestran un límite de cuantificación de 9 ng/Kg, proveyendo un método fácil de operar con una sensibilidad alta bajo condiciones poco óptimas con respuestas lineales respecto a la concentración de glifosato (Guo, Zhang, et al., 2014). Trabajo similar se evidenció con TGA-CdTe-QD y AuNPs cargados negativamente, como biosensor, aplicando el efecto de filtro interno (IFE), en este se logró que la fluorescencia de los QDs CdTe disminuyera significativamente en presencia de AuNPs, mediante la agregación de la acetilcolinesterasa (AChE) que catalizaba el TGA disminuyendo el efecto de los AuNP en los QDs CdTe que recuperaban la fluorescencia disminuida por el IFE. Los PO disminuyen la actividad de la AChE lo que permite que la medición de la concentración del PO metamidofos a una emisión máxima a 551 nm con un límite de 2 μ g/Kg en muestras reales enriquecidas, siendo un sensor prometedor (Guo, Li, et al., 2014).

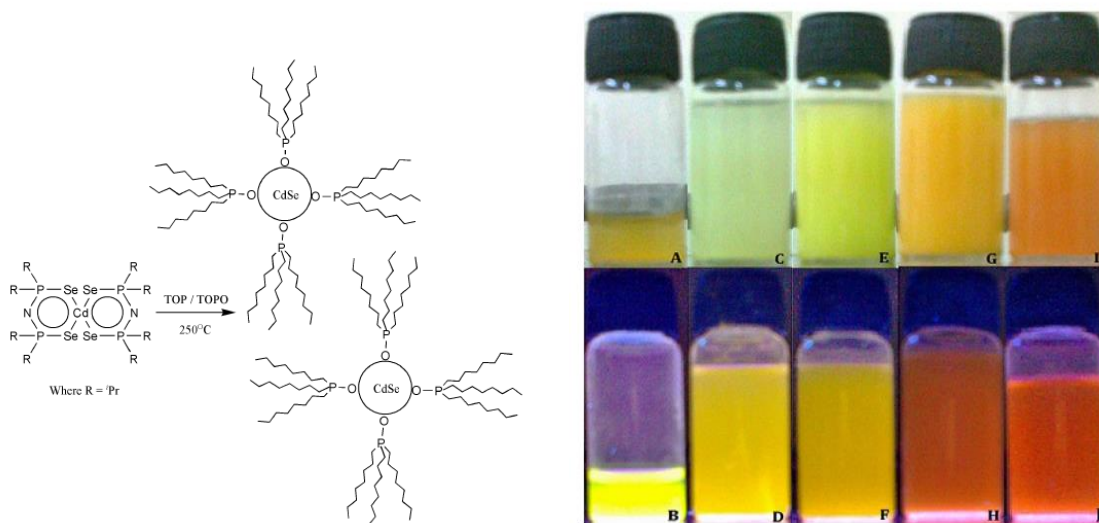
Las nanopartículas de selenuro de cadmio (CdSe) se han popularizado debido a su alta luminiscencia y rendimiento cuántico, con aplicaciones como etiquetas fluorescentes en imágenes diagnósticas, transistores de un solo electrón, diodos de emisión de luz, materiales láser en aplicaciones en celdas solares (Surana et al., 2014), fotodetectores y detectores de humedad en polímeros (Mazing et al., 2014). En ensayos donde los QDs de CdSe/ZnS son recubiertos con polímeros de impresión molecular (MIP) para ser usados como sondas de reconocimiento del PO dimetoato, se observa que la intensidad de la fluorescencia disminuye al entrar en contacto con el PO formando agregados, sin embargo, esta fluorescencia puede recuperarse con la eliminación del dimetoato, ya que los QDs recubiertos con MIP permiten la identificación y adsorción de este más fácilmente y el uso de la sonda varias veces. Este sistema permitió la determinación del dimetoato con un límite de 2,1 μ g/L a una longitud de onda de emisión de 620 nm (G. Liu et al., 2019; Y. Yang et al., 2019).

Es de resaltar, que el fenómeno de aglomeración cuando entra en contacto el QD con el analito se debe al cambio del tamaño del QD. Una de las características de los QDs fluorescentes y colorimétricos, es la relación entre el color y el tamaño del QD. Cuando se tienen puntos cuánticos de menor tamaño estos absorben a longitudes de onda menores, es decir, hacia la banda del azul; mientras que si el tamaño del QD es mayor este absorbe a longitudes de onda mayores, es decir, hacia la banda del rojo (Crouch et al., 2003),

Figura 8.

Figura 8.

Izquierda espacios de banda de CdSe. Derecha muestras (A, C, E, G e I) vistas bajo una luz normal y muestras (B, D, F, H y J) vistas bajo luz UV. Tomado de (Crouch et al., 2003; Surana et al., 2014).



Para la síntesis de QDs CdSe se puede partir del cloruro de cadmio (CdCl) o de óxido de Cadmio (CdO) como fuentes de cadmio en la síntesis de las nanopartículas, junto con el selenio elemental, trioctilfosfina, ácido oleico y 1-octadeceno, este proceso tiene un enfoque *top-down* es decir de mayor a menor, lo que permite disminuir el tamaño de los compuestos a estructuras a escala nano en sistemas funcionales (Surana et al., 2014). Adicional a la síntesis se puede potencializar su selectividad con moléculas como los grupos amino, en este caso, algunos

estudios utilizan recubrimientos con quitosano, polímero que contiene unidades de glucosamina, y esta a su vez grupos amino cargados positivamente; permitiendo una mayor interacción con los PO y mejorando propiedades de fotosensibilidad, alta luminiscencia y permitiendo disminuir la toxicidad, haciendo factible el monitoreo del glifosato mediante los QDs de CdSe (Stamford-Arnaud, 2012).

Los anteriores estudios evidencian los avances en el desarrollo de nanosensores fluorescentes, la mayoría con resultados alentadores dado que presentan límites de detección considerablemente bajos, y siendo materiales de bajo costo dada la poca cantidad que se utiliza en la síntesis de estos y su aplicabilidad en la detección de gran variedad de PO. La Tabla 3 presenta los principales sensores utilizados en la detección de PO. Además, el principal método para su caracterización son las técnicas ópticas como espectroscopia UV-Vis y fluorescencia. Sin embargo, existen otras que son importantes para analizar la morfología de los QDs como lamicroscopía electrónica de transmisión -TEM- (Drbohlavova et al., 2009), la cual no se abordará en esta monografía.

Tabla 3.

Resumen de los diferentes sensores para la detección de pesticidas organofosforados.

Material utilizado	Tipo de señal	Longitud de onda (nm)	Pesticida detectado	Referencias
Biosensor electroquímico	Potencial electroactivo (cronoamperometría)	No aplica	Paraoxon, Acido 2,4-diclorofe-noxácetico	(Arduini et al., 2019)

Ag NP	Colorimétrica	390 (absorción)	Etión, fentión, malatión, paratión	(Dissanayake et al., 2019)
Au NP	Colorimétrica	520 (absorción)	Etión, fentión, malatión, paratión	(Dissanayake et al., 2019)
Ag-Au NP	Colorimétrica	444 (absorción)	Etión, fentión, malatión, paratión	(Dissanayake et al., 2019)
MnO ₂ - AuNCs-SiO ₂	Fluorescente Colorimétrica	585 (emisión) 365 (absorción)	pyafidona, hymexazol, benzoato de emamectina, bisultap y tiabebdazol	(Cai et al., 2020)
Au-ssADN NP	Fluorescencia	520 nm	Isocarbofos, profenofos, ometoato, forato	(Dou et al., 2015)
RB-Ag/Au NP	Fluorescencia	550 a 750 (emisión)	Metil paration	(Luo et al., 2018)
TGA-CdTe QD/CSAu NP	Fluorescencia	528 (emisión)	Glifosato	(Guo, Zhang, et al., 2014)
CdSe/ZnS	Fluorescencia	620 (emisión)	Dimetoato	(Y. Yang et al., 2019)

TGA-CdTe	Fluorescencia	551	Metamidofos	(Guo, Li, et al.,
QD /AuNp		(emisión)		2014)

Estrategias para la Detección de Pesticidas Organofosforados

De acuerdo con el tipo de material, funcionalización del mismo, y molécula objetivo, se pueden considerar varias estrategias para la detección de los pesticidas (He et al., 2022). Dentro de estas están:

Reacciones redox: esta estrategia hace uso de moléculas que son fácilmente reducibles, cuando el analito entra en contacto con el nanomaterial fluorescente que contiene el anclaje específico, este se oxida por acción del analito. Este tipo de reacción permite aumentar o disminuir la acción fluorescente del nanosensor.

Reacciones competitivas: en esta estrategia el uso de varios grupos funcionales reactivos como -COOH, -OH, -NH₂, o ligandos como aptámeros, que permitan una reacción competitiva de un ligando. Un ejemplo claro es la formación de compuestos de coordinación o interacción con iones como Fe³⁺ o Cu²⁺.

Reacciones de hibridación con ADN: el uso de moléculas como aptámeros, péptidos y otras moléculas de ADN modificado permiten generar especificidad en los nanosensores, permitiendo de esta manera receptores específicos que dan respuestas por aumento o disminución de la fluorescencia del nanosensor.

Reacciones enzimáticas: En este caso, enzimas específicas son utilizadas en los sensores, así su reacción con sustratos específicos genera un cambio en el biosensor.

Como se observó en la sección de métodos de preparación y caracterización, los trabajos allí nombrados son muestra de cómo por acción enzimática, interacciones electrostáticas, o pulsos eléctricos, la intensidad de color o fluorescencia cambia.

La fluorescencia implica un fenómeno de fotoluminiscencia, donde se da la emisión de fotones desde un material que ha sido iluminado con una luz ultravioleta; de esta manera absorbe y emite en forma de luz (Su et al., 2021). De esta manera la absorción y emisión de luz se convierte en un método sencillo de detección. El uso NPs y/o QDs en combinaciones buscan una mejora de las respuestas colorimétricas o fluorométricas, optimizando la sensibilidad con el cambio de color o fluorescencia, como respuesta a la presencia de un determinado PO, esto permite que al realizar la medición se cuantifique de manera precisa la concentración del PO en la muestra. En el caso de NPs de Ag-Au que evidencian un color amarillo pálido (

Figura 6), presentan cambios de coloración frente a los pesticidas: etión, fentión, malatión y paratión, (Dissanayake et al., 2019). Un caso interesante son las NPs $\text{MnO}_2\text{-AuNCs-SiO}_2$ que mostraron un método de detección dual, tanto colorimétrico como fluorescente, que al tener contacto con los PO inhiben la actividad de la fosfatasa reduciendo la descomposición del MnO_2 , y de esta manera, de forma proporcional disminuye la fluorescencia y aumenta la absorbancia (Cai et al., 2020). En el caso de las NPs de RB-Ag/Au el tinte de RB es el fluorescente y se extingue por medio de NPs bimetálicas de Ag/Au recubiertas por el RB de manera no covalente, la fluorescencia se recupera por medio de la adición del PO (Luo et al., 2018). En las NPs TGA-CdTe QD/CSAu se presenta el mismo fenómeno, en este caso por acción de interacciones electrostáticas, ya que los QDs CdTe cargados negativamente reaccionan con las AuNPs cargadas positivamente, esta carga neta se ve afectada por la interacción con el glifosato, el cual está cargado negativamente, lo que altera los ensambles y se obtiene la respuesta fluorescente (Guo, Li, et al., 2014; Guo, Zhang, et al., 2014). Se evidencia que los métodos de detección explorados tienen un enfoque donde la interacción de los PO y los nanomateriales se da de manera eléctrica o química por medio de los diferentes componentes que interactúan en la detección.

Capítulo 4: Análisis y propuesta alternativa a la síntesis de nanosensores existentes

La comparación se enfoca en los métodos que imparten materiales con propiedades de fluorescencia para propiciar el desarrollo de futuros nanosensores fluorescentes para pesticidas la detección de PO. De esta manera potencializar su uso como métodos rápidos, de bajo costo y accesibles para trabajo en campo abierto, así como la cuantificación de laboratorio para determinar concentraciones.

En la **Tabla 4** se presentan varios PO analizados con diferentes nanosensores a escala de laboratorio, además se encuentra que a la fecha no frecuentes común su análisis en matrices reales como frutas, verduras, suelos y agua. Los materiales implementados con mayor frecuencia son puntos cuánticos de CdTe, CdS, y nanopartículas de oro. Adicional a ello, los reportes indican límites de detección en rangos de milimolar-mM, nanogramos-ng, picomolar-pM y

microgramos- μg . Por otra parte, se evidencia que los sistemas utilizados son soluciones coloidales, y que hasta ahora se están explorando sistemas impresos en papel o tipo película como sensores para la detección de pesticidas (Boulanouar et al., 2018; Q. Yang et al., 2018).

Tabla 4.

Comparación de autores y límites de cuantificación determinados por los métodos estudiados.

Autores	Nanosensor	Pesticida organofosforado (PO)	Límite de cuantificación
Dou et al., 2015	Nanobala de oro	Isocarbofos, profenofos, forato, ometoato	0.035 mM a 2.35 mM
Luo et al., 2018	Nanopartículas bimetálicas de oro/plata y rodamina RB-Ag/Au NPs	Metil paratión	0.0018 ng/mL
Cai et al., 2020	Nanocompuesto de MnO ₂ -AuNCs-SiO ₂ / Fosfatasa alcalina	Acefato	0.4 $\mu\text{g/L}$
Guo, Zhang, et al., 2014	Sistema cargado negativamente de puntos cuánticos de teluro de cadmio estabilizados con	Glifosato	9.8 ng/kg

	ácido tioglicólico (TGA-CdTe-QDs) Sistema cargado positivamente de nanopartículas de oro con cisteamina (CS-AuNPs)		
Guo, Li, et al., 2014	Nanopartículas de oro y puntos cuánticos de CdTe (AuNPs- CdTe QDs)	Metamidofos	2 µg/Kg
Yang et al., 2019	CdSe/ZnS QDs	Dimetoato	2.1 µg/L
Walia & Acharya, 2014	Nanopartículas de CdS con glutatión	Dicofol	55±11 ppb
Bera & Mohapatra, 2020	CdTe-CQD Quitosano-puntos cuánticos de carbono	Glifosato	2 pM

Ventajas de los materiales y métodos de síntesis utilizados

Los nanomateriales fluorescentes revisados buscan y permiten la interacción de los PO de una manera electrostática con los nanomateriales que reaccionan, aumentando o disminuyendo la fluorescencia. por ejemplo, el TGA-CdTe QD/CSAu es inactivo y solo reacciona ante el PO específico que es el glifosato activando la fluorescencia (Guo, Zhang, et al., 2014). La mayoría

de los investigadores buscan que la respuesta sea específica ante un PO o grupo de PO y que los límites de detección sean significativamente bajos, para cuantificar pequeñas cantidades como en el caso del sistema NP RB-Ag/Au, el cual reportó valores de 0,0033 ppb para el Metil paratión (Luo et al., 2018).

Los nanosensores fluorescentes presentan ventajas como: alta fotoluminiscencia, mayor estabilidad fotoquímica en comparación con moléculas orgánicas cromóforas, síntesis controlable y en medio acuoso, exhiben una química de superficie adaptable de acuerdo con el uso de moléculas orientadoras y específicas, y los materiales de síntesis son de bajo costo (Tang et al., 2010).

En la literatura revisada se evidencia que el método más utilizado es el Top down, donde se parte de sales o cantidades más grande de materiales, y se logra llegar a QDs, los metales como selenio y telurio han logrado la síntesis de puntos cuánticos fluorescentes. Estos métodos de síntesis involucran reacciones a temperatura ambiente, reflujos con temperaturas moderas, procesos de precipitación con solvente, métodos de purificación por centrifugación y decantación; entre otros. Sin embargo, se han implementado moléculas estabilizadoras como ácido tioglicólico, cisteamina, moléculas catiónicas y aniónicas, incluso los mismos pesticidas se han implementado con tal fin; lo cual indica que la estabilidad coloidal de los nanosensores fluorescentes aún es un campo de estudio.

Desventajas de los materiales y métodos de síntesis utilizados

En la literatura reportada se evidencia que los nanomateriales tienen una repuesta más favorable frente a un PO específico para determinar su presencia y cuantificar sus concentraciones en muestras como en el caso de CdSe/ZnS que estudiaba su eficiencia para

determinar el dimetoato (Y. Yang et al., 2019) y el de TGA-CdTe QD /AuNP que buscaba detectar al metamidofos (Guo, Li, et al., 2014). Por otro lado, para detectar un grupo de varios PO, está el caso de las NPs de Ag, Au y Ag-Au; las cuales dentro de un grupo de cinco PO (etiión, fentiión, malatiión, paratiión y etil paratiión), solo obtuvieron una respuesta a los cuatro primeros, siendo para el malatiión los límites significativamente altos frente a los otros PO del estudio (Dissanayake et al., 2019). En otro sistema, Au-ssADN NPs se buscó o detectar cuatro PO (Isocarbofos, profenofos, ometoato, forato), se encontró que fue sensible a dos de ellos (Dou et al., 2015). Lo anterior confirma que se debe investigar en la sensibilidad y selectividad de estos sistemas.

Cabe resaltar que en la literatura revisada, los nanosensores desarrollados están compuestos en su mayoría por dos o más NPs que interactúan con otros compuestos, buscando mejorar la eficiencia y selectividad para la determinación de PO (Guo, Zhang, et al., 2014), esto hace que el proceso sea más largo y se requiera de más análisis para caracterizar los sensores y sus respuestas en las fases experimentales, ya que las respuestas fluorescentes buscan que esta se active por lo que a concentraciones muy bajas la respuesta fluorescente no podría determinarse a simple vista (Guo, Li, et al., 2014; Luo et al., 2018), además, al ser métodos fluorescentes requieren exponerse a una luz ultravioleta para que la respuesta pueda ser visible y esta se pueda apreciar siempre y cuando la sensibilidad permita diferenciar concentraciones mínimas (Cai et al., 2020).

Por otro lado, se ha encontrado que las moléculas fluorescentes tienen afinidad por organismos vivos generando toxicidad, además, dado el tamaño del punto cuántico y su composición pueden ser materiales nocivos (D. Li et al., 2021), esto hace necesario el estudio

citotóxico de estos nanosensores para determinar con seguridad sus características como residuo después de su uso.

Propuesta de nanosensores fluorescentes para la detección de pesticidas organofosforados

La revisión acerca de los materiales implementados para el diseño de nanosensores, los precursores utilizados en la síntesis, la metodología del desarrollo de sistemas coloidales y los buenos resultados en los límites de detección obtenidos; nos lleva a proponer un sistema basado en puntos cuánticos de sulfuro de cadmio (CdS), los cuales no han sido explorados con tanto detalle como los de telurio de cadmio (CdTe). Estos podrían ser estabilizados con matrices poliméricas (Dilag et al., 2009), dado que se ha encontrado que las matrices poliméricas catiónicas y aniónicas que presentan grupos funcionales amino (-NH₂), ácido carboxílico (-COOH), hidroxilo (-OH) y/o que pueden ser modificados con otros grupos como tiol (-SH), que logran estabilizar los puntos cuánticos como se ha evidenciado con ácido tioglicólico y cisteamina (Du et al., 2008; Guo, Zhang, et al., 2014; Yin et al., 2020). De esta manera, el uso de polímeros como celulosa, quitosano, pectina, entre otros, lograrían a futuro el desarrollo de sistemas tipo película, o la formación de nanosensores por impresión (Boulanouar et al., 2018; G. Liu et al., 2019; Wu & Syu, 2006; Q. Yang et al., 2018; Y. Yang et al., 2019; Zarejousheghani et al., 2021; Zhang et al., 2019). Lo anterior plantea el soporte de los puntos cuánticos en una matriz polimérica o el encapsulamiento de los puntos cuánticos como una forma para estabilizarlos. Igualmente, para generar una mayor especificidad se pueden utilizar grupos específicos que interactúen de acuerdo con el grupo funcional o tipo de pesticida estudiado, es decir, si el pesticida contiene grupos iónicos negativos, un grupo funcional catiónico en el sensor mejoraría la interacción. En el caso de grupos funcionales del pesticida que logren afinidad con enzimas presentes en una especie de biosensor. O grupos funcionales del pesticida que logren

reacciones químicas específicas con grupos presentes en el nanosensor, logrando la obtención de un quimiosensor.

Conclusiones

El uso excesivo de pesticidas es una problemática mundial que sigue en crecimiento debido a la demanda en la producción de alimentos; esto genera la necesidad de seguir en el desarrollo de métodos de detección rápidos y de bajo costo, que logren mayor sensibilidad y especificidad hacia los pesticidas organofosforados. El crecimiento en las investigaciones y publicaciones muestran el potencial para continuar en el diseño de nuevos métodos analíticos.

Los nanomateriales basados en puntos cuánticos de grafeno, oro y telurio de cadmio, son los más utilizados a la fecha para el diseño de nanosensores fluorescentes; estos han sido ampliamente estudiados como sistemas coloidales para la detección de pesticidas como glifosato, metil paratión, entre otros.

Se han logrado detectar pesticidas organofosforados en rangos desde picomolar, nanogramos y milimolar. Sin embargo, aún importantes necesario continuar el estudio de la especificidad de los nanosensores hacia los diferentes pesticidas organofosforados, ya que su interacción electrostática con los grupos fosfato, es el medio de detección que genera cambios en la intensidad de la fluorescencia.

Tras la revisión bibliográfica se plantea una metodología que busca estabilizar los puntos cuánticos de sulfuro de cadmio a través de su soporte en una matriz polimérica o la encapsulación de los mismos; dado que la estabilidad coloidal depende de moléculas estabilizantes con grupos amino y ácido carboxílico; se espera que polisacáridos que contengan este tipo de grupos les confieran una mayor intensidad en la fluorescencia y así un aumento en la sensibilidad del nanosensor.

Perspectivas

Actualmente se tiene una creciente preocupación por la detección de pesticidas organofosforados PO potencialmente dañinos para la salud humana, el medio ambiente y el ecosistema. Es por ello, que los recientes estudios se enfocan en la detección, degradación y control controlado de estas sustancias. Además, de generar métodos de detección de bajo costo, selectivos y rápidos. Esta revisión evidencia que el uso de nanosensores fluorescentes es un tema actual, una fehaciente aplicación de la nanotecnología con amplio campo de investigación donde se hace necesario continuar en el estudio de los materiales, su selectividad, sensibilidad y método de síntesis sencillo y de bajo costo. Además, después de desarrollado el nanomaterial se debe analizar el impacto ambiental o en la salud al ser descartado como residuo.

Si bien, la presente revisión bibliográfica evidenció avances en el desarrollo de nanosensores fluorescentes, este sólo se enfocó en pesticidas organofosforados, por lo cual es importante un estudio de otros nanomateriales que permitan detectar otros pesticidas como los organoclorados, carbamatos, bupiridílicos, entre otros.

Referencias

- Aaron, J. J., & Coly, A. (2000). Luminescence methods in pesticide analysis. Applications to the environment. *Analisis*, 28(8), 699–709. <https://doi.org/10.1051/analisis:2000280699>
- Abdel-Karim, R., Reda, Y., & Abdel-Fattah, A. (2020). Review—Nanostructured Materials-Based Nanosensors. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(3), 037554. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab67aa>
- Abid, N., Khan, A. M., Shujait, S., Chaudhary, K., Ikram, M., Imran, M., Haider, J., Khan, M., Khan, Q., & Maqbool, M. (2022). Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 300(December 2021), 102597. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>
- Aparicio, V. C., De Gerónimo, E., Marino, D., Primost, J., Carriquiriborde, P., & Costa, J. L. (2013). Environmental fate of glyphosate and aminomethylphosphonic acid in surface waters and soil of agricultural basins. *Chemosphere*, 93(9), 1866–1873. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.06.041>
- Aragay, G., Pino, F., & Merco, A. (2012). Nanomaterials for Sensing and Destroying Pesticides. *Chemical Reviews*, 112(10), 5317–5338.
- Arche, R., & Antonio, J. (2010). *Disponible en:* <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=77218814001>.
- Arduini, F., Cinti, S., Caratelli, V., Amendola, L., Palleschi, G., & Moscone, D. (2019). Origami multiple paper-based electrochemical biosensors for pesticide detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 126. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.10.014>
- Battaglin, W. A., Kolpin, D. W., Scribner, E. A., Kuivila, K. M., Sandstrom, M. W., William, A.,

- Kolpin, D. W., Scribner, E. A., & Kuivila, K. M. (2005). *Journal Of The American Water Resources Association Glyphosate , Other Herbicides , And Transformation Products In Midwestern Streams , 2002 1 that controls most annual and perennial weeds (and cations that are adsorbed to soils (Carlisle and Trevors , . 80225.*
- Bera, M. K., & Mohapatra, S. (2020). Ultrasensitive detection of glyphosate through effective photoelectron transfer between CdTe and chitosan derived carbon dot. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 596(January), 124710.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124710>
- Bolognesi, C. (2003). Genotoxicity of pesticides: A review of human biomonitoring studies. *Mutation Research - Reviews in Mutation Research*, 543(3), 251–272.
[https://doi.org/10.1016/S1383-5742\(03\)00015-2](https://doi.org/10.1016/S1383-5742(03)00015-2)
- Boulanouar, S., Mezzache, S., Combès, A., & Pichon, V. (2018). Molecularly imprinted polymers for the determination of organophosphorus pesticides in complex samples. *Talanta*, 176(August 2017), 465–478. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2017.08.067>
- Cai, Y., Qiu, Z., Lin, X., Zeng, W., Cao, Y., Liu, W., & Liu, Y. (2020). Self-assembled nanomaterials based on aggregation-induced emission of AuNCs: Fluorescence and colorimetric dual-mode biosensing of organophosphorus pesticides. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 321(June), 128481. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128481>
- Chang, Y. C., Lin, Y. S., Xiao, G. T., Chiu, T. C., & Hu, C. C. (2016). A highly selective and sensitive nanosensor for the detection of glyphosate. *Talanta*, 161, 94–98.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.08.029>
- Chawla, P., Kaushik, R., Shiva Swaraj, V. J., & Kumar, N. (2018). Organophosphorus pesticides residues in food and their colorimetric detection. *Environmental Nanotechnology*,

Monitoring and Management, 10(July), 292–307.

<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2018.07.013>

Chemicals, T. A. (2007). *Malformaciones congénitas asociadas a agrotóxicos*. 34(Cmi), 111–121.

Chen, S., Tang, Y., Zhan, K., Sun, D., & Hou, X. (2018). Chemiresistive nanosensors with convex/concave structures. *Nano Today*, 20, 84–100.

<https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.04.006>

Chi-Coyoc, T., Segura, G. E., Moncada, A. V., Contreras Vargas, J. A., Castillo Vela, G. E., & Reyna, J. L. (2016). Plaguicidas organoclorados y anticolinérgicos en ratones silvestres en ecosistemas de humedales costeros del Golfo de México. *Therya*, 7(3), 465–482.

<https://doi.org/10.12933/therya-16-422>

Crouch, D. J., O'brien, P., Malik, M. A., Skabara, P. J., & Wright, S. P. (2003). A one-step synthesis of cadmium selenide quantum dots from a novel single source precursor.

Chemical Communications, 3(12), 1454–1455. <https://doi.org/10.1039/b301096a>

Devine, G., Eza, D., Ogusuku, E., & Furlong, M. (2008). Uso de insecticidas: contexto y consecuencias ecológicas. *Revista Peruana de Medicina Experimental y Salud Publica*, 25(1), 74–100. <https://doi.org/10.17843/rpmesp.2008.251.1241>

Dilag, J., Kobus, H., & Ellis, A. V. (2009). Cadmium sulfide quantum dot/chitosan nanocomposites for latent fingerprint detection. *Forensic Science International*, 187(1–3), 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2009.03.006>

Dissanayake, N. M., Arachchilage, J. S., Samuels, T. A., & Obare, S. O. (2019). Highly sensitive plasmonic metal nanoparticle-based sensors for the detection of organophosphorus pesticides. *Talanta*, 200(December 2018), 218–227.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.03.042>

- Dou, X., Chu, X., Kong, W., Luo, J., & Yang, M. (2015). A gold-based nanobeacon probe for fluorescence sensing of organophosphorus pesticides. *Analytica Chimica Acta*, *891*, 291–297. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.08.012>
- Drbohlavova, J., Adam, V., Kizek, R., & Hubalek, J. (2009). Quantum dots - characterization, preparation and usage in biological systems. *International Journal of Molecular Sciences*, *10*(2), 656–673. <https://doi.org/10.3390/ijms10020656>
- Du, D., Chen, W., Cai, J., Zhang, J., Qu, F., & Li, H. (2008). Development of acetylcholinesterase biosensor based on CdTe quantum dots modified cysteamine self-assembled monolayers. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *623*(1), 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2008.06.020>
- Evans, S. C., Shaw, E. M., & Rypstra, A. L. (2010). Exposure to a glyphosate-based herbicide affects agrobiont predatory arthropod behaviour and long-term survival. *Ecotoxicology*, *19*(7), 1249–1257. <https://doi.org/10.1007/s10646-010-0509-9>
- Felton, D. E., Ederer, M., Steffens, T., Hartzell, P. L., & Waynant, K. V. (2018). UV-Vis Spectrophotometric Analysis and Quantification of Glyphosate for an Interdisciplinary Undergraduate Laboratory. *Journal of Chemical Education*, *95*(1), 136–140. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00440>
- Fenoll, J., Hellín, P., Martínez, C. M., & Flores, P. (2009). Multiresidue analysis of pesticides in soil by high-performance liquid chromatography with tandem mass spectrometry. *Journal of AOAC International*, *92*(5), 1566–1575. <https://doi.org/10.1093/jaoac/92.5.1566>
- Ferrer, A. (2003). Intoxicación por plaguicidas Pesticide poisoning Se clasifican en : insecticidas , fungici- Pesticidas biológicos. *ANALES Sis San Navarra*, *26*(1), 155–171.

- Gui, Y. xing, Fan, X. ning, Wang, H. mei, Wang, G., & Chen, S. di. (2012). Glyphosate induced cell death through apoptotic and autophagic mechanisms. *Neurotoxicology and Teratology*, 34(3), 344–349. <https://doi.org/10.1016/j.ntt.2012.03.005>
- Guo, J., Li, H., Xue, M., Zhang, M., Cao, X., Luo, Y., Shen, F., & Sun, C. (2014). Highly Sensitive Detection of Organophosphorus Pesticides Represented by Methamidophos via Inner Filter Effect of Au Nanoparticles on the Fluorescence of CdTe Quantum Dots. *Food Analytical Methods*, 7(6), 1247–1255. <https://doi.org/10.1007/s12161-013-9740-3>
- Guo, J., Zhang, Y., Luo, Y., Shen, F., & Sun, C. (2014). Efficient fluorescence resonance energy transfer between oppositely charged CdTe quantum dots and gold nanoparticles for turn-on fluorescence detection of glyphosate. *Talanta*, 125, 385–392. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2014.03.033>
- He, H., Sun, D. W., Wu, Z., Pu, H., & Wei, Q. (2022). On-off-on fluorescent nanosensing: Materials, detection strategies and recent food applications. *Trends in Food Science and Technology*, 119(September 2021), 243–256. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2021.11.029>
- Jones, D. K., Hammond, J. I., & Relyea, R. A. (2011). Competitive stress can make the herbicide Roundup® more deadly to larval amphibians. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(2), 446–454. <https://doi.org/10.1002/etc.384>
- Kannan, P., & Guo, L. (2020). Nanosensors for food safety. In *Nanosensors for Smart Cities*. INC. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-819870-4.00019-0>
- Kornuta, N., Bagley, E., & Nedopitanskaya, N. (1996). Genotoxic effects of pesticides. In *Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology* (Vol. 15, Issues 2–4).
- Kumar, P., Kim, K. H., & Deep, A. (2015). Recent advancements in sensing techniques based on functional materials for organophosphate pesticides. *Biosensors and Bioelectronics*, 70,

- 469–481. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.03.066>
- Li, D., Liu, Y. Y., Shengrong, Zhang, D., Wang, X., Zhong, H. H., Ying, K. W., & Yong-Xiang, W. (2021). A two-photon fluorescence silica nanoparticle-based FRET nanoprobe platform for effective ratiometric bioimaging of intracellular endogenous adenosine triphosphate. *Analyst*, *146*, 4945–4953. <https://doi.org/10.1039/D1AN00419K>
- Li, X., & Hu, Y. (2019). Luminescent films functionalized with cellulose nanofibrils/CdTe quantum dots for anti-counterfeiting applications. *Carbohydrate Polymers*, *203*, 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.028>
- Li, Y., Hu, M., Qi, B., & Wang, X. (2011). Preparation and Characterization of Biocompatible Quaternized Chitosan Nanoparticles Encapsulating CdS Quantum Dots. *Journal of Biotechnology & Biomaterials*, *01*(14), 1–7. <https://doi.org/10.4172/2155-952x.1000108>
- Liu, G., Huang, X., Li, L., Xu, X., Zhang, Y., Lv, J., & Xu, D. (2019). Recent advances and perspectives of molecularly imprinted polymer-based fluorescent sensors in food and environment analysis. *Nanomaterials*, *9*(7). <https://doi.org/10.3390/nano9071030>
- Liu, J., Niu, J., Yin, L., & Jiang, F. (2011). In situ encapsulation of laccase in nanofibers by electrospinning for development of enzyme biosensors for chlorophenol monitoring. *Analyst*, *136*(22), 4802–4808. <https://doi.org/10.1039/c1an15649g>
- Longhi, F., & Bianchi, S. (2020). Soja, glifosato y salud humana. Algunas evidencias en el Chaco Seco Argentino. *Revista Geográfica de América Central*, *2*(65), 145–174. <https://doi.org/10.15359/rgac.65-2.6>
- Luo, Q., Lai, J., Qiu, P., & Wang, X. (2018). An ultrasensitive fluorescent sensor for organophosphorus pesticides detection based on RB-Ag/Au bimetallic nanoparticles. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *263*, 517–523.

<https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.02.101>

M. j. sánchez martín m. sánchez camazano los plaguicidas. adsorción y evolución en el suelo. (1984).

Marutescu, L., & Chifiriuc, M. C. (2017). Molecular mechanisms of pesticides toxicity. In *New Pesticides and Soil Sensors*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804299-1.00012-6>

Mazing, D. S., Matyushkin, L. B., Aleksandrova, O. A., Mikhailov, I. I., Moshnikov, V. A., & Tarasov, S. A. (2014). Synthesis of cadmium selenide colloidal quantum dots in aquatic medium. *Journal of Physics: Conference Series*, 572(1). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/572/1/012028>

Menezes Filho, A., dos Santos, F. N., & de Paula Pereira, P. A. (2010). Development, validation and application of a methodology based on solid-phase micro extraction followed by gas chromatography coupled to mass spectrometry (SPME/GC-MS) for the determination of pesticide residues in mangoes. *Talanta*, 81(1–2), 346–354. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.12.008>

Mora, I. B. (2013). Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D. *Síntesis y Caracterización de Nanomateriales 0D, 1D y 2D*, 165.

Nsibande, S. A., & Forbes, P. B. C. (2019). Development of a quantum dot molecularly imprinted polymer sensor for fluorescence detection of atrazine. *Luminescence*, 34(5), 480–488. <https://doi.org/10.1002/bio.3620>

Obare, S. O., De, C., Guo, W., Haywood, T. L., Samuels, T. A., Adams, C. P., Masika, N. O., Murray, D. H., Anderson, G. A., Campbell, K., & Fletcher, K. (2010). Fluorescent chemosensors for toxic organophosphorus pesticides: A review. *Sensors*, 10(7), 7018–7043.

<https://doi.org/10.3390/s100707018>

- Paul, D. R., & Robeson, L. M. (2008). Polymer nanotechnology: Nanocomposites. *Polymer*, 49(15), 3187–3204. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.04.017>
- Paz-y-Miño, C., Sánchez, M. E., Arévalo, M., Muñoz, M. J., Witte, T., De-la-Carrera, G. O., & Leone, P. E. (2007). Evaluation of DNA damage in an Ecuadorian population exposed to glyphosate. *Genetics and Molecular Biology*, 30(2), 456–460. <https://doi.org/10.1590/S1415-47572007000300026>
- Ranzoni, A., & Cooper, M. A. (2017). The Growing Influence of Nanotechnology in Our Lives. In *Micro- and Nanotechnology in Vaccine Development*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39981-4.00001-4>
- Rawtani, D., Khatri, N., Tyagi, S., & Pandey, G. (2018). Nanotechnology-based recent approaches for sensing and remediation of pesticides. *Journal of Environmental Management*, 206, 749–762. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.11.037>
- Reynoso, E. C., Torres, E., Bettazzi, F., & Palchetti, I. (2019). Trends and perspectives in immunosensors for determination of currently-used pesticides: The case of glyphosate, organophosphates, and neonicotinoids. *Biosensors*, 9(1). <https://doi.org/10.3390/bios9010020>
- Saini, R. K., Bagri, L. P., & Bajpai, A. K. (2017). Smart nanosensors for pesticide detection. In *New Pesticides and Soil Sensors* (pp. 519–559). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-804299-1.00015-1>
- Salazar, N. J., & Aldana, M. L. (2011). Glyphosate Herbicide: Uses, Toxicity and Regulation. *Revista de Ciencias Biológicas y de La Salud de La Universidad de Sonora*, 13, 23–28.
- Shah, M., Badwaik, V., Kherde, Y., Waghvani, H. K., Modi, T., Aguilar, Z. P., Rodgers, H.,

- Hamilton, W., Marutharaj, T., Webb, C., Lawrenz, M. B., & Dakshinamurthy, R. (2014). Gold nanoparticles: Various methods of synthesis and antibacterial applications. *Frontiers in Bioscience - Landmark*, *19*(8), 1320–1344. <https://doi.org/10.2741/4284>
- Shahdost-fard, F., Fahimi-Kashani, N., & Hormozi-nezhad, M. R. (2021). A ratiometric fluorescence nanoprobe using CdTe QDs for fast detection of carbaryl insecticide in apple. *Talanta*, *221*(April 2020), 121467. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121467>
- Shirsath, N. R., & Goswami, A. K. (2019). Nanocarriers Based Novel Drug Delivery as Effective Drug Delivery: A Review. *Current Nanomaterials*, *4*(2), 71–83. <https://doi.org/10.2174/2405461504666190527101436>
- Silva, S., & Correa, F. (2009). Análisis de la contaminación del suelo: Revisión de la normativa y posibilidades de regulación económica. *Semestre Económico*, *12*(23), 13–34.
- Soledad-Rodríguez, B. (2017). Empleo de Polímeros de Impronta Molecular como pre-Concentradores de muestras en el análisis químico de trazas. *Revista Tekhné*, *20*(September), 3–22.
- SOLOMON, R. (1993). Environmentalism as a humanism. In *Free inquiry (Buffalo)* (Vol. 13, Issue 2). <https://doi.org/10.1007/978-0-387-36903-7>
- Stamford-Arnaud, T. M. (2012). *Preparação, caracterização e aplicação de nanocompósitos de quitosana/Quantum Dots fluorescentes*. 142.
- Su, D., Li, H., Yan, X., Lin, Y., & Lu, G. (2021). Biosensors based on fluorescence carbon nanomaterials for detection of pesticides. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, *134*, 116126. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116126>
- Surana, K., Singh, P. K., Rhee, H. W., & Bhattacharya, B. (2014). Synthesis, characterization and application of CdSe quantum dots. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*,

20(6), 4188–4193. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.01.019>

- Tang, C. R., Su, Z. H., Lin, B. G., Huang, H. W., Zeng, Y. L., Li, S., Huang, H., Wang, Y. J., Li, C. X., Shen, G. L., & Yu, R. Q. (2010). A novel method for iodate determination using cadmium sulfide quantum dots as fluorescence probes. *Analytica Chimica Acta*, 678(2), 203–207. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.08.034>
- Valle, A. L., Mello, F. C. C., Alves-Balvedi, R. P., Rodrigues, L. P., & Goulart, L. R. (2019). Glyphosate detection: methods, needs and challenges. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 291–317. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0789-5>
- van Pinxteren (née Schellin), M., Bauer, C., & Popp, P. (2009). High performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of 10 pesticides in water: A comparison between membrane-assisted solvent extraction and solid phase extraction. *Journal of Chromatography A*, 1216(31), 5800–5806. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2009.06.027>
- Walia, S., & Acharya, A. (2014). Fluorescent cadmium sulfide nanoparticles for selective and sensitive detection of toxic pesticides in aqueous medium. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(12), 2778–2788. <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2778-3>
- Walia, S., Sharma, S., Markand Kulurkar, P., Patial, V., & Acharya, A. (2016). A bimodal molecular imaging probe based on chitosan encapsulated magneto-fluorescent nanocomposite offers biocompatibility, visualization of specific cancer cells in vitro and lung tissues in vivo. In *International Journal of Pharmaceutics* (Vol. 498, Issues 1–2, pp. 110–118). <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.12.011>
- Wang, L., Liang, Y., & Jiang, X. (2008). Analysis of eight organophosphorus pesticide residues in fresh vegetables retailed in agricultural product markets of Nanjing, China. *Bulletin of*

Environmental Contamination and Toxicology, 81(4), 377–382.

<https://doi.org/10.1007/s00128-008-9498-2>

Wang, W., Wang, X., Cheng, N., Luo, Y., Lin, Y., Xu, W., & Du, D. (2020). Recent advances in nanomaterials-based electrochemical (bio)sensors for pesticides detection. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 132, 116041. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116041>

Wu, A.-H., & Syu, M.-J. (2006). Synthesis of bilirubin imprinted polymer thin film for the continuous detection of bilirubin in an MIP/QCM/FIA system. *Biosensors and Bioelectronics*, 21(12), 2345–2353.

Yang, Q., Li, J., Wang, X., Peng, H., Xiong, H., & Chen, L. (2018). Strategies of molecular imprinting-based fluorescence sensors for chemical and biological analysis. *Biosensors and Bioelectronics*, 112(April), 54–71. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.04.028>

Yang, Y., Chang, Y., Guo, Y., Yu, L., Zhang, G., Zhai, D., Wang, X., & Sun, X. (2019). Fluorometric microplate-based dimethoate assay using CdSe/ZnS quantum dots coated with a molecularly imprinted polymer. *Microchimica Acta*, 186(8). <https://doi.org/10.1007/s00604-019-3649-5>

Yin, Y., Yang, Q., & Liu, G. (2020). Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate-modified CdTe/CdS quantum dots as a turn-on fluorescent sensor for detection of trace cadmium ions. *Sensors (Switzerland)*, 20(1). <https://doi.org/10.3390/s20010312>

Yola, M. L. (2019). Electrochemical activity enhancement of monodisperse boron nitride quantum dots on graphene oxide: Its application for simultaneous detection of organophosphate pesticides in real samples. *Journal of Molecular Liquids*, 277, 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.12.084>

Zarejousheghani, M., Jaafar, A., Wollmerstaedt, H., Rahimi, P., Borsdorf, H., Zimmermann, S.,

& Joseph, Y. (2021). Rational design of molecularly imprinted polymers using quaternary ammonium cations for glyphosate detection. *Sensors (Switzerland)*, *21*(1), 1–18.

<https://doi.org/10.3390/s21010296>

Zhang, Z., Ma, X., Jia, M., Li, B., Rong, J., & Yang, X. (2019). Deposition of CdTe quantum dots on microfluidic paper chips for rapid fluorescence detection of pesticide 2,4-D.

Analyst, *144*(4), 1282–1291. <https://doi.org/10.1039/c8an02051e>

Zhou, X., Kobayashi, Y., Romanyuk, V., Ochuchi, N., Takeda, M., Tsunekawa, S., & Kasuya, A. (2005). Preparation of silica encapsulated CdSe quantum dots in aqueous solution with the improved optical properties. *Applied Surface Science*, *242*(3–4), 281–286.

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.08.022>