

Uso de nanopartículas para la protección contra el deterioro de madera patrimonial

Paula V. Alfieri^{1,a}, Guadalupe Canosa^{2,3,b} y Carlos A. Guidice^{3,c}

¹ LEMIT, CICPBA. Calle 52 e/ 121 y 122, La Plata, Argentina

² CIDEPINT, CONICET. Calle 52 e/ 121 y 122, La Plata, Argentina

³ UTN-FRLP. Calle 60 y 124, Berisso, Argentina

^a paulaalfieri@gmail.com, ^b guadalupecanosa@yahoo.com.ar, ^c giudiceca@gmail.com

Palabras-clave: Maderas, nanocompuestos, protección, ignífugo, hidrorrepelencia, biocida

RESUMEN

La madera, por su composición química, es muy susceptible a la acción de agentes bióticos y abióticos: se pueden mencionar como los tres principales, hongos xilófagos, humedad y fuego. Por ello, en este trabajo se formularon nanosistemas ignífugos, hidrorrepelentes y protectores contra el biodeterioro basados en nanoplata, nano óxido de cobre, nanozinc y nanosílice. Dado que estos nanocompuestos tienen la capacidad de cargarse según el pH del medio, las soluciones se formularon con los dos perfiles de pH=3 y pH=8 (los cambios de pH se manejaron con el agregado de HCl o NH₄OH en el momento de ser aplicado) y se analizó la capacidad de interacción. Las soluciones de las nanopartículas son de base alcohólica y las concentraciones variaron del 1 al 10% m/v. Las impregnaciones se realizaron por inmersión.

Los resultados indicaron que todos los sistemas formulados generaron una buena protección contra los hongos y redujeron significativamente la absorción de agua debido a la modificación química y estructural de la pared celular. Además, mostraron a través de ensayos en Cabina Horizontal-Vertical y en una Cámara OI una buena eficiencia retardante del fuego debido a la carga inorgánica agregada y a la generación de un char más resistente dado fundamentalmente por la capacidad de absorción de energía de las nanopartículas.

INTRODUCCIÓN

La protección del patrimonio cultural forma parte integral de la riqueza material y espiritual mundial. El patrimonio cultural, movable e inmovible, junto con el entorno natural y el patrimonio cultural inmaterial, representa valores que contribuyen a la educación y a la cultura social de la colectividad. Asimismo, tiene un impacto económico importante porque, junto con el entorno natural, representa el prerrequisito básico para una próspera industria del turismo (1-4).

Por lo mencionado, surge la necesidad de desarrollar modernos productos tecnológicos no contaminantes para la protección de bienes patrimoniales y que además construya un puente entre los conocimientos básicos generados como producto de la investigación científica y la ciencia aplicada. Conocer qué tipo de deterioro se produce y cómo impacta en las propiedades físico-mecánicas de los materiales son cuestiones importantes que deben considerarse para que las construcciones realizadas puedan ser conservadas o consolidadas adecuadamente (5).

En este aspecto se intenta aplicar los conocimientos de la biología y la química como herramientas aptas para evaluar los factores fundamentales que afectan al patrimonio y encontrar las soluciones tecnológicas más adecuadas. Con esto se dará respuesta a la amplia variedad de temas involucrados en la correcta protección de los materiales teniendo en cuenta los requisitos base necesarios para resolver el problema de la preservación del patrimonio contemplando la eficiencia, el cuidado del medioambiente y la economía.

La madera, por su composición química, es muy susceptible a la acción de agentes bióticos y abióticos: se pueden mencionar como los tres principales, hongos xilófagos, humedad y fuego. La intensidad de las alteraciones biológicas se produce en función de los componentes orgánicos disponibles y de las condiciones ambientales; la adsorción y desorción de agua hacen que la madera pierda sus propiedades físico-mecánicas como por ejemplo la estabilidad dimensional; y por último, las significativas pérdidas por acción del fuego fundamentan la investigación y el desarrollo de productos contra el mismo ya que las pérdidas humanas, económicas y culturales ocasionadas por los incendios son irreversibles. Por estos motivos, en los países con desarrollo científico-tecnológico se intenta dar una respuesta adecuada a la amplia variedad de temas involucrados en la correcta protección de la madera y la protección de bosques naturales vírgenes. Así, los requisitos necesarios para resolver el problema de la preservación de la madera son: (i) conocer en profundidad la composición química, estructura y propiedades del material a proteger, (ii) profundizar el estudio de los mecanismos de los agentes destructores y finalmente, (iii) seleccionar en forma correcta los materiales protectores contemplando la eficiencia, el cuidado del medioambiente y la economía (6-10).

Se entiende como preservación de maderas al conjunto de técnicas que aplican sustancias protectoras a las mismas para evitar que sean afectadas por agentes destructores. En la última década, numerosos autores han reportado el desarrollo de antimicrobianos de base nanotecnológica con un rendimiento superior a los tradicionalmente utilizados (11).

Este comportamiento es debido en parte a que los materiales nanométricos presentan un área superficial muy elevada, y por otro lado porque este tipo de compuestos encuentran nuevos mecanismos de acción para interactuar con los sistemas biológicos. Sin embargo, son muy escasos los estudios de este tipo de materiales como impregnantes. Desde los primeros trabajos sobre las nanopartículas de oro hasta el reciente desarrollo de nanoláminas de grafeno, los nanomateriales que se han manufacturado, descubierto y estudiado en diversos campos son innumerables y más aún, sus posibles combinaciones llevan a resultados no observados en otros sistemas con los mismos fines (12-17).

Por lo arriba mencionado el objetivo del presente trabajo se formularon nanosistemas ignífugos, hidrorrepelentes y protectores contra el biodeterioro basados en nanoplata, nano óxido de cobre, nanozinc y nanosílice. para la protección de maderas contra el deterioro.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se formularon nanosistemas ignífugos, hidrorrepelentes y protectores contra el biodeterioro basados en nanoplata, nano óxido de cobre, nanozinc y nanosílice. Dado que estos nanocompuestos tienen la capacidad de cargarse según el pH del medio, las soluciones se formularon con los dos perfiles de pH=3 y pH=8 (los cambios de pH se manejaron con el agregado de HCl o NaOH en el momento de ser aplicado) y se analizó la capacidad de interacción. Las soluciones de las nanopartículas son de base alcohólica y las concentraciones variaron del 1 al 10% m/v.

Las impregnaciones se realizaron por inmersión. Para la aplicación de este método, se utiliza preservantes oleosos u oleosolubles durante un tiempo determinado que dependerá de la especie, del tipo de solución y dimensiones de la madera, y la temperatura que debe estar entre 80 a 100 °C sin poner en peligro la marcha de la operación o la eficacia del preservante utilizado. Al calentarse la madera, el aire contenido en el interior se expande y sale de ella, luego durante el enfriamiento se produce el vacío parcial que favorece la penetración e incrementa la absorción del preservante.

Para este proceso las maderas sumergidas en agua a 100 °C en agua durante 30 minutos, luego fueron extraídas y secadas con un ligero vacío durante 30 minutos; pasado ese tiempo se agregó la solución impregnante a temperatura ambiente y se dejó reposar durante tres días. Luego, se retiró la solución impregnante, se quitó el exceso con papel absorbente, se le aplicó un ligero vacío y se llevó a estufa durante 3 semanas para permitir el curado, Figura 1.



Figura 1. Dispositivo armado para realizar impregnación: este consta de una bomba de vacío y un disecador que actúa de contenedor para aplicar vacío del método.

- **Resistencia a la acción fúngica**

Las muestras de madera se expusieron a las cuatro especies de hongos xilófagos mencionadas representando a cada una de las pudriciones en condiciones de laboratorio, siguiendo los lineamientos generales de la norma ASTM D 2017 (18).

La evaluación del comportamiento se determinará gravimétricamente por pérdida de peso y por observación a micro y macro escala del estado del sustrato.

Los organismos fueron activados previamente al inóculo en 100 ml de medio básico (glucosa 20 g/L, peptona 5 g/L, CuSO_4 1 g/L, MgSO_4 0.5 g/L) y se cultivaron a 28°C una semana antes de inocular la madera. Los pellets miceliales se cosecharon después de 5 días; se añadieron 100 mL de agua destilada y se mezclaron con un agitador de laboratorio durante 30 segundos a 5000 rpm. Esta suspensión sirvió como inóculo. Las muestras de madera se esterilizaron en una autoclave durante 20 minutos a 121 °C y después se inocularon con 5 ml de inóculo. Los cultivos inoculados se incubaron estáticamente a 28 °C durante 4, 8, 12 y 16 semanas. Los sólidos se lavaron y se secaron en un horno a 60 °C hasta un peso constante. La muestra no inoculada sirvió como testigo. Todos los experimentos se realizaron por triplicado.

Lo inóculos se llevaron a cabo en recipientes con arena esterilizada como superficie de apoyo de las probeta de madera, utilizándola como vehículo de retención de agua para otorgar humedad al sistema. El agregado de agua fue controlado, siendo de 12,5 ml de agua destilada dos veces por semana.

Luego, los paneles fueron extraídos de los frascos de cultivo, se le retiraron los micelos y finalmente, fueron colocados en estufa a 100 ± 3 °C hasta peso constante. La pérdida de peso se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Pérdida de peso, \%} = [(P_o - P_f) / P_o] \times 100$$

donde P_o y P_f son respectivamente los pesos de las muestras secas sin exposición y con exposición a los hongos.

Dado que la pérdida de peso se correlaciona directamente con la degradación de la madera, ésta se utilizó como una medida de la resistencia a la a este agente degradante: por gravimetría se registraron los pesos de las muestras secas con y sin exposición a los hongos, luego se calcularon los pesos relativos y se clasificaron en el rango de 1 (muy resistente) a 4 (no resistente).

- **Estabilidad dimensional y eficiencia de repelencia al agua**

La estabilidad dimensional se determinó midiendo los valores de la absorción de agua (WA), la hinchamiento (VS) y la eficacia de repelencia al agua (WRE) usando el método de inmersión en agua del ensayo de Rowell y Ellis, 1978 (19), mediante la aplicación de ciclos de secado-agua-remojo. Las probetas fueron expuestas a una serie de ocho ciclos, en donde cada uno de ellos incluye el siguiente procedimiento: secado en horno a 103 °C, hasta peso es constante, luego las probetas son colocadas en un recipiente con agua durante destilada 24 horas a temperatura ambiente (25 °C), aquí se mide el cambio de volumen (cambio de longitud radial y tangencial, medido con calibre) y de masa de las muestras pesaje en balanza de precisión). Se vuelve a secar y se mide nuevamente masa y volumen. Según los autores del ensayo, se considera que 8 ciclos son suficientes para obtener la estabilidad dimensional de la madera ensayada.

Una vez obtenido esos datos se calcularon los coeficientes mencionados mediante las siguientes ecuaciones:

$$WA = 100 \times \left(\frac{M_2 - M_1}{M_1} \right) \quad (1)$$

donde WA es la absorción de agua (%), M_1 es el peso de las maderas secas y M_2 es el peso de las maderas saturadas.

$$VS = 100 \times \left(\frac{V_2 - V_1}{V_1} \right) \quad (2)$$

donde VS es el hinchamiento volumétrico (%), V_1 volumen de las maderas secas y V_2 es el volumen de las maderas saturadas.

$$WRE = 100 \times \left(\frac{WA_2 - WA_1}{WA_1} \right) \quad (3)$$

donde WRE es la repelencia al agua efectiva (water repellent effectiveness, %), WA_1 y WA_2 son las velocidades de absorción de agua de las muestras no tratadas y las tratadas, respectivamente.

- **Absorción capilar de agua**

El tamaño de las probetas fue de 80x80x40 mm (radial x tangencial x axial). El ensayo se llevó a cabo según los lineamientos de la norma ISO 15148 (20). Se barnizaron las caras de ensayo mientras que las caras laterales de las probetas se impermeabilizaron con un esmalte bituminoso. Las probetas se dispusieron en una estufa de convección en condiciones de humedad y temperaturas controladas (50% y 23 °C, respectivamente), hasta alcanzar peso constante (P1).

Posteriormente, las probetas se ubicaron sobre un bastidor sumergiendo en agua destilada la cara de ensayo (80x80 mm) a una profundidad constante de 2 mm. Luego de 24 h de inmersión, las probetas fueron extraídas, secadas superficialmente con papel y pesadas (P2).

La representación gráfica de la absorción de agua ($P = P2 - P1$) en función de la raíz cuadrada del tiempo (t) permitió obtener, durante la fase inicial de absorción capilar, una recta cuya pendiente se denomina usualmente coeficiente de absorción de agua (w), el que describe la tasa de absorción capilar del material.

- **Comportamiento frente al fuego**

o *Determinación del índice de oxígeno*

El ensayo de determinación del Índice de Oxígeno (OI), objeto de la norma ASTM D 2863 (21), determina la mínima concentración de oxígeno en una mezcla con nitrógeno, que puede mantener la combustión de un material en condiciones de equilibrio, como la combustión de una vela; es decir, que el índice de oxígeno es la mínima concentración de oxígeno, expresada como porcentaje en volumen, en una mezcla de oxígeno y nitrógeno que logra la combustión de un material a temperatura ambiente y bajo las condiciones de este método.

La importancia de la determinación del OI, no sólo radica en medir la facilidad de combustión de los sustratos para comparar resultados, sino que un OI mayor a 28 permite clasificar al sustrato como incombustible en condiciones atmosféricas. Es importante mencionar que este método no es representativo del comportamiento real de un material en contacto con el fuego pero es uno de los métodos preferidos en el desarrollo de tratamientos retardantes del fuego debido a que permite la obtención de valores numéricos reproducibles.

o *Resistencia a la llama intermitente de un mechero Bunsen*

El equipo que se utiliza para este ensayo es la cámara UL 94 Flame Chamber (22). Esta cámara está conectada al exterior a través de una campana extractora de humos

y gases tóxicos. En su cara frontal posee un visor y dos compuertas de metal que permiten posicionar correctamente las muestras y el mechero; a su izquierda se encuentran los controles de encendido del equipo: apertura y cierre de la línea de gas, regulador de presión y de flujo de gas, encendido de la luz interior y de la campana extractora y en su lateral se encuentran los controladores de tiempo. El mechero permite regulado con respecto a su posición a través de una palanca manual operada desde el exterior; el ángulo de inclinación del mismo se ajusta a través de un carro móvil que lo sitúa desde los 45° hasta los 20°, y desde allí hasta la posición vertical (0°).

Las dimensiones de las probetas para este ensayo son 200x100x3 mm. El ensayo se llevará a cabo en la cabina mencionada para evitar corrientes de aire y consistirá en someter el frente inferior de la probeta a la acción intermitente de la llama de un mechero Bunsen dispuesto en un ángulo de 45°. La llama se ajustará de manera de alcanzar 10 mm de altura del cono azul y el orificio de salida del mechero se colocará a 15 mm de la superficie en examen.

La muestra a ensayar se sostiene desde el extremo superior a través de una agarradera; se dispondrá de tal manera que su eje longitudinal presente una inclinación de 45° con respecto al plano de apoyo, mientras que su eje transversal quedará en posición paralela a este último. De este modo, la probeta pintada se someterá a la acción de la llama durante 20 s, con períodos de descanso de 10 s. Se repetirá el ciclo de exposición fuego/reposo si la llama se autoextingue dentro de los 5 s de retirado el mechero y la zona carbonizada no excede los 8 cm².

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primera instancia se estudió la diferencia de entre el pH de los impregnantes, para esto se realizaron cortes ultradelgados con tinción para poder observar modificaciones en las paredes celulares. Como se mencionó la diferencia de pH hace que las partículas se carguen positiva (ácido) o negativamente (básico) y estas tengan la capacidad de interactuar químicamente con los compuestos químicos que componen la pared celular, en general, la modificación química ocurre entre la laminilla media y la S2 cuando el pH es ácido y entre S1 y S2 cuando el pH es alcalino. Esto último se debe a que a pH alcalino la laminilla media se disuelve y deja disponible las capas más internas de la pared celular. Dicho esto, en la figura 20 se puede observar que con ambos pH hay una modificación química de la madera, formando un recubrimiento de nanopartículas en ella.

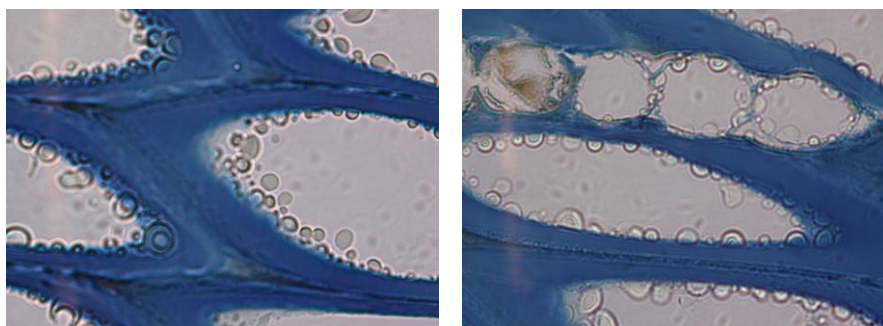


Figura 2. Modificación química vista al microscopio óptico (400X) Izq. pH alcalino, derecha pH ácido.

Esta observación también fundamenta que los resultados de todos los ensayos a diferente pH no dieron diferencias significativas entre las mismas concentraciones ($p < 0.01$), por lo que a continuación se muestra un promedio de las mismas.

En la Figura 3 se muestran los resultados de la resistencia de la degradación fúngica, mediante la medición gravimétrica de pérdida de peso semanal de las muestras expuestas a hongos xilófagos. En esta se observa que todos los tratamientos redujeron la pérdida de peso respecto al control, siendo el mejor el impregnante de nanosilice, seguido por el de nanoplata, el de nanocobre y por último el de nanozinc. La sílice fue la que presentó mejor eficiencia, eso puede deberse a que la sílice tiene la capacidad de cargarse mucho con los cambios de pH, luego la nanoplata, que esto se condice con la bibliografía (23-24), ya que es conocida la eficiencia biocida de la misma, debido a que esta tiene la capacidad de desestabilizar membranas biológicas. Luego el cobre y el zinc, los cuales son cofactores biológicos, por lo que el metabolismo tiene cierta tolerancia a estos compuestos, por ello su eficiencia es menor.

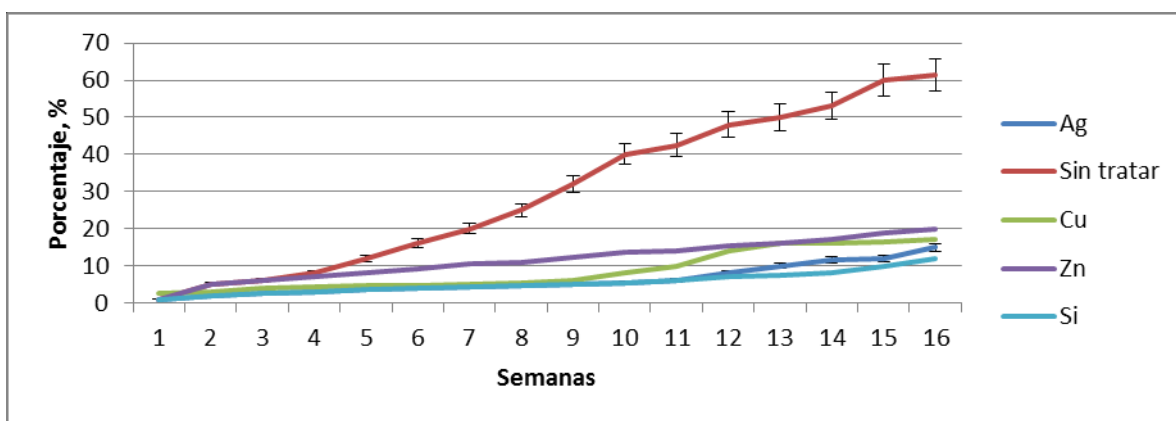
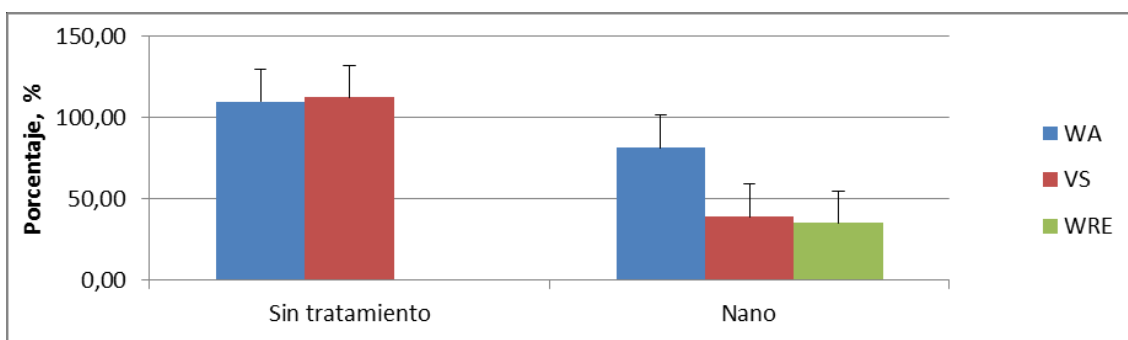


Figura 3. Resistencia fúngica medida por pérdida de peso de las muestras expuestas a hongos xilófagos

En cuanto a la hidrorrepelencia, todos los tratamientos se comportaron como repelentes al agua tanto por impedimento del aumento de volumen como por la disminución de la absorción capilar, Figura 4. Las maderas tratadas absorben 46% menos de agua. Esto podría explicarse por la modificación química de la pared celular ya que los grupos reactivos OH responsables de la absorción de agua por atracción molecular mediante puentes de hidrógeno han sido modificados con las nanopartículas.



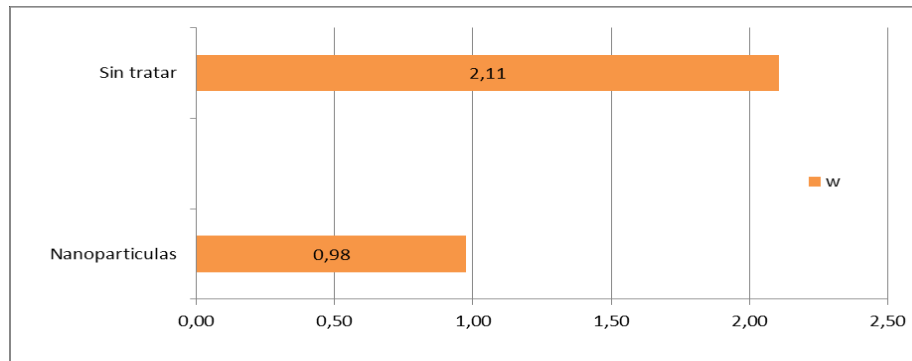


Figura 4. Hidrorrepelencia: arriba grafico de eficiencia de repelencia al agua y cambio de volumen y abajo resiststencia a la absorcion capilar de agua.

Por ultimo se comprobó el comportamiento de las maderas tratadas frente a la acción del fuego. Se realizaron los ensayos arriba mencionados y se puntuó siendo 10 el de mejor comportamiento (ignifugo) y 1 el de peor, Figura 5.

Como se observa se obtuvo que el mejor es el Si, seguido por Ag, por Cu y luego por el Zn. Essto puede explicarse debido a la capacidad de estos de conducir calor y la estabilidad molecular frente a la energia entregada por el fuego.

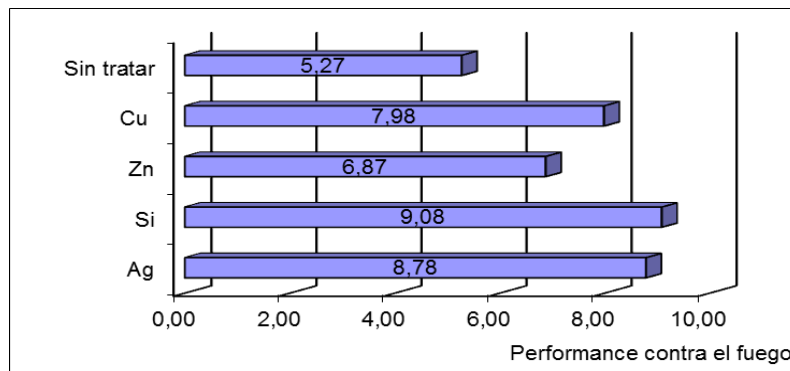


Figura 5. Comportamiento frente al fuego

Finalmente se realizó el análisis global del comportamiento de los tratamientos propuestos frente a los agentes bióticos y abióticos que se expusieron y analizando las diferencias en cuanto a la concentración de los mismos en las soluciones impregnantes, Figura 6.

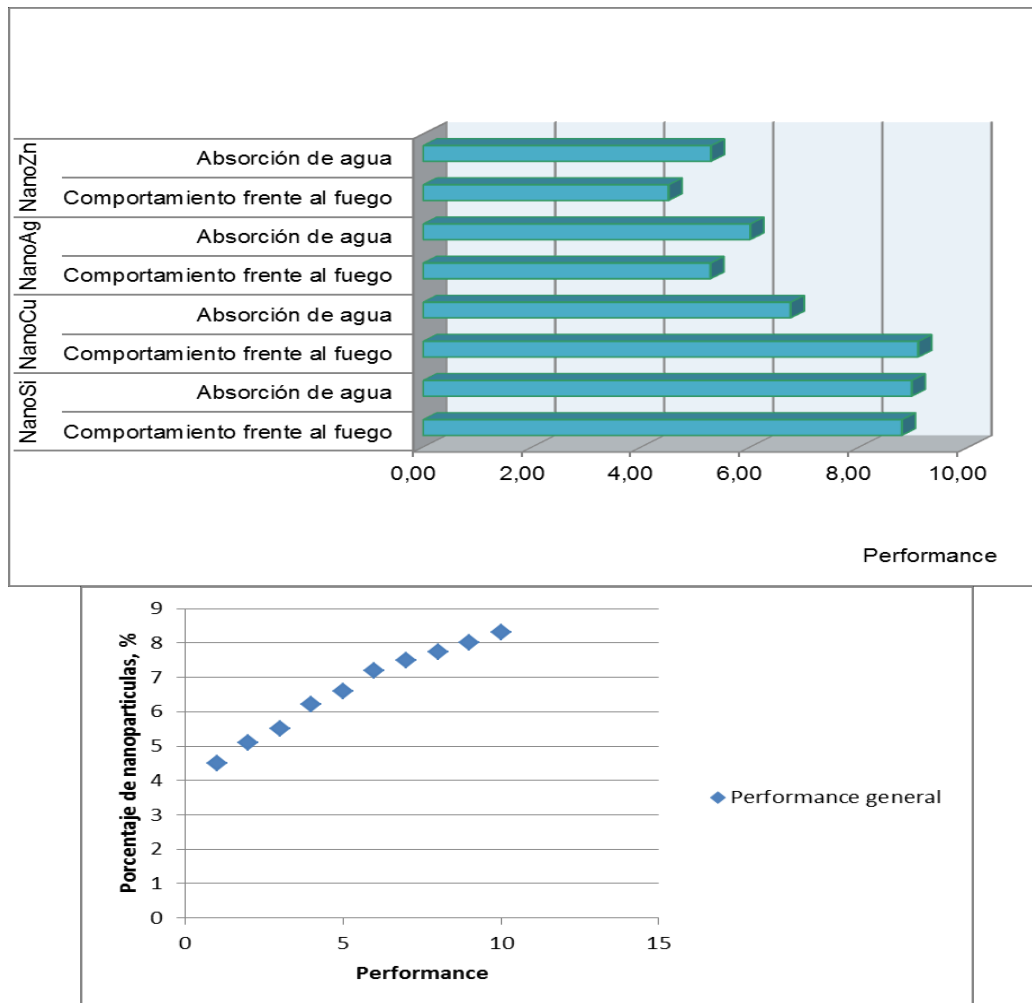


Figura 6. Analisis global de los tratamientos

Se observa entonces que todos los impregnantes mejoraron las propiedades de resistencia al deterioro de las maderas siendo el mejor el impregnante con nanosilice, seguido de nanocobre, nanoplata y por último el nanozinc para agua y fuego y se invierte el nanoplata y el nanocobre en el biodeterioro. Por otro lado, se observa que la performance general aumenta con el aumento de la concentración de nanopartículas en el impregnante, pero con una mínima concentración (1%) ya hay un buen comportamiento y protección contra estos agentes agresivos. Esto permite un manejo de costo-beneficio amplio, sin correr riesgos de que la madera no quede protegida.

CONCLUSIONES

Se concluye entonces que el uso de nanopartículas en impregnantes permite la modificación química de la madera y que esto está influenciado fuertemente por el pH de las soluciones.

Por otro lado, la mejor opción de nano partícula es el nano óxido de sílice, ya que mostro el mejor comportamiento en todos los ensayos realizados y el peor es el zinc.

Por último, se obtiene protección con muy bajas concentraciones de nano partículas (1%), si bien mejora proporcional al aumento de la cantidad de partículas, este amplio rango permite un manejo de costos-beneficio según las necesidades de cada caso

AGRADECIMIENTOS

A la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires (CICPBA), al personal del laboratorio de microbiología dentro del área de Patrimonio del LEMIT y al de la UTN-FRLP.

BIBLIOGRAFIA

1. Aplin, G. (2002) "Heritage identification: Conservation and management". Oxford University Press, Oxford
2. Giudice, C. (2003). "Patrimonio cultural: limpieza, consolidación y pretratamiento con biocidas". I Jornadas Iberoamericanas sobre Biodeterioro del patrimonio Cultural Iberoamericano. Prevención, Restauración y Preservación. Cartagena de Indias, Colombia, pp. 13.
3. Allsopp, D., Seal, K.J. (1986). "Introduction to biodeterioration", Edward Arnold, London, UK, 17.
4. Prompayuk, S. and Chairattananon, P. (2016) "Preservation of Cultural Heritage Community: Cases of Thailand and Developed Countries". Procedia - Social and Behavioral Sciences, 234, pp. 239-243
5. Ranalli, G., Zanardini, E., Sorlini, C. (2009) "Biodeterioration, Including Cultural Heritage". Encyclopedia of Microbiology (Third Edition), pp. 191-205
6. Vignote Peña, S. (2006) Tecnología de la madera, 3ª edición, Mundi prensa libros, 678 pp.
7. Walker, J.C.F. (2006) "Primary wood processing, Principles and practice", Springer, The Netherlands, Second Edition, Netherlands
8. Wilson, K., White, D.J.B., White, J.B. (1986) "The Anatomy of Wood", Stobart Davies Ltd, United Kingdom.
9. Kim, Y.S., Funada, R. Singh, A. P. (2016) "Secondary Xylem Biology: Origins, Functions, and Applications", Academic Press, 2016, pp. 416.
10. Juong, E. (2010) "Degradation of Wood", Shreir's Corrosion, Corrosion and Degradation of Engineering Materials, 3, pp. 2439-2446.
11. Akhtari M. and Arefkhani M. (2013). "Study of Microscopy Properties of Wood impregnated with Nanoparticles during Exposed to White-Rot Fungus" Agriculture Science Developments, 2 (11), pp. 116-119
12. Siegel, R.W. (1999). "Nanostructure Science and Technology"; Springer, Dordrecht, Netherlands, pp. 335.
13. Aluru, N. et al. (2003). "Nanostructure Studies of the Si-SiO₂ Interface". Handbook of Nanoscience, Engineering and Technology. Gooddard; Brenner; Lyshevski; lafrate Ed. CRC Press., Washington D.C., USA, Chapter 11.2.
14. Attia, N.F., Moussa, M. Sheta, A.M.F., Taha, R., Gamal, H. (2017). "Effect of different nanoparticles based coating on the performance of textile properties". Progress in Organic Coatings, 104, pp. 72-80
15. Ma, Y., Zhang, H., Du, Y., Tian, T., Xiang, T., Liu, X., Wu, F., An, L., Wang, W., Gu, J.-D., Feng, H. (2015). "The community distribution of bacterial and fungi on ancient wall paintings of the Mogao Grottoes". Sci. Rep. 5, pp. 7752-7768
16. Mandrioli P. (2002) "Bioaerosol and Biodeterioration". Science and Technology for Sustainable Protection of Cultural Heritage. Technical Notes for Session 78. UCL Center for Sustainable Heritage, London, UK.
17. Machia, A., Mangini, F. Ruffolo, S. A., Muzi, M., Rivaroli, L. Ricca, M., La Russa, F., Frezza, F. (2016). "A novel model to detect the content of inorganic nanoparticles in coatings used for stone protection" Progress in Organic Coatings, In Press, Corrected Proof.
18. ASTM D 2017 (2005) Standard Test Method of Accelerated Laboratory Test of Natural Decay Resistance of Woods (Withdrawn 2014)
19. Rowell, R.M. y Ellis, W.D (1978) "Determination of dimensional stabilization of wood using the water-soak method". Wood and Fiber 10(2), pp. 104-111

20. ISO 15148 (2002) Hygrothermal performance of building materials and products -- Determination of water absorption coefficient by partial immersion
21. ASTM D2863 (2013) Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-Like Combustion of Plastics (Oxygen Index)
22. ASTM D380 - 94(2012) Standard Test Methods for Rubber Hose
23. Shokouhfar, M. and Allahkaram, S.R. (2017). "Effect of incorporation of nanoparticles with different composition on wear and corrosion behavior of ceramic coatings developed on pure titanium by micro arc oxidation" *Surface and Coatings Technology*, 309, pp. 767-778
24. Luo, P.G. y Stutzenberger, F.J. (2008). "Nanotechnology in the detection and control of microorganisms"; *Advances in Applied Microbiology*, 63, pp. 145–181