



UNIVERSIDAD DE JAÉN
Facultad de Ciencias Experimentales

Trabajo Fin de Grado

**Comportamiento de las
nanopartículas de metales
de tratamientos agrícolas
en microcosmos de
sedimentos de humedales
salinos: atenuación natural
de la contaminación**

Alumno: María del Mar Contreras Barranco

Julio, 2021



UNIVERSIDAD DE JAÉN



TRABAJO FIN DE GRADO

Comportamiento de las nanopartículas de metales de tratamientos agrícolas en microcosmos de sedimentos de humedales salinos: atenuación natural de la contaminación

Alumno: María del Mar Contreras Barranco

Firma

Jaén, Julio, 2021

Índice

Resumen

1.INTRODUCCIÓN.....	3
2. OBJETIVOS.....	4
3. METODOLOGÍA DE BUSQUEDA.....	4
4. LOS HUMDEALES SALINOS.....	5
4.1Características e importancia en la provincia de Jaén.....	5
5. TIPO DE NANOPARTÍCULAS EN EL AMBIENTE.....	9
6. NANOMATERIALES METÁLICOS EMPLEADOS EN LA AGRICULTURA	10
6.1 Nanopartículas de Plata.....	12
6.2 Nanopartículas de Zinc.....	13
6.3 Nanopartículas de TiO₂.....	15
6.4 Nanopartículas a base de Hierro.....	16
6.5 Nanopartículas a base de Manganeso.....	17
7. FACTORES QUE CONTROLAN LA ESTABILIDAD DE LAS NANOPARTICULAS.....	18
8. ESTUDIOS DE MESOCOSMOS: EJEMPLOS Cu y Au.....	20
9. DISCUSIÓN.....	30
10. CONCLUSIONES.....	32
11. BIBLIOGRAFÍA.....	33

RESUMEN

Los humedales son ecosistemas importantes ya que se pueden obtener varios recursos naturales de ellos. El uso de herbicidas o fungicidas utilizados en la agricultura puede llegar a contaminarlos, por lo cual es importante estudiar la reactividad de las nanopartículas utilizadas en esta actividad con los sedimentos y aguas de los humedales. En el presente trabajo se hace una revisión bibliográfica de los tipos de nanopartículas que se utilizan en la agricultura así como del efecto que producen. El estudio con mesocosmos o microcosmos es muy útil para tener una idea de cómo interactúan las nanopartículas con los sedimentos o las aguas de los humedales ya que pueden agregarse a otros componentes, precipitar o disolverse. Con estos estudios podemos tener una idea de la contaminación que pueden provocar este tipo de materiales en estas zonas ya que la provincia de Jaén cuenta con numerosos ecosistemas de este tipo y en esta provincia la actividad agrícola está muy acentuada sobre todo en el cultivo del olivar.

ABSTRACT

Wetlands are important ecosystems since various natural resources can be obtained from them. The use of herbicides or fungicides used in agriculture can contaminate them, which is why it is important to study the reactivity of the nanoparticles used in this activity with sediments and wetland waters. In the present work, a bibliographic review of the types of nanoparticles used in agriculture as well as the effect they produce is made. The study with mesocosms or microcosms is very useful to get an idea of how nanoparticles interact with sediments or wetland waters since they can be added to other components, precipitate or dissolve. With these studies we can have an idea of the contamination that this type of materials can cause in these areas since the province of Jaén has numerous ecosystems of this type and in this province agricultural activity is highly accentuated, especially in the cultivation of olive groves.

1. INTRODUCCIÓN

Los humedales mediterráneos son sistemas ecológicos con una amplia variedad de recursos naturales con valores ambientales, sociales y científicos (*Bernaldez 1987*).

En España, estos ecosistemas han estado sometidos a una fuerte influencia humana ya que son uno de los sistemas naturales más alterados por la creación y desarrollo de paisajes agrícola (*Casado & Montes 1995*). Las prácticas agrícolas generan problemas de contaminación que hacen disminuir la calidad del agua debido al uso de herbicidas y pesticidas que inducen cambios en las características y procesos ecológicos de los humedales.

El uso de productos fitosanitarios de base metálica como son los fungicidas o herbicidas en zonas agrícolas liberan en la superficie terrestre una cantidad significativa de nanopartículas metálicas industriales susceptibles de reaccionar con el agua y los componentes de los suelos y sedimentos los cuales pueden ser también nanopartículas creadas de forma natural (arcillas, óxidos e hidróxidos, materia orgánica...). Este tipo de partículas se reúnen frecuentemente en ambientes sedimentarios reactivos por su salinidad y condiciones redox.

La interacción entre los distintos tipos de nanopartículas del medio y la influencia de las condiciones ambientales en la solubilidad, agregación y fijación mineral de los contaminantes agrícolas nanoparticulados de metales no es aun plenamente conocida y es frecuente el planteamiento de iniciativas de investigación que reproduzcan las condiciones naturales en microcosmos y mesocosmos que permitan modelizar el comportamiento y disponibilidad ambiental de dichos contaminantes.

En este trabajo se realiza una síntesis bibliográfica sobre el interés del estudio de los mesocosmos que reproducen las condiciones ambientales de sedimentos de zonas sensibles ambientalmente en contextos de elevada presión agrícola, tales como los humedales salinos de la Depresión del Guadalquivir que aparecen en la provincia de Jaén, con el fin contribuir a la

evaluación de los factores que controlan el destino final de los contaminantes y el papel de los sedimentos en la atenuación natural de la contaminación.

2. OBJETIVOS

El presente trabajo persigue la realización de una evaluación bibliográfica sobre la aportación que realiza el trabajo experimental en mesocosmos que reproducen las condiciones ambientales de escenarios sometidos a contaminación por nanopartículas metálicas procedentes de tratamientos agrícolas.

La revisión bibliográfica permitirá evaluar la contribución de los trabajos de modelización experimental de la reactividad de las nanopartículas para comprender la reactividad de las nanopartículas en el medio ambiente mediante la determinación de las tasas de transformación de nanopartículas, sus mecanismos de transformación, la identificación de los compartimentos ambientales donde ocurren las transformaciones y los procesos geoquímicos que pueden afectar el destino de las nanopartículas

3. METODOLOGÍA DE BÚSQUEDA

Para realizar el presente trabajo, la información fue buscada en la página de Web of Science. Para el primer apartado se hicieron dos búsquedas, en la primera se utilizó las palabras clave “wetlands” y “Jaén”. En este caso obtuvimos 5 resultados de los cuales dos de los artículos se asemejaban a la información requerida. En la segunda búsqueda las palabras claves fueron más concretas, estas palabras fueron “wetlands”, “mediterranean”, “olive” y “agriculture”. Con dichas palabras también obtuvimos 5 resultados de los cuales se escogió uno publicado en 2005 el cual contenía la información que requería este trabajo. Para completar la información obtenida también se utilizó un libro publicado por la Conserjería del Medio Ambiente publicado en 2005.

Para el siguiente apartado se encontró 3 resultados de artículos utilizando las palabras clave “nanoparticles”, “emission”, “transport”, “particle”, “pollution”, “earth systems”. De todos los resultados encontrados se escogió

un artículo publicado en 2019 el cuál incluía la información suficiente del tema a tratar en este apartado.

Con las palabras clave “nanotechnology”, “nanopesticide”, “agricultural applications” y “plant disease” se llegó a recopilar la información para otro de los apartados. Esta vez se obtuvieron 13 resultados de los cuales se escogieron varios artículos, publicados entre 2014 al 2018, ya que contenían información semejante a la que se buscaba. Para este mismo apartado se hizo una segunda búsqueda en la cual se empleó las palabras clave “nanoparticle”, “pesticides” y “fertilizers” en la cual se obtuvo 243 resultados, pero en la primera página se encontró un artículo con información importante para el presente trabajo.

En el penúltimo apartado la información se obtuvo a través de las palabras clave “nanoparticle”, “trace-metals”, “bioavailability” y “fate”. En este caso se obtuvieron 7 resultados de los cuales se eligió un artículo en concreto pero se estudiaron algunos más para tenerse en cuenta.

Por último, se hizo una búsqueda con las palabras clave “mesocosms”, “environ”, “metal fate”, “nanoparticles” y “behavior” con la cual se obtuvieron 7 resultados de los cuales se estudió uno de ellos en profundidad publicado en 2020 y se completó la información con otro publicado en 2018.

4. LOS HUMEDALES SALINOS

4.1 Características e importancia en la provincia de Jaén

Andalucía atesora, en relación a sus zonas húmedas, uno de los patrimonios naturales más ricos y mejor conservados del Estado español e incluso de la Unión europea (*Moral et al. 2008*).

En la provincia de Jaén se han encontrado unos 90 humedales (*Ortega 2003*) repartidos por la capital y por sus municipios. Todos ellos se encuentra en una zona llamada Alto Guadalquivir la cual tiene como límites naturales las sierras Subbéticas cordobesas al oeste, Sierra Morena al norte, Sierra Mágina al sur y las Sierras de Segura y Cazorla al este (*Ortega 2003*).

Uno de los humedales que se pueden encontrar en esta zona es el humedal de Brujuelo, ubicado a 14Km al noroeste de la capital de Jaén, en la divisoria de aguas entre dos afluentes del río Guadalquivir (Figura 4.1.1): los arroyos Salado y Cañada de las Charcas. En la parte central existe una depresión endorreica kárstica de 146 ha en la que se encuentran dos humedales, el humedal de Brujuelo y el de Cirueña. El humedal de Cirueña (situado a 464m snm) se encuentra conectado mediante una zanja de drenaje al de Brujuelo (situado a 458m snm) y a su vez este último es drenado artificialmente por una segunda zanja hacia un arroyo. En consecuencia el humedal de Brujuelo se seca durante los meses de verano y el de Cirueña solo se inunda mediante los periodos de lluvias extraordinarias. Por último, cerca de la salida del túnel de drenaje del manantial de Brujuelo se encuentra un pequeño desagüe (desagüe del Brujuelo) situado a 450m snm.

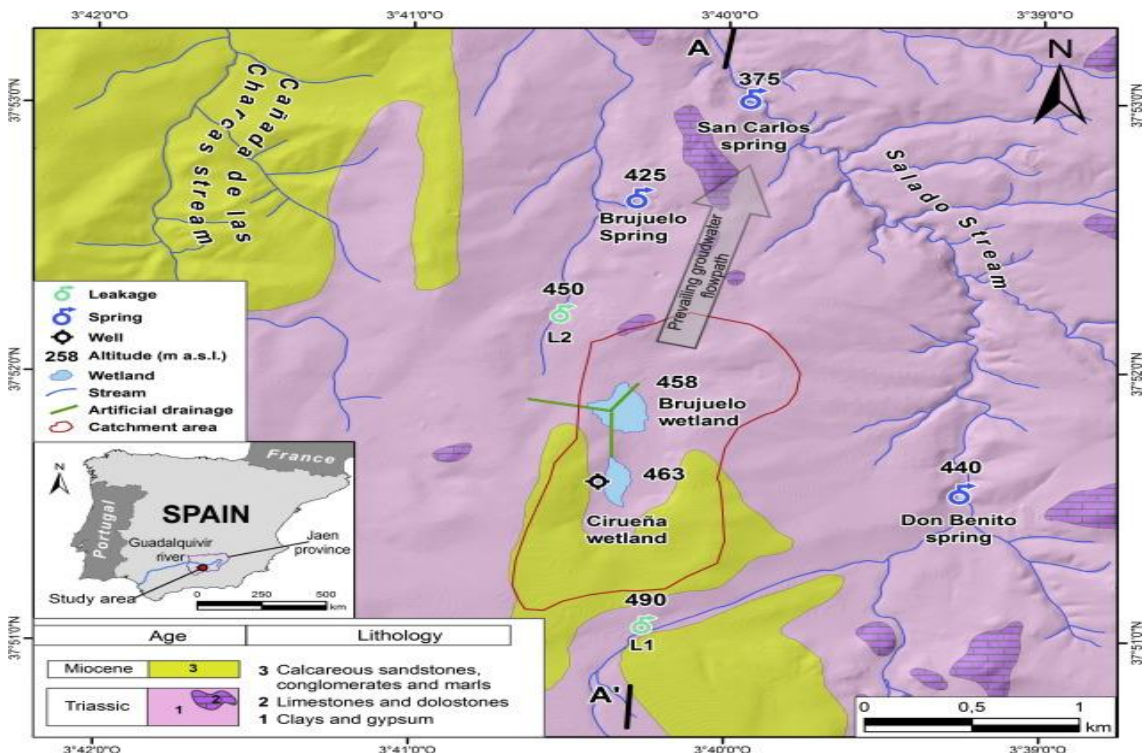


Figura 4.1.1. Entorno geológico e hidrológico de la laguna de Brujuelo. [Gil-Marquez (2017)]

Las aguas del humedal de Brujuelo presentan facies de Cl-Na a Cl-SO₄-Na-Ca y una alta variabilidad hidroquímica anual. Están subsaturadas en halita

en equilibrio con yeso y sobresaturadas en dolomita y calcita. Se ha observado que las aguas tienen una gran variabilidad que puede verse favorecida por los procesos de evaporación.

En la zona de Alto Guadalquivir también nos podemos encontrar la Laguna Honda y Laguna del Chinche. En octubre de 1994 ambas fueron incluidas en la Lista de Humedales de Importancia Internacional (*Junta de Andalucía 2015*) y han sido declaradas reservas naturales.

Laguna Honda (Figura 4.1.2) se encuentra en el municipio de Alcaudete y está situada a 460m de altitud. En ella se pueden encontrar arcillas, magras y yesos triásicos y algunos materiales carbonatados. Se alimenta principalmente por aportes de escorrentía superficial, contando con un arroyo estacional (*Conserjería de medio ambiente 2005*). Su cubeta tiene una morfología ovalada, con su eje mayor en dirección norte-sur. La zona más profunda se encuentra en su extremo sur con una profundidad máxima de metro y medio (*Consejería de Medio Ambiente, 2000, 2004*). Las aguas de esta laguna tienen una alta salinidad, en torno a 29 g/l pero se ha llegado a alcanzar un máximo de 100 g/l. Esta alta salinidad hace que cuando el nivel de agua es bajo se forme en la orilla depósitos blanquecinos debido a la precipitación de las sales (*Conserjería de medio ambiente 2005*). En cuanto a la composición iónica de sus aguas se encuentra que la mayor parte son aniones sulfatos y cloruros y cationes magnesio y sodio, por ejemplo Cl-SO₄/Mg-Na-(Ca) (*Conserjería de medio ambiente 2005*). La mayor parte de la vegetación que la rodea es olivares aunque también hay tomillares con escobones y espartales.



Figura 4.1.2. Foto de Laguna Honda [Conserjería de medio ambiente (2005)]

Otro de los humedales importantes en la provincia de Jaén es la Laguna del Chinche (Figura 4.1.3). Esta se encuentra cerca de la Laguna Honda por lo cual también está en el municipio de Alcaudete. Tiene una altitud de 460 metros y esta situada en el límite de las zonas externas de las Cordilleras Béticas con la depresión del Guadalquivir (*Conserjería de medio ambiente 2005*). Los minerales que podemos encontrar en ella son arcillas, yesos, magras y algunos materiales calcáreos. Al igual que la anterior se alimenta por escorrentía superficial porque los materiales de su cuenca de drenaje son poco permeables (*Conserjería de medio ambiente 2005*). Su cubeta es de fondo plano y tiene una morfología alargada e irregular. Sus aguas están clasificadas como subsalinas ya que tiene una salinidad del 1g/l y están compuestas por la secuencia iónica $\text{SO}_4\text{-Cl-(HCO}_3\text{)}/\text{Mg-Na-Ca}$. En cuanto a la vegetación que la rodea la mayor parte esta constituida por olivares aunque también se puede encontrar retamales o yesquerales (*Conserjería de medio ambiente 2005*).



Figura 4.1.3 Foto de Laguna del Chinche [Conserjería de medio ambiente (2005)]

La Laguna Grande (Figura 4.1.4) es otro humedal de la zona Alto Guadalquivir la cual la podemos encontrar en el municipio de Baeza. Se sitúa a 380 m de altitud y muy próxima al río Guadalquivir. Esta laguna se utiliza como embalse para el regadío de los cultivos de la zona y es la más extensa y profunda de la provincia (*Conserjería de medio ambiente 2005*). Se alimenta de acequias o conducciones que toman agua del río Torres. Las aguas de este humedal también son de característica subsalina ya que tienen una salinidad de 0,5 g/l y 1g/l y su composición química es muy

variable por lo que no se puede identificar un cuadro iónico en concreto aunque se puede decir que la mayor parte de sus aniones son cloruros y sulfatos y cationes son Na, Ca y Mg. Alrededor de este humedal la vegetación más predominante es el olivar aunque también se puede encontrar algunas encinas.



Figura 4.1.4 Foto de Laguna Grande [Conserjería de medio ambiente (2005)]

En general, en la provincia de Jaén la actividad agrícola más realizada es el cultivo de olivo por ello en la mayoría de los humedales de la zona Alto Guadalquivir están rodeados por olivos. Este hecho indica que es muy importante el estudio de nanopartículas utilizadas en esta actividad agrícola para saber cómo afecta a estos ecosistemas.

5. TIPOS DE NANOPARTÍCULAS EN EL MEDIO AMBIENTE

Una nanopartícula es cualquier material orgánico, inorgánico o mixto (organometálico) que presenta propiedades químicas, físicas y/o eléctricas distintas debido a su tamaño ultrapequeño, generalmente en la región de nanoescala (generalmente desde 1nm hasta unas pocas o varias decenas de nanómetros).

Las nanopartículas han estado presentes desde el origen de la tierra en abundancia. La vida desde la aparición de la primera célula hasta el humano moderno, ha estado en íntima asociación con las nanopartículas. En el sistema terrestre podremos encontrar tres tipos de nanopartículas (naturales, incidentales, de ingeniería) las cuales tienen propiedades físicas

y químicas diferentes en todo su rango de tamaño lo que los diferencia claramente de sus equivalentes macroscópicos.

Las nanopartículas naturales han estado presentes en el sistema terrestre y han coevolucionado con los seres vivos. Estas partículas son aquellas que se han formado en la naturaleza por procesos geoquímicos o mecánicos, sin conexión directa o indirecta con actividades humanas o procesos antropogénicos. Por otro lado están las nanopartículas incidentales que son aquellas que se han formado involuntariamente como consecuencia de cualquier influencia humana directa o indirectamente o proceso antropogénico. Este tipo de partículas han aumentado con la Revolución Industrial, hace dos siglos y medio, produciéndose y distribuyéndose por todo el mundo. En algunas áreas compiten con la cantidad de nanopartículas naturales. Las nanopartículas incidentales se forman, por ejemplo, como resultado de emisiones de fábricas y transporte, minería, incendios forestales y zonas urbanas.

Otro tipo de nanopartículas son las de ingeniería o artificiales que son aquellas que son concebidas, diseñadas y producidas intencionalmente por el ser humano. Estas junto con las incidentales son la llamadas nanopartículas antropogénicas. Este tipo de partículas se comenzaron a producir hace menos de un siglo, los primeros productos se fabricaron y comercializaron por primera vez en la década de 1940. Desde entonces las nanopartículas de ingeniería han aumentado en complejidad, variedad y sofisticación pero las nanopartículas incidentales son mucho más abundantes tanto a nivel regional como global rivalizando con las nanopartículas naturales en abundancia en muchos compartimentos del entorno natural.

Independientemente del origen de una nanopartícula, su tamaño, forma, estructura atómica y composición química son fundamentales para sus propiedades y esto las distingue de los materiales que existen en la macroescala del sistema terrestre.

6. NANOMATERIALES METÁLICOS EMPLEADOS EN LA AGRICULTURA

Las nanopartículas artificiales se consideran agentes potenciales para la agricultura como fertilizantes, potenciadores del crecimiento y pesticidas. Por lo tanto es importante comprender los mecanismos responsables de sus efectos. Varios estudios han demostrado que la aplicación de concentraciones no tóxicas puede promover la germinación de semillas, mejorar el crecimiento de las plantas y aumentar el rendimiento. Además este tipo de partículas se pueden utilizar para proteger a las plantas de impactos ambientales como el estrés salino o por sequía y disminuir la acumulación y toxicidad de metales pesados. Por ejemplo las nanopartículas de ZnO o nanopartículas a base de hierro y manganeso pueden servir como fuente de micronutrientes lo que hace que aumente la aptitud y ayuda a las plantas a hacer frente a las condiciones de estrés.

Debido al pequeño tamaño de las nanopartículas pueden ingresar a las plantas y distribuirse por diferentes lugares dentro de la planta y actuar allí (por ejemplo, desde las raíces hasta las partes por encima del suelo) (*Li et al., 2017; Zhang et al., 2019*).

Los estudios se centran en varios tipos de nanopartículas metálicas como son las nanopartículas de plata, oro, óxido de zinc y dióxido de titanio. Estas ofrecen una alternativa novedosa a los antimicrobianos convencionales para combatir el problema de la resistencia microbiana aunque esto depende del tamaño y la concentración de la nanopartícula (*Gunalan et al., 2012; Kumar y Anthony, 2016; Mohd Yusof et al., 2019; Seil y Webster, 2012*).

Este tipo de partículas tienen propiedades por las cuales se utilizan en prácticas agrícolas de precisión en las áreas de manejo de plagas, como fertilizantes, biosensores, tratamientos de aguas residuales, remediación ambiental y agentes de maduración de cultivos (*Duhan et al., 2017; Yan y Chen, 2019*).

El tamaño de las nanopartículas metálicas utilizadas en la agricultura suele oscilar entre 10 y 100 nm y se aplican directamente a las semillas, las ramas, las hojas o las raíces de las plantas para protegerlas contra plagas y patógenos, como insectos, bacterias hongos y virus. Estas sustancias han demostrado un inmenso potencial para el manejo de enfermedades de las

plantas contra los patógenos, pero su posible toxicidad y su comportamiento al interactuar con el agua, los suelos y los sedimentos han limitado parcialmente su aplicación (*Mishra y Singh, 2015*).

En la actualidad, los nanomateriales metálicos se están utilizando para mejorar los rendimientos de la producción y reemplazar los fitosanitarios metálicos iónicos tradicionales potencialmente dañinos (*Kah et al. 2018*). Sin embargo, en zonas donde la actividad agrícola es muy abundante aumenta el uso de productos agroquímicos que contienen altas concentraciones de nanopartículas lo cual podría provocar que los ambientes acuáticos cercanos a estos lugares se conviertan en sumideros ambientales importantes de estos contaminantes emergentes (*Dale et al. 2015, Kah, 2015*).

En el olivar mediterráneo es frecuente el uso de herbicidas y fungicidas que favorecen altos rendimientos de las plantaciones (*Avramidis et al. 2019*). Los aplicados más comúnmente son los fungicidas a base de Cu no nanoparticulado (hidróxido de cobre y sulfato de cobre) (*Roca et al. 2007*). Los residuos del fungicida se pueden acumular en el suelo o pueden ser arrastrados por la lluvia lo que provoca que se transfiera como contaminante los sistemas acuáticos del entorno y a sus sedimentos.

6.1 Nanopartículas de plata

Se encuentran entre las nanopartículas metálicas más estudiadas como posibles agentes antibacterianos. La acción antibacteriana se produce a través de múltiples mecanismos, lo que disminuye la probabilidad o retrasa el desarrollo de resistencia bacteriana (*Knetsch y Koole, 2011*). Uno de los mecanismos implica la liberación de los iones de plata (Ag^+), lo que lleva a la unión de este ión a la membrana celular bacteriana, lo que provoca su interrupción y finalmente la muerte celular bacteriana. Además, los iones Ag^+ influyen en los procesos metabólicos inactivando enzimas, uniéndose intracelularmente al citocromo y ácidos nucleicos bacterianos e inhibiendo la división celular de bacterias (*Prabhu y Poulouse, 2012; Shaalan et al., 2017, 2018*). Estas actividades antibacterianas están influenciadas por el tamaño, la forma, la carga y la composición del material. Sin embargo, este tipo de

nanopartículas no solo demuestran efectos antibacterianos, si no que los estudios han demostrado que pueden inhibir el crecimiento de microorganismos como hongos, parásitos y virus (Bansod *et al.*, 2015).

También se observó que al añadir este tipo de nanopartículas había un aumento en la tasa de germinación (Sotoodehnia *et al.*, 2019), además de un crecimiento en la biomasa de raíces y tallos y una mayor evapotranspiración (Wang *et al.*, 2013) (Figura 6.1.5)

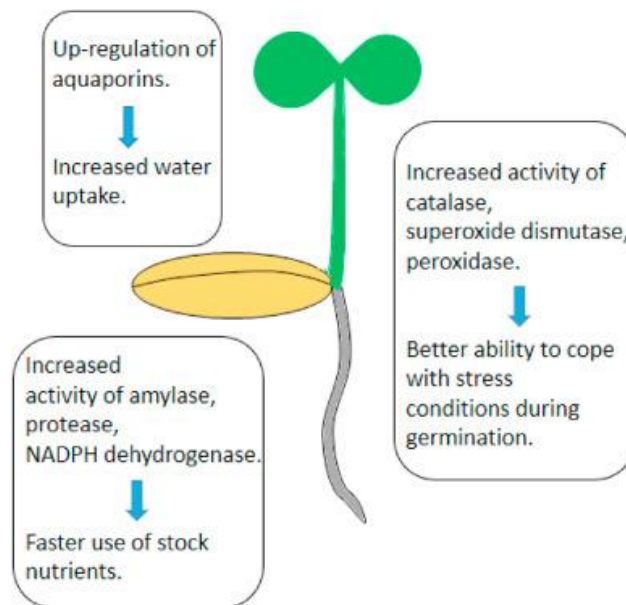


Figura 6.1.5. Efectos positivos de los NP metálicos sobre la germinación de semillas y el crecimiento de plántulas. [Landa, Premysl (2021)]

6.2 Nanopartículas de zinc

El zinc es un mineral esencial y los suelos agrícolas que son alcalinos con carbonato de calcio a menudo sufren de deficiencia de zinc (Duhan *et al.*, 2017). La deficiencia de zinc da como resultado una reducción del crecimiento de las plantas, una disminución en la capacidad para afrontar a las condiciones de estrés y una disminución de la síntesis de clorofila (Sharma *et al.*, 2013). Las nanopartículas de óxido de zinc podrían usarse como fertilizantes para mejorar la absorción y disponibilidad de zinc por las raíces para las plantas cultivadas en suelos deficientes de zinc. Los efectos de estas nanopartículas también dependen de la concentración y el tamaño de estas. Este tipo de partículas son las terceras más utilizadas de los tipos

de materiales metálicos disponibles con aproximadamente entre 550 y 33400 toneladas producidas a nivel mundial por año (*Faizan et al., 2020*). La actividad antibacteriana de estas nanopartículas se atribuye a la producción de especies reactivas de oxígeno que causan daño a la membrana celular bacteriana, lo que resulta en una fuga del contenido citoplasmático de la célula y una eventual muerte celular (*Sirelkhatim et al., 2015 ; Xia et al. al., 2006*). Además, interactúan con componentes celulares que contienen azufre y fósforo, lo que causa daño a las proteínas y altera las funciones celulares (*Raguvaran et al., 2015*). También varios estudios han confirmado que perjudican el crecimiento de algunas bacterias y hongos (*Jayaseelan et al., 2012; Swain et al., 2014; Tayel et al., 201*).

Se ha demostrado que las nanopartículas de oro actúan de manera similar a las nanopartículas de zinc como posibles nanofertilizantes, produciendo un impacto positivo en una población de rizobacterias promotoras del crecimiento de las plantas (*Shashi Kant et al., 2015*).

Por otro lado, el zinc en concentraciones altas, puede ser tóxico con efectos similares a los de los metales pesados. Promueve la generación de especies reactivas de oxígeno, el desplazamiento de otros metales de los sitios activos de las proteínas y la deficiencia de hierro y magnesio (*Sagardoy et al., 2009*).

Este tipo de nanomateriales también reduce el estrés oxidativo en plantas cultivadas en suelos contaminadas con cadmio (Figura 5.2.6)

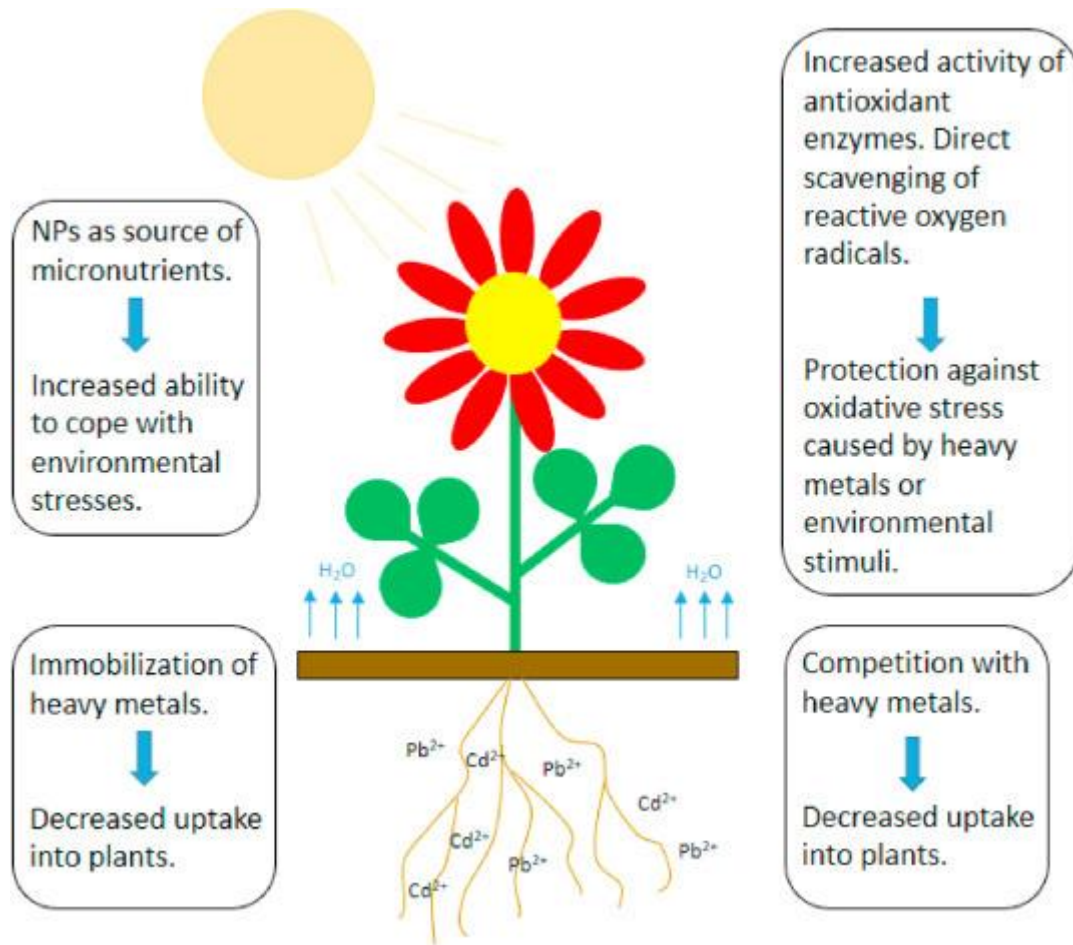


Figura 6.2.6. Efectos de los nanomateriales metálicos que protegen las plantas en condiciones de estrés.[Landa, Premysl (2021)]

Además se ha confirmado que varios métodos de aplicación de nanopartículas de ZnO pueden mejorar la biosíntesis de clorofila y la actividad fotosintética tanto en condiciones normales como en condiciones de estrés. Otro de los beneficios de este tipo de materiales son la disminución del estrés hídrico del cultivo y el aumento de nivel en la concentración de aceite y nitrógeno. Sin embargo, no se observó ningún efecto significativo en la altura de las plantas (Kolenčík *et al.*, 2019).

6.3 Nanopartículas de dióxido de titanio

Este tipo de nanopartículas son importantes por su papel como fotoprotector y fotocatalítico, dando lugar a muchas aplicaciones industriales que incluyen protección vegetal, remediación ambiental (Bessa da Silva *et al.*, 2016;

Guerra et al., 2018; Singh y Lee, 2016) y acciones antibacterianas (*Lyu et al., 2017*).

El TiO_2 se presenta en formas minerales de rutilo, anatasa y brookita, y las dos primeras se encuentran con mayor frecuencia en la naturaleza. Para la deficiencia de titanio en plantas los síntomas aún no se han descrito. Sin embargo, la fertilización con Ti puede estimular el crecimiento de las plantas aunque en altas concentraciones pueden ser fitotóxicas.

Varios estudios demuestran que la fertilización con Ti aumenta la actividad enzimática, el contenido de clorofila y carotenoides, la tasa fotosintética, la fijación simbiótica de nitrógeno y la absorción de algunos elementos como hierro y magnesio (*Dumon y Ernst, 1988; Hruby et al., 2002; Hussain et al., 2019; Lyu et al., 2017*).

En general este tipo de nanopartículas muestran un amplio espectro de efectos positivos en las plantas como una mejor biosíntesis de clorofila, una mayor fotosíntesis y un metabolismo estimulado del nitrógeno. Además, pueden afectar el nivel de fitohormonas que estimulan el crecimiento de las plantas, proteger a las plantas de la absorción de cadmio de suelos contaminados y apoyar la absorción de fósforo. La ventaja de este tipo de nanopartículas como candidatos potenciales para uso agrícola podría ser el hecho de que el TiO_2 es un aditivo alimentario común (*Weir et al., 2012*).

6.4 Nanopartículas a base de hierro

Los minerales más abundantes que contienen hierro son los sulfuros y los óxidos. Las tres formas más abundantes de encontrar estos minerales en la naturaleza son la magnetita (Fe_3O_4), la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), mientras que la pirita (FeS_2) es el mineral de sulfuro más abundante (*Ali et al., 2016; Bernát, 1983*).

El hierro es un elemento esencial para los organismos vivos. Es un componente de los cofactores enzimáticos implicados en el transporte y la detección de oxígeno, la detección de hierro o en la regulación de la estabilidad de las proteínas. Los grupos de azufre-hierro están presentes en los centros de reacción fotosintéticos y ferredoxinas (*Connorton et al., 2017*;

Hell y Stephan, 2003). A pesar de que el Fe es uno de los metales más abundantes en la corteza terrestre su biodisponibilidad para las plantas es baja y la accesibilidad a este está impulsada por el potencial redox y pH del suelo. Las condiciones aeróbicas y el pH alcalino conducen a la formación de óxidos de Fe insolubles (*Zuo y Zhang, 2011 Morrissey y Guerinot, 2009*).

La deficiencia de Fe en los cultivos es un problema común que causa clorosis foliar y disminuye el rendimiento y la calidad nutricional ya que la falta de Fe es un grave problema de salud para la población mundial según la Organización Mundial de la Salud (*OMS, 2007*).

Una propiedad interesante de este tipo de nanopartículas es su capacidad para afectar la apertura de los estomas. Hay estudios que demuestran que las nanopartículas de Fe-0 inducen la activación de la H⁺ATPasa y esto hace que mejore la apertura de los estomas. Esto causó una mayor absorción de CO₂ y un área foliar mayor (en aproximadamente el 50%) (*Kim et al., 2015*). La apertura estomática también puede causar un aumento de la tasa fotosintética, es decir, aumento de la tasa de asimilación del CO₂, de la concentración de CO₂ intracelular, de la tasa de transpiración y de la conductancia estomática. Posteriormente, esto resultó en un aumento de los niveles de carbohidratos como la glucosa, sacarosa y almidón (*Yoon et al., 2019*).

Las nanopartículas a base de hierro también afectan en la germinación y crecimiento de las plantas a través de una compleja variedad de efectos. Un estudio con semillas de arroz demostró que la adición de Fe-0 hizo que aumentara el crecimiento de las plántulas, la integridad de la membrana celular, la viabilidad celular y el contenido de clorofila y hierro en las plántulas de arroz (*Guha et al., 2018*). Por otro lado, la pirita (FeS₂) aumenta la biomasa y el área foliar de las plantas y las plantas tratadas con este tipo de nanopartículas también aumentan los niveles de Ca, Mg y Zn en las hojas (*Srivastava et al., 2014*).

6.5 Nanopartículas a base de manganeso

El manganeso es un micronutriente esencial para el crecimiento de las plantas ya que es necesario para la maquinaria fotosintética, la glicosilación o la captación de especies reactivas de oxígeno. La deficiencia de este componente puede ser un problema en suelos secos, bien aireados y calcáreos o en suelos con un alto nivel de materia orgánica pero su toxicidad puede ocurrir en suelos ácidos y con mal drenaje (Alejandro *et al.*, 2020).

La presencia de este tipo de nanopartículas en las plantas puede producir una mayor asimilación de nitrógeno y puede aumentar el crecimiento de estas. Por otro lado, se ha demostrado que el tratamiento con este tipo de nanopartículas redujo el contenido de nitrógeno en las hojas mientras que en el suelo aumentó la cantidad de nitrógeno residual y disminuyó la cantidad de fósforo y potasio en las hojas sin tener ningún efecto significativo en el crecimiento y rendimiento de las plantas. Además las nanopartículas a base de manganeso pueden aumentar la actividad de las enzimas antioxidantes y el nivel de clorofila. Sin embargo, su aplicación al suelo puede crear efectos adversos sobre la absorción del nitrógeno, fósforo y potasio por las plantas (Dimkpa *et al.* 2018).

7. FACTORES QUE CONTROLAN LA ESTABILIDAD DE LAS NANOPARTÍCULAS

Las propiedades específicas de todos los nanomateriales, naturales y antropogénicos, tienen su origen principalmente, en la proporción relativa de átomos de superficie respecto a átomos interiores. El tamaño y la forma de las nanopartículas son características esenciales porque ejercen un control fundamental sobre la reactividad y la física del transporte, condicionando de este modo el desarrollo de transformaciones químicas, y por tanto, la distribución y toxicidad de los nanomateriales.

Por ello las sustancias nanoparticuladas son fases dinámicas y, a menudo, efímeras que evolucionan química y físicamente a lo largo del tiempo a través de una interacción compleja entre sus propiedades intrínsecas y las variables ambientales del medio en el que se encuentran.

De esta forma, pequeñas variaciones en la estructura superficial debidas a pequeñas variaciones en las propiedades físico-químicas de aguas, suelos o sedimentos pueden provocar transformaciones de los nanomateriales (agregación, adsorción, disolución, alteración química, precipitación, cambio de forma...) que afectan a su comportamiento.

Agregación, precipitación y disolución son procesos clave en el comportamiento de los nanomateriales en el medio ambiente (Figura 7.7.)

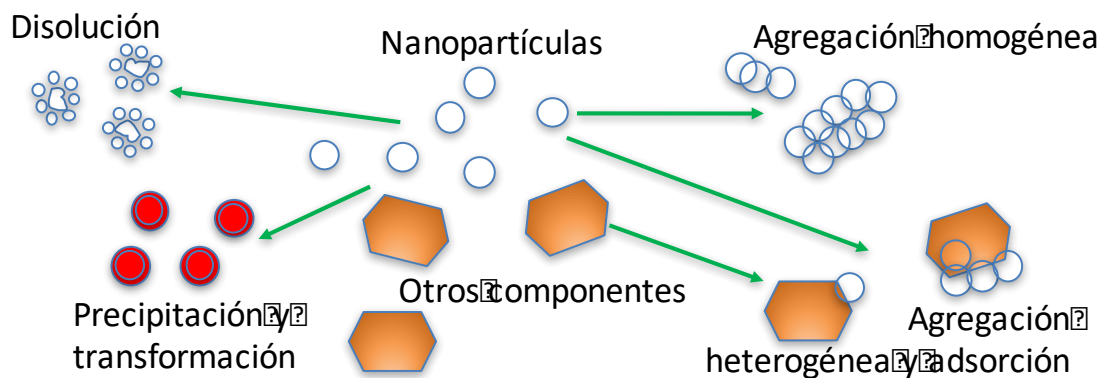


Figura 7.7. Comportamiento de los nanomateriales [Figura cedida por Juan Jiménez Millán]

Los nanomateriales pueden formar compuestos homoagregados orientados y compuestos heteroagregados de diferentes materiales inorgánicos y orgánicos (Surette y Nason, 2019). El proceso de agregación da lugar a partículas más grandes con formas complejas (Penn et al. 1998 a y b) que afectan a la reactividad y movilidad, facilitando su agregación a partículas minerales en suspensión y su acumulación gravitatoria en los sedimentos del sistema (Geitner et al. 2019).

Las tasas de disolución de partículas son difíciles de predecir para agregados de nanomateriales complejos que limitan el acceso de los fluidos a superficies de nanopartículas previamente expuestas (Liu et al. 2008). Además, estas asociaciones físicas cambian a medida que las nanopartículas se unen (Mullaugh y Luther 2011). Geitner et al. (2019) mostraron que en las nanopartículas de CeO_2 de menor tamaño, el Ce^{4+} se reducía significativamente a Ce^{3+} en medios acuáticos, incrementándose la disponibilidad de este metal en la solución.

El reciente estudio de Gao et al. (2019) ha puesto de manifiesto que, además de las propiedades de las nanopartículas, las propiedades de los suelos y sedimentos intervienen en el comportamiento y destino de los materiales nanoparticulados (el Cu en este caso) que se aplican en tratamientos agrícolas. Este estudio demostró que el pH afecta a la velocidad de disolución de las nanopartículas. Además, las superficies activas de las nanopartículas naturales de arcillas, materia orgánica e hidróxidos de Fe y Mn pueden actuar como un sumidero de las especies metálicas disueltas controlando la solubilidad general del metal (*Bonten et al. 2008, Duffner et al. 2014*). Avellan et al. (2018) mostraron que incluso nanopartículas poco reactivas, tales como las de Au (utilizadas en fungicidas), habitualmente consideradas como inertes, pueden sufrir disolución oxidativa en medios intensamente eutrofizados ricos en materia orgánica como los estudios por Simonin et al. (2018).

Por tanto, la variación de las condiciones redox por la acumulación de materia orgánica en sedimentos en ambientes continentales juega un papel importante en la movilidad de las nanopartículas metálicas. En condiciones subóxicas y anóxicas, la elevada afinidad por el S de muchos de los metales que se utilizan en nanomateriales diseñados y nanopartículas accidentales creadas por procesos que ocurren en los medios acuáticos y en sus sedimentos (Cu, Zn, Pb, Cd, Hg...) condiciona que el comportamiento de los metales en los sedimentos contaminados ricos en materia orgánica esté controlado por procesos de precipitación de sulfuros, habitualmente de tamaño nanométrico, que se convierten en auténticos sumideros de los nanomateriales contaminantes (*Wolfenden et al. 2005, Cabala et al. 2013, Smieja-Król et al. 2015, Thalman et al. 2016, Gogos et al. 2017, Gillispie et al. 2019, Ting y Hsi, 2019*).

8. ESTUDIOS DE MICROCOSMOS: EJEMPLOS

Para saber los riesgos ecológicos asociados a los usos de los nanomateriales artificiales hay que hacer evaluaciones experimentales de su comportamiento en entornos complejos. Los mesocosmos acuáticos de gran escala son una herramienta valiosa para estudiar el destino de las

nanopartículas artificiales en el medio ambiente. Proporciona información realista sobre el comportamiento, transformación e impacto de los contaminantes en un solo experimento.

El estudio (*Avellan et al 2020*) en el que se basa este apartado se desarrolló durante 9 meses y se añadieron dos nanopartículas diferentes: (1) Kocide, un fungicida agrícola a base de nano-Cu(OH)₂ que se disuelve por completo en unos pocos días en agua mesocósmica y (2) nanopartículas de Au, estas son resistentes a la disolución (oxidativa) en agua.

El objetivo de este estudio es probar la hipótesis de que las partículas de cobre en la formulación de Kocide, que se disolverán con relativa rapidez, acumularán sumideros indiferentes del humedal, mientras que las nanopartículas de Au permanecerán en la columna de agua durante más tiempo como partículas (*Avellan et al 2020*). Por otro lado, también se demostrará que las condiciones ambientales como las fluctuaciones estacionales, abundancia de ligandos, pH y gradiente redox, modificarán las estabilidades químicas de estos nanomateriales.

Los mesocosmos son cajas grandes con dimensiones de 3.66 x 1.22 x 0.81 m³. Contienen una zona inundada permanentemente (zona acuática), una zona inundada periódicamente (zona de transición) y una zona raramente inundada zona de tierras altas (Figura 8.8) (*Avellan et al 2020*).

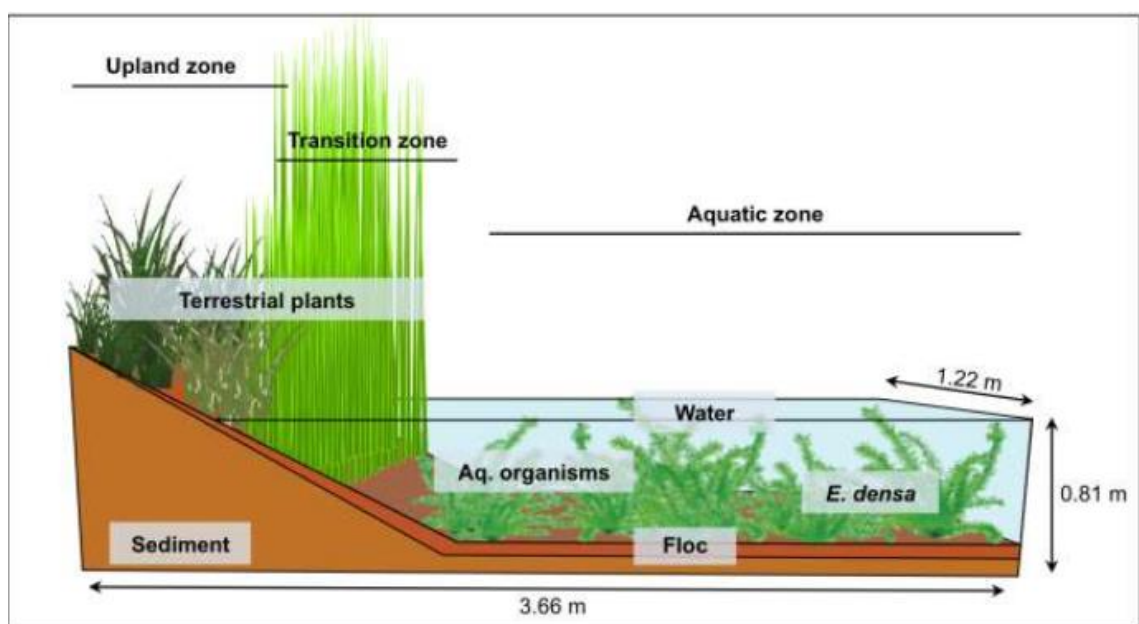


Figura 8.8. Diagrama del mesocosmo. [Avellan et al (2020)]

Varios meses antes de iniciar la exposición con las nanopartículas metálicas se agregaron al sistema plantas terrestres, organismos acuáticos y la macrófita *Egeria densa* (Avellan et al 2020). El flóculo (floc) es el sedimento superficial hecho de material floculado que sedimenta de la columna de agua.

En este estudio las adiciones de nanopartículas se realizaron semanalmente durante 273 días (39 semanas) (Avellan et al 2020). Las dosis de nanopartículas de Au y Kocide fueron lo más bajas posibles para simular un escenario de liberación crónica de dosis bajas.

Las masas de Cu y Au se determinaron en 3 meses (T1), 6 meses (T2) y 9 meses (T3) después del inicio de las adiciones de dosis semanales de nanopartículas (Figura 8.9)

Mass balance

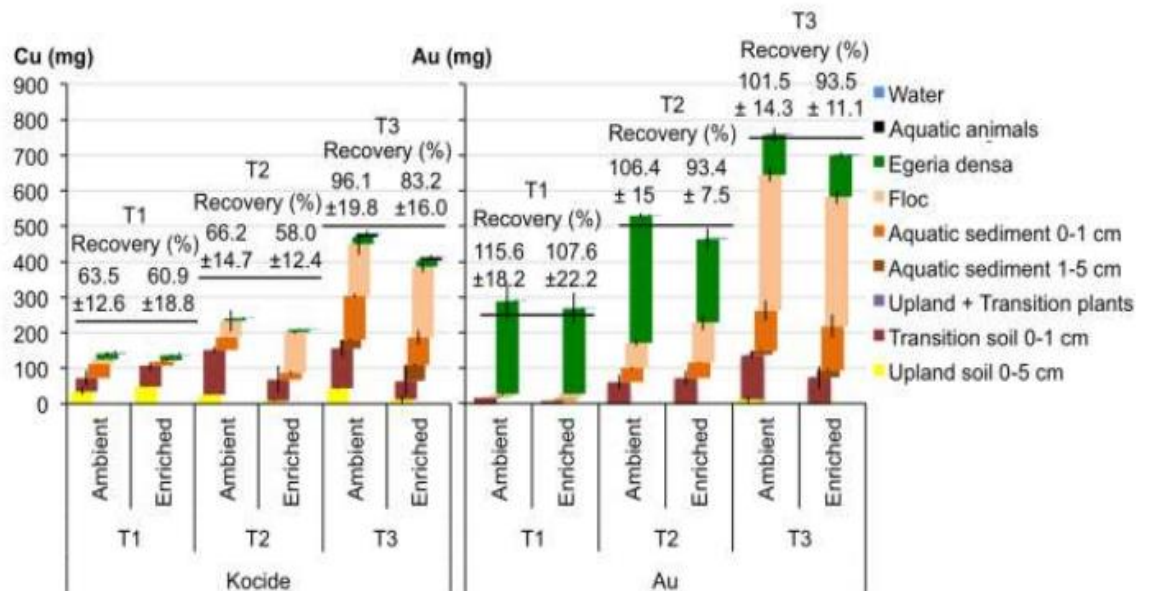


Figura 8.9. Masa del metal en cada compartimento del mesocosmo a lo largo del tiempo después de la dosificación semanal de Kocide y nanopartículas de Au. Las líneas horizontales representan las masas metálicas totales agregadas para cada punto del muestreo. [Avellan et al (2020)]

El porcentaje de recuperación de Au fue alto en todos los puntos de tiempo [de (93 ± 11) a (115 ± 18) %]. Para Cu, la recuperación de masa en T1 y T2 fue menor [de (58 ± 12) a (66 ± 15) %] que en T3 ($96 \pm 20\%$ para nutrientes ambientales y $83 \pm 16\%$ para nutrientes enriquecidos) (Avellan et al 2020). Las recuperaciones más bajas en T1 y T2 podrían ser por un muestreo imparcial debido a una distribución heterogénea del Cu en el mesocosmo. También, este hecho podría haber sido causa de que en los sedimentos profundos (1-5 cm) no se midió la masa de Cu en T1 y T2.

La distribución del metal recuperado fue muy diferente para el Cu y para el Au (Figura 8.10), lo que indica que las diferencias en la persistencia influyeron en su destino.

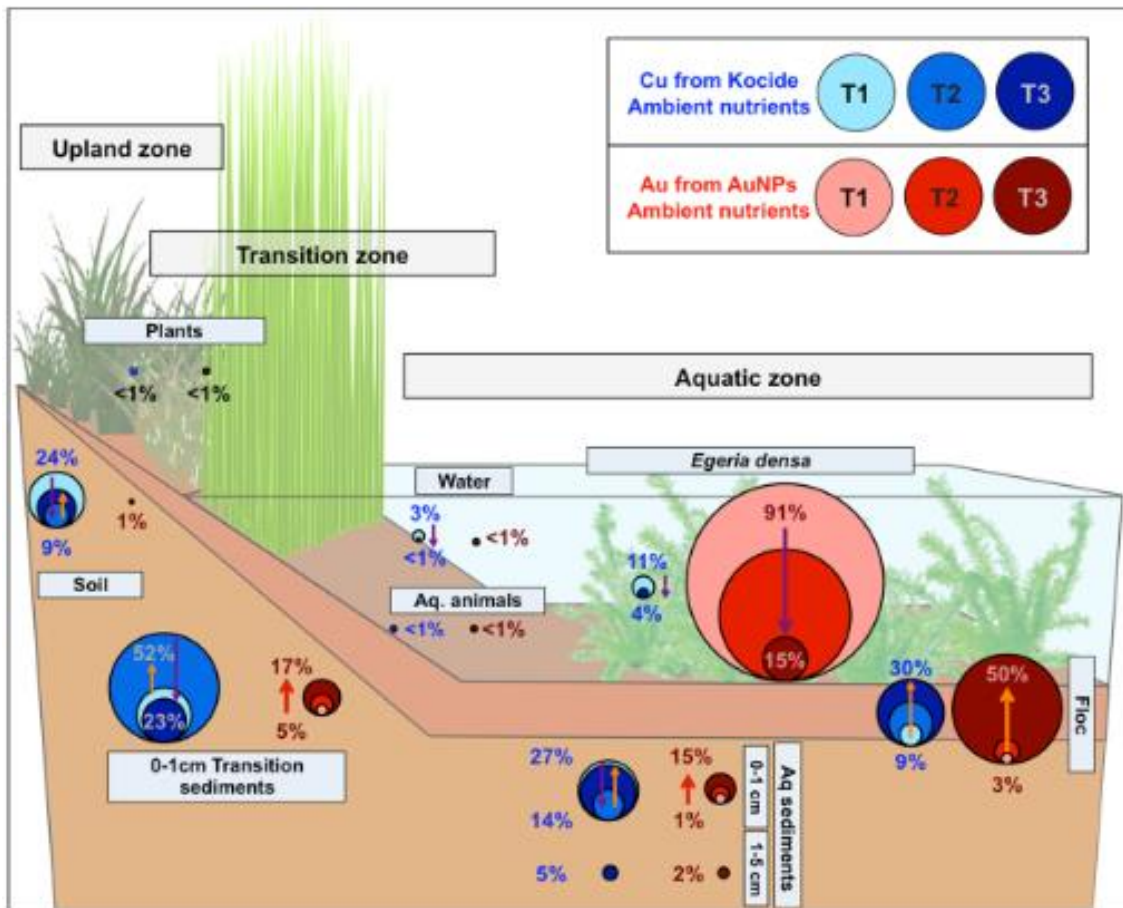


Figura 8.10. Distribución de masa metálica para el Cu de Kocide (en azul) y Au (en rojo) en los mesocosmos. Las flechas arriba y abajo muestran las tendencias entre cada punto de tiempo. [Avellan et al (2020)]

En todos los puntos de tiempo, se vio que grandes cantidades de Cu (más del 50%) se transfirió a los compartimentos no inundados (suelos de transición y tierras altas) mientras que el Au se retuvo principalmente (65-90%) en el compartimento acuático asociado a la macrófita E. densa o en la parte del floculo + el sedimento acuático (Figura 8.10) (*Avellan et al 2020*).

Esta diferencia indica la rápida disolución del Cu de Kocide en el agua del mesocosmo, lo que lo hace más concentrado en la columna de agua, más lábil y, por lo tanto, susceptible de distribución a las zonas altas y de transición a medida que fluctúan los niveles de agua.

Sin embargo, a pesar de la mayor concentración de Cu en el suelo, la concentración en las plantas terrestres no aumentó significativamente al final del experimento probablemente debido a la regulación de la absorción de Cu por estas especies de plantas terrestres.

Mientras que las concentraciones de Cu en la columna de agua eran grandes, las de Au representaron un pequeño porcentaje del total de metales agregados. Además estos porcentajes disminuyeron para el Cu (3% en T1 a 1% en T3) mientras que para el Au se mantuvieron constantes (aproximadamente 1%) (Figura 8.10) (*Avellan et al 2020*). Las diferencias de concentraciones de Cu y Au en la columna de agua sugieren que los organismos acuáticos estuvieron expuestos a diferentes niveles de los dos metales. Las concentraciones de estos metales en los animales acuáticos (peces, caracoles y macroinvertebrados) representaron menos del 1% de la masa total de nanopartículas añadidas (*Avellan et al 2020*).

El macrófita E. densa fue un reservorio importante para ambos tipos de nanopartículas aunque la absorción y asimilación de Au fue mayor que para el Cu (*Avellan et al 2020*). Las macrófitas incluyen el metal acumulado dentro del perifiton que crece en sus hojas. La concentración de metal fue constante para el Cu y disminuyó con el tiempo para Au. (Figura 8.11).

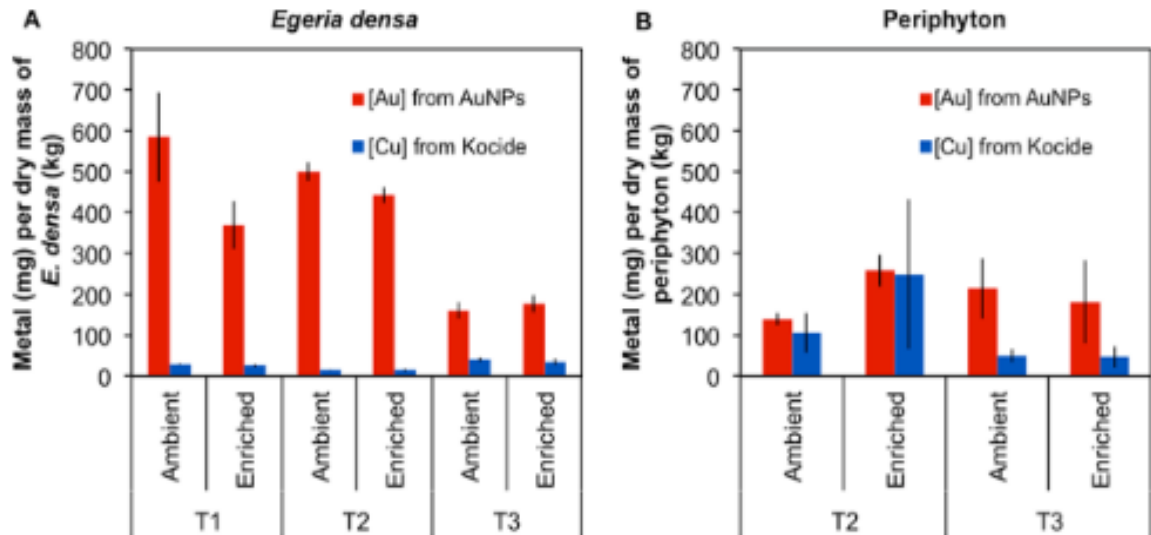


Figura 7.11. Concentración de metal (rojo: Au y azul: Cu) asociada con (A) *E. densa* y (B) su perifiton. [Avellan et al (2020)]

La concentración de Au fue asociada con *E. densa* fue alta, disminuyendo de 600 a 150 mg/Kg (figura 8.9), lo que representa del 90% (en T1) al 15% (en T3) del Au total agregado al sistema (figura 8.10) (Avellan et al 2020). En comparación, la concentración de Cu asociada con la macrófita fue más baja, oscilando entre 15 y 40 mg/Kg, lo que representa solo entre el 4% y el 11% del Cu agregado al sistema (figura 8.10). La asociación de Au con *E. densa* fue entre 10-20 veces mayor que la de Cu durante la duración total del experimento (figura 8.11 A). Sin embargo, las concentraciones de Au y Cu en las biopelículas que recubren las hojas de la macrófita solo fueron diferentes en T3 y solo por un factor de 3-4 (figura 8.11 B) (Avellan et al 2020). Esto indica que el Au se acumula en los tejidos de las macrófitas y no interactúa solamente con el perifiton que recubre su superficie. De hecho, las concentraciones de Cu y Au en *E. densa* no pueden explicarse por las concentraciones en la columna de agua o con su deposición en la superficie de la macrófita ya que hay ausencia de correlaciones entre estos rasgos y tampoco se puede relacionar con su tasa de crecimiento lo que indica que estas variaciones de concentración no se debieron a la generación de un nuevo tejido durante el crecimiento de la planta (Avellan et al 2020). Por tanto, esto sugiere que un parámetro distinto de la exposición o biodilución está afectando la captación de Au y Cu en las

macrófitas. Estas grandes diferencias en las concentraciones podría deberse a una diferencia en la homeostasis entre las especies de Au y Cu y/o en su biodisponibilidad.

La fracción de masas metálicas en E. densa disminuyó con el tiempo y una gran fracción de cada metal se transfirió posteriormente al compartimento de flóculos. Al principio del experimento (en T1 y T2) el Au que se asociaba a la E. densa fue disminuyendo pero al final del experimento se vio que el flóculo fue el principal reservorio de Au (figuras 8.11B y 8.10) (*Avellan et al 2020*). La actividad de los caracoles puede ser un conductor de ese ciclo ya que mientras pastan en el perifiton de la macrófita y las hojas pueden acumular y eliminar el metal a través de su excreción y egestión, lo que puede llevar a que los metales se acumulen en el flóculo. Otra hipótesis complementaria para explicar la transferencia de Au de E. densa al flóculo podría ser el resultado del ciclo de crecimiento de esta macrófita (*Avellan et al 2020*). Durante el transcurso de su ciclo de vida liberará tejidos vegetales muertos que se acumularan en el flóculo junto con el Au asociado a él, mientras que las hojas más jóvenes y recién desarrolladas tendrán concentraciones de metales más bajas. Por último, la asociación de Au con E. densa podría estar fuertemente relacionada con su especialidad (*Avellan et al 2020*). Los cambios en la química del agua así como en la comunidad microbiana podría ser un motor de estos cambios de biodisponibilidad.

Por otra parte, las especies de Cu presentes en el flóculo estaban principalmente en forma de sulfuro de Cu y con el Cu restante unido a fases orgánicas (*Avellan et al 2020*). El Cu procede de un producto llamado Kocide el cual, según el fabricante, contiene un 46.1% de $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Pero según sus espectros XANES el Cu en Kocide se une también a otros grupos similares al hidróxido como son los hidrogenofosfatos (Figura 8.12) lo que explica que en el flóculo haya Cu en forma de sulfuro (*Avellan et al 2020*).

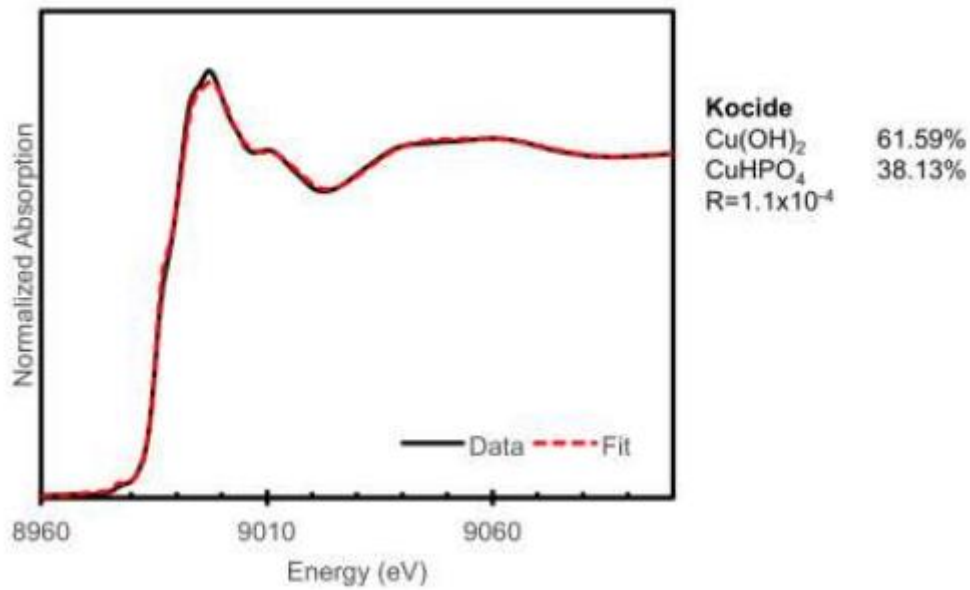


Figura 8.12. Espectros XANES de Kocide en Cu K-borde (línea negra continua) y resultados de ajuste (línea punteada roja). [Avellan et al (2020)]

En la medición no se detectó Cu(OH)₂ por tanto esto indica la disolución completa de este componente y una transformación adicional del componente nano-Cu del Kocide (Avellan et al 2020).

Las principales especies de Cu asociadas con E. densa fueron Cu-S, Cu-O/N-R sugieren un mecanismo de almacenamiento de proteínas para Cu (Avellan et al 2020). Como se ha mencionado anteriormente las concentraciones de Cu fueron constantes a lo largo del tiempo (Figura 8.13A).

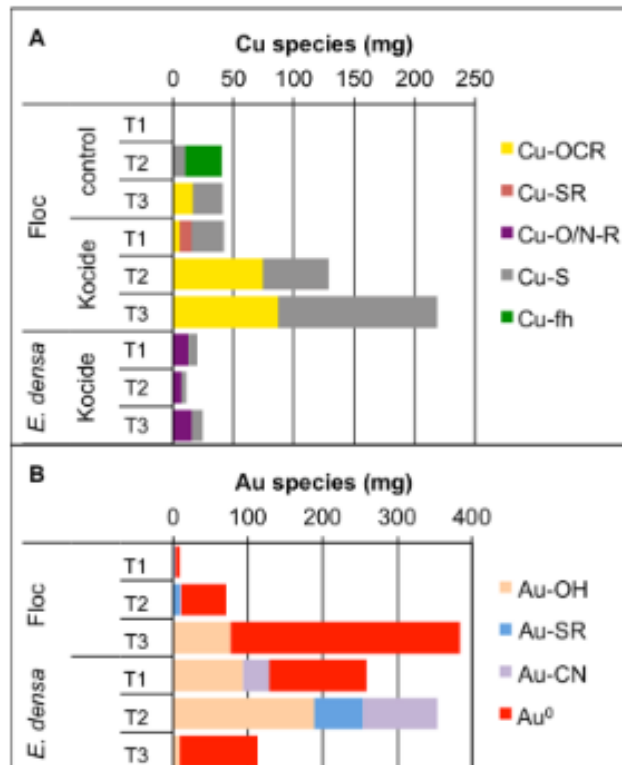


Figura 8.13. Abundancia de las diferentes especies de Cu (A) y Au (B) en el flóculo del mesocosmo y E. densa. [Avellan et al (2020)]

Estos resultados sugieren que la captación de Cu por la macrófita está regulada y/o se alcanzó una meseta de absorción máxima en los tejidos (Avellan et al 2020).

La ausencia de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ de Kocide, la similitud de las especies de Cu en el flóculo en comparación con el análisis de control y el almacenamiento similar a una proteína de Cu en E. densa indican que el Cu procedente de Kocide que se disolvió de forma rápida entró en el ciclo biogeoquímico del Cu igual que el Cu natural (Avellan et al 2020). Casi el 100% de Cu se asoció con las fases de Cu-OR durante la época de invierno ya que había una mayor cantidad de materia orgánica debido a la senescencia de las plantas y a la materia vegetal muerta. El flóculo superficial también fue un ambiente más reductor en verano ya que hubo alguna reducción de Cu a Cu^0 (Avellan et al 2020).

Con respecto a las partículas de Au, se encontró que E. densa fue el principal reservorio de estas durante los 6 primeros meses de experimento. La gran mayoría de Au asociado con E. densa se oxidó en T1 (50%) y en

T2 (100%) y se completó con –tiol, -hidróxido y cianuro (figura 7.10B) (Avellan et al 2020). Esta oxidación se debe en parte a la actividad cianogénica microbiana en el perifiton que recubre las hojas de E. densa.

En T3 la fracción y la masa total de Au asociadas con las macrófitas disminuyeron (Avellan et al 2020). Esto podría explicarse por una combinación de varios factores. En primer lugar, el cambio del sistema hacia un ambiente más reducido, como indica la variación en las concentraciones de SO_4^{2-} , O_2 disuelto y CO_2 entre el día y la noche a partir de T2, puede haber hecho que el Au pase de una especie oxidada a una reducida por tanto con esto cambiaría también su biodisponibilidad. En segundo lugar, una población de caracoles en crecimiento puede haber reducido o modificado la biomasa de las poblaciones de perifiton en las hojas de E. densa, disminuyendo la actividad microbiana responsable de la biodisolución del Au y, por lo tanto, su potencial de absorción por parte de la macrófita (Avellan et al 2020). Finalmente, la renovación de biomasa de E. densa debido al ciclo de senescencia-reactivación de las macrófitas en ese periodo, y/o el crecimiento limitado debido a una floración de algas, podría haber influido en la sedimentación de Au.

Después de la floculación, una fracción del Au presente en el flujo (10% en T2 y hasta 20% en T3) se oxidó y se complementó con especies de tiol- o –hidróxido. Los ligandos de tiol- podrían provenir de la actividad microbiana y de las moléculas de carbono orgánico disuelto (Avellan et al 2020). Por último, la presencia de especies de Au en el flóculo contrasta con las especies oxidadas abundantes en T1 y T2, lo que sugiere cierta reducción del Au oxidado. Esto puede explicarse por el gradiente de pH desde la columna de agua (pH 7-9) al compartimento del flóculo (pH ~6.5) (figura 8.14), así como el ambiente más reducido en el compartimento de flóculos superficiales de sedimentos (Avellan et al 2020). Se ha demostrado que el estado de oxidación del Au es muy sensible a las variaciones de pH y redox en este tipo de entornos.

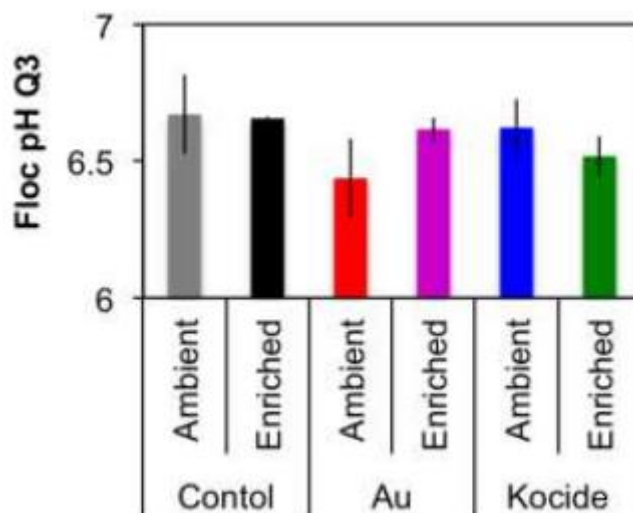


Figura 8.14. pH del flóculo a T3 (9meses) en los diferentes mesocosmos.[Avellan et al (2020)]

9. DISCUSIÓN

Los estudios de mesocosmos nos dan una idea de como las nanopartículas afectan a los ecosistemas acuáticos cercanos a las zonas de actividad agrícola. En el presente trabajo se han relacionado dos tipos de nanopartículas, las de Cu y las de Au y los resultados han mostrado que cada una reacciona de forma diferente en cada compartimento de este tipo de ecosistemas. Por ejemplo, se ha visto que las nanopartículas de Cu en el agua se disuelve rápidamente lo cual no afecta a esta, sin embargo, en las zonas no inundadas la cantidad de Cu es mayor por lo que este se acumula en el suelo pudiendo contaminarlo (*Avellan et al 2020*). Otro hecho demostrado es que aunque el Cu esté acumulado en el suelo las plantas terrestres no lo absorberían, por lo tanto, no afectaría a las plantas que hay alrededor de las zonas acuáticas. En cambio, en las plantas acuáticas, como son las macrófitas, si se acumularía cierta cantidad de este nanomaterial que sería debido a que el Cu que proviene de las nanopartículas al disolverse en el agua entraría en el ciclo bioquímico de forma similar que el Cu natural (*Avellan et al 2020*).

Por otro lado también se ha demostrado que el Au actuaría de una forma muy diferente a la que se pensaba. En principio las nanopartículas de Au

deberían de ser inertes y no interactuar con ninguno de los compartimentos de estos ecosistemas (*Geitner et al. 2018*). Sin embargo, con los estudios en mesocosmos se ha comprobado que este tipo de nanomaterial no se acumula en las tierras no inundadas pero sí reaccionaría con los sedimentos de la zona acuática y en los seres vivos que la componen. Por ejemplo, en principio las macrófitas absorben el Au, esto indica, que este pasaría a los tejidos de la planta. Su concentración va disminuyendo a lo largo del tiempo ya que esta nanopartícula pasaría al flóculo (la zona más superficial de los sedimentos acuáticos) debido al ciclo de crecimiento de las macrófitas el cual libera tejidos muertos asociados a Au y al pastoreo de los caracoles que absorben la nanopartícula en las hojas de las macrófitas y con la excreción liberarían al flóculo este Au (*Avellan et al 2020*).

Este tipo de estudios también nos dan idea que las condiciones ambientales son importantes para saber la reactividad con el medio de las nanopartículas metálicas. En este caso se ha demostrado que la acumulación de Au en la macrófita esté influenciada, además de por el ciclo de la vida de esta y por la actividad de pastoreo, por la variación estacional que modifica el pH y los potenciales redox (*Avellan et al 2020*).

Otro aspecto importante es que los organismos vivos que habitan las aguas de humedales absorben este tipo de nanopartículas y aunque en los estudios se detectara una cantidad mínima acumulada en ellos (*Avellan et al 2020*) se estaría exponiendo a estos seres vivos a partículas de metales lo cual a largo plazo podría ser un problema importante, ya que podría afectarles a su salud produciéndole enfermedades.

Los resultados del estudio de *Avellan et al 2020* son similares a trabajos anteriores los cuales se utilizaron nanopartículas de CeO_2 del mismo tamaño (*Geitner et al. 2018*). En este caso se vio que los caracoles acumularían ciertas concentraciones de estas partículas y que en las tierras altas, es decir, aquellas que no están inundadas, no se encontró ningún sumidero de las nanopartículas de CeO_2 al igual que ha pasado en este estudio con el Au.

Por el contrario, hay estudios que demuestran que hay tipos de nanomateriales que son beneficiosos para las plantas (*Landa, Premysl 2021*) y podrían ser utilizados para la fabricación de nanofertilizantes ya que tienen un potencial prometedor. Sin embargo, para su uso práctico como fertilizantes o herbicidas hay que definir mejor el mecanismo específico de su acción y las condiciones necesarias para su aplicación exitosa y segura.

10. CONCLUSIONES

En los capítulos anteriores se ha demostrado que hay tipos de nanopartículas que pueden ser beneficiosas para la agricultura ya que pueden estimular la germinación, el crecimiento y el rendimiento de las plantas así como también pueden proteger a las plantas de los efectos negativos causados por diversas tensiones ambientales (*Landa, Premysl 2021*). Sin embargo, para utilizar este tipo de partículas hay que hacer un análisis exhaustivo ya que la mayoría de ellas si se utilizan en concentraciones muy altas pueden ser perjudiciales tanto para las plantas como para el medio ambiente. Este tipo de análisis se puede hacer con el estudio de mesocosmos o microcosmos los cuales te pueden dar información acerca de la reactividad de este tipo de nanomateriales con el medio.

El objetivo de este trabajo era tener una idea de cómo interaccionan las nanopartículas metálicas con los sedimentos de humedales salinos la cual daría una idea si este tipo de materiales son perjudiciales para estos ecosistemas. En el trabajo realizado por Avellan et al 2020 se ha demostrado que las nanopartículas de Cu, procedentes de un herbicida utilizado frecuentemente en la agricultura, en los sedimentos acuáticos se asocia a otros elementos como sulfuros y fases orgánicas. Este hecho y que se viera un almacenamiento igual que una proteína de Cu en las macrófitas indicarían que el Cu entra en el ciclo biogeoquímico del Cu y actuaría como el Cu natural (Avellan et al 2020). Esto nos indica que los sedimentos podrían ser una atenuación de la contaminación si se utilizan concentraciones bajas de nanopartículas de Cu ya que la mayor parte del

Cu se comportará como el cobre natural siendo absorbido por las plantas las cuales lo utilizarán en procesos vitales de las células.

Por otro lado, las nanopartículas de Au reaccionarían de forma totalmente diferente a las anteriores. Avellan et al 2020 dedujo que esta nanopartícula metálica se asociaría tanto a las hojas como a los tejidos de las macrófitas que viven en las aguas de los humedales. Por el pastoreo en el perifiton y el ciclo de crecimiento de estas, que libera tejidos muertos con concentraciones de Au, se acumularían grandes cantidades de Au en los sedimentos de estos ecosistemas acuáticos. En ellos no se asocian a ningún tipo de elementos si no que se reduce a Au⁰. Este hecho demuestra que los sedimentos en este caso no atenúan la concentración de este tipo de nanopartícula metálica aunque se utilicen en cantidades muy pequeñas ya que se irán acumulando en los sedimentos y a largo plazo podría haber un problema de contaminación importante cambiando las propiedades nutritivas de los sedimentos.

11. BIBLIOGRAFÍA

Avellan A, Simonin M, Anderson SM, Geitner, NK y 18 más (2020) Differential Reactivity of Copper- and Gold-Based Nanomaterials Controls Their Seasonal Biogeochemical Cycling and Fate in a Freshwater Wetland Mesocosm. *Environ. Sci. Technol.* 54, 3, 1533-1544.

Avellan A, Simonin M, McGivney E, Bossa N y 7 más (2018) Gold nanoparticle biodissolution by a freshwater macrophyte and its associated microbiome. *Nature Nanotechnology* 13, 1072–1077.

Avramidis P, Barouchas P, Dünwald T, Unkel I Panagiotaras D (2019) The Influence of Olive Orchards Copper-Based Fungicide Use, in Soils and Sediments—The Case of Aetoliko (Etoliko) Lagoon Western Greece. *Geosciences* 9, 267, doi:10.3390/geosciences9060267

Bartolomé Andreo, Jose Manuel Gil-Marquez, Matías Mudarra, Luis Linares, Francisco Carrasco (2016) Hypothesis on the hydrogeological context of wetland areas and springs related to evaporitic karst aquifers (Ma

- ´laga, Co ´rdoba and Jae ´n provinces, Southern Spain). *Environ Earth Sci* 75:759 DOI 10.1007/s12665-016-5545-1.
- Consejería de Medio Ambiente, Junta de Andalucía (2005) Caracterización ambiental de Humedales en Andalucía. <http://www.juntadeandalucia.es>.
- Gao X, Rodrigues SM, Spielman-Sun E, Lopes S, Rodrigues S, Zhang Y, Avellan A, Duarte R, Duarte A, Casman EA, Lowry GV (2019) Effect of Soil Organic Matter, Soil pH, and Moisture Content on Solubility and Dissolution Rate of CuO NPs in Soil. *Environ. Sci. Technol.* 53, 4959–4967.
- Geitner N, Cooper JN, Avellan A, & Hsu-Kim H (2018) Size-Based Differential Transport, Uptake, and Mass Distribution of Ceria (CeO₂) Nanoparticles in Wetland Mesocosms. *Environ. Sci. Technol.* 52:17: 9768-9776.
- Gil-Márquez José Manuel, Juan Antonio Barberáa, Bartolomé Androea, Matías Mudarraa (2017) Geochemical evolution of groundwater in an evaporite karst system: Brujuelo area (Jaén, S Spain).
- Gogos A, Thalmann B, Voegelin A, Kaegi R (2017) Sulfidation kinetics of copper oxide nanoparticles. *Environmental Science: Nano* 4(8), 1733-1741.
- G. Parra, R. Jiménez-Melero, F. Guerrero (2005) Agricultural impacts on Mediterranean wetlands : the effect of pesticides on survival and hatching rates in copepods. *Ann. Limnol. Int. J. Limn.*, 41 (3), 161-167.
- Hochella Jr. MF, Mogk DW, Ranville J, Allen IC y 10 más (2019) *Natural, incidental, and engineered nanomaterials and their impacts on the Earth system*. *Science* 363, eaau8299.
- Kah M (2015) Nanopesticides and Nanofertilizers: Emerging Contaminants or Opportunities for Risk Mitigation? *Front. Chem.* 3, 64. doi: 10.3389/fchem.2015.00064

- Kah M, Kookana RS, Gogos A, Bucheli TD (2018) A critical evaluation of nanopesticides and nanofertilizers against their conventional analogues. *Nature Nanotechnology* 13, 677–684.
- Kah M, Hofmann T (2014) Nanopesticide research: Current trends and future priorities. *Environ. Int.* 63, 224–235.
- Landa, Premysl (2021) Positive effects of metallic nanoparticles on plants: Overview of involved mechanisms. *Plant Physiology and Biochemistry*
- Smieja-Król B, Janeczek J, Bauerek A, Thorseth IH (2015) The role of authigenic sulfides in immobilization of potentially toxic metals in the Bagno Bory wetland, southern Poland. *Environ. Sci. Poll. Res.* 22, 15495–15505.
- Surette MC, Nason JA (2019) Nanoparticle aggregation in a freshwater river: the role of engineered surface coatings. *Environ. Sci.: Nano* 6, 540.
- Wolfenden S, Charnock JM, Hilton J, Livens FR, Vaughan DJ (2005) Sulfide species as a sink for mercury in lake sediments. *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 6644–6648.
- Worrall EA, Hamid A, Mody KT, Mitter N, Pappu HR (2018) Nanotechnology for Plant Disease Management. *Agronomy* 8, 285, doi:10.3390/agronomy8120285

