



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

***“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE  
IMIDACLOPRID Y BIFENTRINA Y SU APLICACIÓN EN LA  
INDUSTRIA AGROQUÍMICA”***

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTORA EN CIENCIA DE MATERIALES**

**PRESENTA:**

**M. EN C. MARIELA FLORES CASTAÑEDA**

**DIRIGIDA POR:**

**Dr. MARCO ANTONIO CAMACHO LÓPEZ**

**Dr. ENRIQUE CAMPS CARVAJAL**

**TOLUCA, ESTADO DE MÉXICO**

**2020**

# Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

# Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

## Contenido

|      |   |    |
|------|---|----|
| I.   | Resumen.....  | 9  |
| II.  | Introducción .....  | 10 |
| III. | Hipótesis.....  | 13 |
| IV.  | Objetivo General.....   | 13 |
|      | IV.1. Objetivos específicos.....  | 13 |
|      | IV.2. Metas .....   | 13 |
| 1.   | Fundamentos Teóricos .....  | 15 |
|      | 1.1. La Nanotecnología En La Industria Agroquímica. ....  | 15 |
|      | 1.2. Bifentrina.....  | 18 |
|      | 1.2.1. Aplicaciones .....   | 20 |
|      | 1.2.2. Riesgos a la salud humana, medio ambiente y peligro físico .....                               | 21 |
|      | 1.3. Imidacloprid .....   | 21 |
|      | 1.3.1. Aplicaciones .....   | 23 |
|      | 1.3.2. Riesgos a la salud humana, medio ambiente y físicos.....                                       | 23 |
|      | 1.4. Evaluación insecticida de las nanopartículas .....   | 24 |
|      | 1.5. Técnicas de Síntesis de Nanopartículas.....  | 25 |
|      | 1.6. Fundamentos de las técnicas de caracterización .....   | 30 |
|      | 1.6.1. Difracción de Rayos X .....  | 30 |
|      | 1.6.2. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis).....  | 32 |
|      | 1.6.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....  | 37 |
|      | 1.6.4. Cromatografía de Gases acoplado a Espectroscopia de Masas (GC-MS).....                         | 40 |
|      | 1.6.4.1. Columnas de Cromatografía de Gases .....   | 42 |
|      | 1.6.4.2. Parámetros Cromatográficos .....   | 43 |
|      | 1.6.5. Espectrometría de Masas.....   | 44 |
| 2.   | Metodología.....  | 48 |
|      | 2.1. Elaboración de las pastillas de imidacloprid y bifentrina.....                                   | 48 |
|      | 2.2. Metodología de la Síntesis de Nanopartículas. ....   | 50 |
|      | 2.3. Técnicas Empleadas en la Caracterización de las Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina..... | 51 |
|      | 2.4. Metodología para determinar la concentración de nanopartículas de bifentrina.....                | 53 |
|      | 2.5. Metodología de las pruebas biológicas. ....  | 57 |
| 3.   | Resultados y discusión.....   | 58 |
|      | 3.1. Caracterización de los materiales en bulto (imidacloprid y bifentrina).....                      | 58 |
|      | 3.1.1.1. Difracción de Rayos X .....  | 58 |
|      | 3.1.1.2. Espectroscopia UV-Vis .....  | 59 |

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

|  |     |
|--|-----|
| 3.1.1.3. Cromatografía de Masas.....   | 60  |
| 3.2. Nanopartículas de Imidacloprid .....                                    | 63  |
| 3.3. Nanopartículas de Bifentrina.....                                       | 74  |
| 3.3.1. Optimización de la Síntesis .....                                     | 93  |
| 3.3.1.1. Uso del surfactante alcohol polivinílico (PVA) .....                | 96  |
| 3.3.1.2. Uso del surfactante Trietilenglicol Monododecil Éter (S-4894) ..... | 97  |
| 3.3.1.3. Uso de filtración en el proceso de síntesis .....                   | 101 |
| 3.3.1.4. Uso de filtración y surfactante.....                                | 106 |
| 3.4. Pruebas biológicas.....   | 110 |
| 4. Conclusiones.....   | 117 |
| 5. Referencias.....  | 118 |

# Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 Beneficios de las nano-formulaciones. ....   | 18 |
| Figura 2 Estructura molecular de bifentrina.....  | 19 |
| Figura 3 Estructura molecular de imidacloprid.....  | 22 |
| Figura 4 Sistemas en común de D. Melanogaster con el ser humano. ....   | 24 |
| Figura 5 Dimorfismo sexual de D. Melanogaster. ....   | 25 |
| Figura 6 La evolución del plasma inducido por láser en líquido. ....  | 27 |
| Figura 7 Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión. ....   | 39 |
| Figura 8. Troquel usado en la compactación del polvo.....   | 48 |
| Figura 9 Prensa Hidráulica de 10 t. ....  | 49 |
| Figura 10. A) apariencia del polvo de partida b) imidacloprid (pastilla superior) y bifentrina (pastillas inferiores).....  | 49 |
| Figura 11 Diagrama de flujo del proceso de ablación.....  | 50 |
| Figura 12 esquema del experimento.....  | 51 |
| Figura 13 Curva de calibración muestras de bifentrina en bulto.....   | 54 |
| Figura 14 Curva de calibración UV-Vis muestras coloidales. ....   | 55 |
| Figura 15 Curva de calibración de bifentrina + S-4894.....  | 56 |
| Figura 16 Metodología de las pruebas biológicas. ....   | 57 |
| Figura 17 Patrones de DRX del material en bulto y distancias interplanares correspondientes a) imidacloprid, b) bifentrina.....   | 59 |
| Figura 18 Espectro UV-Visible del material en bulto de a) bifentrina y b) imidacloprid. ....  | 60 |
| Figura 19 Espectro de masas del imidacloprid a) bulto con pureza 98%, b) base de datos NIST ....  | 61 |
| Figura 20 Espectro de masas de bifentrina a) bulto pureza 98.4%, b) base de datos NIST.....   | 62 |
| Figura 21 Espectro UV-Vis del coloide de imidacloprid e imidacloprid en bulto.....  | 63 |
| Figura 22 Espectroscopía de masas del coloide de imidacloprid (superior) y material en bulto de imidacloprid (inferior) el inserto corresponde a los cromatogramas de masas de ambas mediciones. .... | 64 |
| Figura 23 Seguimiento de la estabilidad del coloide a lo largo del tiempo.....  | 65 |
| Figura 24 a) y b) Micrografías de nanopartículas de imidacloprid y distribución de tamaño.....  | 66 |
| Figura 25 Patrón de difracción de electrones de las nanopartículas de imidacloprid.....   | 67 |
| Figura 26 Espectros de solución saturada de cacl2 + imidacloprid.....   | 69 |
| Figura 27 espectros UV-Vis de la solución saturada de urea + imidacloprid.....  | 70 |
| Figura 28 espectros de la solución saturada de mgso4 + imidacloprid. ....   | 71 |

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

|   |    |
|---|----|
| Figura 29 Espectros UV-Vis de nanopartículas de imidacloprid sintetizadas en mgso4 .....  | 72 |
| Figura 30 Espectros UV-Vis de los experimentos bif 1 -bif 5 .....   | 74 |
| Figura 31 Espectros UV-Vis de las muestras Bif 6- bif 9 .....   | 75 |
| Figura 32 Estudio de espectroscopía de masas de los coloides bif 5, 6 ,10 y 11 y el material en bulto, inserto el espectro UV-Vis correspondiente de cada muestra.....                                | 76 |
| Figura 33 espectros de masas de muestras de bifentrina.....   | 77 |
| Figura 34 espectros UV-Vis de las muestras bif 7, 12 y 13. ....   | 78 |
| Figura 35 a) y b) Micrografías TEM de las nanopartículas de la muestra bif-7, en el inserto se muestra la distribución de tamaños de la muestra, así como un patrón de difracción de electrones. .... | 79 |
| Figura 36. Micrografía HRTEM de nanopartículas de bifentrina muestra Bif-7, en el inserto se muestran las distancias interplanares correspondientes. ....   | 79 |
| Figura 37 micrografías de bif 12, en el inserto se muestra la distribución de tamaños de la muestra. ....   | 80 |
| Figura 38 micrografías TEM de la muestra bif 13, en el inserto se muestra la distribución de tamaños de la muestra. ....  | 81 |
| Figura 39 HRTEM de muestra bif 13, en el inserto se presenta la FFT con las distancias interplanares calculadas .....   | 82 |
| Figura 40 espectro UV-Vis de la muestra Bif 14 .....  | 83 |
| Figura 41 Micrografías TEM de la muestra Bif-14, en el inserto se muestra la distribución de tamaños de la muestra, así como un patrón de difracción de electrones.....                               | 84 |
| Figura 42 apariencia del coloide después de 30 minutos de ablación .....  | 85 |
| Figura 43 Espectros UV-vis de la muestra bif 15 en sus 6 diferentes etapas de síntesis. ....  | 87 |
| Figura 44 Espectros UV-Vis de muestra bif 15 a lo largo del tiempo. ....  | 87 |
| Figura 45 a) y b) micrografías TEM de la muestra bif 15.....  | 88 |
| Figura 46 Micrografías HRTEM de la muestra bif 15, en el inserto se muestra un patrón de difracción de electrones y la distancia interplanar correspondiente.....                                     | 89 |
| Figura 47 Espectros UV-Vis de la muestra bif 16 después de 3 y 24 horas de la síntesis. ....  | 90 |
| Figura 48 Micrografías TEM de la muestra Bif 16, 3 horas después de la síntesis, en el inserto se muestra la distribución de tamaños de la muestra.....   | 91 |
| Figura 49 Micrografías HRTEM de la muestra Bif 16, 3 horas después de la síntesis, en el inserto se muestran las distancias interplanares correspondientes. ....                                      | 91 |
| Figura 50 Micrografía TEM de la muestra Bif 16, 24 h después de la síntesis.....  | 92 |

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

|  |     |
|--|-----|
| Figura 51 Micrografía HRTEM de la muestra Bif 16, 24 h después de la síntesis, en los insertos se muestran la FFT, así como la distancia interplanar correspondiente. ....                         | 93  |
| Figura 52 Tipos de estabilización coloidal a) estabilización electrostática b) estabilización estérica c) estabilización electrostérica. ....  | 95  |
| Figura 53 Espectro UV-Vis del alcohol polivinílico y S-4894 .....  | 96  |
| Figura 54 micrografía TEM de la muestra bif 17 sintetizada en PVA, en el inserto se muestra la distribución de tamaños de la muestra, así como las distancias interplanares correspondientes. .... | 97  |
| Figura 55 Espectro UV-Vis de la muestra Bif 18, sintetizada en una solución de S-4894. ....  | 98  |
| Figura 56 Micrografías TEM de la muestra Bif 18 sintetizada con S-4894, en el inserto se muestra la distribución de tamaños de la muestra. ....  | 99  |
| Figura 57 Cromatógrafo de gases- espectro de masas de la muestra Bif 18. ....  | 100 |
| Figura 58 Espectro UV-Vis de la muestra Bif 18 a lo largo del tiempo. ....   | 101 |
| Figura 59 Procedimiento de filtrado.....   | 102 |
| Figura 60 Espectro UV-Vis de muestra Bif 19 sin filtrar y filtrada .....   | 103 |
| Figura 61 Espectros UV-Vis de la muestra Bif 19 filtrada después de cada etapa de síntesis. ....   | 104 |
| Figura 62 Micrografías TEM de la muestra Bif 19 filtrada.....  | 105 |
| Figura 63 a) micrografía TEM y b) HRTEM de la muestra bif 19 filtrada, en los insertos se muestran las distancias interplanares calculadas. ....   | 105 |
| Figura 64 Espectros UV-Vis de la muestra Bif 19 medidos a lo largo del tiempo. ....  | 106 |
| Figura 65 Espectros UV-Vis de la muestra Bif 20 en sus dos etapas de síntesis. ....  | 107 |
| Figura 66 Espectro UV-Vis de la muestra Bif 20 sin filtrar y filtrada. ....  | 108 |
| Figura 67 Micrografías TEM de la muestra Bif-20.....   | 109 |
| Figura 68 Micrografía HRTEM de la muestra Bif 20, en los insertos se muestran las distancias interplanares calculas a partir de la FFT. ....   | 109 |
| Figura 69 Espectros UV-vis de la muestra Bif 20 medida a lo largo del tiempo .....   | 110 |
| Figura 70 Viabilidad de D. Melanogaster usando coloides de bifentrina en agua. ....  | 112 |
| Figura 71 Viabilidad de D. Melanogaster usando coloides de bifentrina en solución de PVA .....   | 113 |
| Figura 72 Viabilidad de D. Melanogaster usando coloides de bifentrina en solución de S-4894... ..  | 114 |
| Figura 73 Espectro UV-vis de la muestra bif 126.....   | 115 |
| Figura 74 Viabilidad de D. Melanogaster usando coloides de bifentrina en solución de S-4894 fresco y de una semana después. ....   | 116 |

# Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

## Índice de Tablas

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 1. Propiedades Físicoquímicas De Bifentrina .....  | 19  |
| Tabla 2 Propiedades Físicoquímicas De Imidacloprid.....  | 22  |
| Tabla 3 Comparación De Características De Las Técnicas De Inyección De Muestra Por Columnas Capilares. ....                | 41  |
| Tabla 4 Parámetros Cromatográficos Para Un Cromatograma.....   | 43  |
| Tabla 5 Valores De Concentración Y Absorbancia De Las Muestras Usadas Para La Elaboración De La Curva De Calibración. .... | 53  |
| Tabla 6 Valores Uv-Vis Obtenidos Para La Elaboración De La Curva De Calibración.....                                       | 54  |
| Tabla 7 Valores De Concentración Y Absorbancia De Las Muestras Usadas Para La Elaboración De La Curva De Calibración. .... | 56  |
| Tabla 8 Compuestos Utilizados En La Saturación Del Medio Líquido Para La Síntesis De Imidacloprid.....                     | 68  |
| Tabla 9. Solventes Usados Para Síntesis De Nanopartículas De Imidacloprid.....   | 72  |
| Tabla 10 Condiciones De Síntesis De Las Muestras Bif 6-9. ....   | 75  |
| Tabla 11 Parámetros De Síntesis De La Muestra Bif 15.....  | 85  |
| Tabla 12 Parámetros De Síntesis De La Muestra Bif 16.....  | 89  |
| Tabla 13 Descripción De Los Surfactantes A Emplear En La Síntesis De Nanopartículas De Bifentrina .....                    | 95  |
| Tabla 14 Parámetros De Síntesis De La Muestra Bif 19.....  | 102 |
| Tabla 15 Parámetros De Síntesis De La Muestra Bif 102 -Pva .....   | 113 |



# Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

## I. Resumen

En la presente investigación se trabajó con 2 diferentes tipos de insecticidas agrícolas; uno de la familia de los piretroides (bifentrina) y otro de la familia de los neonicotinoides (imidacloprid), ambos cuentan con propiedades fisicoquímicas diferentes entre ellos y son los representantes de cada familia más usados a nivel mundial. Sin embargo, debido a las dosis tóxicas actualmente empleadas, un gran número de insectos se están haciendo resistentes a sus efectos.

Una propuesta de solución al problema es reducir la dosis de insecticida, por tanto, en el proyecto se plantea reducir el tamaño de partícula para aumentar la eficiencia y mejorar la adherencia, penetración y fijación del ingrediente activo en la superficie de la planta durante la aplicación, disminuyendo pérdidas y por ende las dosis. La modificación del tamaño está directamente relacionada con la eficiencia, ya que al disminuir el tamaño de partícula y aumentar el área superficial tiende a aumentar la actividad insecticida, comparada con el material de tamaño micrométrico (superior a 3  $\mu\text{m}$ ), actualmente de uso comercial. Esta actividad insecticida potencializada permitiría reducir la carga química en la aplicación usando dosis más bajas, menos tóxicas al ambiente y al ser humano.

De acuerdo con la escasa información que se encuentra sobre nanocompuestos en el área agrícola la investigación propuesta se enfocó en la síntesis de los nanomateriales y la caracterización de estos, así como al análisis y evaluación de la eficiencia de las nanopartículas determinando cual sería la dosis óptima del insecticida a usar.

Las nanopartículas de los insecticidas agrícolas se sintetizaron mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos, este proceso de síntesis permitió obtener las nanopartículas del mismo material de partida en un medio líquido inerte y sin contaminantes o compuestos diferentes a los deseados. Por lo que permitió evaluar la actividad insecticida de las nanopartículas directamente en el medio líquido.

En el caso de las nanopartículas de imidacloprid se corroboró su formación, sin embargo, no fue posible mantenerlas estables en ningún medio líquido debido a su afinidad al agua y a los solventes evaluados.

En pruebas realizadas con *D. Melanogaster* las concentraciones usadas de nanopartículas de bifentrina comparadas con las dosis de aplicación actualmente usadas, la actividad insecticida se vio mejorada empleando una concentración de un orden de magnitud menor para un control total de los insectos.

### II. Introducción

La creciente demanda mundial de alimentos requiere técnicas modernas para minimizar las pérdidas de producción agrícola en los cultivos, el transporte y el almacenamiento. Entre las principales causas de las pérdidas agrícolas se encuentran las plagas de insectos, bacterias y hongos. Una gran variedad de productos químicos han sido usados para el control de plagas durante muchos años, sin embargo, debido a la evaporación, lluvia, filtración, fotodegradación e hidrólisis, entre otros muchos más factores, la mayoría de los plaguicidas empleados o una gran parte de ellos se pierden antes de llegar al objetivo, por lo que actualmente se emplean cantidades excesivas todos los días para compensar dichas pérdidas. Sin embargo, como resultado de su uso indiscriminado, nos enfrentamos ante efectos colaterales, como la contaminación ambiental, contaminación de mantos freáticos, el envenenamiento humano, la reducción en el número de enemigos naturales de las plagas, fitotoxicidad en los cultivos, así como la resistencia a los insecticidas por los insectos [1].

El camino idóneo para resolver parte de este problema es la nanotecnología, al incrementar el área superficial de los nano-plaguicidas se facilita la penetración o la fijación del ingrediente activo en la superficie de la planta [2], como resultado la eficacia se ve significativamente aumentada [3, 4].

Los nano-plaguicidas son ambientalmente amigables y proveen nuevas y amplias perspectivas en la aplicación [5, 6], sin embargo, deben ser estudiados con análisis minuciosos para los fines de uso antes de llevarlos a la producción masiva. Actualmente se encuentra en el mercado, el producto Exodusmax (fungicida y bactericida), el cual está compuesto por nanopartículas de tamaños promedio de 2 nm, el cual cuenta con certificación OMRI para cultivos orgánicos.

El campo de la nanotecnología se ha abierto para novedosas y potenciales aplicaciones para la agricultura. Las aplicaciones de nanotecnología están actualmente siendo exploradas y usadas en medicina y farmacología, pero está iniciando el interés en la protección de cultivos. Actualmente se trabaja en el desarrollo de nano-dispositivos inteligentes con sistemas de liberación controlada para blancos específicos y nano-transportadores específicos que funcionarían para emisiones químicas controladas [7].

La nanotecnología pueden mejorar las técnicas de cultivos existentes en corto y mediano plazo. Las nano-cápsulas pueden ayudar a evitar la fitotoxicidad en los cultivos por el uso de herbicidas sistémicos usados contra las malas hierbas. La nano-encapsulación puede ayudar para mejorar la

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

penetración a través de la cutícula y los tejidos, y permite una constante y lenta liberación de las sustancias activas.

La agricultura es uno de los principales pilares de crecimiento de la población humana, proveyendo a la humanidad de varios productos vitales, tales como los alimentos, el combustible, productos para el cuidado de la salud y madera. Esta enorme producción debe alimentar a 7 mil millones de personas, y también generar varios insumos para muchos procesos industriales y aplicaciones comerciales. Con el fin de combatir las numerosas bajas que son causadas por insectos en la agricultura, varios productos químicos se han usado para matar o inhibir sus hábitos de reproducción y alimentación. El uso de insecticidas es conocido desde la antigüedad, con los documentos que proporcionan evidencias desde el siglo XVI. El Papiro de Ebers, escrito por los egipcios, describe el uso de varias sustancias químicas y orgánicas utilizadas para controlar las pulgas, mosquitos y moscas, entre otros [8]. Hoy en día, los insecticidas se emplean ampliamente en todo el mundo. Varias sustancias conocidas son extremadamente eficaces en el control parcial o incluso total de las plagas agrícolas de importancia. Este gasto tiene una producción estimada de 2 millones de toneladas métricas de cientos de productos químicos y biológicos, con un presupuesto de 35 mil millones de dólares en todo el mundo [6].

Los insecticidas se usan de diferentes maneras, basado en las características fisicoquímicas de cada sustancia, el área que necesita ser cubierta y el objetivo. La aplicación típica de insecticidas en los cultivos se hace por pulverización de una solución, emulsión o suspensión coloidal que contiene el compuesto químico activo, y la aplicación se realiza mediante diferentes dispositivos como puede ser una bomba de mano, un tractor o incluso un avión. Esta mezcla se prepara usando un líquido como un vehículo, normalmente agua, para asegurar una distribución homogénea. Otros métodos para la aplicación de insecticidas son a través de nebulizadores o cebos granulares incrustados con el compuesto activo, entre otros que son menos utilizados. Sin embargo, debido a varios procesos de degradación, tales como lixiviación o la descomposición por la luz solar, la temperatura, el microorganismo o incluso el agua (hidrólisis), sólo una pequeña cantidad de estos productos químicos llega al sitio de destino. En este caso, las concentraciones aplicadas de estos compuestos han sido mucho más altas que las necesarias. Por otro lado, la concentración que alcanza su objetivo podría ser inferior a la mínima eficaz. En general, en función del tiempo y el método de aplicación, de la cantidad de agroquímicos aplicados, hasta un 90%, puede no llegar a la meta, lo que implica que no haya la respuesta biológica deseada. Por esta razón, la aplicación repetida de plaguicidas se convierte en necesaria para el control eficaz de las plagas, por lo tanto, aumenta el costo y no solo eso, sino que el excesivo uso de plaguicidas está causando consecuencias indeseables y graves a los ecosistemas

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

así como a la salud humana [9]. Debido a la falta de selectividad, su uso sin restricciones también puede conducir a la eliminación de los enemigos naturales de los insectos, lo que implica un rápido crecimiento de la población de la plaga. Por otra parte, a menudo hace a los insectos resistentes a los pesticidas.

Los avances de la ciencia y tecnología en las últimas décadas se han aplicado al uso de insecticidas en varias áreas. Incluyendo el desarrollo de más efectivas y nuevas formas de aplicación de plaguicidas como formulaciones de liberación controlada. Los esfuerzos son directos hacia la aplicación exitosa de los compuestos en los cultivos y mejorar su eficacia, así como la disponibilidad del ingrediente activo de acuerdo con la necesidad de cultivo, lo cual conlleva a una reducción de la contaminación del medio ambiente y la exposición de los trabajadores a los plaguicidas. En esa línea, se han desarrollado nuevos tipos de formulación [10–12].

Actualmente los métodos más comunes para sintetizar nano-plaguicidas es por los métodos de nano-emulsión y nano-encapsulación por entrecruzamiento polimérico. Las emulsiones están formadas por una fase oleosa (afín al plaguicida) y una fase acuosa, con el uso de surfactantes adecuados y con agitación a altas revoluciones por minuto (rpm) y, se consigue la obtención de nanogotas de aceite dispersas en la fase acuosa, las formulaciones obtenidas son homogéneas y muy estables a lo largo del tiempo, pero en la aplicación no se observan diferencias con los productos convencionales actualmente en el mercado (donde el ingrediente activo se encuentra disuelto). Por tal razón y para mejorar la eficiencia de este tipo de formulaciones, se han empleado el uso de polímeros en la emulsión que al recubrir el activo lo mantengan aislado del medio acuoso obteniéndose nanocápsulas, las cuales durante la aplicación se rompen y la liberación del activo es prolongada y con menores pérdidas por las condiciones ambientales[13–15].

La micromolienda mecánica, es una técnica donde se emplea bolas de óxido de cobre o zirconio de tamaños menos a 0.5 mm, contenidas en una cámara sellada donde se coloca una suspensión acuosa u oleosa del material a micronizar, las velocidades empleadas van desde 400 hasta 1500 rpm y en el mejor de los casos los tamaños de las partículas obtenidos oscilan entre 150 y 500 nm de diámetro.

Existen en el mercado productos elaborados a base de nanopartículas de cobre, los cuales son usados como bactericidas, estas nanopartículas metálicas se han obtenido por síntesis de reducción química por microondas, sin embargo, estos métodos reactivos, no son viables a usarse para la obtención de nanopartículas orgánicas [16].

# Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

## III. Hipótesis

Mediante la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos es posible obtener nanopartículas de compuestos orgánicos (insecticidas agrícolas; imidacloprid y bifentrina) para aplicaciones en la industria agroquímica.

## IV. Objetivo General.

Sintetizar y caracterizar nanopartículas de ingredientes activos (imidacloprid y bifentrina) usados en la industria agroquímica y evaluar su actividad insecticida.

### IV.1. Objetivos específicos.

- Elaborar pastillas por compactación de polvos de ingredientes activos, utilizando una prensa hidráulica.
- Sintetizar y caracterizar nanopartículas de (insecticidas) a partir de ingredientes activos en bulto usados en la industria agroquímica, por la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos, utilizando agua como medio líquido.
- Sintetizar y caracterizar nanopartículas de (insecticidas) a partir de ingredientes activos en bulto usados en la industria agroquímica, por la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos, utilizando soluciones surfactantes como medio líquido.

### IV.2. Metas

- Emplear la técnica de ablación laser de sólidos en líquidos para la obtención de materiales nanoestructurados de imidacloprid y bifentrina (ingredientes activos utilizados en la industria agroquímica como insecticidas).
- Estudiar los fenómenos fisicoquímicos para llevar a cabo la síntesis de los nanomateriales por la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos. Controlando los parámetros de presión, temperatura, medio líquido empleado, tiempo de ablación, frecuencia, área del spot y blanco utilizado.
- Determinar las condiciones adecuadas donde la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos permita asegurar la mayor producción de nanomateriales.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

- Caracterizar la estructura cristalina y la composición elemental de las Nanoestructuras por microscopía electrónica de transmisión y EDS.
- Caracterizar las propiedades ópticas de las soluciones con nanomateriales mediante UV-Vis
- Determinar concentración del ingrediente activo por la técnica de cromatografía de alta resolución de líquidos (HPLC).

# Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

## 1. Fundamentos Teóricos

Los insectos son una de las más grandes poblaciones de animales en el planeta con una historia evolutiva muy exitosa, dado que se pueden encontrar prácticamente en todos los entornos posibles del mundo. Su éxito se puede atribuir a varios aspectos evolutivos importantes como alas, exoesqueleto maleable, alto potencial reproductivo, hábitos de diversificación, resistencia de los huevos a la desecación y metamorfosis, sólo por nombrar unos pocos [17]. Algunas especies de insectos son especialmente valiosas para los humanos, debido a su capacidad para la producción de varios productos importantes, como la miel, colorantes, laca y la seda. Por otro lado, muchos insectos son los responsables de muchas enfermedades, así como del daño en cultivos o maderas, afectando grandemente a la salud y causando grandes pérdidas económicas [9].

Entre todos los insectos identificados, más de 500 000 especies se alimentan de las hojas verdes. Alrededor del 75% de ellos tienen una dieta restringida, es decir que comen sólo un rango limitado de especies, a veces siendo incluso especies específicas [18]. Este tipo de insecto es de gran preocupación para la agricultura. Su alta selectividad implica un ataque cercano de los insectos a los cultivos. Se estima que alrededor de 10 000 especies de insectos son plagas, comprometiendo la producción de alimentos, ya sea en el campo o después de la cosecha [19]. Actualmente alrededor de 14-25% de la producción total de la agricultura se pierde debido las plagas [20], pero como se mencionó anteriormente, estas cifras tenderán a aumentar a medida que aumente el calentamiento global [21].

### 1.1. La Nanotecnología En La Industria Agroquímica.

Debido a las limitantes que presentan los insecticidas convencionales en el control de plagas y debido a la resistencia que éstas han desarrollado, en las últimas décadas ha sido extensamente investigada la aplicación de plaguicidas de liberación controlada [5, 9, 22, 23], y han demostrado ventajas similares para diferentes materiales, incluso para la liberación combinada de fertilizantes y herbicidas en un mismo dispositivo.

En los últimos años una serie de investigaciones relacionadas con la mejora de aplicaciones agrícolas han sido publicadas y patentadas, principalmente se enfocan en la formulación de nano-emulsiones, donde el ingrediente activo se encuentra disuelto en un solvente orgánico, posteriormente, se crean en agua y bajo agitación vigorosa nano-gotas del compuesto las cuales se mantienen dispersas con ayuda de los aditivos empleados. Particularmente, la composición puede comprender una fase

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

continua acuosa que incluye un tensioactivo aniónico y una fase hidrófoba discontinua que generalmente está formada por un ácido policarboxílico ramificado o de cadena lineal o un ácido monocarboxílico de cadena lineal. Posterior a la formación de las nano-gotas la solución puede ser secada para obtener nanopartículas dispersables [24–26]. Así mismo se han diseñado soportes sólidos (arcillas o polímeros) para la fase dispersa y posteriormente en el secado del material obtener nanopartículas soportadas [27–30].

Una alternativa a la problemática ambiental que enfrentamos con el uso de plaguicidas y la cual tiende a agudizarse es el uso de nanotecnología. Esta permite optimizar ingredientes activos, los cuales se utilizan actualmente en dosis altamente tóxicas para los seres humanos y para el medio ambiente. Al hacer más eficiente el insecticida y reducir la carga química evitamos la resistencia de las plagas a estos insecticidas, ya que el modo de acción se ve mejorado al reducir el tamaño. Sin embargo, hay muy pocos datos sobre el destino ambiental de estos nanomateriales, y no se sabe si las nano formulaciones pueden evaluarse dentro de los límites actuales, Melanie Kah y colaboradores, estudiaron los parámetros de sorción y degradación de bifentrina en dos tipos de suelo, para (i) el ingrediente activo puro, (ii) tres nano-formulaciones (nano-emulsión), y (iii) una formulación comercialmente disponible, los resultados mostraron una mayor absorción y degradación de las nano-formulaciones, en los dos tipos de suelo, comparadas contra el ingrediente activo puro y la formulación comercial [31].

Yang y colaboradores [32] reportaron en su investigación el ensamble de nanopartículas cargadas con aceite esencial de ajo en polietilenglicol (PEG), por el método de fusión-dispersión, alcanzando más de 80% de eficiencia de encapsulación, con micropartículas esféricas de 240 nm de diámetro en promedio. Se evaluó la actividad insecticida de las formulaciones encapsuladas frente al escarabajo *Tribolium castaneum*. Mientras que el experimento de control fue hecho con aceite esencial de ajo sin encapsular, este mostró que sólo tuvo el 11% de la eficiencia durante un período de cinco meses, la eficiencia de la formulación encapsulada se mantuvo por encima de 80% después de cinco meses. Esto se atribuyó a la liberación lenta y controlada del aceite esencial, y por lo tanto puede ser utilizado como un control de plagas eficaz para productos almacenados.

Liu Y. y colaboradores realizaron formulaciones de nanopartículas de plaguicidas para producir una mejor distribución del plaguicida sobre las superficies de las hojas, lo que proporciona una mejor eficiencia. Las nanopartículas ya han sido bien estudiadas para el suministro de fármacos y la liberación sostenida, pero no para el caso de las ciencias agrícolas, debido a la dificultad de generar



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

nanopartículas de plaguicidas estables con distribución de tamaño de partícula controlada y porque los procesos para generar nanopartículas suelen ser costosos. En este trabajo, un plaguicida modelo, bifentrina, se ha preparado en forma de nanopartículas encapsuladas mediante el proceso de nano precipitación y estabilización polimérica. Los tamaños de partícula obtenidos por esta técnica oscilan entre 60 y 200 nm. Mediante la utilización de diferentes solventes, el proceso implica un micro mezclado rápido en una cámara de mezcla controlada tipo vórtex para obtener una sobresaturación rápida, que daría como resultado una rápida nucleación de partícula. Típicamente, la velocidad de mezcla debe ser alta para producir partículas pequeñas. El crecimiento de partículas se detiene añadiendo un copolímero de bloque anfifílico al sistema, las nanopartículas obtenidas se mantienen estables hasta por 12 días [33, 34].

Cui y colaboradores realizaron un estudio de una formulación novedosa, eficiente y respetuosa con el medio ambiente de lambda-cihalotrina, en forma de una nano-dispersión sólida, se desarrolló basándose en la fusión de una emulsión y cizallamiento de esta a alta velocidad. La nano-dispersión sólida presenta excelentes ventajas sobre las formulaciones de plaguicidas convencionales, en función de formulación tales como dispersabilidad, estabilidad y biodisponibilidad. La formulación está libre de disolventes orgánicos y el uso de tensioactivo se reduce. Por lo tanto, la aplicación de la nano-dispersión sólida en la producción de cultivos mejorará la eficacia y reducirá la presencia de residuos de plaguicidas en los alimentos y la contaminación ambiental por los plaguicidas [35].

Los nanomateriales empleados en aplicaciones que involucran a los seres humanos, animales y plantas idealmente se desea que sean biocompatibles, biodegradables, altamente eficientes y a un costo accesible. El desarrollo en la síntesis de nanopartículas poliméricas es uno de los intentos llevados a cabo con éxito en el campo de la genética para la administración de fármacos y proteínas [36, 37]. Se han sintetizado con éxito partículas poliméricas micro porosas las cuales se emplearon en la administración de fármacos en células [38, 39]. Chiang y colaboradores sintetizaron nanopartículas incorporadas dentro de partículas poliméricas micro porosas para la liberación controlada de fármacos [40]. Una limitación de estas micropartículas es que no tienen la capacidad para introducirse a través del citosol y buscar al blanco específico, este problema podría fácilmente superarse con nanopartículas altamente biocompatibles [41]

Estas características especiales de los materiales nanoestructurados permiten su utilización en una variedad de productos de consumo tales como médicos, alimenticios, envases de alimentos, y productos agrícolas. Algunas de las aplicaciones de las nanopartículas en los alimentos, y áreas

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

relacionadas, incluyen biosensores, reguladores de crecimiento en plantas [42, 43], aditivos alimentarios [44], mejoramiento genético de plantas y animales [45, 46], sistemas de entrega de fertilizantes [47, 48] y nano-plaguicidas [48].

En la figura 1 se describen los principales beneficios que aportan las formulaciones agrícolas empleando nanotecnología [49].

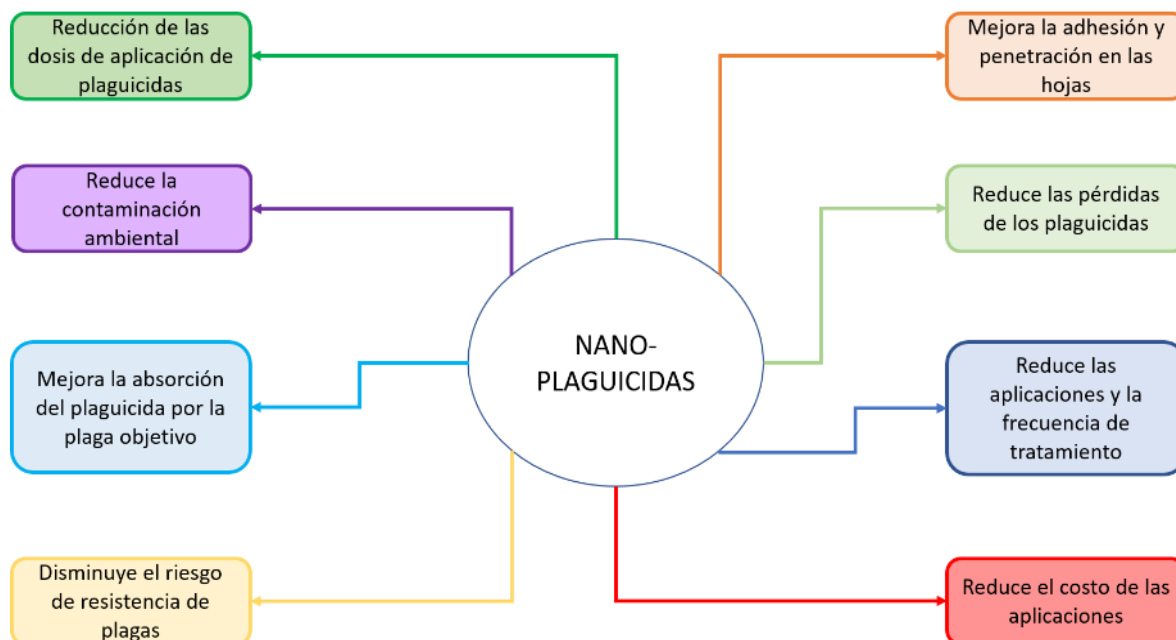
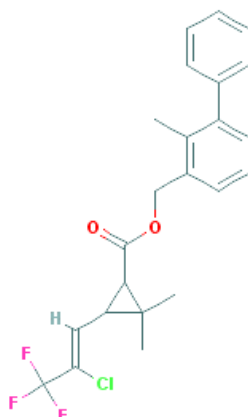


Figura 1 Beneficios de las nano-formulaciones.

### 1.2. Bifentrina

La bifentrina es un compuesto químico de fórmula  $C_{23}H_{22}ClF_3O_2$  con efecto insecticida, acaricida de la familia de los piretroides, su modo de acción es por contacto o ingestión [50], en la figura 2 se muestra su estructura química.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 2 Estructura molecular de bifentrina**

Nombre IUPAC (2-methyl-3-phenylphenyl) methyl 3-[(Z)-2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-enyl]-2,2-dimethylcyclopropane-1-carboxylate. Número CAS 82657-04-3. En la tabla 1 se presentan las propiedades fisicoquímicas del compuesto.

**Tabla 1. Propiedades fisicoquímicas de bifentrina**

| Propiedad   | Valor                    |
|---|--------------------------|
| Apariencia  | Polvo blanco ceroso      |
| Olor  | ligeramente dulce        |
| Solubilidad en agua a 20 °C (mg/L)                                | 0.001                    |
| Punto de fusión (°C)  | 79.6                     |
| Punto de descomposición (°C)                                      | 280                      |
| Coefficiente de partición octanol agua a pH 7, 20 °C (Log P)      | 6.6                      |
| Gravedad específica   | 1.26                     |
| Constante de Henry a 25 °C (Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ) | 7.74 X 10 <sup>-05</sup> |
| Potencial de lixiviación (GUS)                                    | -2.76                    |
| Peso molecular (g/mol)  | 422.872                  |
| Enlaces de Hidrogeno- donantes                                    | 0                        |
| Enlaces de hidrógeno – aceptores                                  | 5                        |
| Número de enlaces rotativos                                       | 6                        |
| Complejidad   | 622                      |
| Área superficial polar topológica (A <sup>2</sup> )               | 26.3                     |
| Masa mono-isotrópica (g/mol)                                      | 422.126                  |
| Masa exacta (g/mol)   | 422.126                  |
| Compuesto canónico  | Sí                       |
| Átomos pesados  | 29                       |
| Enlaces covalentes  | 1                        |

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

Los piretroides son una clase de insecticidas sintéticos que han sido diseñados y optimizados en base a las estructuras de las piretrinas naturales (componentes de las flores de crisantemo), es uno de los seis componentes insecticidas del insecticida natural piretro [51] (Elliott, 1995). Desde la década de 1970, los piretroides se han utilizados ampliamente para controlar las plagas de insectos en la agricultura y la salud pública. A mediados de la década de 1990, el uso de piretroides había crecido hasta representar el 23% del valor en dólares estadounidenses del mercado mundial de insecticidas, ocupando el segundo lugar después de los compuestos de organofosforados (Casida y Quistad, 1998) [52].

### 1.2.1. Aplicaciones

La bifentrina es usada en una amplia gama de cultivos para controlar plagas foliares, entre los principales insectos se encuentran: hormigas de fuego; gorgojo azul de la hierba; gusanos ejército; gusanos cortadores; ciempiés, grillos, tijeretas, milpiés; chinches; grillos topo; garrapatas, pulgas, saltamontes, etc. [53].

La bifentrina tiene una baja solubilidad en agua y es un compuesto volátil. El riesgo de contaminación de los mantos acuíferos es bajo, debido a sus propiedades químicas y no es persistente en el suelo. Existen algunas preocupaciones sobre la bioacumulación de este compuesto, ya que muestra una alta toxicidad oral para los mamíferos, además de ser un destilador endocrino y un neurotóxico. Es tóxico para las aves, la mayoría de los organismos acuáticos, las abejas y las lombrices de tierra [54].

La EPA de EE. UU. Ha clasificado las formulaciones que contienen bifentrina como moderadamente tóxicas que pertenecen al insecticida de Clase II [55, 56]. La EPA también clasifica la bifentrina como un carcinógeno de Clase C (posible humano) [57]. Los piretroides afectan negativamente el desarrollo sexual, aumentan la incidencia de cáncer de mama e interfieren con el sistema inmunitario. Los piretroides pueden funcionar como alérgenos respiratorios y dérmicos. La exposición a los piretroides en humanos causa reacciones similares al asma y dermatitis de contacto. La toxicidad crónica produce efectos mutagénicos, teratogénicos o cancerígenos [58]. La toxicidad aguda de la bifentrina en humanos puede causar lagrimeo de los ojos, estornudos, congestión nasal, aumento de la sudoración y la saliva, náuseas, diarrea / vómitos, dolor de cabeza y los síntomas de intoxicación severa incluyen convulsiones, parálisis, pérdida del conocimiento e incluso la muerte debido a problemas respiratorios. fracaso [59][14].

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

### 1.2.2. Riesgos a la salud humana, medio ambiente y peligro físico

De acuerdo a la clasificación CLP (el reglamento sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas químicas), la regulación aprobada a nivel mundial, definen la naturaleza del peligro físico, para la salud humana y para el medio ambiente que representa el compuesto de bifentrina de la siguiente manera [54]:

- H300 mortal en caso de ingestión
- H317 Puede provocar una reacción alérgica en la piel
- H331 Tóxico por inhalación.
- H351 Posibles efectos cancerígenos.
- H372 Riesgo de efectos graves para la salud en caso de exposición prolongada y tóxico por inhalación.
- H400 Muy tóxico para los organismos acuáticos.
- H410 Muy tóxico para los organismos acuáticos y puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.

### 1.3. Imidacloprid

Compuesto químico de fórmula  $C_9H_{10}ClN_5O_2$  con actividad insecticida, pertenece a la familia química de los neonicotinoides. El imidacloprid es un insecticida de amplio espectro con excelente actividad sistémica y de contacto. Está registrado para controlar plagas de insectos para usos agrícolas y hortícolas, así como para el control de larvas y termitas y para controlar pulgas y garrapatas en mascotas y algunas clases de ganado [60]. En la figura 3 se muestra su estructura química.

El imidacloprid fue el primer insecticida neonicotinoide registrado para usos comerciales y es el representante más importante de la clase. La actividad insecticida se atribuye a la estimulación de receptores nicotínicos postsinápticos de acetilcolina (nAChR) en insectos, con baja toxicidad para las especies de vertebrados debido a su actividad relativamente baja para los subtipos de nAChR en vertebrados y la pobre penetración de la barrera hematoencefálica [60].

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

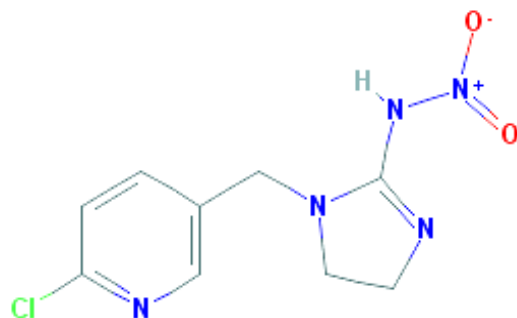


Figura 3 Estructura molecular de imidacloprid

**Nombre IUPAC.** N-[1-[(6-chloropyridin-3-yl) methyl]-4,5-dihydroimidazol-2-yl]nitramide.

**CAS:** 82657-04-3. En la tabla 2 se muestran las propiedades fisicoquímicas del compuesto.

**Tabla 2 Propiedades fisicoquímicas de imidacloprid.**

| Propiedad  | Valor                   |
|--|-------------------------|
| Color  | Polvo crema             |
| Olor   | Olor característico     |
| Solubilidad en agua 20 °C (mg/L)                             | 610                     |
| Punto de fusión (°C)   | 144                     |
| Punto de descomposición (°C)                                 | 230                     |
| Coefficiente de partición octanol agua a pH 7, 20 °C (Log P) | 0.57                    |
| Gravedad específica  | 1.54                    |
| Constante de Henry a 25 °C                                   | 1.7 X 10 <sup>-10</sup> |
| Potencial de lixiviación (GUS)                               | 3.74                    |
| Peso molecular (g/mol)                                       | 255.662                 |
| Enlaces de Hidrogeno- donantes                               | 1                       |
| Enlaces de hidrógeno – aceptores                             | 4                       |
| Número de enlaces rotativos                                  | 3                       |
| Complejidad  | 319                     |
| Área superficial polar topológica (A <sup>2</sup> )          | 86.3                    |
| Masa mono-isotrópica (g/mol)                                 | 255.052                 |
| Masa exacta (g/mol)  | 255.052                 |
| Compuesto canónico   | Sí                      |
| Átomos pesados   | 17                      |
| Enlaces covalentes   | 1                       |

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

### 1.3.1. Aplicaciones

Los insecticidas neonicotinoides son una herramienta muy efectiva para reducir las pérdidas de rendimiento de los cultivos debido a las plagas de insectos. Desde su introducción del insecticida imidacloprid en la década de 1990, su uso se ha expandido para que hoy comprendan alrededor del 30% en valor del mercado mundial de insecticidas [61]. Se aplican comúnmente a los cultivos como tratamientos de semillas, y el insecticida es absorbido sistemáticamente por la planta en crecimiento.

Hoy en día, los neonicotinoides son la clase química más importante de insecticidas introducidos en el mercado mundial desde los piretroides sintéticos. Los neonicotinoides se registran en todo el mundo en más de 120 países, y se encuentran entre los insecticidas más efectivos para controlar las plagas de insectos chupadores, como pulgones, moscas blancas, saltamontes, trips, algunos microlepidópteros y varias plagas de coleópteros. El desarrollo sobresaliente de insecticidas neonicotinoides para la protección moderna de cultivos, productos de consumo, así como en el mercado de salud animal [62]

Se debe evitar la aplicación foliar durante la floración, ya que el imidacloprid es muy tóxico para las abejas. El uso de acuerdo con las instrucciones de la etiqueta como tratamiento de semillas o empapado del suelo reduce la exposición de las abejas a niveles bajos.

### 1.3.2. Riesgos a la salud humana, medio ambiente y físicos.

Poco se sabe sobre el posible efecto crónico de imidacloprid en humanos. Debido al rápido metabolismo y a los bajos niveles de exposición previstos, por lo cual no se esperan efectos crónicos con la manipulación de este compuesto. De acuerdo con los resultados de los estudios de carcinogenicidad en ratas y ratones, el imidacloprid se clasifica en la categoría "E", lo que indica que hay evidencia de no carcinogénesis en humanos.

De acuerdo a la clasificación CLP (el reglamento sobre clasificación, etiquetado y envasado de sustancias y mezclas químicas), la regulación aprobada a nivel mundial, definen la naturaleza del peligro físico, para la salud humana y para el medio ambiente que representa el compuesto de imidacloprid como moderadamente tóxico, con potencial riesgo para el hígado, riñón, tiroides, corazón y bazo, y con los códigos siguientes [54]:

- H302 Nocivo en caso de ingestión.
- H400 Muy tóxico para los organismos acuáticos.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

- H410 Muy tóxico para los organismos acuáticos y puede provocar a largo plazo efectos negativos en el medio ambiente acuático.

### 1.4. Evaluación insecticida de las nanopartículas

*Drosophila melanogaster* conocida como la mosca de la fruta o la mosca del vinagre, es un organismo modelo en la biología y se usa más exhaustivamente en el campo de la genética desde el nacimiento de esta disciplina [63]. *Drosophila* es un excelente modelo eucarionte, ya que comparte con el ser humano muchos genes. Posee solamente 4 pares de cromosomas que han sido mapeados en su totalidad.

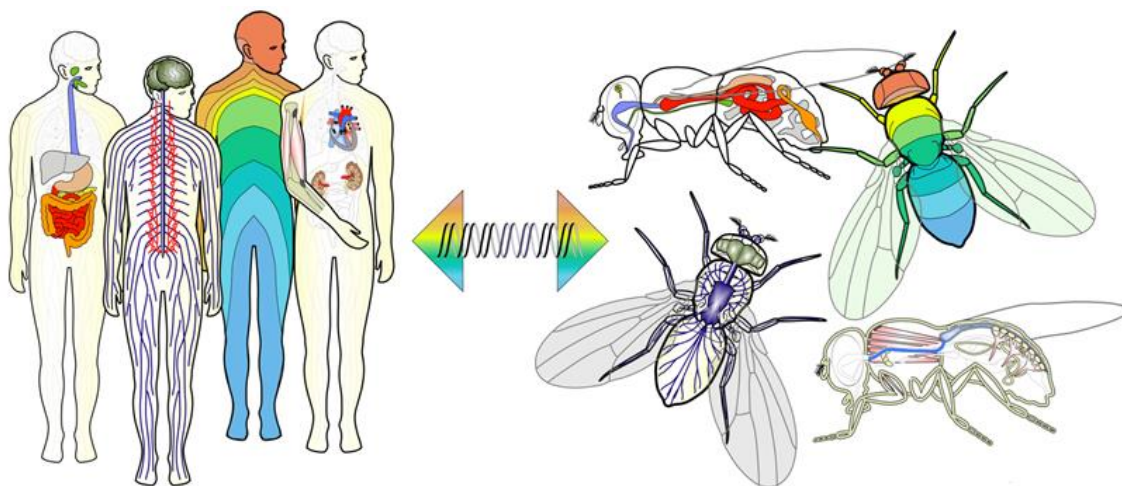


Figura 4 Sistemas en común de *D. melanogaster* con el ser humano.

Actualmente se sabe que su genoma está compuesto por 18 millones de pares de bases que codifican para 14 mil genes y que el 75% de los genes que provocan enfermedades en los seres humanos tienen homólogos en la mosca [64].

Existe un amplio conocimiento de su biología y genética que han hecho de este organismo un excelente candidato para realizar estudios de diferentes aspectos, entre los que destacan procesos celulares, genéticos (mutaciones puntuales, pérdida de cromosomas, mutaciones de no disyunción, recombinación, deleciones, inserciones y traslocaciones, recombinación mitótica, inducción de genes letales, etc.), y biología del desarrollo entre otros [65–68]. Desempeña un papel importante en el área de la Toxicología Genética y ha servido para investigar una gran diversidad de agentes químicos mutagénicos y recombinogénicos [69].



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

*Drosophila melanogaster* presenta una serie de ventajas para la investigación, entre las que destacan: su dimorfismo sexual (figura 5), su tasa elevada de fertilidad, su tamaño (~3 mm estado adulto), que permite cultivar un número considerable de individuos en un espacio reducido; además de ser un sistema económico y de fácil manipulación. En condiciones de laboratorio 25 °C y 60% de humedad relativa su ciclo de vida es corto, aproximadamente de 10 a 12 días. El ciclo de vida comprende cinco fases que son: huevo, larva (de 1º, 2º y 3er. estadio), pupa, pre-pupa y adulto o imago. Se pueden evaluar los efectos de cualquier agente en las diferentes etapas de su desarrollo [69, 70].



Figura 5 Dimorfismo sexual de *D. melanogaster*.

*Drosophila* es un organismo cosmopolita que comparte los mismos ambientes con el hombre [71]. Se cuenta con una gran cantidad de mutantes con los que se pueden diseñar diferentes protocolos. También ofrece la posibilidad de realizar pruebas tanto en células somáticas como en germinales [68]. Otra gran ventaja del sistema es que posee enzimas dependientes del citocromo P450 necesarias para activar metabólicamente gran cantidad de pro-mutágenos y pro-carcinógenos, estas funciones enzimáticas son equivalentes a las que efectúa la fracción microsomal del hígado humano [72].

### 1.5. Técnicas de Síntesis de Nanopartículas.

Podemos obtener materiales nanodimensionales por dos enfoques. El primer enfoque incluye adicionar/agregar una entidad de tamaño atómico, de una manera particular para hacerla crecer hasta obtener materiales nanodimensionales. A los mecanismos que refieren hacer objetos de mayor tamaño a partir de una colección de objetos más pequeños se le llama tecnología de abajo hacia arriba (bottom-up). A diferencia de esto, la división de una sola partícula de gran tamaño en varias más pequeñas se denomina tecnología de arriba hacia abajo (top-down). El proceso natural de la evolución

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

de la vida, la estructuración del cuerpo de cualquier organismo vivo, la construcción de montañas, rocas, etc., mediante partículas de polvo de menor tamaño están dentro de la tecnología bottom-up. La mayoría de los métodos de síntesis químicos tales como sol-gel, precipitación química, reducción de citratos, micelas, hidrotérmico, solvotérmico, pirólisis química, deposición de vapor, electroquímica, microemulsión, combustión, etc., son enfoques bottom-up de la síntesis de nanomateriales [73]. Evaporar, fundir o romper materiales a granel en átomos o partículas más pequeñas térmicamente o enfocando rayos láser, de electrones, de iones o moleculares son algunos ejemplos de enfoques top-down. Los materiales objetivo a granel se fragmentan directamente en partículas más pequeñas de tamaño nanométrico o se evaporan en átomos, iones o moléculas como intermedios, que actúan como bloques de construcción para el crecimiento de nanoestructuras. Molienda con bolas, magnetrón y pulverización por radiofrecuencia, diversos métodos litográficos, ablación por láser seguida de deposición o condensación, epitaxia por haz molecular y evaporación térmica son algunos de los métodos de síntesis de nanomateriales con enfoque top-down. Los enfoques top-down y bottom-up también se conocen como métodos físicos y químicos, respectivamente.

Para la realización de este proyecto hemos elegido un método físico que por su simplicidad experimental nos permite hacer un estudio a fondo de los nanomateriales obtenidos y sobre todo nos permite la obtención de materiales sin residuos químicos que pudieran afectar su desempeño biológico.

La técnica de ablación láser se eligió debido a que se pueden trabajar una gran variedad de materiales sólidos en una gran variedad de medios líquidos, permitiendo la conjugación de una amplia gama de resultados, además de ser una técnica rápida y sencilla nos permite la manipulación del tamaño, distribución y concentración de nanopartículas con pocos cambios en el diseño experimental, esto es de gran utilidad para el proyecto en la etapa de investigación, ya que ahorra tiempos valiosos que podrían emplearse al utilizar otras técnicas.

### **1.4.1 Ablación Láser de Sólidos en Líquidos (ALSL)**

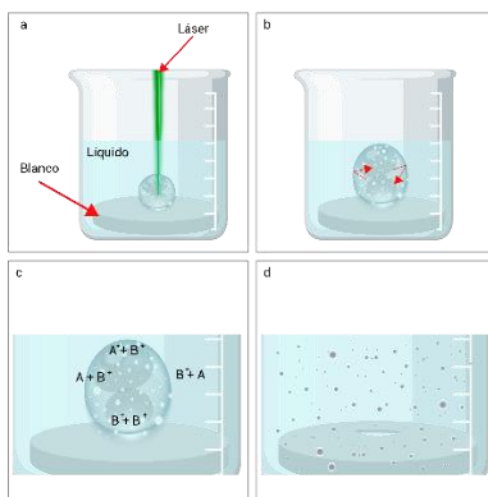
En la ALSL los nanomateriales son obtenidos enfocando pulsos láser de alta potencia sobre un blanco en bulto que está inmerso en un medio líquido, el blanco puede ser una sola pieza o bien polvo compactado, sin embargo, la dinámica del proceso de síntesis no varía. La formación de las nanopartículas tiene lugar por varios mecanismos como nucleación y crecimiento o la eyección de

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

gotas calientes y fragmentos sólidos del blanco. Los parámetros de síntesis están divididos en dos categorías: parámetros del material (blanco en bulto, solventes y solutos, temperatura y presión del sistema) y los parámetros del láser (longitud de onda, duración del pulso, energía, frecuencia, número de pulsos láser y el área del spot en el blanco)[74], Otro tipo de síntesis asistida por láser, es la dispersión de partículas en un medio líquido, en la cual las micro o nanopartículas se irradian con pulsos láser [75]. La irradiación láser se utiliza generalmente para obtener el refinamiento del tamaño de los nanomateriales, manteniendo su composición inicial [76, 77].

Una pluma de plasma (material vaporizado del blanco por acción del láser y dissociado en iones y átomos excitados) desde el blanco sólido se genera en la interfaz entre la superficie del blanco y el líquido de confinamiento, cuando la parte frontal del pulso de láser incidente irradia el blanco (figura 6a). A este plasma se le conoce como el plasma inducido por láser, ya que se genera directamente por el pulso láser sobre el blanco sólido.

Entonces, a diferencia de ablación láser pulsada en vacío, donde existe una libre expansión de la pluma de plasma, en el líquido la expansión del plasma inducido por láser se limita por el líquido.



**Figura 6** La evolución del plasma inducido por láser en líquido.

En la figura 6 se muestra el proceso de generación de las nanopartículas en diferentes etapas. En la primera etapa (figura 6 a)), se genera el plasma inducido por láser debido a la irradiación de la parte frontal de la superficie del blanco. La segunda etapa, mostrada en la figura 6 b), consiste en la expansión de la pluma del plasma en el líquido confinante. La expansión del plasma genera una onda de choque que viaja hacia el frente del plasma formando a su vez una burbuja conocida como burbuja de cavitación. La presencia del líquido confinante ejerce una presión sobre la burbuja y el plasma en

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

expansión. Posteriormente, como se muestra en la figura 6 c), ocurren 4 tipos de reacciones químicas en el interior del plasma y en la interfaz entre el líquido y la burbuja (la primera es la que tienen lugar dentro plasma  $A^+ + B^+$ , la segunda reacción tiene lugar en el interior del plasma con un solo reactante proveniente del blanco, originada por la elevada temperatura que se alcanza  $B^+ + B^+$ , las otras dos reacciones corresponden a las especies reactantes del blanco y el medio líquido). Finalmente en la figura 6 d) se observa que ocurren 2 condensaciones, una de la pluma del plasma en el líquido, de la cual se obtienen recubrimientos superficiales en el blanco, y otra en la que se obtienen las nanopartículas en el líquido [78].

La modificación física de la materia inducida por la ablación láser, debida a la fragmentación del material en bulto produce nanopartículas. En algunos de los casos también ocurre una modificación química de la materia para la formación de nuevos compuestos y fases [79, 80]. Es por ello por lo que ALSL involucra tanto la modificación física como química dependiendo del medio líquido de confinamiento.

Esta naturaleza fisicoquímica es reflejada en las ventajas y desventajas de la técnica. Las principales ventajas son:

- Es la única que puede trabajar con una variedad de materiales sólidos y una variedad de medios líquidos. Una gran variedad de nanomateriales puede ser obtenida por ALSL, con una mínima variación en los parámetros del proceso.
- Es compatible con los 12 principios de la química verde, porque no necesariamente requiere químicos y no necesariamente produce desechos [75].
- Permite el desarrollo de nanotecnología sostenible que es un requisito previo para cruzar la frontera entre la investigación y la tecnología aplicada.
- Una vez que se cuenta con el equipo de ablación, es un método de bajo costo ya que la operación manual y el arreglo experimental son mínimos, los precursores químicos son reemplazados por materiales en bulto y otros químicos caros rara vez se utilizan.
- En muchos casos, pueden ser obtenidas nanopartículas inorgánicas recubiertas con moléculas orgánicas en una sola etapa [75].
- Es una técnica de las más baratas, rápidas y limpias para producir nanomateriales con tamaños menores a 100 nm en escala de miligramos.

Las desventajas de la técnica ALSL:

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

- Aunque recientemente se ha reportado que la producción de nanomateriales por la técnica está en escala de miligramos. La productividad está todavía lejos de alcanzar la de otros métodos como pirolisis por pulverización o síntesis químicas.
- El control en la distribución de tamaños de los nanomateriales actualmente es más bajo que el de métodos químicos.
- El control en las formas de los nanomateriales no es posible, excepto en muy pocos casos donde se emplean surfactantes o bien precursores químicos [78].
- Comparar los resultados de diferentes grupos de trabajo resulta difícil, debido a que cada laboratorio equipado con un láser pulsado puede producir sus propios nanomateriales.

Los trabajos pioneros de ablación láser de sólidos confinados en líquidos para el procesamiento de materiales, fueron reportados en 1987 [81]. Ellos sintetizaron óxido de hierro en una fase metaestable a partir de un blanco de hierro en agua. Ogale y colaboradores [82] examinaron el potencial de la ablación láser pulsada de sólidos en líquidos para las aplicaciones de modificación de superficies metálicas, así como la oxidación metálica, nitruros y carburos. Ellos sintetizaron estructuras metaestables usando ablación láser pulsada de sólidos en diferentes líquidos, observaron la fase diamante para pequeñas partículas sintetizadas por pulsos de un láser de rubí, irradiando un blanco de grafito inmerso en benceno.

Por otro lado, Fabro y colaboradores [83, 84], han discutido los aspectos fundamentales de la ablación láser de sólidos en líquidos, el mecanismo acerca de la termodinámica de la pluma del plasma generada por la ALP basado en mediciones experimentales de espectroscopía de emisión y el método de onda de choque. Gringoropoulos y colaboradores [85, 86] dan a detalle una descripción de los comportamientos termodinámicos y cinéticos de nucleación, el crecimiento y colapso de las burbujas utilizando técnicas ópticas como reflectancia y mediciones de dispersión de luz.. Estos estudios revelan que para la formación de algunas estructuras metaestables se prefiere alta temperatura y presión. Recientemente, Ogata y colaboradores [87, 88], han aclarado la importancia que tiene en una reacción química llevada a cabo entre la interface de la pluma del plasma y el líquido y la medición de los parámetros termodinámicos de la pluma del plasma, implicando que varios compuestos puedan sintetizarse en ambientes con alta temperatura y presión.

La diferencia más importante entre la ablación láser de sólidos en vacío o en atmosfera gaseosa y los líquidos, es el movimiento de la pluma del plasma, confinada en el líquido. Es por eso por lo que una serie de procesos incluyendo el de generación, transformación y condensación de la pluma del plasma

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

que resulta de la ablación láser de sólidos en líquidos, tienen lugar bajo las condiciones del líquido de confinamiento. Los líquidos de confinamiento pueden tener una gran influencia en las propiedades cinéticas y termodinámicas de la evolución de la pluma del plasma.

### 1.6. Fundamentos de las técnicas de caracterización

Existen varias técnicas para caracterizar nanopartículas, las cuales dependen de la información que se quiera obtener de las muestras, o de las propiedades que se quieran estudiar. Estas técnicas pueden ser clasificadas en distintos tipos, como son: estructurales, ópticas, y técnicas de caracterización eléctrica, entre muchas más.

El entorno en el que están presentes las nanopartículas define y restringe la técnica de medición que se puede utilizar para su caracterización. Las caracterizaciones in-situ de las nanopartículas en medios sólidos, líquidos o gaseosos tienen sus propias especificaciones.

A diferencia de los sólidos, donde los nanomateriales son inmovilizados dentro de su estructura y no pueden ser alterados fácil o involuntariamente, los nanomateriales en líquidos pueden moverse libremente en el medio. A diferencia de los gases, donde la densidad del medio es tan escasa que su efecto es generalmente despreciable, la densidad de los líquidos, así como la cantidad de soluto, pueden ser comparables a los sólidos. Además, la cantidad de los materiales, que se pueden dispersar o disolver en el líquido, es mucho más amplia que la de los gases o sólidos. Este hecho junto con una alta movilidad de los solutos complica el análisis de las dispersiones líquidas de nanopartículas. De hecho, las microscopías electrónicas de barrido o transmisión (TEM/SEM) para la caracterización de los nanomateriales se aplican para muestras sólidas en vacío [89]. Al mismo tiempo, técnicas como el análisis de movilidad eléctrica diferencial, que puede usarse para la caracterización de aerosoles [89], se pueden aplicar difícilmente a líquidos. De manera similar, la caracterización ampliamente utilizada de área de superficie específica basada en las isothermas BET (Brunauer, Emmett y Teller) de la adsorción de gas es intrínsecamente aplicable solo para la investigación de nanomateriales sólidos en medios gaseosos.

#### 1.6.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una herramienta para la investigación de la estructura de los materiales, esta técnica tuvo sus inicios en 1912 descubierta por Max Von Laue, notando que la difracción de rayos-X por un cristal, revelaba su estructura cristalina. Al principio, la técnica de difracción de

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

rayos X fue usada únicamente para la determinación de la estructura cristalina. Tiempo después fueron desarrollados otros usos, tales como análisis químico, mediciones de estrés, estudio de equilibrio de fases y medición de tamaño de partículas, en la determinación de la orientación de un cristal en el ensamble o de agregados policristalinos [90, 91].

Los rayos- X son una radiación electromagnética con energías en el rango de 200 eV a 1 MeV, este intervalo se encuentra entre la radiación gamma y la radiación ultravioleta del espectro electromagnético. Para las aplicaciones de difracción, se usa únicamente longitud de onda corta de rayos-X en el rango de ángstroms  $0.1 \text{ \AA}$  (1–120 KeV). La longitud de onda de estos rayos-X es comparable a las distancias interplanares, por lo que son ideales para probar los arreglos estructurales de átomos y moléculas en un amplio rango de materiales. Los rayos-X energéticos pueden penetrar a profundidad dentro de los materiales y proveer información acerca de la estructura del material a granel [92].

La difracción de rayos-X se produce por la interacción entre un haz de rayos-X y los átomos ordenados de un cristal, debido a que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. La cristalografía por difracción de rayos-X consiste en medir las intensidades de los haces difractados por la muestra, mediante un detector adecuado y, a partir de estos reconstruir matemáticamente la distribución electrónica en la celda unitaria, cuyos máximos corresponderán de forma aproximada a las posiciones atómicas[90, 91].

Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de átomos y si se cumplen las condiciones que vienen dadas por la Ley de Bragg, que relaciona la longitud de onda de los rayos X y la distancia interatómica, con el ángulo de incidencia del haz difractado. Si no se cumple la ley de Bragg, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad [90, 91].

Consideremos los planos paralelos de la red con una distancia de separación  $d$  entre ellos. La diferencia de trayectos correspondientes a rayos reflejados en planos adyacentes es  $2d \sin \theta$ , midiéndose  $\theta$  a partir del plano. Se produce la interferencia constructiva de la radiación procedente de planos sucesivos cuando la diferencia de trayectos es un número entero  $n$  de la longitud de onda  $\lambda$ , de modo que [92]

$$n\lambda = 2d\sin\theta \dots \dots \dots \text{Ecuación 1}$$

Donde  $d$  es el espacio entre los planos atómicos en la fase cristalina y  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos-X. La intensidad de los rayos-X difractados es medida como una función de la difracción del ángulo  $2\theta$  y la orientación de la muestra. El patrón de difracción es usado para identificar la fase cristalina de la muestra y medir el tamaño del cristalito.

DRX es una técnica no destructiva y no necesita una preparación de la muestra. El patrón DRX es como una huella digital del material, y la mezcla de diferentes fases cristalinas puede distinguirse fácilmente comparando con el patrón de referencia, el cual se encuentra generalmente en las bases de datos electrónicas, tales como “Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)”, o en “The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC)” [92].

### 1.6.2. Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-Vis)

La mayoría de los compuestos orgánicos y algunos compuestos inorgánicos absorben radiación en la región ultravioleta visible. Al gráfico de la absorción óptica de un compuesto contra la longitud de onda se le llama espectro de absorción; este tiene una banda que es característica de un compuesto o una clase de compuestos en particular. El espectro ultravioleta usualmente no da la suficiente información para identificar un compuesto desconocido, sin embargo, cuando se combina con otras técnicas analíticas o cromatográficas se puede alcanzar una identificación correcta.

La espectroscopía de absorción es una técnica no destructiva y es extremadamente sensible, por lo cual es ideal para la caracterización de pequeñas cantidades de compuestos. La aplicación más importante de la técnica es la medición de concentraciones de compuestos. Instrumentos modernos están diseñados para facilitar una medición precisa. Un mérito particularmente importante de esta técnica es que pueden medir trazas de compuestos en la presencia de altas concentraciones de otros componentes principales siempre y cuando exista la suficiente diferencia entre sus espectros de absorción. La técnica es más adecuada para soluciones líquidas, sin embargo, pueden llevarse a cabo mediciones en gases y sólidos con métodos especiales.

La manipulación de las soluciones durante las mediciones de absorción ultravioleta-visible no afectan a la muestra de ninguna manera, incluso, para compuestos sensibles a la radiación ultravioleta, los cambios que pudiera presentar serán imperceptibles, debido a que las cantidades de radiación absorbida por la muestra, durante la medición son muy pequeñas [93]



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

La espectroscopia ultravioleta visible emplea un haz de luz monocromática, seleccionada con ayuda de un monocromador del espectro total emitido de la fuente de luz, en esta región del espectro electromagnético. La relación entre longitud de onda, frecuencia, número de onda y energía de la radiación es expresada en las ecuaciones siguientes:

$$c = \nu \cdot \lambda \dots\dots\dots\text{Ecuación 2}$$

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = 10^{-7} \cdot h \cdot c \cdot \nu^* \dots\dots\dots\text{Ecuación 3}$$

donde:

$c$ = la velocidad de la luz,

$\nu$ = la frecuencia de luz,

$\lambda$ = longitud de onda de la luz (generalmente expresada en nanómetros),

$E$ = la energía del fotón de luz,

$h$ = la constante de Planck,

$\nu^*$ = número de onda (usualmente expresado en ciclos por centímetro).

La región ultravioleta-visible es parte del espectro electromagnético cercano, a los 190 nanómetros se observan longitudes de ondas cortas (alta energía), abajo de esta se encuentra lo que llamamos la región vacío ultravioleta, la cual puede ser estudiada solo con técnicas de medición especiales. En valores superiores nos encontramos con longitudes de ondas largas (bajas energías), el final de la región visible es alrededor de 780 nanómetros. Avanzando en la escala de longitud de onda hacia longitudes de onda más largas, uno pasa a través de la región del infrarrojo cercano (NIR), y finalmente llega a la región del infrarrojo (IR) [94].

Sí una molécula orgánica absorbe radiación electromagnética, esta energía absorbida puede incrementar el contenido de energía de la molécula en tres formas (rotacional, vibracional y excitación electrónica). La energía rotacional de la molécula se incrementa por absorción de luz con una menor energía (mayor longitud de onda), para incrementar la energía vibracional de las moléculas es necesaria mayor energía, estas transiciones de energía corresponden a la absorción de la radiación en la región IR. La absorción de la radiación en la región ultravioleta-visible promueve la excitación de los electrones en los orbitales externos de la molécula, es decir, promueven a orbitales de los niveles de mayor energía. La diferencia entre los niveles de energía de los dos orbitales (estado excitado y estado fundamental), corresponde a la energía de la luz absorbida. En consecuencia, a la espectroscopía ultravioleta-visible a menudo se denomina con el término de espectroscopía de

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

excitación electrónica. De forma que para explicar las características de la absorción de luz de diferentes moléculas orgánicas, es necesario tomar en consideración que la excitabilidad de un electrón en la molécula está determinada, no solamente por definición del átomo al cual corresponde dicho electrón, sino también, en qué orbital se encuentra en estado basal. Esto significa que los electrones excitables permanecen en los orbitales moleculares y su excitabilidad está determinada predominantemente por su entorno en la molécula y por el enlace en el que participan [94].

Las bases de la química cuántica establecen que el origen de las bandas de absorción es debido al hecho de que los niveles de energía en los orbitales de electrones están cuantizados, es decir que el electrón puede ocupar orbitales de números finitos, que tiene energías fijas, tanto en el estado fundamental como en el estado excitado. Naturalmente, el número de transiciones posibles entre estos orbitales también es finito y una transferencia de energía bien definida se asocia con cada transición.

Las bandas de absorción corresponden a tales transiciones. Se podría decir que los espectros de absorción consistirían en una serie de líneas nítidas, cada línea correspondiente a la diferencia entre los niveles de energía de los dos orbitales en cuestión. Sin embargo, los espectros solo se pueden obtener cuando se investigan átomos o moléculas simples en la fase gaseosa.

La ley fundamental de espectrofotometría establece la relación entre la reducción de la intensidad de la luz causada por una absorción de una solución, la concentración y la longitud de la trayectoria de la solución.

Consideremos un soluto con una concentración  $c$ , en una celda de longitud  $b$  a través de la cual pasa un haz monocromático, con una intensidad  $I_0$  y emerge con una intensidad  $I$ . La distancia  $b$  de la celda es dividida dentro de una serie de distancias iguales  $db$ . Como la luz pasa a través de cada sección, la intensidad decrece de  $I_1, I_2, I_3, \dots, I_{n-1}, I_n$ . El rango de la reducción de la intensidad de la luz es constante a lo largo del total de la longitud de la trayectoria.

$$\frac{I_0}{I_1} = \frac{I_1}{I_2} = \frac{I_2}{I_3} = \frac{I_{n-1}}{I_n} = k. \dots \dots \dots \text{Ecuación 4}$$

De la ecuación 4 expresada por ejemplo en el caso de una atenuación del cinco por ciento por sección.

$$I_1 = 0.95 I_0; \quad I_2 = 0.903 I_0; \quad I_3 = 0.857 I_0, \quad \text{etc.}$$

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

El valor absoluto de la atenuación de la luz por sección es proporcional a la intensidad de la luz incidente sobre la sección y sobre el espesor de la capa, la constante  $k$  es la constante de proporcionalidad.

$$-(I_{n-1} - I_n) = dI = k \cdot I_{n-1} \cdot db \quad \text{Ecuación 5}$$

Se puede establecer una relación cuantitativa entre las intensidades de luz que disminuyen de  $I_0$  a  $I$  y la longitud de la celda  $b$  para producir la forma integral de la Ecuación 6:

$$\int_{t_0}^t \frac{dI}{I} = k \int_0^b db \quad \text{Ecuación 6}$$

Después de la integración y el cambio del logaritmo natural al logaritmo en base 10, se obtiene la Ecuación 7:

$$\log \frac{I_0}{I} = K' \cdot b \quad \text{Ecuación 7}$$

El logaritmo de la relación de las intensidades de luz monocromática la cual entra y emerge en un cuerpo absorbente es independiente de la intensidad absoluta del haz de luz incidente, pero es directamente proporcional al espesor de dicho cuerpo. Esta ley fue llamada la ley de Lambert (Lambert 1760). Cabe destacar que este fenómeno había sido descrito previamente en 1729 por Bouguer [94].

El valor de  $k'$  contiene el factor de conversión del logaritmo natural al logaritmo base 10, sin embargo, la ecuación 7 es válida solo si la concentración  $c$  de la sustancia absorbente se mantiene constante. Fue Beer en 1852 quien investigó la dependencia de la absorción de la luz con la concentración. Manteniendo el valor de la longitud de la celda constante ( $b$ ), se puede proceder a establecer las ecuaciones 6 y 7 similares, con la diferencia de que  $b$  se sustituye por  $c$ . Esto se expresa como sigue: considerando el efecto del incremento de la concentración de la sustancia absorbente por un valor de  $dc$ ; la atenuación de la intensidad de la luz es proporcional a la intensidad de la luz y al incremento de la concentración. La integración desde 0 hasta  $c_1$  en la ecuación diferencial establecida expresa los cambios con la concentración dando lugar a la ecuación 8.

$$\log \frac{I_0}{I} = k^n \cdot c \quad \text{Ecuación 8}$$

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

Esta es la expresión matemática de la ley de Beer. Expresándolo en palabras, esto significa que en el caso de una solución en una celda de longitud de ruta constante, el logaritmo de la relación de las intensidades de la luz incidente y emergente es directamente proporcional a la concentración del soluto absorbente en la celda [94].

Se puede ver en las ecuaciones 7 y 8 donde el logaritmo  $I_0/I$  por una parte es proporcional a la longitud del camino y por otra parte a la concentración. Por lo tanto, se puede deducir que las dos ecuaciones se pueden reducir a la Ecuación 9, que naturalmente requiere un nuevo coeficiente  $a$ .

$$A = \log \frac{I_0}{I} = a \cdot b \cdot c \quad \text{Ecuación 9}$$

Esta es la ecuación fundamental de la espectrofotometría. Es generalmente llamada en la literatura como la ley de Lambert-Beer o la ley de Bouguer-Lambert-Beer. Dado que en la práctica, espectrofotometría es generalmente la dependencia de la atenuación de la intensidad de la luz en una concentración  $x$ , a menudo se le conoce simplemente como la Ley de Beer.

El logaritmo  $I_0/I$  es una cantidad de importancia fundamental en la espectrofotometría y, por lo tanto, se le ha dado un nombre separado: absorbancia ( $A$ ) o, en la literatura anterior, extinción ( $E$ ). La absorbancia es una función lineal de la longitud del camino y la concentración del soluto absorbente pero es independiente de la intensidad de la luz incidente. La absorbancia es la cantidad que generalmente es leída directamente en la escala de los espectrofotómetros [94].

La constante  $a$  de la ecuación 9 debe tratarse por separado. Esto no depende de la longitud del camino y la concentración, pero es una función de la longitud de onda del haz incidente monocromático y el carácter de la sustancia absorbente. Si tanto la concentración de la sustancia disuelta absorbente y el espesor de la celda se seleccionan como unidad (1 g/100 ml o 1 mol/litro y 1 cm, respectivamente), luego de acuerdo con la Ecuación 9:

$$A = a \dots \dots \dots \text{Ecuación 10}$$

El valor de  $a$  depende del modo de presentación de la concentración. Si se expresa como w/v por ciento, el factor de proporcionalidad  $a$  se denomina absorbancia específica ( $A_1^{1\%}$ ) o, inicialmente en la literatura, extinción específica ( $E_1^{1\%}$ ). Si la concentración se expresa como molaridad, el nombre de  $a$  es absorbitividad molar ( $\epsilon$ ) o el coeficiente de extinción molar. La relación entre los dos coeficientes se puede dar mediante la ecuación 11, donde  $M$  es el peso molecular.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

$$\epsilon = \frac{A_{1\text{ cm}}^{1\%} \cdot M}{10}$$

**Ecuación 11**

La Ecuación 9 que expresa la Ley de Beer-Lambert proporciona una clave para las aplicaciones cualitativas y cuantitativas de la espectrofotometría. De los datos en esta ecuación,  $A$  es una cantidad medible,  $b$  es la longitud de la celda. Siempre que  $A_{1\text{ cm}}^{1\%}$  sea un valor conocido, se puede calcular la  $c$  desconocida, es decir, el método se puede usar para la medición de concentraciones o, por ejemplo, la determinación del contenido de ingrediente activo de materiales de medicamentos a granel y productos terminados.

Cuando se conoce la concentración en la Ecuación 9, es decir, al pesar y diluir una sustancia pura, esta ecuación permite calcular la absorbancia específica o la absorptividad molar. Estos valores en las longitudes de onda de los máximos de las bandas de absorción son característicos del analito y pueden considerarse constantes físicas eminentemente adecuadas para su caracterización e identificación. De los diferentes coeficientes de absorción,  $\epsilon$  se usa en el caso de aplicar los datos espectrales a análisis cualitativos e investigaciones estructurales mientras que en aplicaciones analíticas cuantitativas  $A_{1\text{ cm}}^{1\%}$  o  $a$  se utilizan predominantemente.

Vale la pena mencionar que, especialmente en la literatura temprana, el término transmitancia ( $T$ ) se usaba con frecuencia. La definición de transmitancia y su relación con la absorbancia se dan en las ecuaciones 12 y 13:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

**Ecuación 12**

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

**Ecuación 13**

Hoy, la transmitancia es generalmente usada para caracterizar las soluciones coloreadas en la región visible. En estos casos la transmitancia expresada como porcentaje ( $100 T$ ) es presentada como el requerimiento mínimo [94].

### **1.6.3. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).**

La microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) es una potente herramienta para la caracterización de materiales nanoestructurados ya que debido al uso de electrones la longitud de onda que utiliza permite medir materiales a niveles nanométricos, así para un voltaje de 100 kV la

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

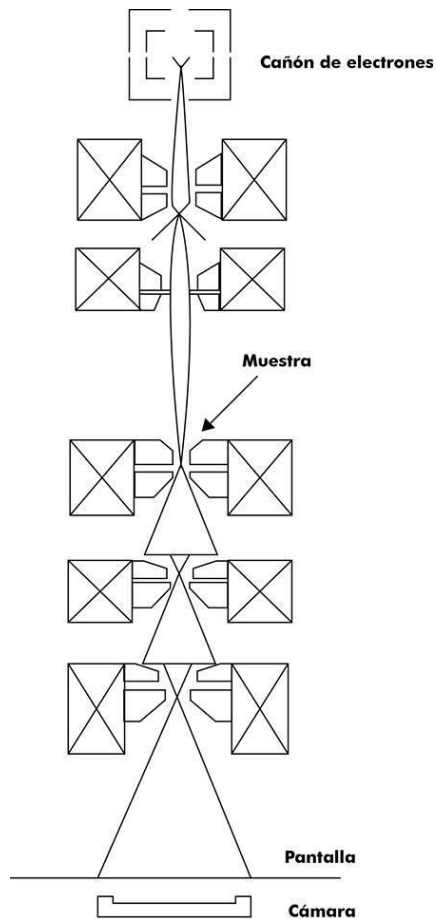
---

longitud de onda asociada a los electrones es  $0.037 \text{ \AA}$  ( $0.01 \text{ \AA}$  para 1 MV). Lo cual permite observar detalles de menos de 5 nm en la muestra, así como información sobre la estructura cristalina, tamaño de grano, y orientación de los cristales, ideal para materiales nanoestructurados. Cuando se opera en el modo de difracción, se pueden hacer patrones difracción de electrones (SAED por sus siglas en inglés) en un área seleccionada para determinar la estructura cristalina de nanomateriales.

Está técnica se ha convertido en un fuerte pilar en el repertorio de técnicas de caracterización de nanomateriales. Sus cartas fuertes son su alta resolución espacial lateral (mejor que 0.2 nm "Punto a punto") y su capacidad de proporcionar tanto la imagen como la difracción de una muestra. Además, el altamente energético haz de electrones utilizados en TEM interactúa con la materia para producir la radiación característica y partículas; estas señales a menudo se miden para proporcionar caracterización de materiales mediante técnicas acopladas como espectroscopía de r-X dispersados, espectroscopía electrónica de pérdida de energía, retro dispersión e imágenes de electrones secundarios, entre otras.

En un microscopio electrónico de transmisión, los electrones se obtienen de una fuente conocida como cañón de electrones. Estos electrones penetran en la muestra dispersándose a través de ella y después se vuelven a enfocar con un lente objetivo y se amplifican mediante un proyector para finalmente producir la imagen deseada. Esta imagen se forma porque los átomos interactúan y absorben electrones en diferente extensión. Un esquema del funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión se puede ver en la Figura 7.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 7** Esquema de funcionamiento de un microscopio electrónico de transmisión.

La distancia promedio atravesada por los electrones se conoce como paso libre medio, y para una dispersión normal de electrones esta varía desde varias decenas de nanómetros para elementos ligeros a varias centenas para elementos pesados. Las mejores muestras tienen un grosor similar al paso libre medio. Muestras demasiado delgadas exhiben una dispersión demasiado pequeña para poder ofrecer imágenes útiles, mientras que, en las muestras gruesas, se produce una imagen borrosa y difícil de interpretar.

La parte principal de un haz de electrones transmitidos por la muestra consta de electrones que no han sufrido dispersión, pero también contiene electrones que han perdido energía por dispersión y electrones que han sido reflejados por varios planos cristalográficos. Si la apertura se coloca de tal forma que solo permite el paso de electrones sin desviación, la imagen producida se conoce como imagen de campo claro. Si la apertura se coloca para seleccionar uno solo de los haces reflejados por uno de los planos cristalográficos, la imagen que se genera en la pantalla se conoce como imagen de campo oscuro.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

### 1.6.4. Cromatografía de Gases acoplado a Espectroscopía de Masas (GC-MS)

La cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS por sus siglas en inglés) es una herramienta poderosa para el análisis cuantitativo y cualitativo de una amplia variedad de compuestos relativamente volátiles. Es una técnica madura, que muestra excelentes perspectivas en una variedad de áreas de aplicación [71,72].

GC – MS es una combinación de dos potentes herramientas analíticas: la cromatografía de gases (GC) para la separación altamente eficiente en fase gaseosa de componentes en mezclas complejas, y la espectrometría de masas para la confirmación de la identidad de estos componentes, así como para la identificación de las incógnitas.

La cromatografía de gases es un método de separación física en el que los componentes de una mezcla se distribuyen selectivamente entre la fase móvil, que es un gas portador inerte, y una fase estacionaria, que está presente como un recubrimiento en el relleno o pared interior de la columna. El proceso cromatográfico se produce como resultado de pasos repetidos de sorción / desorción durante el movimiento de los analitos a lo largo de la fase estacionaria por el gas portador. La separación se debe a las diferencias en los coeficientes de distribución de los componentes individuales en la mezcla. Al ser un método de separación en fase gaseosa, la GC requiere que los analitos se volatilicen antes de su separación. Como tal, la aplicación de GC está limitada a componentes con suficiente volatilidad y estabilidad térmica. La separación por GC puede realizarse en columnas empaquetadas, así como en columnas capilares abiertas.

La instrumentación para GC consiste en una unidad de control de gas, un sistema de introducción de muestras o un inyector, una columna alojada en el horno de columna programable por temperatura y un detector o línea de transferencia y/o interfaz al espectrómetro de masas. La unidad de control de gas realiza el flujo o el control de presión de los flujos de gas a través del inyector, la columna y el detector de gas portador y, si es necesario, gases auxiliares. El gas portador (hidrógeno, helio o nitrógeno) se aplica típicamente a una presión inferior a 0,3 MPa. El caudal es de aproximadamente 20 ml/min para una columna empaquetada y 1 ml/min para una columna capilar abierta. En mediciones GC–MS, el helio se aplica con mayor frecuencia como gas portador. Antes de su uso, el gas portador debe limpiarse por medio de una trampa de humedad y oxígeno para eliminar el oxígeno, el agua y los hidrocarburos. La presencia de oxígeno en el gas portador tiene un efecto perjudicial sobre la fase estacionaria en la columna GC.



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

La introducción de la muestra es un paso muy crítico en la operación de GC. El objetivo es introducir la muestra completa en una banda estrecha en la parte superior de la columna, es decir, sin degradación térmica y/o discriminación de componentes debido a las diferencias en la volatilidad. Las técnicas de inyección más utilizadas son las llamadas inyección split (inyección dividida) la cual vaporiza y elimina la mayor parte de la muestra al venteo, inyección splitless (inyección completa) donde vaporiza y transfiere la mayor parte de la muestra a la columna y por último la inyección directa en la columna (Tabla 3).

En la inyección “Split” la muestra se introduce en el inyector y es dividida (típicamente en una proporción en el rango de 1:10 a 1:100, con la mayor proporción de división utilizada para la columna de diámetro interno más pequeño), en este tipo de inyección se puede usar un volumen de muestra relativamente grande, por ejemplo, 1  $\mu$ l. En la inyección “splitless”, el volumen de la muestra es más pequeño, la inyección se realiza sin división, la ventilación del divisor se cierra durante un tiempo específico, generalmente de 50 a 120 s, mientras que la muestra fluye hacia la cabeza de la columna. Después de eso, el respiradero del divisor se abre para purgar la muestra restante y el solvente del inyector. La temperatura inicial de la columna en la inyección “splitless” es un parámetro crítico que depende del punto de ebullición del disolvente. Una comparación de las características importantes de las tres inyecciones se muestran en la tabla 3.

**Tabla 3 Comparación de características de las técnicas de inyección de muestra por columnas capilares.**

|                                   | <b>Inyección Split</b>  | <b>Inyección Splitless</b>   | <b>Inyección directo a la columna</b>                                |
|-----------------------------------|---|--|--|
| Aplicación                        | Mayor cantidad de componentes   | Trazas y mayor cantidad de componentes                             | Trazas y mayor cantidad de componentes.                              |
| Cantidad máxima inyectable        | Depende del radio de la división  | 50 ng por componente   | 100 ng por componente  |
| Precisión de la inyección.        | Pobre   | Buena  | Excelente  |
| Temperatura de inyección          | 250-320 °C  | 250-320 °C   | Temperatura de la columna  |
| Temperatura inicial de la columna | Ninguna   | 20-40 °C abajo del punto de ebullición del componente más volátil. | Cerca del punto de ebullición del solvente                           |
| Ventajas                          | Variando la relación del Split-división se protege de una sobre carga       | Cuantificación directa   | Menor discriminación en la muestra; cuantificación directa.          |
| Desventajas                       | Pérdida de muestra; discriminación de la muestra; análisis pobre de trazas. | Elección limitada de solventes aplicables.                         | Dificultades experimentales; riesgos de contaminación de la columna. |

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

La columna en cromatografía de masas se coloca en un horno de columna programable por temperatura. Durante la cromatografía, la temperatura del horno se incrementa linealmente a una velocidad de 4 a 20 °C/min. Como resultado, los componentes con puntos de ebullición más altos y/o una retención más fuerte en la fase estacionaria se liberan sucesivamente.

La temperatura máxima depende del tipo de fase estacionaria aplicada. Operar la columna cerca de la temperatura máxima de operación generalmente produce un sangrado más severo de la columna (desprendimiento del recubrimiento), lo que a su vez conduce a una contaminación más rápida de la fuente de iones de espectroscopía de masas.

Los compuestos con una volatilidad insuficiente en el rango de trabajo de la columna no son susceptibles para un análisis de cromatografía de gases, a menos que puedan cambiarse a derivados más volátiles

En lugar de un espectrómetro de masas, se pueden utilizar otros tipos de detectores en cromatografía de gases. Los más utilizados son la detección de conductividad térmica y la detección de ionización de flama. Además, hay disponibles varios tipos de detectores más específicos, por ejemplo, detección de captura de electrones, detección termiónica y detección fométrica de flama.

### **1.6.4.1. Columnas de Cromatografía de Gases**

Las columnas capilares abiertas se aplican con mayor frecuencia en las aplicaciones actuales de GC-MS. Una columna capilar abierta típica está hecha de sílice fundida con un recubrimiento externo de poliamida.

La longitud típica de la columna es de 10 a 100 m, dependiendo de la aplicación. Las columnas más cortas se aplican para un análisis rápido, por ejemplo, para compuestos sensibles al calor y de alto punto de ebullición. Las columnas más largas se aplican en separaciones de alta resolución.

Los diámetros internos típicos de la columna son de 0.25 a 0.53 mm, con un espesor de película de fase estacionaria de 0.1 a 2 µm. En GC-MS, se aplican en su mayoría columnas de diámetro interno de 0.25 mm, ya que permiten el flujo de gas a la velocidad óptima.

La columna (aproximadamente 300 mm/s para helio, correspondiente a aproximadamente 1 ml/min) se adapta idealmente a la capacidad de bombeo de la mayoría de los sistemas de mesa de trabajo GC-MS. Las columnas de 0.53 mm de diámetro ancho, que muestran una mejor inercia y/o una mayor

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

capacidad de muestra, pueden usarse en combinación con un separador de chorro. Con el fin de reducir el sangrado de la columna, generalmente un enlace químico o inmovilizado se aplica la fase estacionaria. Una película más delgada es útil para un alto punto de ebullición y compuestos sensibles al calor, mientras que una película más gruesa es mejor para compuestos de bajo punto de ebullición.

### 1.6.4.2. Parámetros Cromatográficos

La separación en GC es alcanzada en el modo de elución. La muestra se introduce en la parte superior de la columna, y con el gas portador las bandas de analito se mueven con diferentes tasas a través de la columna y eluyendo una columna tras otra. La tasa promedio a la que migra un analito depende de la fracción del tiempo transcurrido en la fase estacionaria, y por lo tanto en la afinidad del analito a la fase estacionaria.

Varios parámetros importantes para caracterizar la eficiencia de la separación se pueden deducir directamente del cromatograma. El tiempo de retención ( $T_r$ ) del componente  $i$  es el tiempo de residencia del componente  $i$  y se puede medir directamente desde el cromatograma como el tiempo entre la inyección de la muestra y la parte superior del pico debido al componente  $i$ . A partir de esto, una serie de otros parámetros se pueden calcular (tabla 4).

**Tabla 4 Parámetros cromatográficos para un cromatograma.**

| Parámetro             | Ecuación  | Número de ecuación |
|-----------------------|---|--------------------|
| Relación de capacidad | $K'_i = \frac{t_i + t_m}{t_m}$                          | <b>Ecuación 14</b> |
| Factor de Separación  | $\alpha_{j,i} = \frac{k'_j}{K'_i} \geq 1$               | <b>Ecuación 15</b> |
| Resolución            | $R_{ij} = \frac{2(t_{r,j} - t_{r,i})}{W_j + W_i}$       | <b>Ecuación 16</b> |
| Número de platos      | $N_i = \frac{t_{r,i}^2}{\sigma_{t,i}^2}$                | <b>Ecuación 17</b> |
| Altura del plato      | $H_i = \frac{L}{N} = \frac{L\sigma_{t,i}^2}{t_{r,i}^2}$ | <b>Ecuación 18</b> |

Además de su tiempo de retención, el ancho de un pico cromatográfico es un importante parámetro. Dado que se supone teóricamente que los picos cromatográficos son picos gaussianos simétricos, el ancho del pico se mide como la desviación estándar del pico  $\sigma_{t,i}$ , desde la mitad del ancho a 0.607 de la altura del pico ( $w_{t,i}=4 \sigma_{t,i}$  para un pico gaussiano, donde  $w_{t,i}$  es el ancho del pico en la base). A partir

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

del tiempo de retención y el ancho del pico, se puede calcular la resolución  $R_s$  entre dos picos  $i$  y  $j$  (Ecuación 16).

Por lo tanto, la resolución depende de la altura del plato, la longitud de la columna, el factor de separación y la relación de capacidad. La altura del plato debe ser lo más pequeña posible. La resolución aumenta con la raíz cuadrada de la longitud de la columna. Se puede lograr una resolución dos veces mejor con una columna cuatro veces más larga, sin embargo, también el costo del análisis de un tiempo cuatro veces mayor y una caída de presión cuatro veces mayor se incrementa. El factor de separación es la herramienta más poderosa para influir en la resolución, pero también la más difícil de controlar, ya que su valor está directamente relacionado con la fase estacionaria utilizada.

### 1.6.5. Espectrometría de Masas

El principio de espectroscopía de masas (MS por sus siglas en inglés), es la producción de iones de fase gaseosa que posteriormente se separan y detectan según su relación masa-carga ( $m/z$ ). El espectro de masas resultante es un gráfico de la abundancia (relativa) de los iones generados en función de la relación  $m/z$ . Se puede obtener una selectividad extrema, que es de suma importancia en el análisis cuantitativo de trazas.

El espectrómetro de masas hoy en día es un instrumento altamente sofisticado y computarizado. Consta de cinco partes: introducción de muestras, ionización, análisis de masas, detección de iones y manejo de datos. En los espectrómetros de masas modernos se tienen un control total por computadora sobre sus diferentes partes.

En los sistemas GC-MS, la introducción de muestras se realiza desde la columna cromatográfica capilar abierta, ya sea directamente o mediante un acoplamiento de división. La ionización de los analitos se realiza generalmente por ionización de electrones o por ionización química. Después de la producción de iones, estos se separan de acuerdo con su relación  $m/z$  en el analizador de masas. Aunque los analizadores de cuadrupolo lineales son los más ampliamente usados en la actualidad, también se usan otros tipos de analizadores como, de sector (magnético), trampa de iones de cuadrupolo y de tiempo de vuelo. La detección de iones se realiza principalmente por medio de un multiplicador de electrones.

En los sistemas GC-MS, la ionización de analitos, el análisis de masas y la detección de iones tienen lugar en un sistema de alto vacío. En la mayoría de los sistemas de GC-MS, el sistema de vacío

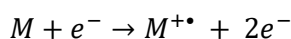
## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

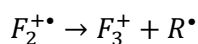
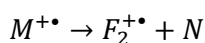
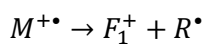
consiste en una cámara de bombeo, evacuada por medio de una pequeña bomba turbo molecular, respaldada por una bomba delantera mecánica.

Los medios eficientes para recopilar y gestionar las enormes cantidades de datos que se generan en la operación de un espectrómetro de masas, especialmente en combinación con cromatografía, son de suma importancia. Por lo que actualmente están disponibles programas informáticos altamente avanzados para la gestión, interpretación y notificación de datos.

La técnica de ionización más antigua y más frecuentemente aplicada es la ionización de electrones (EI por sus siglas en inglés). En EI, el vapor del analito se somete a bombardeo por electrones energéticos (típicamente 70 eV). La mayoría de los electrones se dispersan elásticamente, otros al interactuar con el analito causan la excitación electrónica de las moléculas, mientras que algunas excitaciones causan la eliminación completa de un electrón de la molécula. El último tipo de interacción genera un radical catiónico, generalmente denotado como  $M^{+\bullet}$ , y dos electrones:



El ion se llama ion molecular. Su relación  $m/z$  corresponde a la masa molecular  $M_r$  del analito. Los iones generados en EI se caracterizan por una distribución de energías internas, centradas alrededor de 2 a 6 eV. El exceso de energía interna del ion molecular puede dar lugar a reacciones de disociación unimolecular que dan como resultado iones de fragmentos dependientes de la estructura. Las reacciones típicas de fragmentación de una molécula  $M$  después de la ionización de electrones dan como resultado la formación de un fragmento ionizado acompañado por la pérdida de un radical  $R^{\bullet}$  o un  $N$  neutrón:



La ionización electrónica se realiza en una fuente de iones de alto vacío (presión típica  $\leq 10^{-2}$  Pa), excluyendo las colisiones intermoleculares. Los espectros de ionización de electrones son altamente reproducibles. Se encuentran disponibles extensas bibliotecas electrónicas de espectros de masas en las que se pueden realizar búsquedas para ayudar a la identificación de compuestos.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

El analizador de masas de cuadrupolo lineal es un filtro de masa. Se compone de cuatro barras hiperbólicas que se colocan paralelas en una matriz radial. Las barras opuestas se cargan mediante un potencial de corriente continua  $U$  positivo o negativo en el que se superpone una tensión de radiofrecuencia oscilante  $V_0 \cos \omega t$ . Este último refuerza y supera sucesivamente el campo de la corriente directa. Los iones se introducen en el campo del cuadrupolo por medio de un bajo potencial de aceleración, típicamente solo unos pocos voltios. Los iones comienzan a oscilar en un plano perpendicular a la longitud de la barra a medida que atraviesan el filtro cuadrupolo. Las trayectorias de los iones de un  $m/z$  particular son estables. Estos iones se transmiten hacia el detector. Los iones con otros  $m/z$  tienen trayectorias inestables y no pasan el filtro de masa porque la amplitud de sus oscilaciones se vuelve infinita. Los iones de diferentes  $m/z$  pueden ser transmitidos consecutivamente por el filtro cuadrupolo lineal hacia el detector cuando los potenciales de CC y CA se barren, mientras que sus relaciones y frecuencias de oscilación se mantienen constantes.

El analizador cuadrupolo actúa, así como un filtro de paso de banda, cuya resolución depende de la relación de los potenciales de CC y CA. En general, la resolución de "unidad de masa" se logra, lo que indica que, por ejemplo,  $m/z = 100$  y  $m/z = 101$  se pueden distinguir, pero  $m/z = 100$  y  $m/z = 100.1$  no se pueden. El filtro de masa cuadrupolo es adecuado para la determinación de las masas nominales de un compuesto y sus iones fragmentarios. El cuadrupolo es fácil de usar. Los voltajes eléctricos pueden variarse rápidamente controlando por la computadora, lo que permite un escaneo rápido. El filtro de masa cuadrupolo es el analizador de masas de mayor aplicación en GC-MS.

### 1.6.5.1. Adquisición y procesamiento de datos

Hay dos modos generales de adquisición de datos disponibles en MS: adquisición de escaneo completo y monitoreo selectivo de iones (SIM). En el análisis de escaneo completo, se adquiere una serie continua de espectros de masas durante la ejecución cromatográfica. Para columnas de GC capilares abiertas de alta eficiencia, se requiere un escaneo lo suficientemente rápido como para adquirir un número suficiente de puntos de datos (típicamente 10 a 20) para describir adecuadamente el perfil de pico cromatográfico. Sin embargo, en el análisis cuantitativo de rutina de un número limitado de componentes, se obtienen mejores resultados en términos de límites de detección más bajos mediante el uso de SIM, en el que se monitorea la intensidad de un número de ion (es). La elección entre escaneo completo y adquisición de SIM en una aplicación particular depende del límite de detección requerido y del contenido de información.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

Como resultado de la adquisición de datos, se genera una matriz de datos tridimensional a lo largo del tiempo de ejes,  $m/z$  e intensidad de iones en el sistema de datos. Esta matriz se puede procesar de varias maneras. En el cromatograma de iones totales (TIC), la intensidad de iones totales por espectro se representa en función del tiempo. Esto proporciona una detección más universal, con un cromatograma comparable a un cromatograma FID. Desde los picos en las TIC, se puede obtener un espectro de masas. Con el fin de minimizar los efectos de concentración en la calidad del espectro en picos de GC estrechos, a menudo se obtiene un espectro de masas promedio. La sustracción de fondo también se puede aplicar para mejorar la calidad del espectro. El espectro de masas se puede buscar en una biblioteca de espectros de masas para permitir la identificación provisional. Una alternativa a las TIC es el cromatograma de masas extraído o cromatograma de corriente iónica (XIC), donde la intensidad de iones de una  $m/z$  seleccionada se representa en función del tiempo.

Además de estos modos generales de procesamiento de datos, hay disponibles una variedad de procedimientos más especializados, por ejemplo, para el análisis cuantitativo, que incluye la integración y calibración de picos completamente automatizados mediante regresión lineal.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

### 2. Metodología.

La síntesis de nanopartículas de imidacloprid y bifentrina se llevó a cabo utilizando la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos (ALSL), usando como medios agua y soluciones acuosas con surfactantes. De esta manera el líquido empleado en la síntesis puede usarse directamente en las aplicaciones finales.

La versatilidad de esta técnica permite utilizar una gran variedad de compuestos para la síntesis de nanopartículas, ha sido ampliamente estudiada la síntesis de nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos por ALSL, sin embargo, también es posible usar como material de partida compuestos orgánicos y obtener como resultado nanopartículas del mismo material.

#### 2.1. Elaboración de las pastillas de imidacloprid y bifentrina.

Para la elaboración de blancos de imidacloprid y bifentrina se partió de polvos con porcentajes de pureza conocida, el polvo se pesó con ayuda de una balanza analítica y se colocaron 5 g de cada uno de los diferentes polvos en un troquel (figura 8), el cual tiene un diámetro interior de 2.5 cm y al compactar 5 g de los polvos de los diferentes compuestos, la pastilla alcanza aproximadamente 5 mm de espesor.



**Figura 8. Troquel usado en la compactación del polvo.**

El troquel fue colocado dentro de una prensa hidráulica (figura 9) y se dejó bajo presión por un periodo de 30 min, usando 10 t de fuerza.



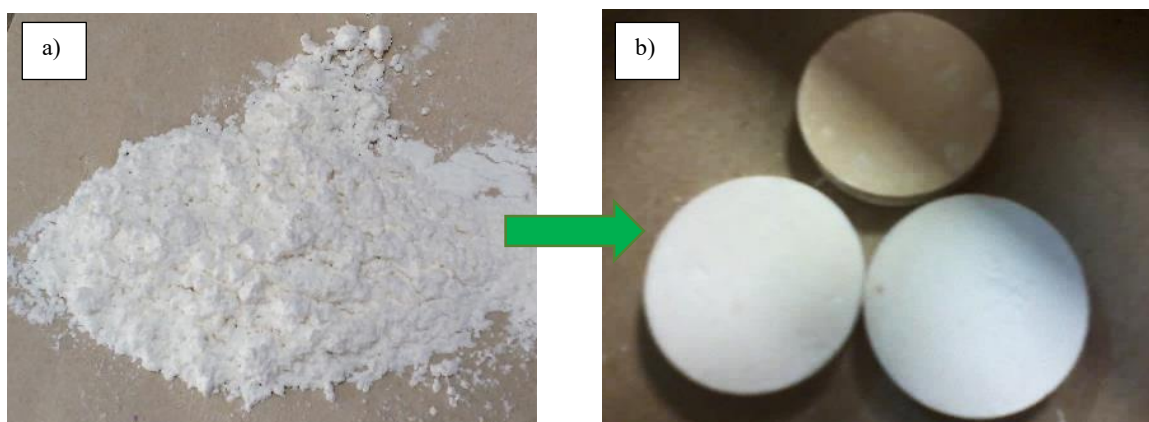
## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 9 Prensa Hidráulica de 10 t.**

En la figura 10 a) se presenta la apariencia del material en bulto de imidacloprid, usado para la elaboración de las pastillas.

En la figura 10 b) se muestran 3 pastillas, en la parte superior la pastilla beige pertenece al compuesto imidacloprid, la parte inferior las dos pastillas blancas corresponden al compuesto bifentrina.



**Figura 10. a) apariencia del polvo de partida b) imidacloprid (pastilla superior) y bifentrina (pastillas inferiores)**

# Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

## 2.2. Metodología de la Síntesis de Nanopartículas.

En los experimentos se utilizó un láser Nd:YAG que emite a 1064 nm en el modo fundamental y un armónico para emisión a 532 nm. La duración de los pulsos es de 5 ns, con una frecuencia de repetición de 10 Hz, las energías que se utilizaron en los diferentes experimentos se variaron desde 10 hasta 180 mJ y los tiempos de síntesis también se variaron de 5 a 90 minutos.

El blanco fue colocado y fijado en el fondo de un vaso de precipitados de 50 mL, posteriormente se agregó el medio líquido (agua o soluciones acuosas con surfactante) hasta superar el blanco con una distancia variable sobre la superficie de este. En la figura 11 se presenta el diagrama de flujo del experimento de ablación, la etapa de separación del coloide puede requerir o no el reposo de la suspensión antes de separarlo de la pastilla, así como la etapa de filtración puede o no realizarse en los diferentes experimentos.

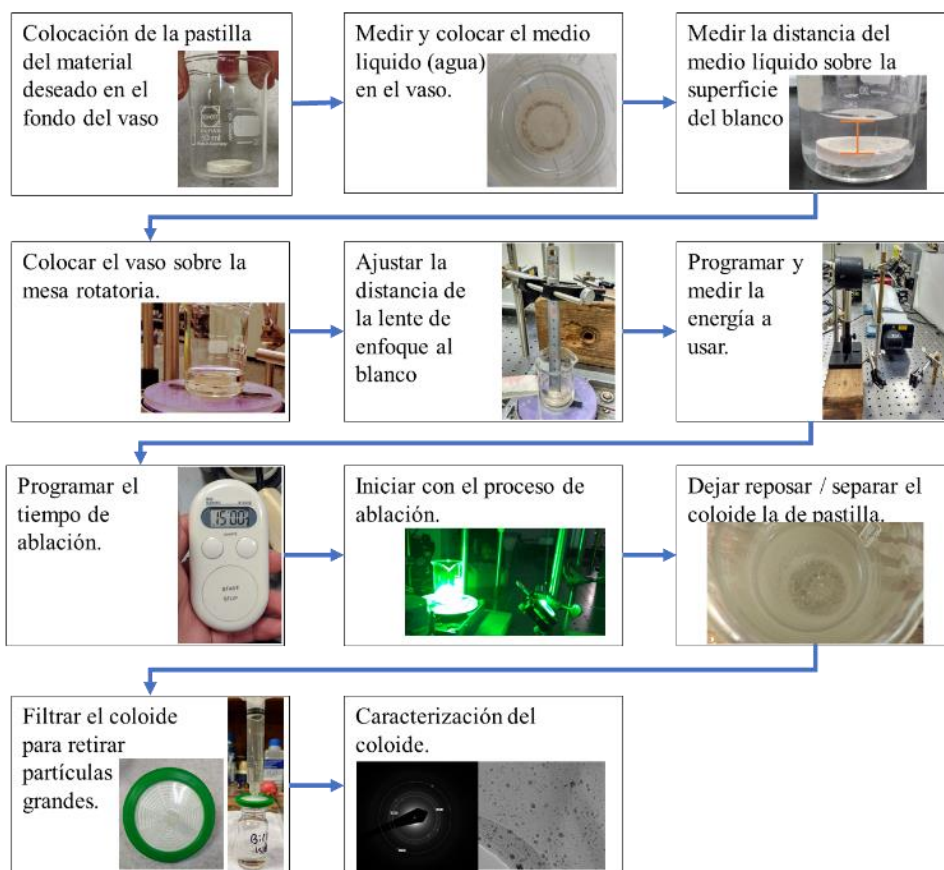


Figura 11 Diagrama de flujo del proceso de ablación.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

El esquema experimental empleado se muestra en la figura 12. El láser se dirige al blanco previamente pegado en el fondo del vaso, a través de una serie de espejos y finalmente se enfoca con una lente de 20 cm de distancia focal a la superficie del blanco. El láser atraviesa el medio líquido hasta llegar a la superficie del blanco, el vaso se encuentra en movimiento con ayuda de una mesa rotatoria la cual gira aproximadamente 15 rpm para evitar el daño localizado en el blanco. El láser induce la formación de un plasma el cual es rápidamente condensado dentro del medio líquido, formando las nanopartículas, generando así el coloide de nanopartículas del compuesto.

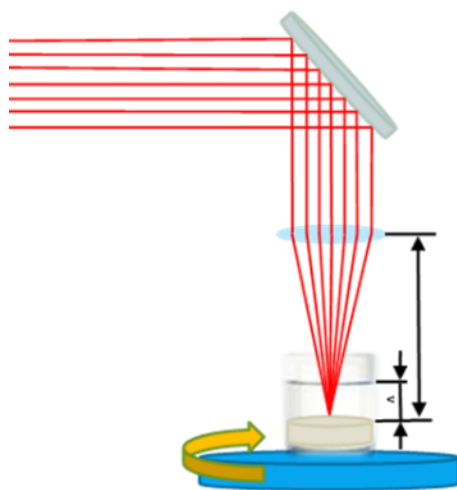


Figura 12 esquema del experimento.

Los parámetros que se pueden controlar durante el proceso de síntesis son: la energía de salida del láser; la longitud de onda empleada; el tiempo de ablación; la distancia de la lente al blanco; la distancia del líquido sobre el blanco y el medio líquido empleado. Estos parámetros se variaron de manera diferente con los dos tipos de compuestos empleados.

### 2.3. Técnicas Empleadas en la Caracterización de las Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina

La morfología y el tamaño de las nanopartículas de imidacloprid y bifentrina, así como la caracterización de distribución de tamaños se estudiaron por microscopía electrónica de transmisión (TEM), utilizando un microscopio JEOL JEM-2010Ex con un filamento de hexaboruro de lantano y un voltaje de aceleración de 200 kV. La muestra para el análisis TEM se preparó colocando una gota de un coloide de agua que contiene las nanopartículas directamente sobre una rejilla de cobre recubierta con una película de carbono y permitiendo la evaporación del agua a temperatura ambiente.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

La presencia de nanopartículas sintetizadas en agua puede ser estudiada por la técnica UV-Vis, debido a que las nanopartículas de estos materiales tienen un espectro característico localizado en el ultravioleta (entre 200 y 300 nm), sin embargo, algunas de las nanopartículas sintetizadas en la solución acuosa con surfactantes no pudieron ser estudiadas por esta técnica debido a que la longitud de onda en que absorbe la luz el surfactante se traslapa con la señal de las nanopartículas.

Así mismo, la técnica UV-Vis permitió realizar el estudio de concentración de las nanopartículas, realizando una curva de calibración disolviendo el material en bulto en una mezcla 1:1 de alcohol etílico: agua y posteriormente mezclando el coloide obtenido de la síntesis con alcohol etílico 1:1 y midiendo directamente en el espectrofotómetro.

Para determinar la composición de las nanopartículas obtenidas, se empleó un cromatógrafo de gases acoplado a masas modelo CG 7890 B y MSD 5977A con detector MS y FID, comparando el espectro de masas con el del material en bulto y también con la literatura en una librería de NIST.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

### 2.4. Metodología para determinar la concentración de nanopartículas de bifentrina.

- 1.- Se preparó una solución de bifentrina en bulto, disuelta en una mezcla de etanol-agua (1:1) con una concentración de 30.5 ppm
- 2.- De esta solución madre de 30.5 ppm, se realizaron 6 diluciones de concentraciones conocidas. La dilución se hizo con una mezcla etanol-agua (1:1)
- 3.- Posteriormente se realizó una medición de absorbancia en UV-Vis de las 7 muestras antes mencionadas. Se tomó el valor de absorbancia en 225 nm para cada una de las muestras.

**Tabla 5 Valores de concentración y absorbancia de las muestras usadas para la elaboración de la curva de calibración.**

| Concentración (ppm) | Absorbancia en 225 nm |
|---------------------|-----------------------|
| 1.53                | 0.0937                |
| 3.05                | 0.1825                |
| 7.63                | 0.4892                |
| 9.15                | 0.5616                |
| 15.25               | 0.9489                |
| 21.35               | 1.2739                |
| 30.50               | 1.8258                |

- 4.-Se graficaron los datos de absorbancia (en 225 nm) vs concentración (dato conocido de la dilución), y se obtuvo una  $R^2 = 0.9994$  y la ecuación de la recta (figura 13)

Nota. Se agregó un punto en el origen a la recta.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

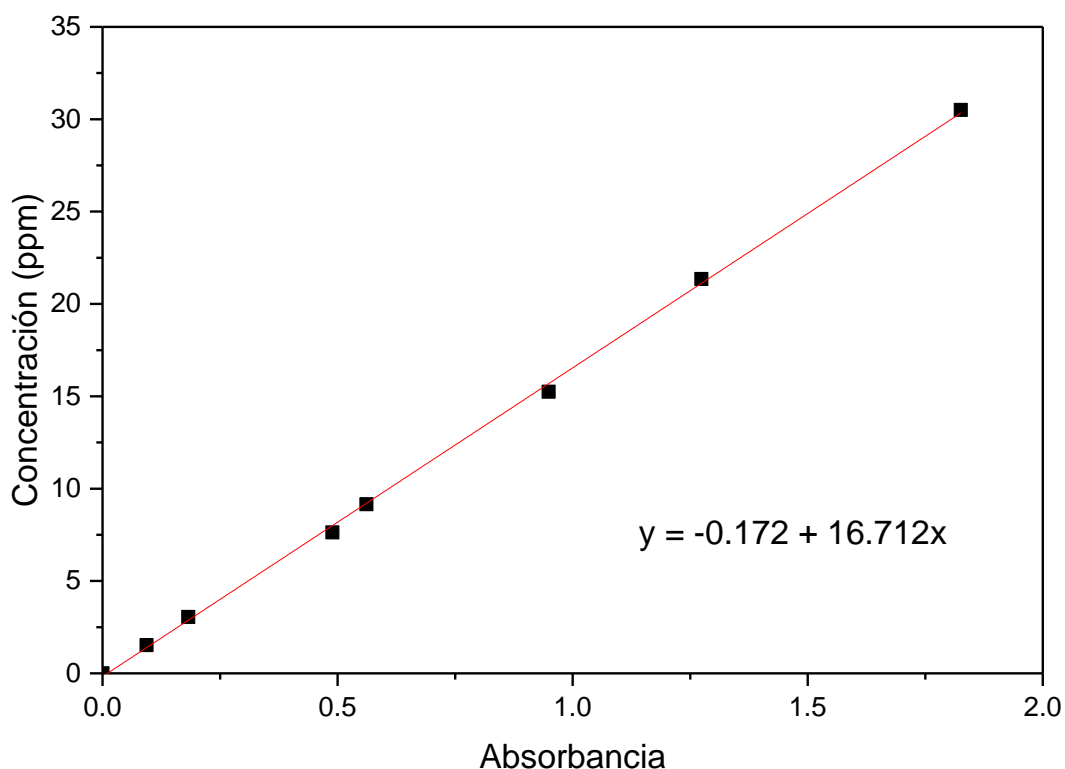


Figura 13 Curva de calibración muestras de bifentrina en bulto.

5.- Se sintetizaron diferentes muestras de nanopartículas en agua, con valores de absorbancia diferentes, se tomó el espectro de absorbancia de las muestras medidas después de la síntesis una vez filtradas y se registró el dato de absorbancia en 225 nm (banda correspondiente a las nanopartículas).

6.- Posteriormente se realizó una mezcla de los coloides con etanol en una relación 1:1, se midió el espectro de absorbancia de estas mezclas, y se registró el valor de absorbancia en 225 nm.

7.- Usando la curva de calibración y el valor de absorbancia de la dilución (paso 6) se obtuvo la concentración de la dilución.

Tabla 6 Valores UV-Vis obtenidos para la elaboración de la curva de calibración

| Muestra   | Absorbancia de la dilución | Concentración de la dilución (ppm) | Absorbancia de la muestra directa | Concentración de la muestra directa (ppm) |
|-----------|----------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|---|
| BIF 137A2 | 0.1451                     | 2.253                              | 0.4564                            | 4.503                                     |
| BIF 137A3 | 0.3329                     | 5.391                              | 0.9328                            | 10.781                                    |
| BIF 136A3 | 0.2632                     | 4.220                              | 0.6927                            | 8.450                                     |
| BIF 138A1 | 0.0778                     | 1.127                              | 0.1414                            | 2.250                                     |
| BIF 138A2 | 0.1320                     | 2.033                              | 0.2696                            | 4.066                                     |

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

8.- como sabemos que la dilución se realizó en una relación 1 a 1, basta con multiplicar la concentración de la dilución por 2 y de esta manera se obtuvo el valor de concentración de la muestra directa.

9.- Como era conocido el valor de absorbancia en 225 nm de la muestra directa se pudo graficar la absorbancia de la muestra directa contra la concentración y de esta manera se obtuvo una segunda curva de calibración (figura 14), la cual es útil para determinar la concentración de los coloides de manera directa sin necesidad de hacer la mezcla con etanol, teniendo únicamente el valor de la absorbancia en 225 nm. La segunda curva de calibración presenta una  $R^2 = 0.9779$  la cual estadísticamente está dentro de una medición de confianza.

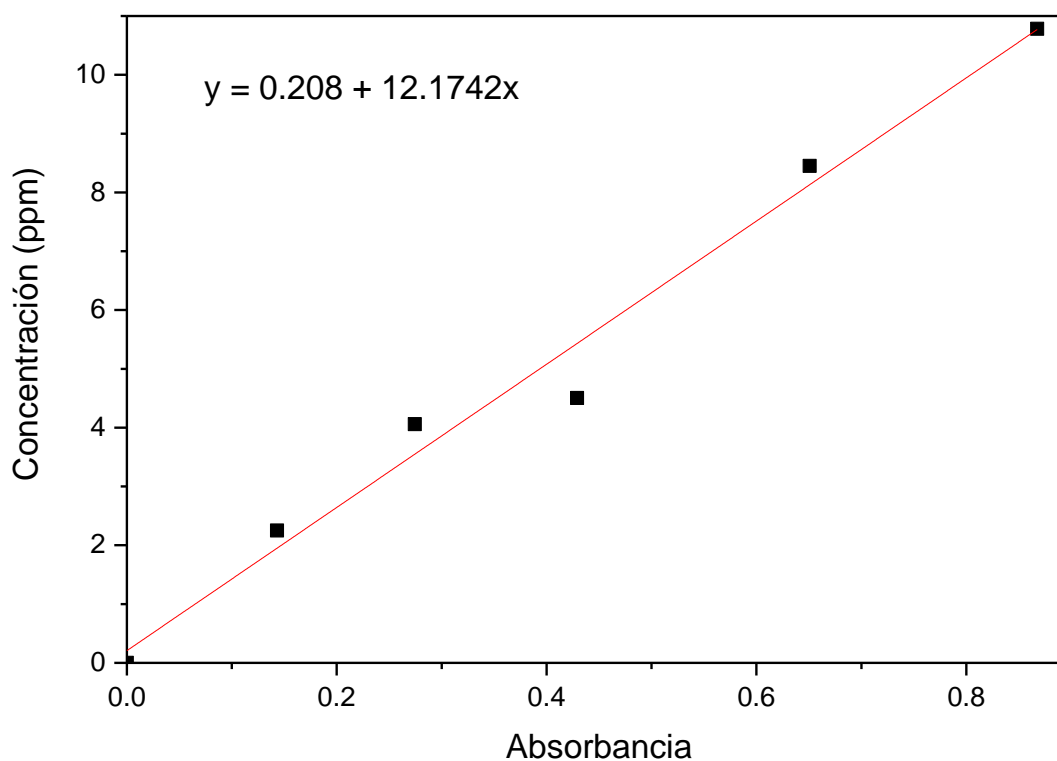


Figura 14 Curva de calibración UV-Vis muestras coloidales.

Este mismo procedimiento se realizó para determinar la concentración en las muestras sintetizadas en el surfactante S-4894, con la diferencia de que a la solución madre también se agregó el mismo porcentaje del surfactante que se empleó para la síntesis de las muestras.

En este caso se partió de una solución madre de bifentrina con una concentración de 55.5 ppm la cual se había disuelto en una mezcla etanol-agua 1:1 y 0.05 % del surfactante S-4894.

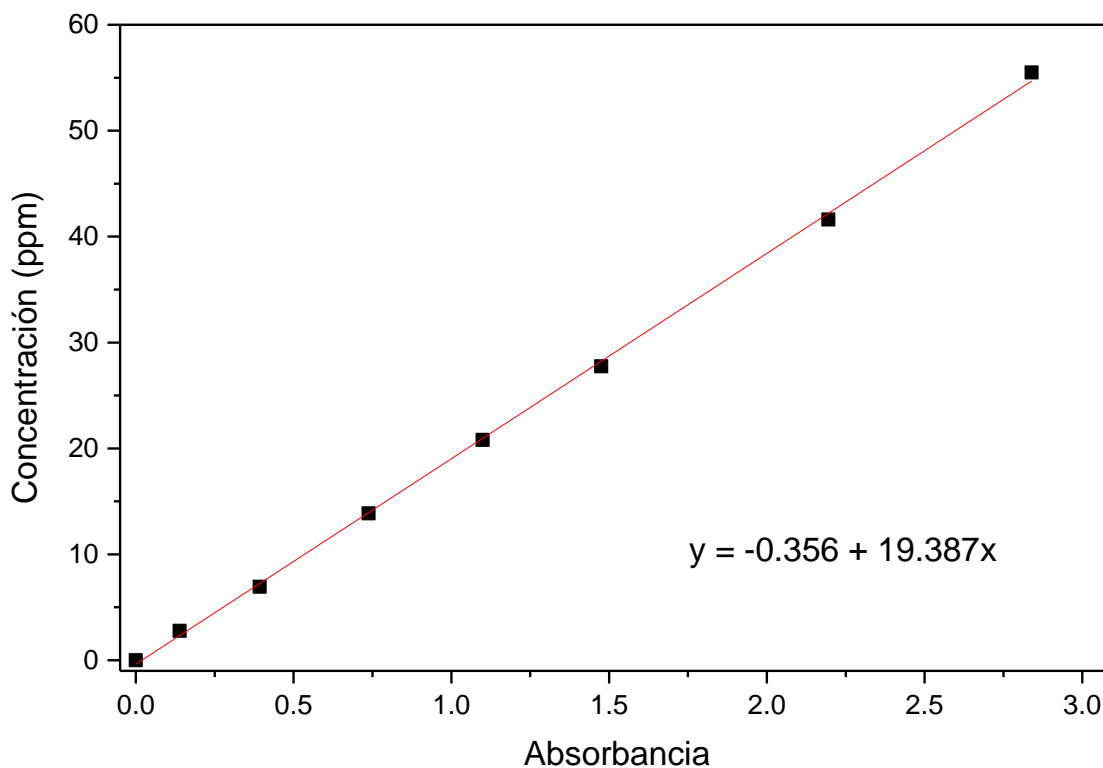
## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

En la tabla 7 se presenta los valores de absorbancia y concentración para la realización de la curva de calibración.

**Tabla 7** Valores de concentración y absorbancia de las muestras usadas para la elaboración de la curva de calibración.

| Absorbancia<br>225.6 nm | Concentración (ppm) |
|-------------------------|---------------------|
| 0.000                   | 0.00                |
| 0.139                   | 2.78                |
| 0.392                   | 6.94                |
| 0.738                   | 13.87               |
| 1.099                   | 20.81               |
| 1.475                   | 27.75               |
| 2.195                   | 41.62               |
| 2.839                   | 55.5                |

En la figura 15 se muestra la curva de calibración resultante, la cual tiene una  $R^2$  de 0.9992, a partir de esta curva se determinó la concentración de coloides mezclados con etanol 1:1.



**Figura 15** Curva de calibración de bifentrina + S-4894



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

Con la información obtenida de las curvas de calibración es posible determinar la concentración obtenida en las muestras sintetizadas.

### 2.5. Metodología de las pruebas biológicas.

En la realización de las pruebas biológicas se utilizó la cepa silvestre *Drosophila melanogaster* cantón-S. la metodología empleada se describe en la figura 16.

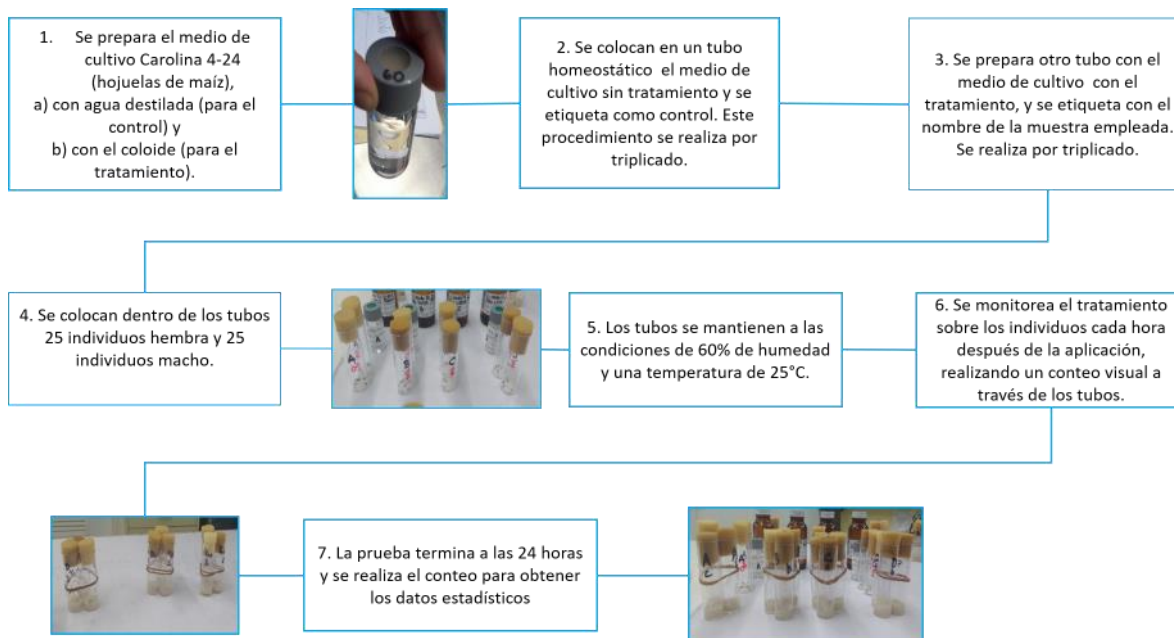


Figura 16 Metodología de las pruebas biológicas.

### 3. Resultados y discusión.

En el este capítulo se presentan los resultados de la síntesis y caracterización de las nanopartículas de imidacloprid y bifentrina y del material en bulto. Inicialmente se muestran los resultados de la caracterización de los materiales en bulto, posteriormente, debido a que los materiales estudiados tienen comportamientos muy diferentes, se asigna una sección para los resultados de imidacloprid y otra sección para los resultados de bifentrina y por último se presenta una sección de pruebas biológicas.

#### 3.1. Caracterización de los materiales en bulto (imidacloprid y bifentrina).

Se realizó una caracterización de los materiales en bulto para conocer las propiedades y comparar estos resultados con el material nanoestructurado, por otro lado, en la literatura hay poca información estructural de los materiales usados y contar con la caracterización del material en bulto es de suma importancia para tener un punto de referencia.

##### 3.1.1.1. Difracción de Rayos X

Debido a la escasa información sobre la estructura de los materiales disponible en la literatura, fue necesario llevar a cabo un análisis de difracción de rayos X del material a granel, con el fin de obtener las distancias interplanares correspondientes a los materiales bajo estudio. En las figuras 17 a) y b) se muestran los difractogramas de imidacloprid y bifentrina respectivamente, con los valores de distancia interplanar para los diferentes planos de difracción. Los valores de las distancias interplanares indicados son aquellos que coinciden con los valores obtenidos como resultado del modelado de la molécula de imidacloprid y bifentrina hecha por el software "cristal maker". Estas distancias sirvieron como guía para la comparación de las distancias interplanares de las nanopartículas obtenidas en HRTEM. Las distancias fueron calculadas a partir de la ley de Bragg.

$$n \lambda = 2d \sin\theta$$

Donde:

n es el orden de difracción

$\lambda$  es la longitud de onda

d es la distancia interplanar de los planos paralelos considerados

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

Más adelante se muestra cómo las distancias interplanares de las nanopartículas obtenidas por HRTEM fueron asociadas con las distancias interplanares del material de partida, lo cual garantiza que se conservó la composición química del material nanoestructurado, así como la misma estructura cristalina.

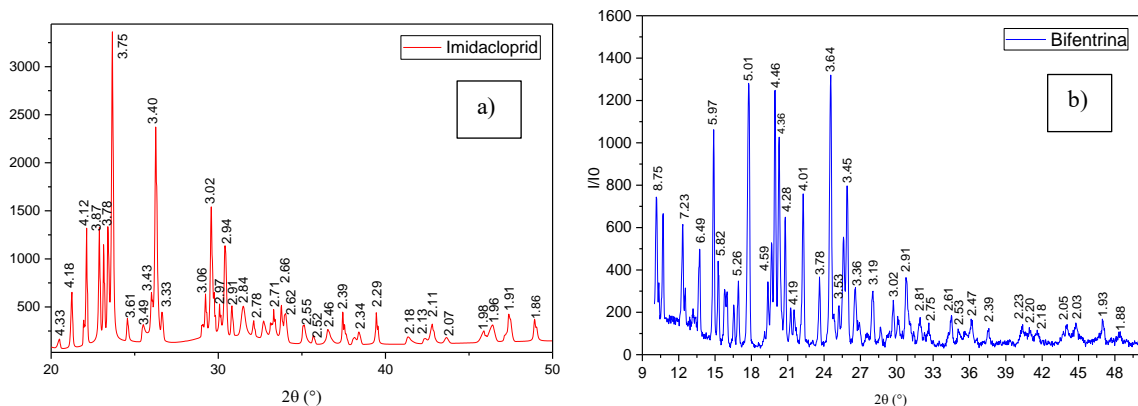


Figura 17 Patrones de DRX del material en bulto y distancias interplanares correspondientes a) imidacloprid, b) bifentrina

### 3.1.1.2. Espectroscopía UV-Vis

Se colocaron 0.5 g de polvo del material en bulto en 100 mL de agua desionizada y sometió durante 15 minutos a agitación ultrasónica con la finalidad de integrar la mayor cantidad posible del material al agua, posterior a los 15 minutos de ultrasonido se dejó reposar por 30 minutos y se extrajo el líquido con ayuda de una jeringa, separándolo por completo del polvo que permaneció sin incorporarse y del sedimento.

El espectro de absorbancia se midió tomando como línea base el agua desionizada y el espectro obtenido para bifentrina se muestra en la figura 18 a), donde se aprecia una banda en 265 nm correspondiente a las interacciones del enlace C-F3 y otra banda en 207 nm la cual se atribuye a los anillos benceno de la molécula. En la figura 18 b) se muestra el espectro de absorbancia de imidacloprid, donde se aprecia una banda en 270 nm la cual se atribuye a la interacción de la parte de la molécula compuesta por imidazol nitramida y la banda de 212 nm corresponde a la interacción de los enlaces presentes en la cloropiridina.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

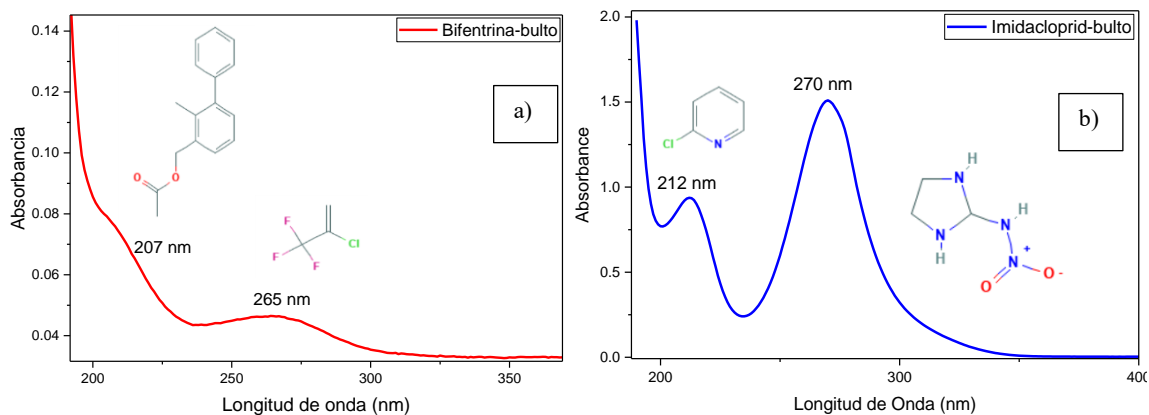


Figura 18 Espectro UV-Visible del material en bulto de a) bifentrina y b) imidacloprid.

### 3.1.1.3. Cromatografía de Masas

Debido a la falta de referencias sobre la estructura cristalina del compuesto y la dificultad que se pudiera presentar al momento de asignar las distancias interplanares a las nanopartículas medidas en TEM, es importante reforzar los resultados de la determinación de la composición química de las nanopartículas con la técnica de espectroscopía de masas, para lo cual se llevó a cabo una medición del material en bulto para conocer su espectro, a pesar de que los espectros de masas de bifentrina e imidacloprid son bien conocido de las fuentes bibliográficas, en la síntesis de las nanopartículas se partió de un material con pureza de 98%, lo cual puede generar ligeras diferencias en el espectro con respecto a los que se encuentran en las bases de datos.

El espectro del material en bulto disuelto en acetona de imidacloprid y bifentrina se muestran en las figuras 19 a) y 20 a) respectivamente y se compara con la biblioteca del NIST (figuras 19 b) y 20 b)), donde podemos ver que las diferencias a pesar de la pureza no son significativas.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

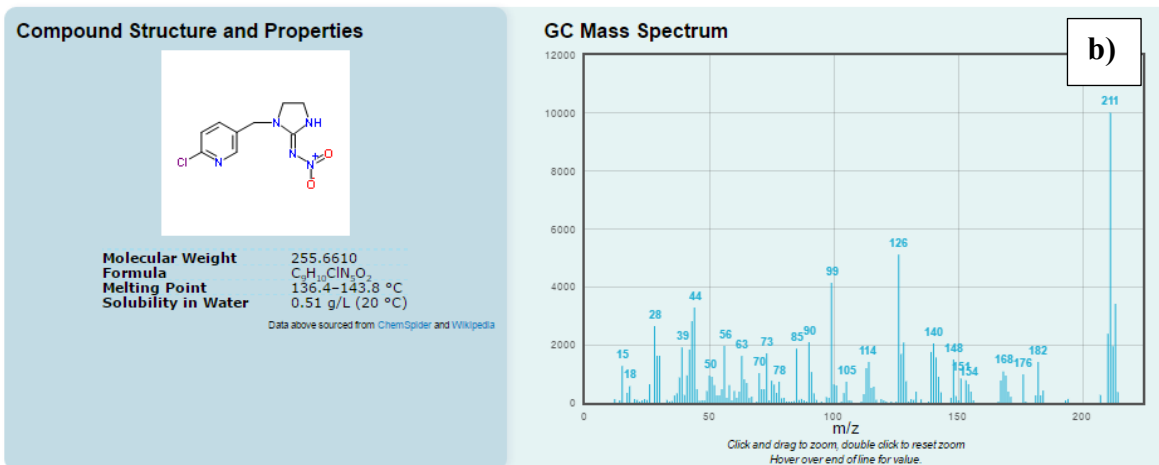
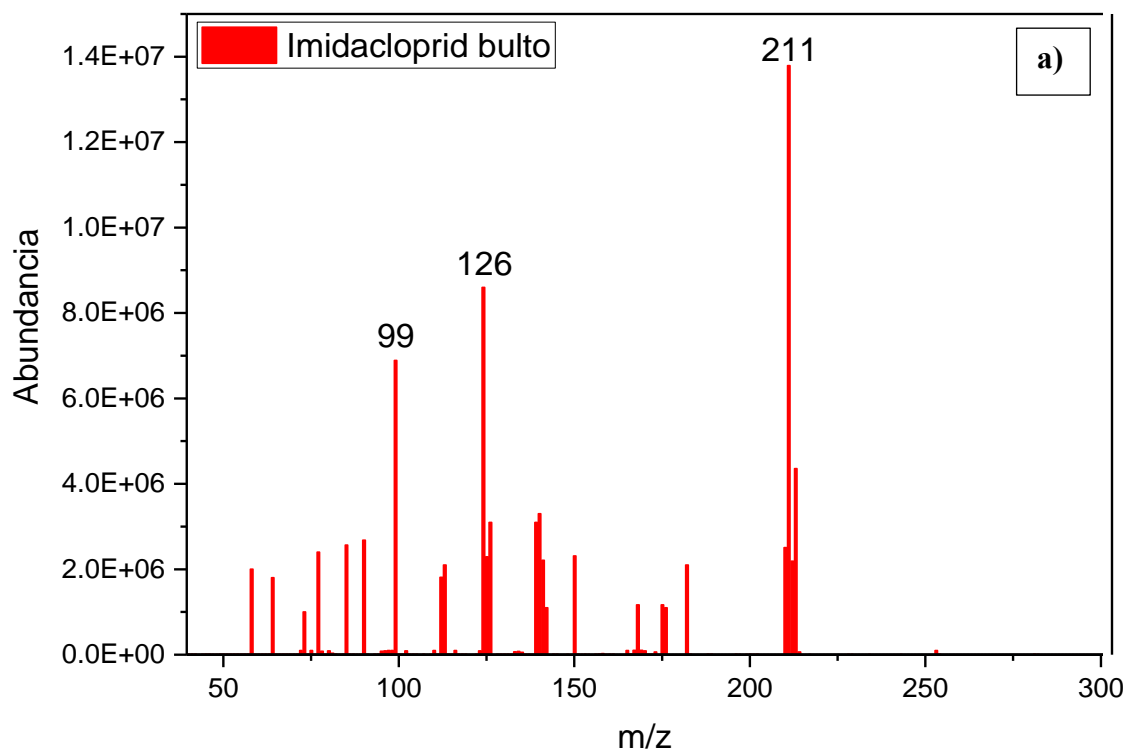


Figura 19 Espectro de masas del imidacloprid a) bulto con pureza 98%, b) base de datos NIST

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

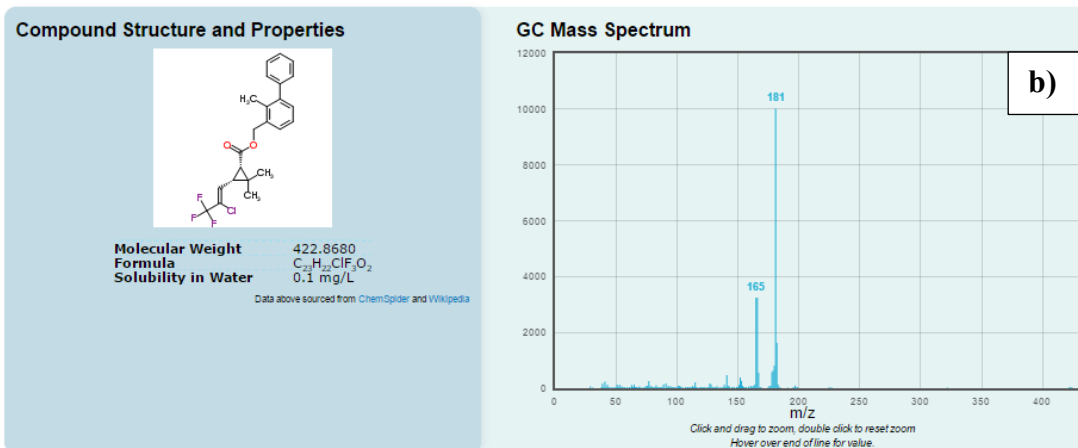
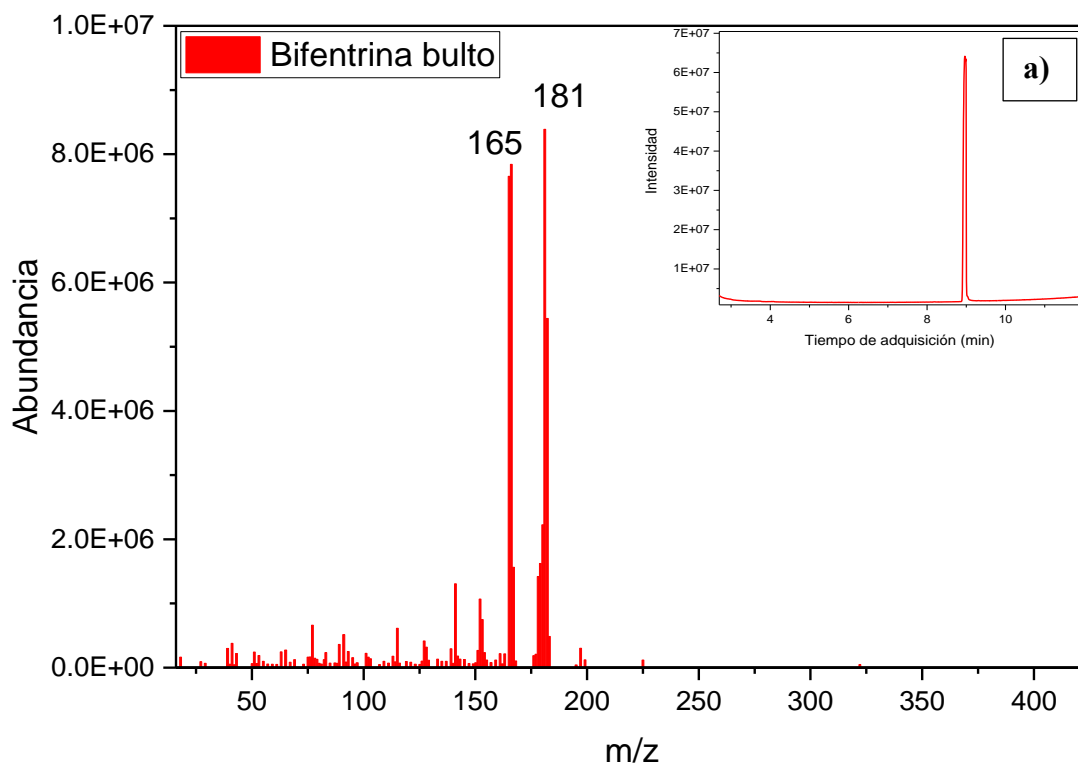


Figura 20 Espectro de masas de bifentrina a) bulto pureza 98.4%, b) base de datos NIST

### 3.2. Nanopartículas de Imidacloprid

Se realizó una ablación colocando la pastilla en el fondo del vaso y agregando agua destilada con una altura sobre el blanco de 5 mm de espesor, la lente de enfoque se colocó a 3 cm fuera de foco y una energía de 140 mJ (longitud de onda de 1064 nm), la pastilla fue ablacionada durante un minuto, el coloide observado presentó turbidez por lo que antes de tomar el espectro de UV-Vis se dejó reposar durante 30 minutos. Al término de este tiempo el coloide se tornó prácticamente traslúcido, tomando como línea base al agua destilada, lo que se observó después de haber ablacionado el blanco durante 1 minuto, fue un espectro que satura el equipo y no permite distinguir las bandas completas típicas del compuesto.

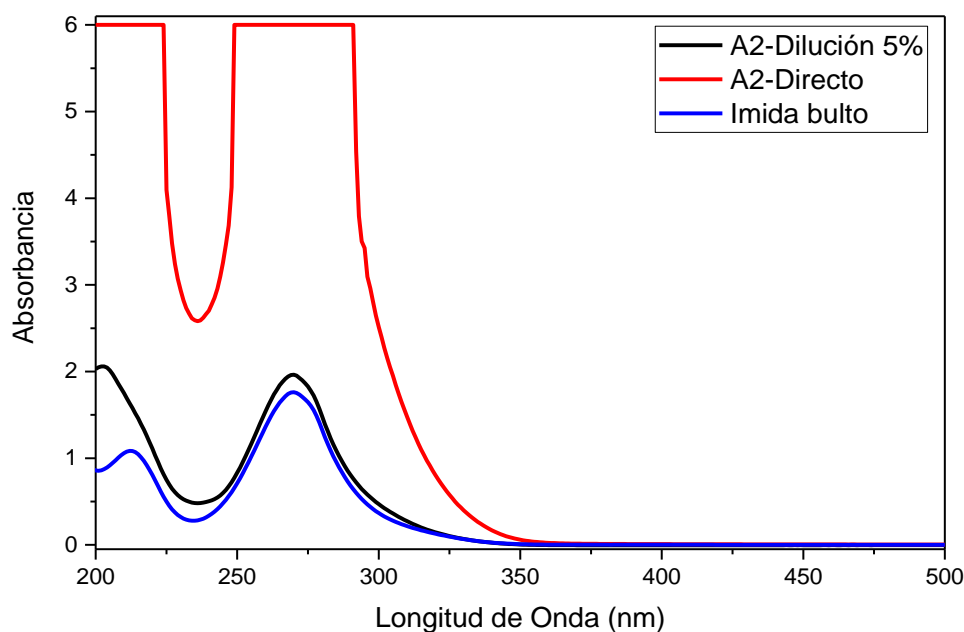


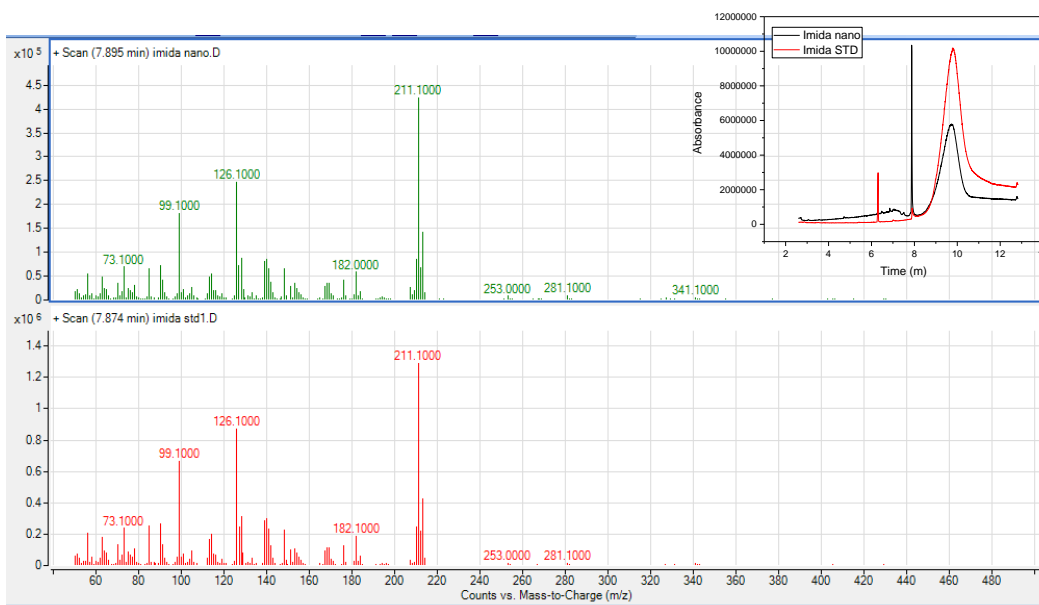
Figura 21 Espectro UV-Vis del coloide de imidacloprid e imidacloprid en bulto

En la figura 21 se aprecia el espectro del coloide medido directamente después de la ablación, así como una dilución de ese coloide al 5% y se presenta comparativamente el espectro del material en bulto elaborado a una concentración de 30 ppm, como se puede apreciar ambos espectros (la dilución del coloide y del material en bulto) presentan una banda en 270 nm y la banda cercana a 200 nm presenta una ligera diferencia ya que la dilución del coloide presenta mayor intensidad en esta banda y un corrimiento del máximo hacia 200 nm, a grosso modo y de acuerdo con la intensidad de absorbancia en la banda de 270 nm de la dilución al 5% del coloide y del material en bulto se pudo deducir que la dilución del coloide presenta una concentración cercana a 30 ppm y la muestra sin

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

diluir tendría una concentración mayor a 600 ppm, lo cual resulta poco creíble por el corto tiempo de síntesis empleado.

Aunque el espectro UV-Vis del material en bulto y de las nanopartículas es muy parecido se procedió a realizar un estudio del coloide por cromatografía de gases-espectroscopía de masas para determinar la composición y en la figura 22 se muestra el espectro de masas obtenido del coloide comparado con el material en bulto, como se puede observar los espectros de ambas muestras son iguales por lo cual podemos concluir que el material se mantuvo estable y el coloide está formado únicamente por imidacloprid.

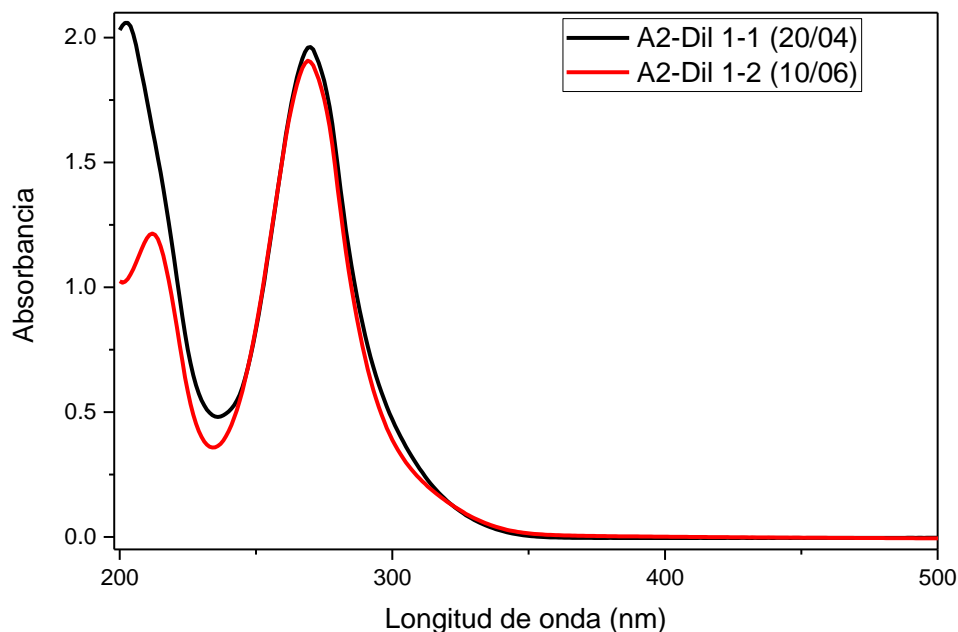


**Figura 22 Espectroscopía de masas del coloide de imidacloprid (superior) y material en bulto de imidacloprid (inferior) el inserto corresponde a los cromatogramas de masas de ambas mediciones.**

Se dio un seguimiento al espectro UV-Vis con respecto al tiempo y lo que vemos en la figura 23 es que después de 50 días el espectro se mantuvo sin variaciones significativas en la banda de 270 nm, sin embargo, en la banda cercana a 200 nm la segunda medición tiene el aspecto más parecido al material en bulto (figura 18 b), ya que la intensidad de esta banda disminuyó después de un tiempo y el máximo de esta banda se mueve a 212 nm correspondiente al máximo del material en bulto. Por lo anterior se concluye que la disminución de la intensidad de absorción de la muestra en reposo es debida a la pérdida de las nanopartículas por aglomeración o disolución y por tal motivo, la banda en 212 nm asociada al material en bulto aparece con el paso del tiempo.



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 23 Seguimiento de la estabilidad del coloide a lo largo del tiempo**

Para corroborar la presencia de nanopartículas en el medio, se procedió a realizar una caracterización del coloide por microscopía electrónica de transmisión, el coloide se montó sobre una rejilla de cobre con cubierta de carbono dos días después de la síntesis. La medición en UV-Vis se mantuvo en la misma intensidad y forma que el espectro tomado después de la síntesis, por lo que se pensaría que el coloide se ha mantenido estable, sin embargo, al buscar nanopartículas en TEM solo se pudo observar algo parecido a residuos orgánicos y no fue posible determinar la presencia de nanopartículas.

Se continuó trabajando con una serie de experimentos modificando los diferentes parámetros y repitiendo las caracterizaciones por UV-Vis y TEM. Se realizó un experimento en agua destilada con una altura sobre el blanco de 8 mm de espesor, la lente de enfoque se colocó a 3 cm fuera de foco y una energía de 70 mJ, usando una longitud de onda de 1064 nm, (experimento Imida-12), la pastilla es ablacionada durante un minuto, y en esta muestra se determinó la presencia de nanopartículas por TEM. Como se observa las condiciones de síntesis de la muestra fueron parecidas a la antes descrita, sin embargo, la diferencia consistió en que el coloide una vez traslúcido se montó en la rejilla, aproximadamente una hora después de la síntesis.

En la figura 24 se presentan dos micrografías de la muestra imida-12 donde es posible observar la presencia de nanopartículas, así como también partículas grandes las cuales podrían provenir

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

directamente de desprendimientos del blanco. En la figura 24 b) se insertó la distribución de tamaño, donde se puede observar que los tamaños más probables a encontrar están debajo de 10 nm.

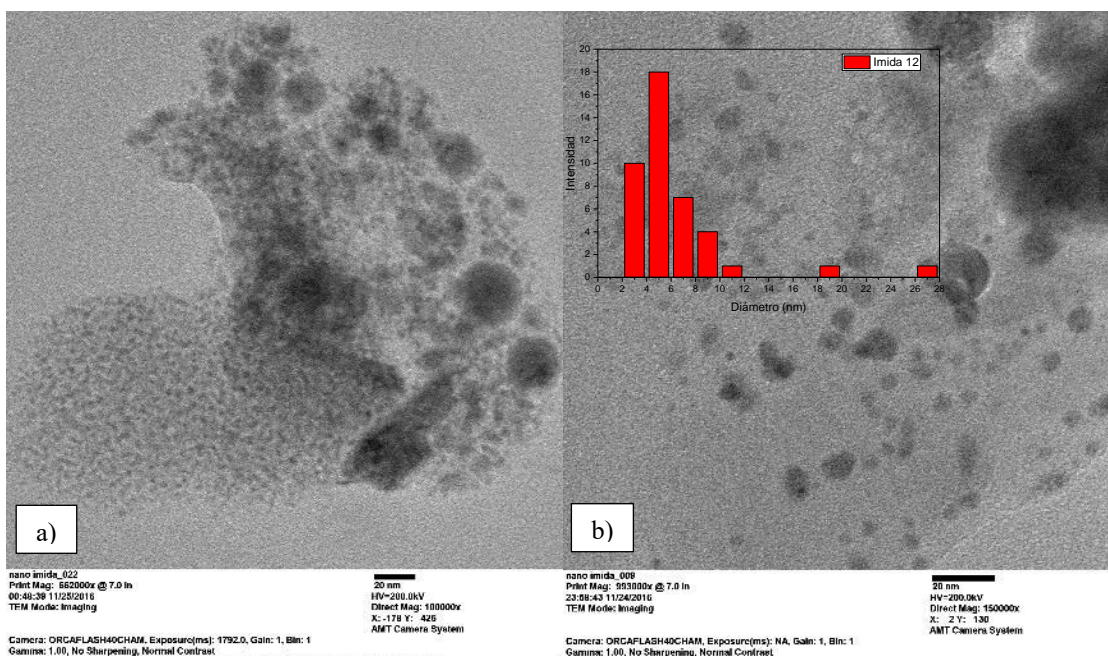
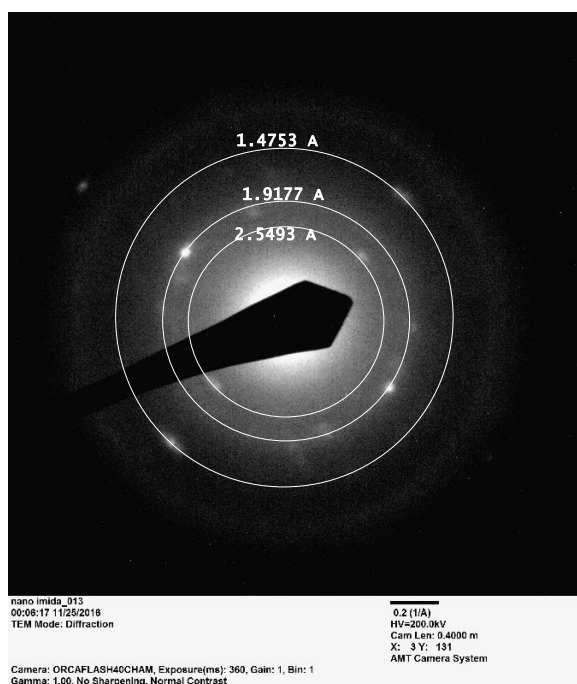


Figura 24 a) y b) Micrografías de nanopartículas de imidacloprid y distribución de tamaño

De lo anterior se pudo concluir, que efectivamente se forman las nanopartículas de imidacloprid durante la síntesis, pero al paso del tiempo se están incorporando (disolviendo) al medio, por lo que, al realizar el análisis de microscopía, después de un tiempo (2 días) ya no se detectaron. Sin embargo, en el espectro UV-Vis podemos seguir observando las bandas correspondientes al material sin que haya modificaciones significativas (figura 23), debido a que corresponden al material en bulto.

En la figura 25 se presenta un patrón de difracción de electrones de la muestra imida-12, con las distancias interplanares correspondientes, las distancias determinadas en el patrón de difracción (2.549 Å, 1.917 Å), se relacionan con el difractograma de la figura 17 a) del material en bulto, en los valores  $2\theta$  de  $35^\circ$  y  $47.5^\circ$  respectivamente, y se corroboró de esta manera que la estructura del material se conserva.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 25 Patrón de difracción de electrones de las nanopartículas de imidacloprid.**

Los resultados demostraron que la solubilidad del material en agua es la que estaba ocasionando la alta absorbancia en los espectros UV-Vis y no el material nanoestructurado. De igual forma, pudiera ser que el material en contacto con el láser favorece la incorporación en el agua. Por lo que para corroborarlo se dejó en contacto la pastilla con agua y se vibró por 1 minuto, el agua quedó muy turbia por lo que se tuvo que dejar reposar hasta que se encontrara traslúcida, posteriormente se procedió a realizar una medición de UV-Vis y lo que se observó fue el mismo espectro de absorbancia obtenido con las muestras procedentes de la ablación.

Debido a los resultados obtenidos, lo que se concluye es que el material nanoestructurado no es estable en el medio acuoso y fácilmente se disuelve, como lo corroboraron las caracterizaciones por UV-Vis de las muestras el compuesto está presente pero disuelto, no suspendido en forma de nanopartícula como se pretendía obtener.

Para solucionar la problemática antes mencionada se propusieron dos opciones: una saturar el medio acuoso con una sal que permitiera seguir el espectro correspondiente a imidacloprid; y la otra opción fue utilizar otro medio líquido de síntesis en el cual el material fuera completamente insoluble.

La banda de absorbancia de imidacloprid se encuentra entre 230 y 310 nm por lo que se buscó encontrar un compuesto soluble en agua que no absorbiera la luz en este intervalo, y de esta manera

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

poder hacer un seguimiento por UV-Vis del compuesto para corroborar que la solubilidad haya disminuido.

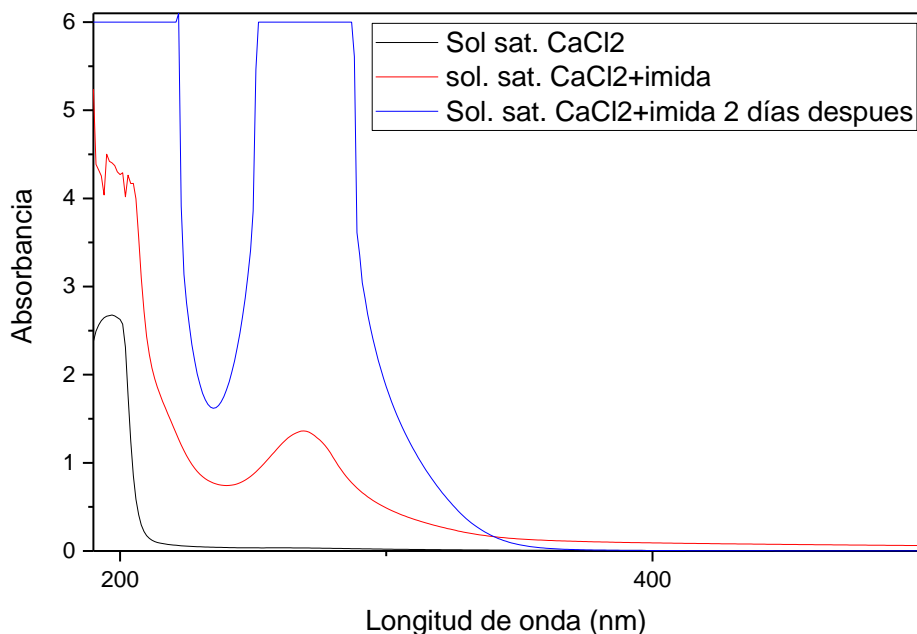
**Tabla 8 Compuestos utilizados en la saturación del medio líquido para la síntesis de imidacloprid.**

| Compuesto               | Solubilidad en agua<br>(g/100 mL) | banda                    |
|-------------------------|-----------------------------------|--------------------------|
| Sulfato de manganeso    | 52                                | Absorbe abajo de 230 nm  |
| Lignosulfonato de sodio | 60                                | Absorbe desde 380 nm     |
| Sulfato de zinc         | 96.5                              | Absorbe debajo de 300 nm |
| Polivinil pirrolidona   | 15                                | Absorbe desde 300 nm     |
| Sulfato de amonio       | 70.6                              | Absorbe debajo de 210 nm |
| Benzoato de sodio       | 66                                | Absorbe desde 300 nm     |
| Fosfato mono potásico   | 22.6                              | Debajo de 200 nm         |
| Carbonato de potasio    | 112                               | Desde 240 nm             |
| Carboximetil celulosa   | 2                                 | Desde 290 nm             |
| Pantotenato de calcio   | 5                                 | Desde 250 nm             |
| Nitrato de calcio       | 122                               | Desde 330 nm             |
| Cloruro de calcio       | 74.5                              | Desde 220 nm             |
| Nicotinamida            | 100                               | Desde 310 nm             |
| BHT                     | 0.5                               | Desde 230 nm             |
| Urea                    | 108                               | Desde 250 nm             |
| Sulfato de magnesio     | 35.5                              | Desde 200 nm             |

Se realizaron experimentos con los compuestos resaltados en la tabla 8 utilizando la solución saturada como medio líquido de síntesis, estos compuestos fueron seleccionados de acuerdo con su espectro UV-Vis, el cual no interfiere con el espectro de imidacloprid. Las soluciones saturadas permitieron la incorporación de las nanopartículas de imidacloprid al medio.

Se muestran los resultados obtenidos usando una solución saturada de cloruro de calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) disolviendo 74.5 g en 100 mL de agua. El espectro de la solución saturada se muestra en la figura 26 y solo cuenta con una banda de absorbancia en 200 nm, cuando se coloca la pastilla de imidacloprid en contacto con la solución saturada y se toma el espectro antes de irradiar, apareció la banda correspondiente a imidacloprid en 270 nm, posteriormente la pastilla se dejó en contacto con la solución saturada y se volvió a medir el espectro de absorbancia dos días después, y lo que se observó fue que la banda correspondiente a imidacloprid había incrementado hasta saturar el equipo, ya no fue posible ver la banda completa, por otro lado, al observar la solución en un microscopio óptico vimos que había pequeños cristales del cloruro de calcio que se habían formado.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 26 Espectros de solución saturada de CaCl<sub>2</sub> + imidacloprid**

Por los resultados de solubilidad vistos en UV-Vis se descartó la solución saturada de cloruro de calcio como medio líquido para la síntesis de nanopartículas de imidacloprid, debido a la rápida recristalización del CaCl<sub>2</sub>, ya que la afinidad que tiene este compuesto es menor a la afinidad de imidacloprid y es fácilmente desplazado.

Se retomaron los experimentos usando una solución de urea saturada por el espectro que presenta esta solución tomado contra el agua como línea base vemos que la banda de absorbancia inicia desde 250 nm por lo que es posible que la banda de imidacloprid no esté bien definida. Al igual que el experimento anterior se puso en contacto la pastilla de imidacloprid con la solución de urea saturada para determinar si había un cambio en el espectro, tomando como línea base la solución saturada, lo que se observa en la figura 27 es que la muestra presenta una absorbancia desde 350 nm y posteriormente sube hasta saturar el equipo y no se puede apreciar la banda, para corroborar que esta absorbancia corresponde a imidacloprid se realizó una dilución al 50% con la solución saturada de urea y podemos ver la banda de imidacloprid aún con una alta absorbancia, sin poderse definir del todo pero efectivamente por la posición en 270 nm vemos que si corresponde a imidacloprid pero aún en la solución saturada de urea sigue teniendo alta solubilidad, por lo cual este compuesto es descartado también como medio líquido para la síntesis de nanopartículas.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

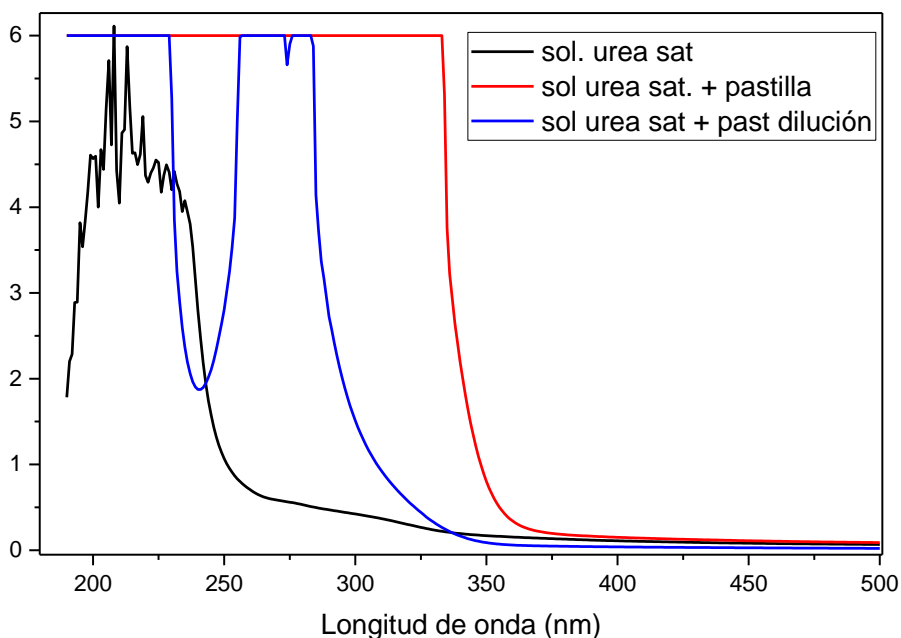
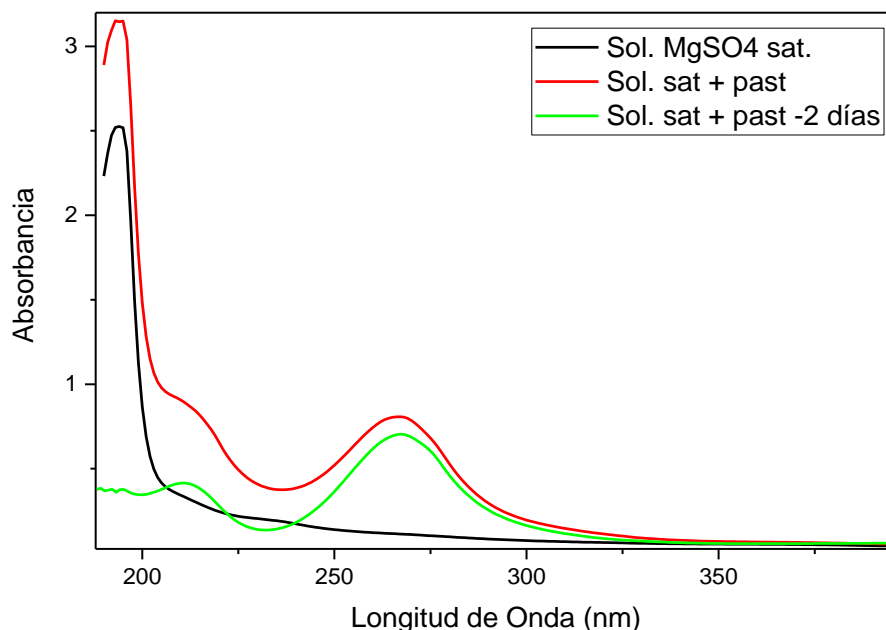


Figura 27 espectros UV-Vis de la solución saturada de urea + imidacloprid

Se realizó un experimento empleando una solución saturada de sulfato de magnesio ( $MgSO_4$ ), antes de realizar la ablación se procedió a comprobar si este compuesto evitará la solubilidad de imidacloprid en el medio, realizando una medición en UV-Vis, primero de la solución saturada tomando como línea base agua destilada solo para ver que el espectro de la solución no interfiere con la banda de imidacloprid, como se observa en la figura 28 la solución saturada solo presenta una banda en 200 nm, lo cual permite ver todo el espectro de imidacloprid sin problema. Posteriormente se realizó una medición de la solución saturada en contacto con la pastilla de imidacloprid y se observó la banda, aunque a diferencia de los experimentos anteriores la intensidad en la absorbancia no es muy alta. Se dejó la pastilla en contacto con la solución durante dos días y lo que vemos en la figura 28 es que la intensidad de la absorbancia no aumentó, al contrario, disminuyó un poco.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 28** espectros de la solución saturada de MgSO<sub>4</sub> + imidacloprid.

Esta solución saturada que ha estado en contacto con la pastilla se tomó como medio líquido para la síntesis de las nanopartículas y lo que obtenemos es un coloide que muestra una absorbancia alrededor de 1.25 (absorbancia parecida a las diluciones al 5% de las muestras sintetizadas en agua), por la baja absorbancia obtenida y sabiendo que se encuentra en un medio saturado, podemos relacionar este espectro al material coloidal y no disuelto en el medio como ocurría con los experimentos realizados en agua pura.

El coloide se volvió a medir una y dos semanas después y lo que vemos en la figura 29 es que el material se integró al medio ya que la absorbancia está aumentando cada vez más, es probable que el material en bulto que quedó en el sedimento haya sido el responsable del incremento de la señal, por otro lado pudimos ver en la muestra la formación de pequeños cristales como los que se habían visto con la solución de cloruro de calcio, lo cual nos indica que el sulfato de magnesio está siendo desplazado por el imidacloprid y es por ello que la señal se incrementó con el paso del tiempo.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

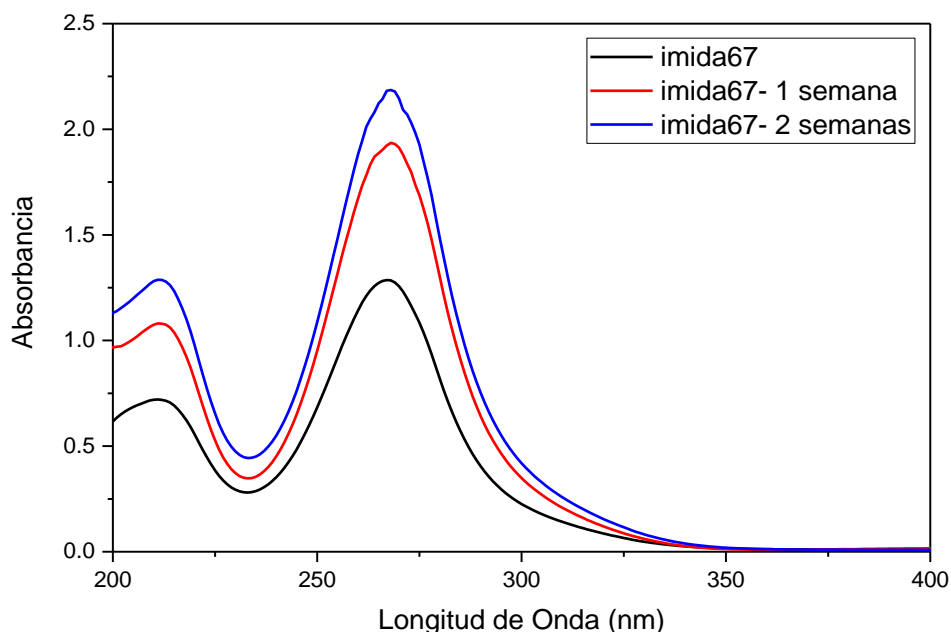


Figura 29 Espectros UV-Vis de nanopartículas de imidacloprid sintetizadas en  $MgSO_4$

De esta manera las soluciones saturadas son descartadas para el uso como medio líquido en la síntesis de nanopartículas de imidacloprid, debido a que la alta afinidad de este compuesto al agua promueve la recristalización de las sales, impidiendo la conservación de las nanopartículas.

Debido a la inestabilidad de las soluciones saturadas se buscó usar un solvente, que mantuviera a las nanopartículas de imidacloprid estables. En la tabla 9 se presentan los solventes de los cuales se tomó su espectro UV-Vis para determinar si se podían usar en la síntesis.

Tabla 9. Solventes usados para síntesis de nanopartículas de imidacloprid.

| Nombre comercial    | Química  | Banda        |
|---------------------|--|--------------|
| Augeo SL            | Mezcla racémica de (+/-)-2,2-dimetil-4-hidroximetil-1,3-dioxolano  | Desde 320 nm |
| Rhodiasolv green 25 | Mezcla solventes 2- etilhexil acetato y acetofenona  | Desde 370 nm |
| Ion solve           |  | Desde 260 nm |
| isopar H            | Nafta (petróleo), pesado hidrogeno tratado C11-C12   | Desde 300 nm |
| Isopar L            | Combinación compleja de hidrocarburos obtenida al tratar una fracción de petróleo con hidrógeno en presencia de catalizador. C11-C13 | Desde 260 nm |
| MEG                 | Monoetilenglicol   | Desde 220    |
| MES                 | Metil ester de soya  | Desde 340 nm |
| MPG                 | Monopropilenglicol   | Desde 230    |
| OME                 | Oleato de metilo   | Desde 360 nm |



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

|                |  |              |
|----------------|--|--------------|
| PEG            | Polietilenglicol                               | Desde 230 nm |
| siloxano       | Eter siloxano                                  | Desde 310 nm |
| Aceite mineral | Aceite obtenido de la destilación del petróleo | Desde 350 nm |

Algunos de los solventes permiten tener una ventana en la región de interés en el espectro UV-Vis, por lo que se procedió a dejar en contacto el solvente con la pastilla por un lapso de un minuto y posteriormente tomar el espectro de absorbancia para corroborar que el compuesto no sea soluble, sin embargo, al probarlos todos presentan de una ligera hasta una gran solubilidad del compuesto, por lo cual no fue posible sintetizar las nanopartículas de imidacloprid en ninguno de los solventes evaluados.

El coeficiente de partición octanol-agua mostrado en la tabla 2 de propiedades fisicoquímicas es cercano a cero, nos indica que el compuesto imidacloprid presenta una solubilidad similar, tanto en un solvente polar (agua), como en uno apolar (octanol), las concentraciones de solubilidad en agua no es muy alta ( 6 g/L), comparadas con las que se usan actualmente en las aplicaciones en campo (350 g/L), sin embargo, es lo suficientemente alta como para no poder determinar una concentración de nanopartículas del compuesto, ya que como se mencionó anteriormente los rendimientos de la técnica de ALSL son bajos.

Debido a este problema, se concluyó que no es posible por la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos sintetizar nanopartículas de imidacloprid y por lo tanto se termina con la síntesis de este compuesto.

### 3.3. Nanopartículas de Bifentrina

Inicialmente se realizaron ablaciones en tiempos cortos (< 5 min), energías menores a 50 mJ y diferentes distancias en la lente de enfoque. Se utilizaron longitudes de onda de 532 y 1064 nm.

En la figura 30 se muestran los espectros UV-Vis de 5 experimentos realizados, donde las muestras 1 y 2 presentan un espectro parecido al material en bulto con una banda en 265 nm. Sin embargo, cuando la muestra bif 1 se analizó en TEM no se encontró la presencia de nanopartículas, únicamente se observaron partículas muy grandes procedentes probablemente del desprendimiento de trozos de la pastilla durante la ablación, por lo cual este espectro está relacionado únicamente con el material en bulto.

Por otro lado, las muestras bif 4 y 5 presentan un espectro con una banda en 216 nm y otra en 225 nm, sin embargo, las muestras correspondientes a estos espectros no se analizaron en TEM ya que después de dos días desaparecieron por completo estas bandas.

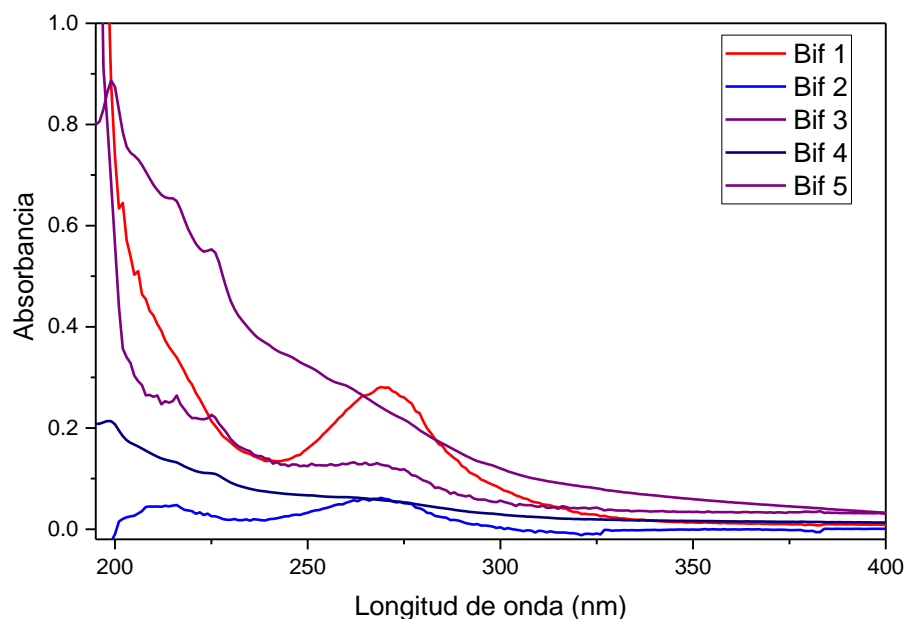


Figura 30 Espectros UV-Vis de los experimentos bif 1 -bif 5

Los resultados obtenidos en los primeros experimentos demuestran que no es posible obtener nanopartículas de bifentrina cuando se trabajó con tiempos menores a 5 minutos y energías menores a 50 mJ. Por lo que se continuó con una serie de experimentos más, donde se emplearon tiempos desde 5 hasta 30 minutos de síntesis, la distancia de la lente de enfoque se varió a 3 posiciones, una en el foco y las otras de 4 y 6 cm fuera del foco y energías que van desde 20 hasta 115 mJ.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

En la figura 31 se presentan los espectros UV-Vis de las muestras más representativas de la serie de experimentos antes descrita, las cuales cuentan con espectros bastante diferentes entre sí. En la tabla 10 se muestran las condiciones de síntesis usadas en la fabricación de estos coloides.

Tabla 10 condiciones de síntesis de las muestras bif 6-9.

| Experimento | Altura sobre el blanco (mm) | Tiempo (min) | Energía (mJ) | Distancia de la lente (cm) | Longitud de onda (nm) |
|-------------|-----------------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------|
| Bif 6       | 5                           | 20           | 20           | 14                         | 532                   |
| Bif 7       | 10                          | 30           | 70           | 16                         | 1064                  |
| Bif 8       | 5                           | 18           | 20           | 16                         | 1064                  |
| Bif 9       | 5                           | 5            | 115          | 20                         | 1064                  |

En la figura 31 se observa que la muestra bif 6 presenta una banda definida en 265 nm, y otras 3 bandas bien definidas en 200 nm, 216 nm y 225 nm, por otro lado, vemos que la muestra bif 7 presenta solo las últimas 3 bandas, por otro lado, vemos que el espectro correspondiente a la muestra bif 8 presenta solo una banda en 200 nm y con una baja intensidad de absorbancia. y por último la muestra bif 9, al igual que todas las muestras que fueron sintetizadas con la lente en el foco (independientemente de la energía empleada) presenta un espectro con una única banda entre 200 y 205 nm.

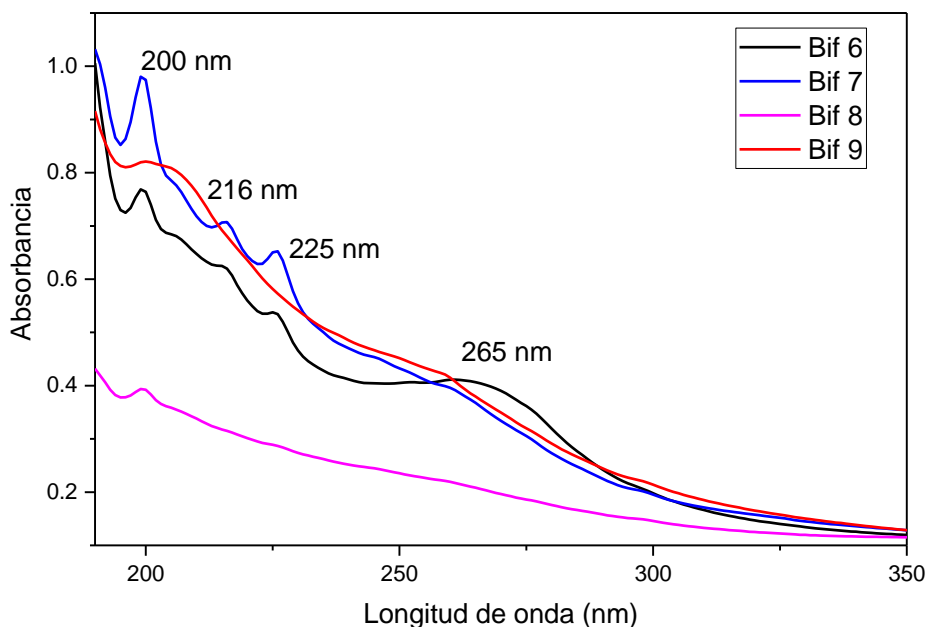


Figura 31 Espectros UV-Vis de las muestras Bif 6- bif 9

Como se puede apreciar en la figura 31 al modificar las condiciones de síntesis en las muestras, los espectros obtenidos presentaron una forma completamente diferente. Es importante conocer el

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

espectro correspondiente a la bifentrina nanoestructurada. Se eligieron muestras que presentaron diferentes espectros con bandas ya sea en 200, 205, 216, 225 o 265 nm para realizar un estudio de espectroscopía de masas y determinar cuál es el espectro que corresponde al compuesto de bifentrina y poder seguir el estudio enfocándonos a la obtención de un espectro en específico.

En la figura 32 se muestran los resultados de cromatografía de gases acoplado a masas de 4 muestras que presentaban diferentes espectros entre sí, así como los espectros UV-Vis correspondientes a las muestras, también se incluye como comparativo el cromatograma correspondiente al material en bulto. Como se observa en los cromatogramas la banda correspondiente a bifentrina que aparece entre el minuto 8.93 y 8.95, se encuentra presente en todas las muestras, con diferente intensidad debido muy posiblemente a la diferencia en las concentraciones. Al extraer el espectro de masas de estos cromatogramas (figura 32) vemos el mismo espectro para todas las muestras, por lo que se concluye que todas las muestras analizadas están compuestas por bifentrina, a pesar de tener diferentes espectros, los resultados indican que la composición química de las diferentes muestras analizadas es la misma. Es posible que la diferencia en los espectros UV-Vis sea debido a la morfología del compuesto y no a la composición.

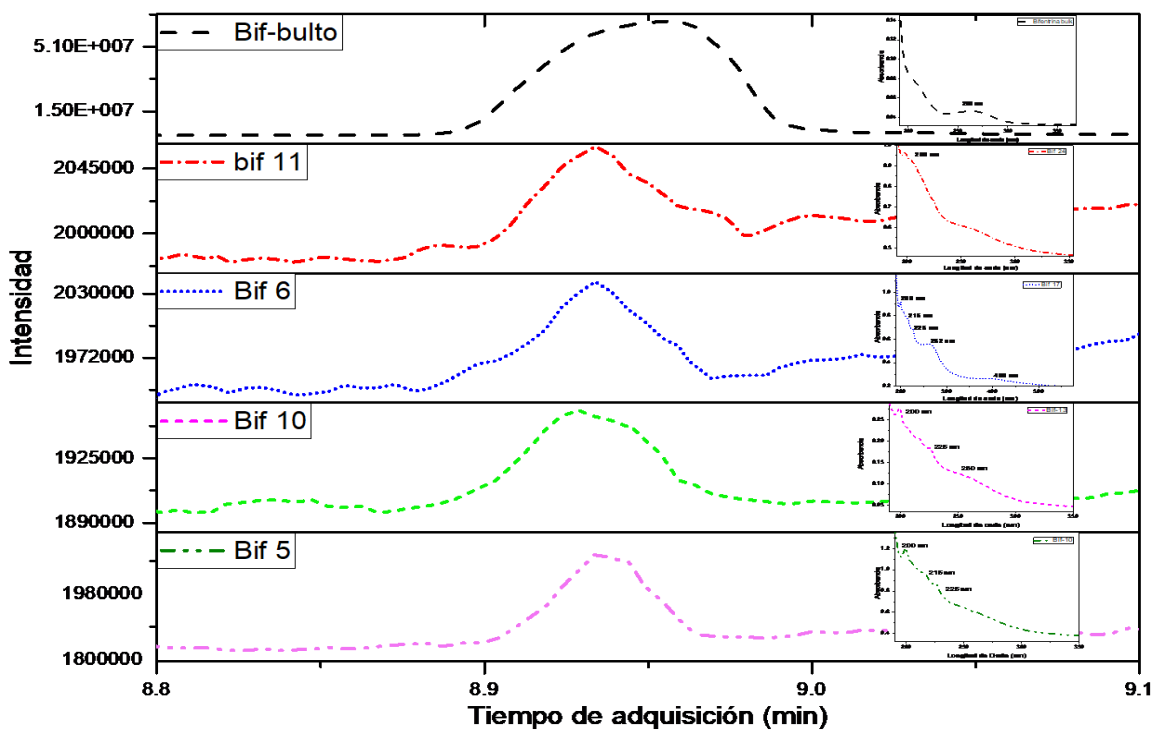


Figura 32 Estudio de espectroscopía de masas de los coloides bif 5, 6 ,10 y 11 y el material en bulto, inserto el espectro UV-Vis correspondiente de cada muestra.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

Las señales características del espectro de masas del compuesto bifentrina aparecen en los valores  $m/z$  de 165 y 181, como se puede observar en la figura 33 estas señales están presentes en todas las muestras. Las diferencias en el espectro de masas contra el material en bulto es principalmente la señal que aparece en  $m/z = 18$ , esta señal corresponde al agua debido a que los coloides son medidos directamente en agua, únicamente realizando una filtración, mientras que la medición del material en bulto se hizo disolviendo el compuesto en acetona grado HPLC y posteriormente filtrando e inyectando al equipo.

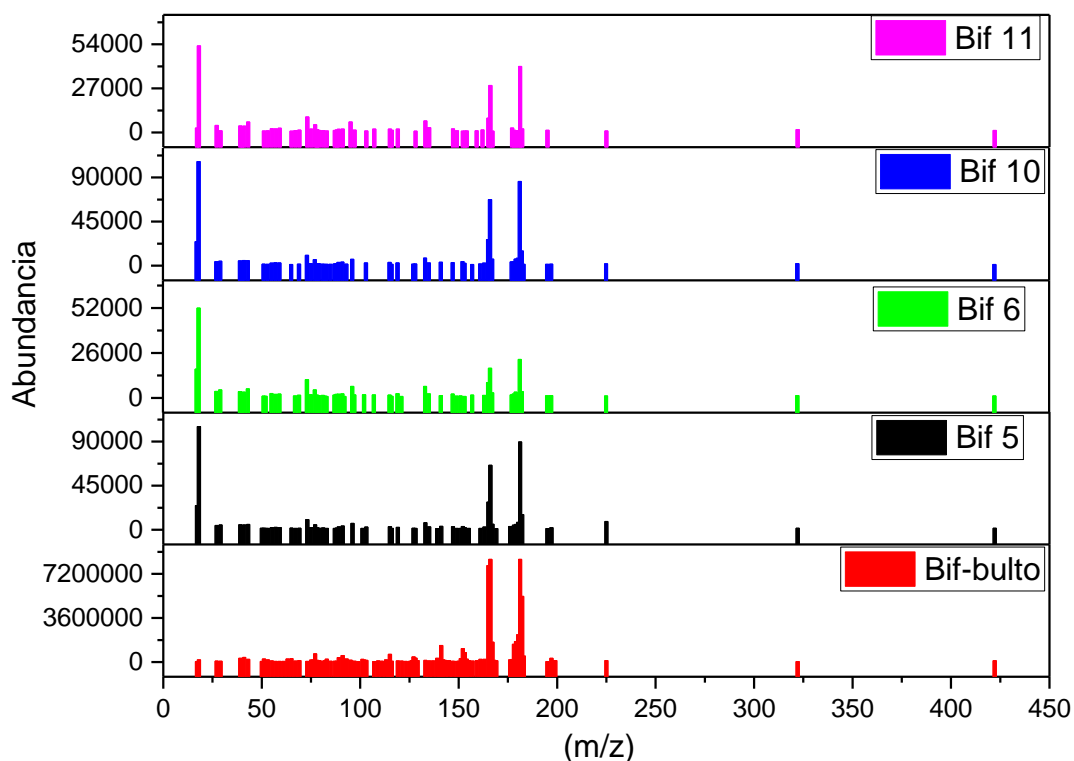


Figura 33 espectros de masas de muestras de bifentrina

Con los análisis de cromatografía de gases-espectroscopía de masas podemos concluir que las diferentes muestras sintetizadas están compuestas del mismo material, ahora es importante conocer la estructura y morfología que presentan para determinar cuál es el espectro UV-Vis que se relaciona con la formación de nanopartículas. Por tal razón se analizaron muestras con diferentes espectros por TEM.

Se inició el análisis TEM con 3 muestras que presentan un espectro con bandas bien definidas en 200, 216 y 225 nm y una ligera banda no definida aproximadamente en 265 nm. En la figura 34 se muestran los espectros UV-Vis de estas muestras y se puede apreciar que las diferencias entre ellos es que la

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

muestra bif 12 tiene las bandas mejor definidas que la muestra bif 7 y la bif 13, sin embargo, la bif 13 presenta una absorbancia ligeramente mayor.

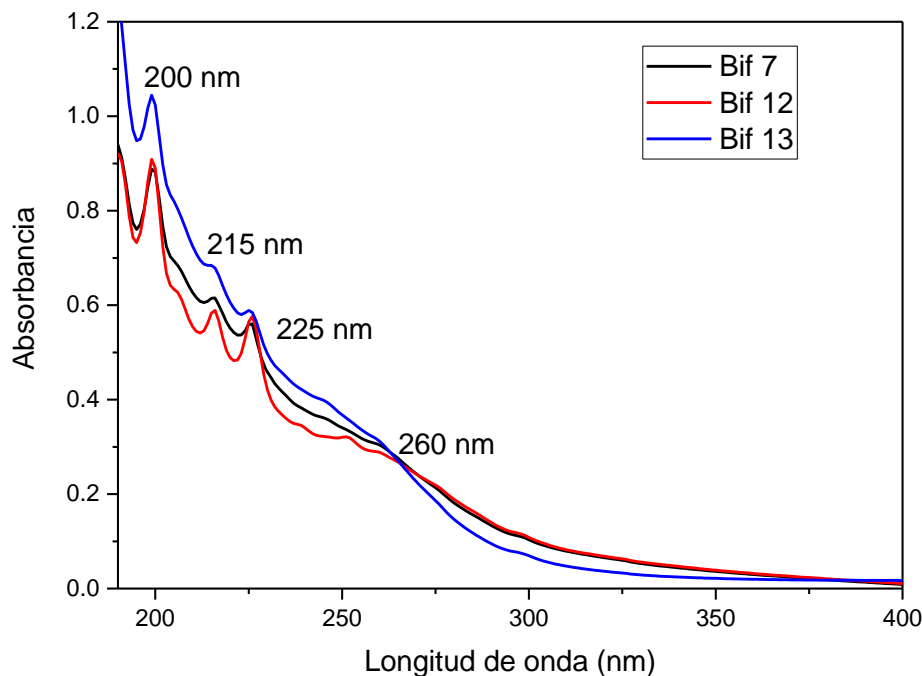


Figura 34 espectros UV-Vis de las muestras bif 7, 12 y 13.

En la muestra bif 7 fue posible observar la presencia de nanopartículas esféricas aisladas (figura 35 a), con tamaños menores a 10 nm principalmente, en el inserto de la figura 35 a) se presenta la distribución de tamaño de las nanopartículas. En la figura 35 b) se puede observar presencia de partículas grandes, en forma de placas, sin embargo, en esta figura podemos ver que embebidas en estas partículas grandes hay presencia de nanopartículas.

Se obtuvieron también micrografías de alta resolución y patrones de difracción de electrones, de esta manera es posible obtener información acerca de la estructura de las nanopartículas además de la morfología.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

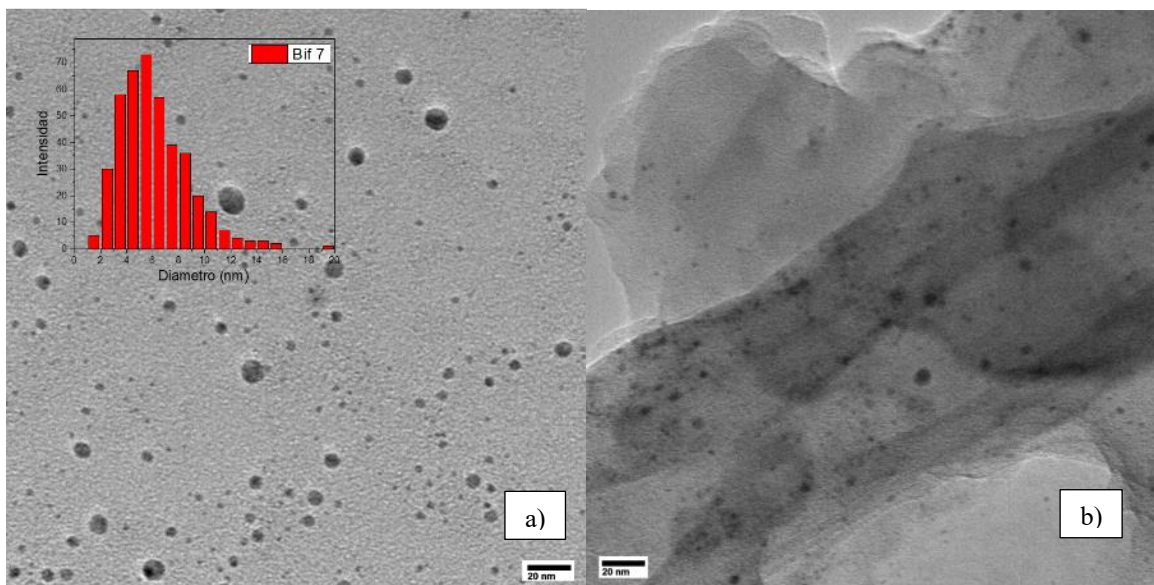


Figura 35 a) y b) Micrografías TEM de las nanopartículas de la muestra bif-7, en el inserto se muestra la distribución de tamaños de la muestra, así como un patrón de difracción de electrones.

En la figura 36 se presentan micrografías de alta resolución de la muestra bif 7 y las distancias interplanares determinadas se relacionan con las distancias calculadas en el difractograma del material en bulto de la figura 17 b). En las figuras 36 a) y b) vemos las distancias 3.43 Å, 2.24 Å y 2.14 las cuales las encontramos en el difractograma en el valor de  $2\theta$  de 25°, 40° y 42° respectivamente.

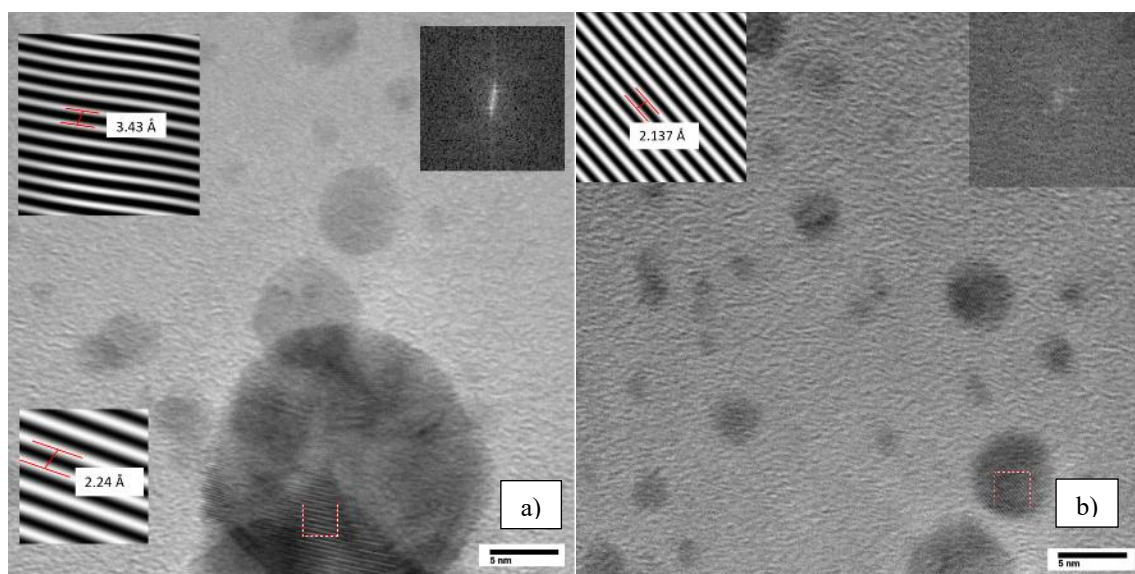


Figura 36. Micrografía HRTEM de nanopartículas de bifentrina muestra Bif-7, en el inserto se muestran las distancias interplanares correspondientes.



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

Con la información obtenida en TEM corroboramos la información que se obtuvo en el análisis llevado a cabo en cromatografía de gases-espectroscopía de masas, donde se determinó que la composición química de los coloides es la misma que la del material de partida (bifentrina), adicional a esta información podemos observar por el análisis de TEM que las nanopartículas conservan la misma estructura cristalina que el material en bulto.

Por otro lado, continuando con el análisis TEM de las muestras de bifentrina en la figura 37 se presentan dos micrografías correspondientes a la muestra bif 12, en ellas se observan una gran cantidad de nanopartículas aisladas y algunas partículas grandes, en estas partículas grandes no se observan embebidas nanopartículas como en las placas de la muestra bif 7, parecieran ser partículas aisladas que permanecen sin sedimentarse aún.

Es importante considerar que, debido a la gran turbidez de las muestras sintetizadas y a pesar de que se dejaron reposar para que estuvieran translúcidas, hay una alta probabilidad de que se arrastraron pedazos grandes cuando se prepararon las muestra para observarse en TEM.

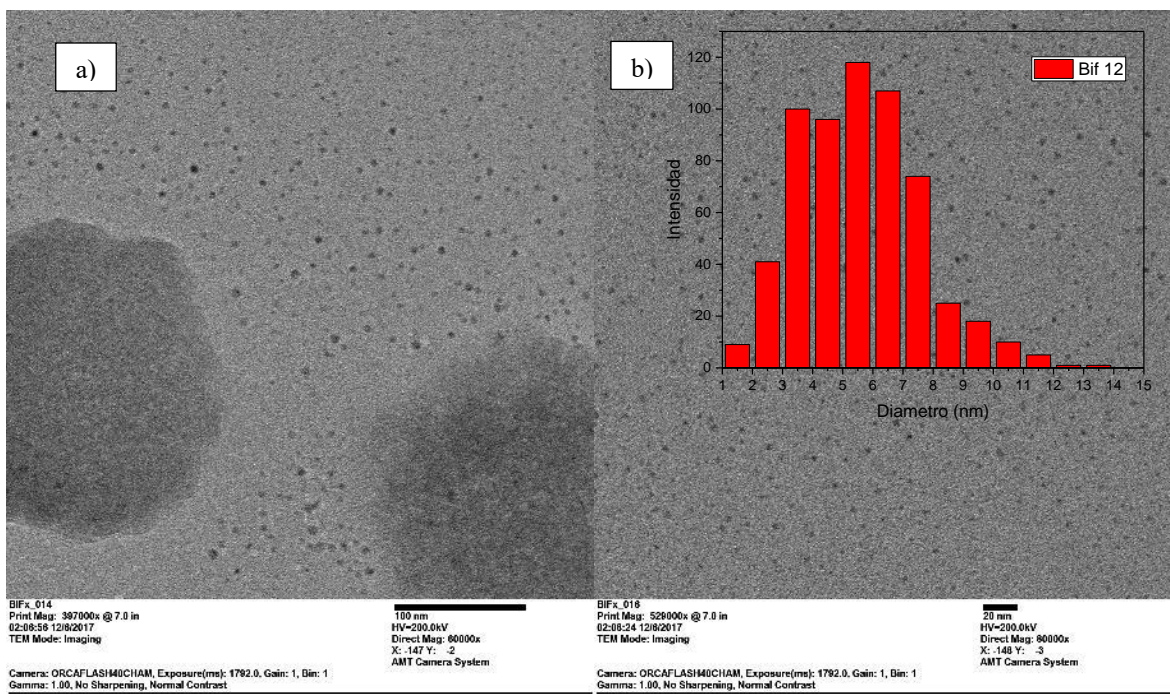


Figura 37 micrografías de bif 12, en el inserto se muestra la distribución de tamaños de la muestra.

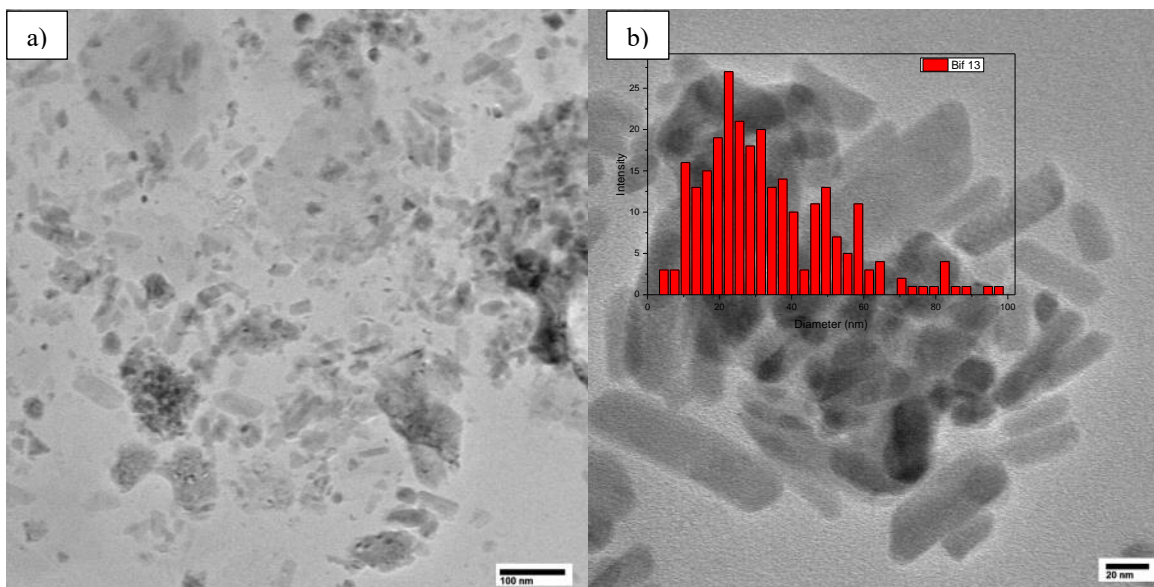
En el inserto de la figura 37 b) se presenta la distribución de tamaño de la muestra bif-12, donde se puede observar que los tamaños son muy homogéneos, menores de 10 nm principalmente, muy



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

parecidos a la muestra bif 7. En este estudio las partículas grandes observadas en la muestra no se consideraron ya que tienen mayormente diámetros de 200 a 500 nm.

Po otro lado, en la figura 38 se presentan las micrografías correspondientes a la muestra bif 13 la cual se sintetizó con longitud de onda de 1064 y lente en el foco, lo que vemos en esta muestra es una mezcla de partículas esféricas con partículas alargadas y lo que parecieran ser residuos orgánicos

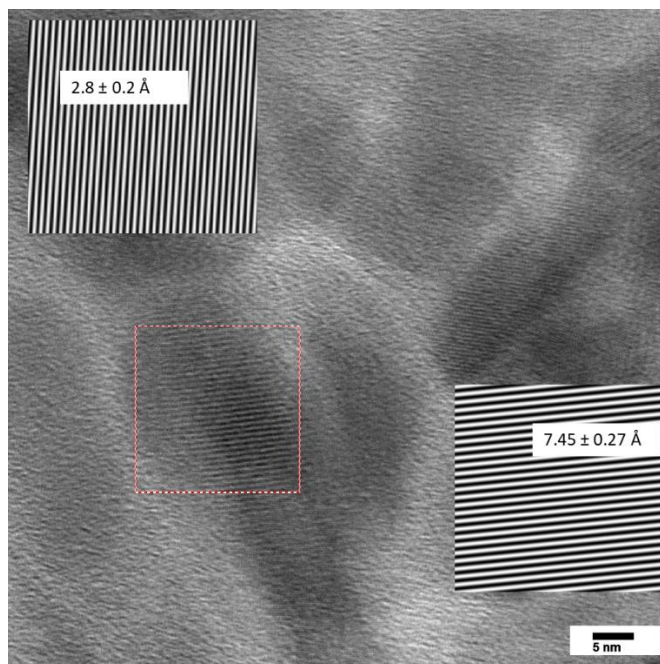


**Figura 38** micrografías TEM de la muestra bif 13, en el inserto se muestra la distribución de tamaños de la muestra.

En el inserto de la figura 39 b) se muestra la distribución de tamaño y como se puede observar la muestra bif 13 presenta una distribución de tamaño más amplia que las muestras anteriores, con el máximo entre 20 y 30 nm.

En la figura 39 se presenta una micrografía de alta resolución y se puede observar que los valores de las distancias interplanares calculados coinciden con el difractograma del material en bulto, por lo que se puede apreciar que a pesar de presentar una morfología diferente la estructura cristalina sigue siendo la misma que la del material de partida.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 39 HRTEM de muestra bif 13, en el inserto se presentan las distancias interplanares calculadas**

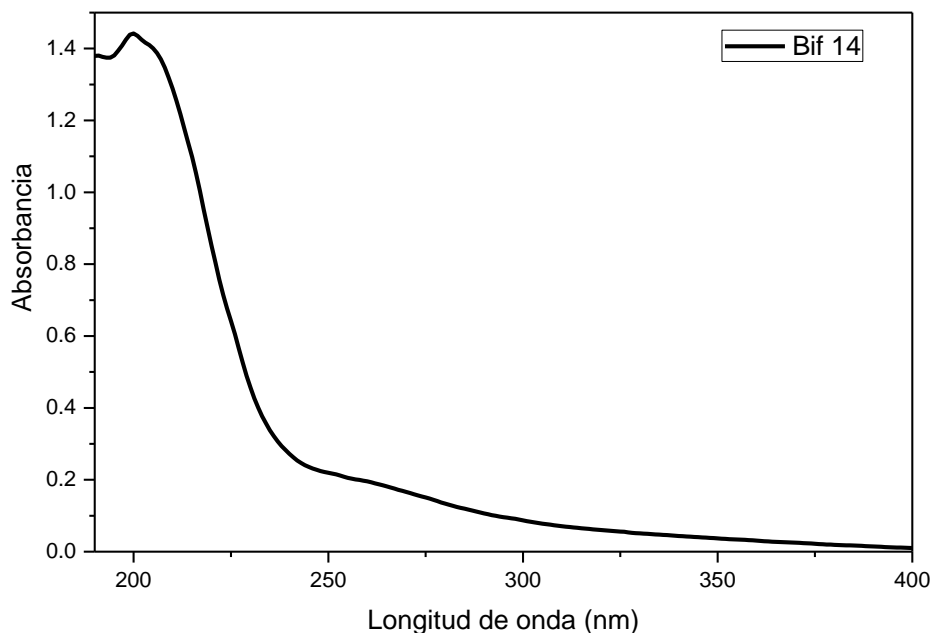
Como se observó en los espectros UV-Vis ambas muestras presentaban las mismas bandas pero la diferencia entre ellas era que la muestra bif 12 tenía las bandas mejor definidas, por lo que en conclusión, con los análisis de TEM de las 3 muestras antes expuestas, vemos que unas bandas mejor definidas en los espectros UV-Vis corresponden a una muestra más homogénea en cuanto a la presencia de nanopartículas, mientras que las bandas menos definidas nos muestran presencia de nanopartículas mezcladas con partículas grandes, incluso nanopartículas embebidas en lo que parecieran ser residuos orgánicos del mismo material. Entre más intensa o definida sea la banda de 265 nm las partículas grandes estarán presentes.

Por otro lado se observó una inestabilidad en el espectro de la muestra bif 13, donde las bandas se perdían rápidamente al paso de los días, esta inestabilidad puede ser debida a la gran diversidad de morfologías que presentó dicha muestra, ya que favorecieron la aglomeración y sedimentación, por lo que con base en este estudio de TEM, se concluyó que es favorable contar con espectros UV-Vis que presentan las 3 bandas bien definidas para obtener muestras con partículas esféricas y tamaños homogéneos y muestras más estables.

Por otro lado, un espectro que fue común obtener cuando se trabajó el láser en el foco, es el que se muestra en la figura 40, donde aparece una banda entre 200 y 205 nm. A pesar de haberse modificado la energía, en todos los experimentos donde se enfocó el haz se obtuvieron espectros similares, la

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

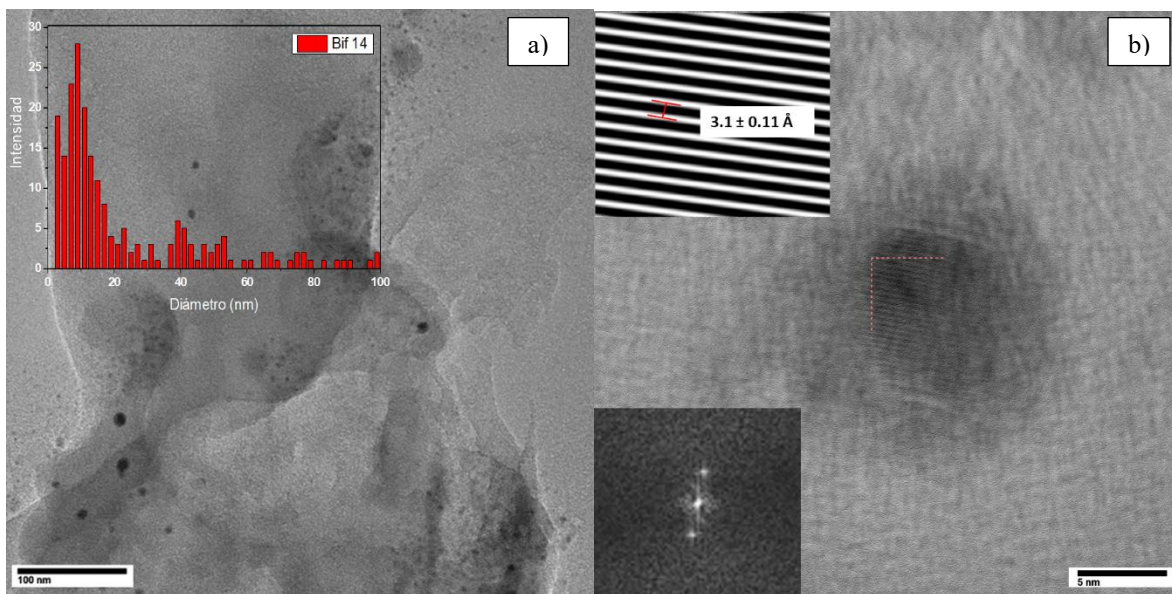
intensidad de absorbancia fue mayor que en las muestras que presentaron las bandas en 200, 216 y 225 nm, por lo que estas muestras con una sola banda en 200 nm parecieran ser muestras más concentradas. En la figura 40 se presenta el espectro UV-Vis de una muestra sintetizada con la lente en el foco, 60 mJ de energía y un tiempo de síntesis de 10 minutos.



**Figura 40** espectro UV-Vis de la muestra Bif 14

En la figura 41 se muestran las micrografías correspondientes a la muestra bif 14, donde a pesar de presentar un espectro muy diferente a las muestras antes descritas, es evidente la presencia de nanopartículas, sin embargo, estas no se encontraban dispersas en toda la muestra, sino que se mantienen embebidas principalmente en placas. En toda la muestra se observaron estas placas que pudieran ser residuos orgánicos del material fundido. Es probable que, al enfocar el haz, la alta energía depositada desintegrara parte del material generando este resultado.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 41** Micrografías TEM de la muestra Bif-14, en el inserto se muestra la distribución de tamaños de la muestra, así como un patrón de difracción de electrones.

En el inserto de la figura 41 a) se presenta la distribución de tamaño de esta muestra, sin embargo, las placas no se consideraron para este estudio, lo que vemos es que la distribución es bastante amplia a diferencia de las mostradas anteriormente con partículas que van desde 1 hasta 100 nm, pero se sigue manteniendo el tamaño más representativo en diámetros alrededor de 10 nm.

Por otro lado, en la figura 41 b), podemos ver que la estructura cristalina de estas muestras no cambia ya que en las micrografías de alta resolución podemos ver que la distancia interplanar observada de  $3.108 \text{ \AA}$ , se relaciona con la distancia del difractograma del material en bulto (figura 17 b)  $3.015 \text{ \AA}$  en el valor  $2\theta$  de  $29.71^\circ$ .

Por lo tanto, con estos análisis de TEM podemos deducir que la información obtenida en UV-Vis respecto a la forma de los espectros, nos da información tanto de la presencia de nanopartículas, como si contamos con nanopartículas aisladas y dispersas en toda la muestra o bien si se encuentran embebidas en residuos del mismo material.

Ahora que se conoce el espectro deseado para el coloide, lo que se busca es aumentar la absorbancia la cual consideramos que está ligada a la concentración. Hasta ahora hemos visto que tiempos más largos aumentan la absorbancia, sin embargo, por la cantidad de partículas desprendidas del blanco durante la síntesis, llega un momento en que el medio está demasiado turbio y ya no permite seguir ablacionando el blanco.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

En la figura 42 se muestra la apariencia del coloide después de ablacionar 30 minutos, como se puede observar el medio líquido es muy turbio y es difícil seguir ablacionando bajo estas condiciones, es por ello que se realizaron pruebas por etapas donde se ablacionó durante 10 o 15 minutos iniciales y una vez que la muestra se había puesto turbia se dejó reposar por lo menos durante una hora, para que al realizar la siguiente etapa de ablación el medio esté de nuevo traslúcido y se pudiera seguir aumentando la concentración.



**Figura 42** apariencia del coloide después de 30 minutos de ablación

El problema con continuar con la síntesis después de dejar reposar la muestra fue que por todos los residuos que se habían sedimentado en la muestra, esta se volvía turbia desde el primer minuto de ablación ya que se levantaba todo el sedimento nuevamente y lo único que se seguía ablacionando era el coloide, pero el láser ya no conseguía llegar hasta el blanco.

Debido a la rápida turbidez de la muestra se optó por realizar una decantación, después de dejarla en reposo y una vez que la muestra se sedimentó, con ayuda de una jeringa se sacó el líquido cuidadosamente para no remover el sedimento y se volvió a colocar en el vaso con la pastilla previamente limpia y de esta forma se continuó con el proceso de ablación.

A continuación, se presenta una muestra que se sintetizó en 6 etapas, en la tabla 11 se muestran los parámetros de síntesis empleados.

**Tabla 11** Parámetros de síntesis de la muestra bif 15

| Experimento | Altura sobre el blanco (mm) | Tiempo (min) | Energía (mJ) | Distancia de la lente (cm) | Longitud de onda (nm) |
|-------------|-----------------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------|
| Bif 15-A1   | 14                          | 15           | 80           | 14                         | 532                   |
| Bif 15-A2   | 14                          | 15           | 135          | 14                         | 532                   |
| Bif 15-A3   | 14                          | 15           | 135          | 14                         | 532                   |

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

|           |    |    |     |      |     |
|-----------|----|----|-----|------|-----|
| Bif 15-A4 | 14 | 25 | 135 | 14   | 532 |
| Bif 15-A5 | 14 | 20 | 135 | 14   | 532 |
| Bif 15-A6 | 12 | 15 | 181 | 16.5 | 532 |

En la etapa 1 de síntesis de la muestra bif 15 en la figura 43 se observaron las bandas muy marcadas empleando 80 mJ, en la etapa 2 después de dejar reposar y decantar el coloide y empleando 135 mJ de energía y manteniendo el resto de las condiciones constantes, la absorbancia se incrementó significativamente y las bandas se siguieron manteniendo bien definidas, fue necesario aumentar la energía después de la primera etapa a pesar de haber decantado el coloide después de reposar, debido a que aún presentaba cierta turbidez y la energía de 80 mJ no era suficiente para ablacionar por 15 minutos más. En la etapa 3 solo se hizo limpieza del coloide y se mantuvieron todas las condiciones constantes y aun así hubo un incremento en la absorbancia con las bandas bien marcadas.

En la etapa 4 a pesar de haber vuelto a limpiar el coloide y mantenido todos los parámetros igual, la absorbancia incrementó, pero las bandas empezaron a deformarse. Posteriormente en la etapa 5 se continuó bajo las mismas condiciones y lo que vemos es que ya no hubo incremento en la absorbancia y las bandas de 225 y 215 se mantuvieron igual que en la etapa 4, sin embargo, algo interesante que podemos observar entre la etapa 4 y 5 es el incremento en la intensidad de la banda de 265, esta banda como ya hemos visto corresponde al material en bulto. El incremento de la banda y la deformación de las bandas de 225 y 215 nm, nos indican que lo que estamos sumando al coloide son partículas grandes y no nanopartículas.

Para ver si era posible recuperar la muestra se realizó una sexta etapa de síntesis usando 180 mJ de energía durante 15 min, lo que observamos en la figura 43 es que las bandas en 225 nm y 215 nm volvieron a aparecer, sin embargo, la banda en 265 nm permaneció constante.



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

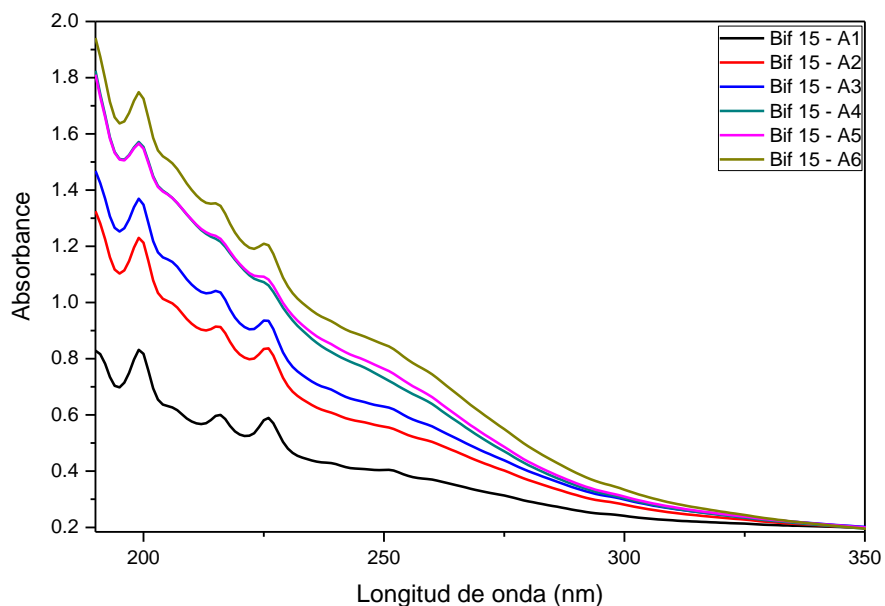


Figura 43 Espectros UV-vis de la muestra bif 15 en sus 6 diferentes etapas de síntesis.

En la figura 44 se puede apreciar como 48 horas después de la síntesis, la muestra ha perdido prácticamente las bandas correspondientes a las nanopartículas y solo se conserva estable la banda de 265 nm.

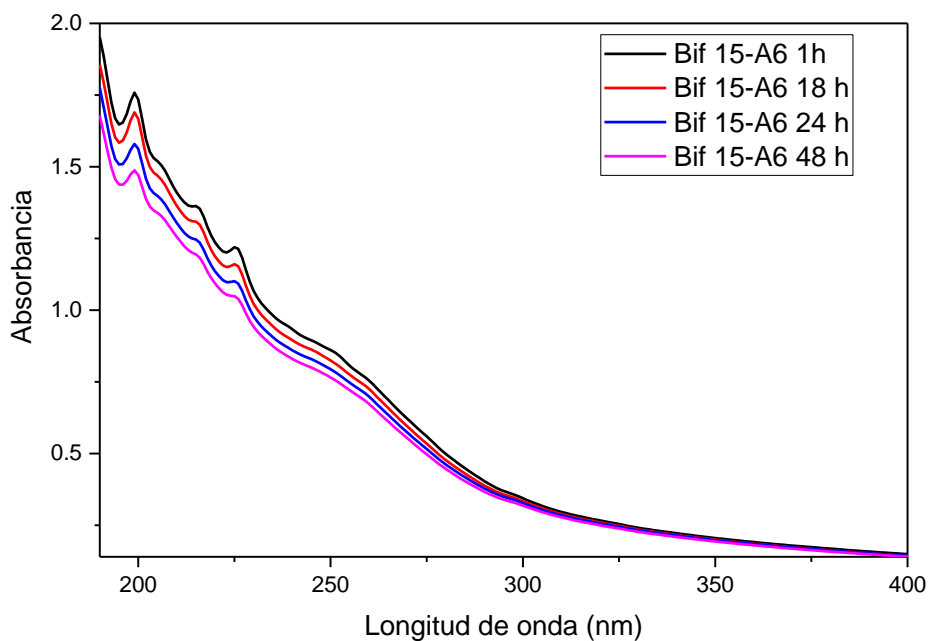
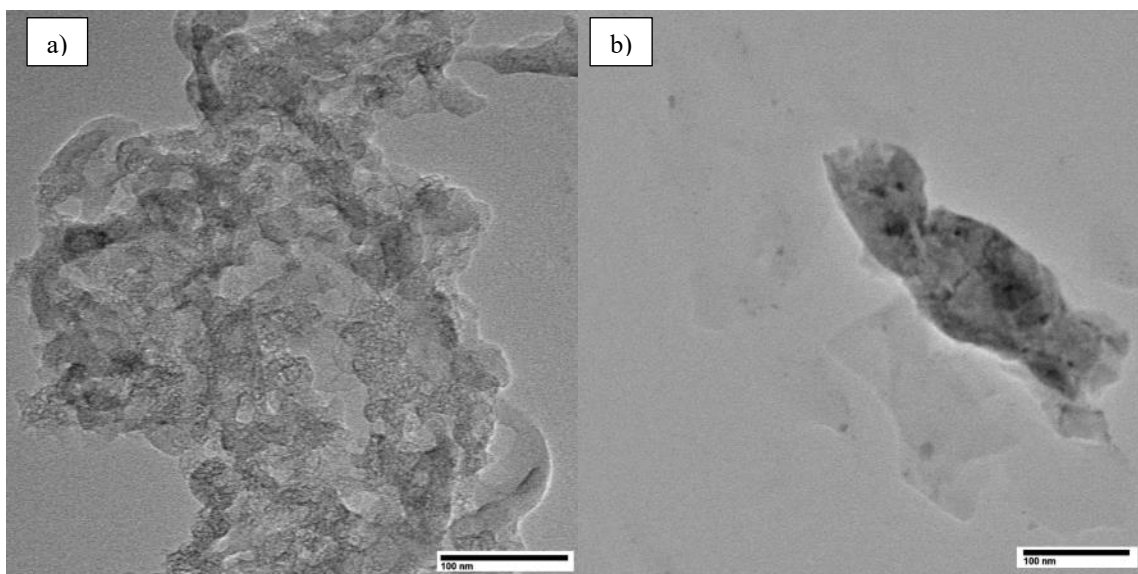


Figura 44 Espectros UV-Vis de muestra bif 15 a lo largo del tiempo.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

Para comprender mejor el comportamiento que presentó la muestra bif 15, al final de la sexta etapa de síntesis y después de haber reposado 1 hora, la muestra se montó en una rejilla para poder analizarse en TEM. En la figura 45 lo que vemos es que efectivamente de acuerdo con la información que nos da el espectro de UV-Vis predomina la presencia de partículas grandes en toda la muestra con presencia de nanopartículas en algunas zonas. Haciendo un acercamiento a las partículas de la figura 45 a) se observó que presentaban nanopartículas embebidas (figura 45 b)).

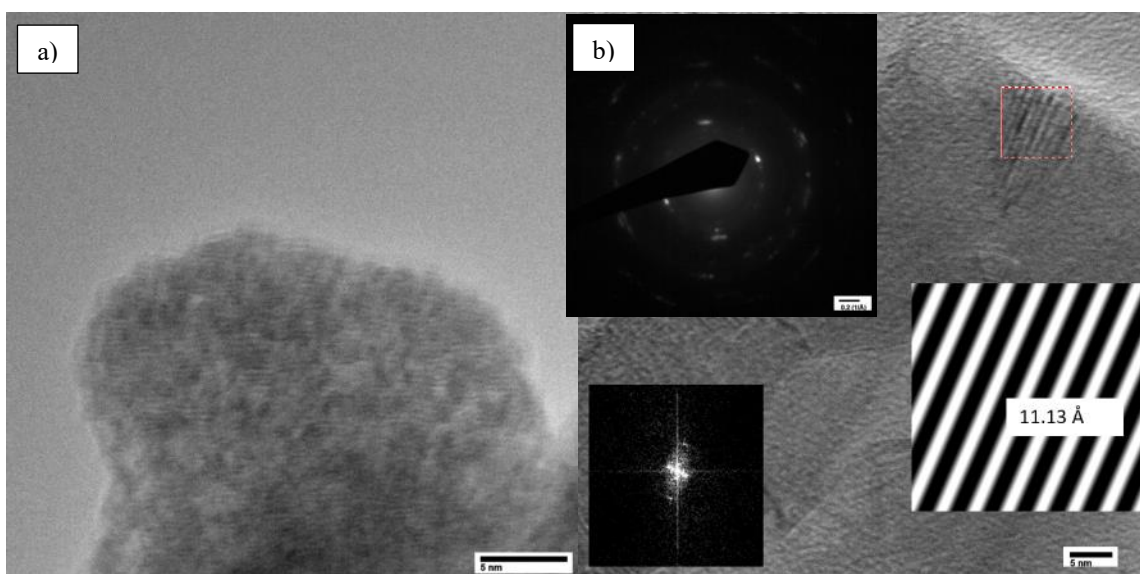


**Figura 45 a) y b) micrografías TEM de la muestra bif 15**

La estructura que presentan estas partículas es la misma que la del material en bulto (figura 46). La diferencia con las nanopartículas es que esta muestra presenta distancias diferentes a las distancias que típicamente se observaron en las muestras anteriores de nanopartículas.



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 46** Micrografías HRTEM de la muestra bif 15, en el inserto se muestra un patrón de difracción de electrones y la distancia interplanar correspondiente.

Para comprender lo que está pasando con las nanopartículas a lo largo del tiempo, se realizó el experimento bif 16, en la tabla 12 se muestran las condiciones usadas en la síntesis. Al terminar la síntesis de esta muestra, se montó en una rejilla después de haber reposado durante 3 horas y otra rejilla con la misma muestra después de dejarla reposar por 24 horas y se realizó un análisis por TEM para observar cómo había cambiado.

**Tabla 12** parámetros de síntesis de la muestra bif 16

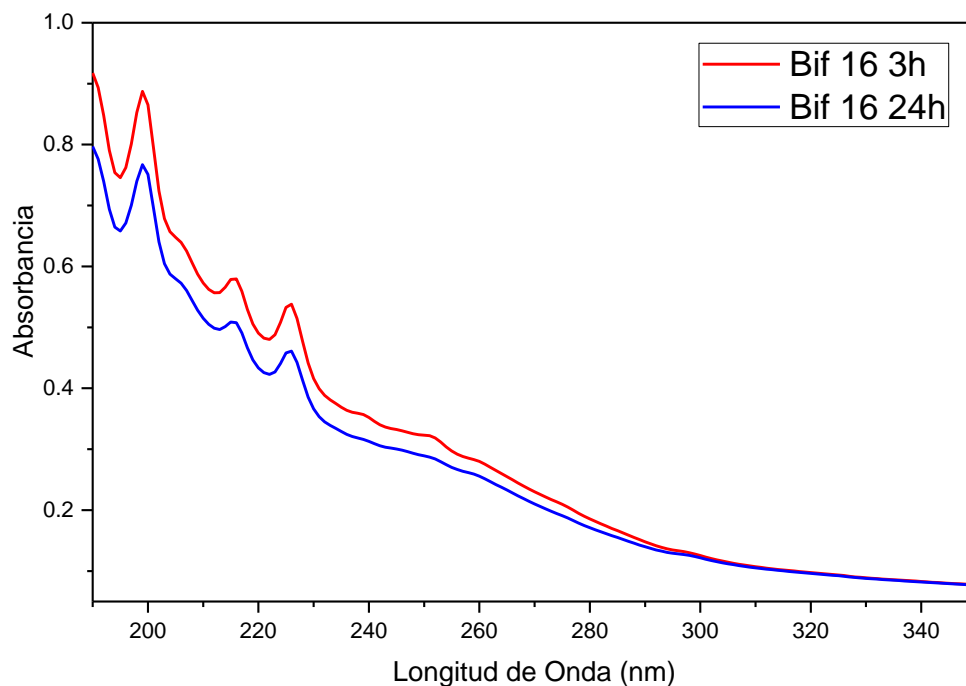
| Experimento | Altura sobre el blanco (mm) | Tiempo (min) | Energía (mJ) | Distancia de la lente (cm) | Longitud de onda (nm) |
|-------------|-----------------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------|
| Bif 16-A1   | 10                          | 10           | 80           | 14.5                       | 532                   |
| Bif 16-A2   | 10                          | 5            | 157          | 14.5                       | 532                   |
| Bif 16-A3   | 12                          | 15           | 157          | 16.5                       | 532                   |
| Bif 16-A4   | 12                          | 15           | 181          | 16.5                       | 532                   |

En la figura 41 se aprecian los 2 espectros de la muestra Bif 16 a 3 y 24 horas de la síntesis. En ambos espectros se muestran definidas las bandas de 225 y 215 nm. La intensidad de la absorbancia disminuyó ligeramente después de 24 horas, sin embargo, las bandas se siguieron manteniendo definidas.

Generalmente durante la síntesis se dejaba la muestra una hora en reposo para poder continuar con una segunda etapa de ablación, sin embargo, en este caso para mantener el coloide más limpio antes

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

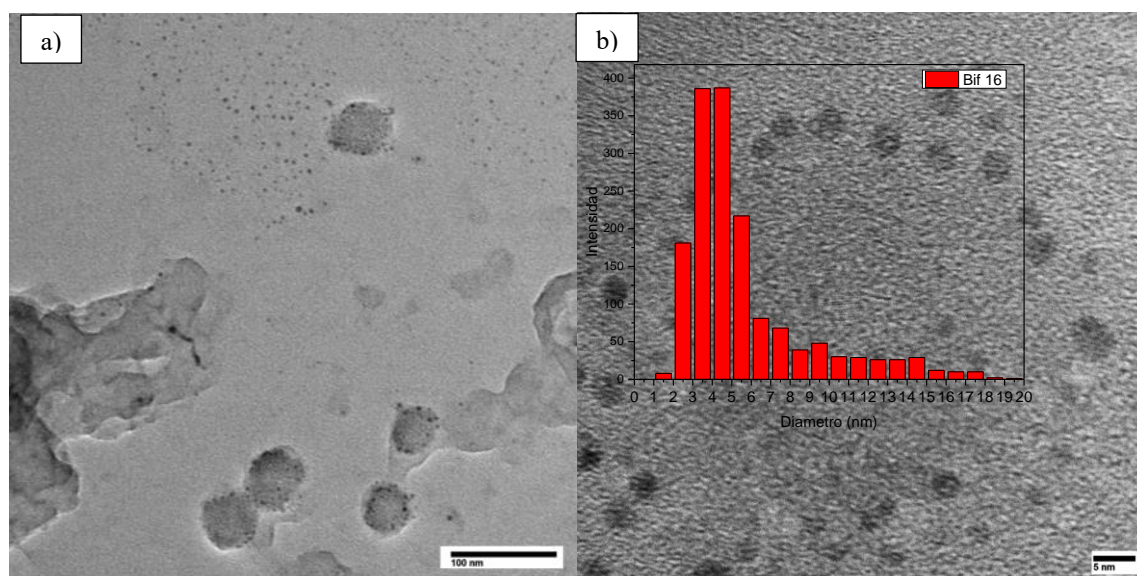
de montarlo en la rejilla se esperó hasta que se veía completamente traslúcido (3 horas después de la síntesis), y posterior a este tiempo se montó la muestra en la rejilla



**Figura 47** Espectros UV-Vis de la muestra bif 16 después de 3 y 24 horas de la síntesis.

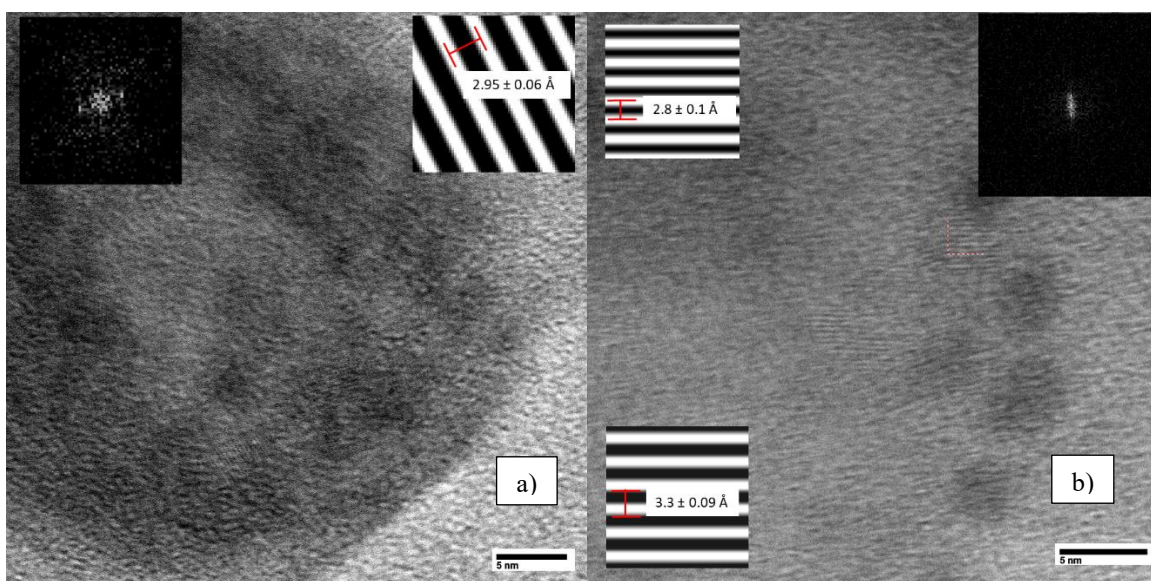
En la figura 48 se presentan las micrografías de TEM correspondientes a la muestra que se montó 3 horas después de la síntesis, lo que vemos es presencia de nanopartículas aisladas y también la presencia de partículas grandes. En algunas zonas de la muestra se puede observar cómo las nanopartículas se adhirieron a las partículas grandes, como si estuvieran soportadas en ellas.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 48** Micrografías TEM de la muestra Bif 16, 3 horas después de la síntesis, en el inserto se muestra la distribución de tamaños de la muestra.

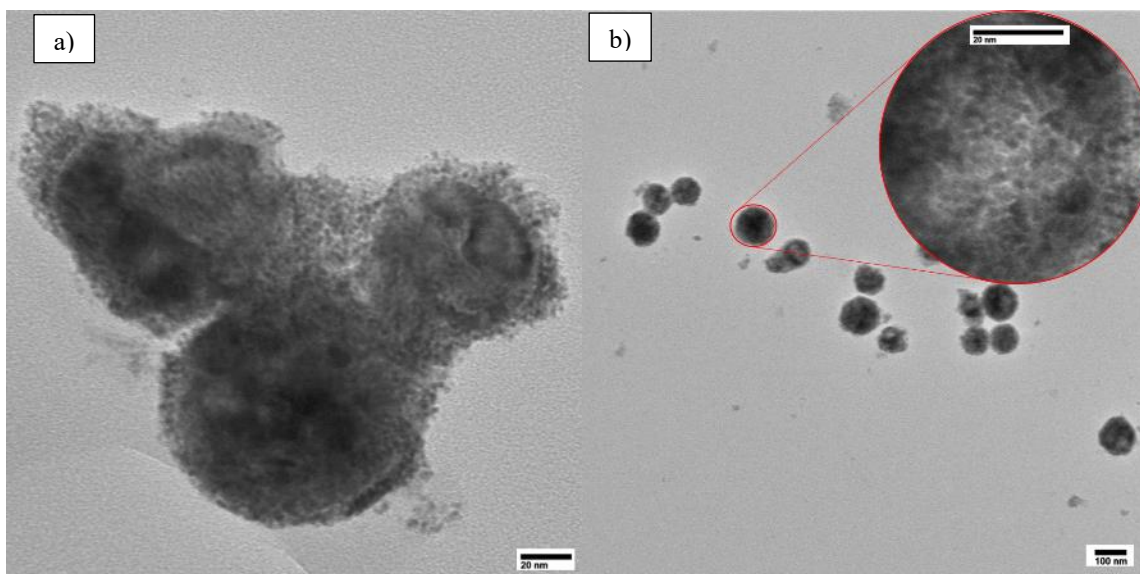
En el inserto de la figura 48 b) podemos apreciar la distribución de tamaño, donde el diámetro más abundante en la muestra es menor a 10 nm. En la figura 49 se presenta una micrografía de alta resolución con distancias interplanares de 2.88, 2.95 y 3.37 Å, las cuales están relacionadas con las distancias interplanares del difractograma del material a granel de la figura 17 b) en los ángulos  $2\theta$ ;  $30.79^\circ$ ,  $30.16^\circ$  y  $26.59^\circ$  respectivamente.



**Figura 49** Micrografías HRTEM de la muestra Bif 16, 3 horas después de la síntesis, en el inserto se muestran las distancias interplanares correspondientes.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

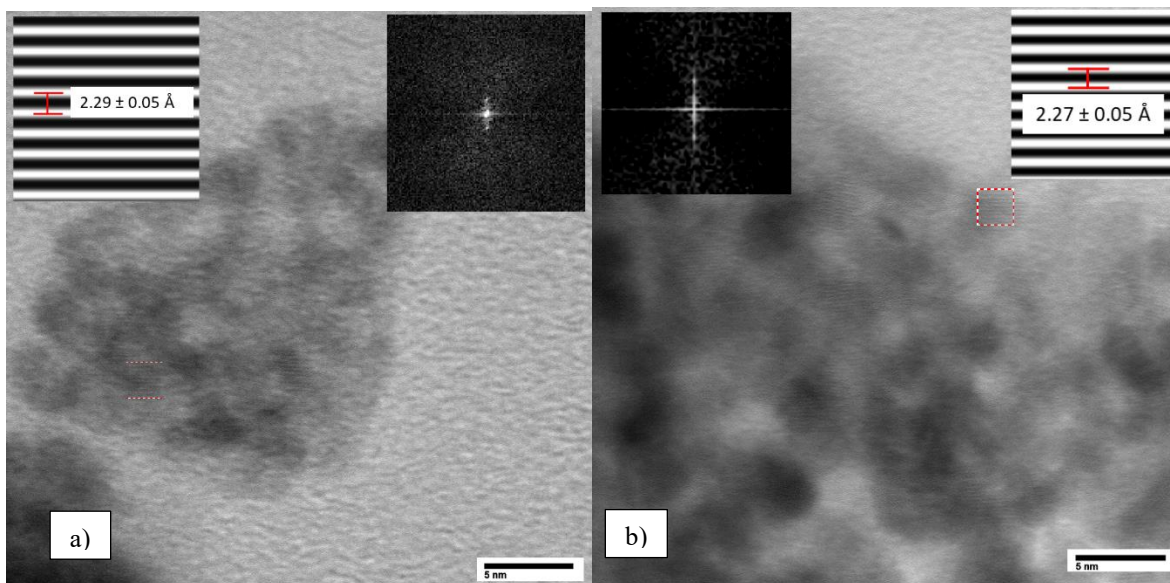
Después de 24 horas de reposo la muestra se observó nuevamente en el microscopio y como se aprecia en la figura 50, las nanopartículas se habían aglomerado y ahora era difícil encontrar nanopartículas dispersas en la muestra, todas tendieron a unirse a las piezas más grandes del material. En la figura 50 b) se observan esferas mayores a 100 nm que parecieran ser partículas individuales, pero al acercarse a estas esferas, se observó que estaban conformadas por la aglomeración de muchas nanopartículas que se había unido.



**Figura 50** Micrografía TEM de la muestra Bif 16, 24 h después de la síntesis.

En esta muestra fue posible obtener micrografías de alta resolución que se muestran en la figura 51, donde vemos distancias interplanares de 2.29 y 2.27 Å, las cuales también están relacionadas con el difractograma del material en bulto con la distancia 2.23 Å en el valor  $2\theta$  40.33°, por lo cual vemos que el material se siguió manteniendo estable en su composición y estructura, lo que cambia es la dispersión de las nanopartículas en la muestra.





**Figura 51** Micrografía HRTEM de la muestra Bif 16, 24 h después de la síntesis, en los insertos se muestran la FFT, así como la distancia interplanar correspondiente.

El comportamiento que presentaron las nanopartículas a unirse y formar aglomerados es muy importante para explicar por qué a los pocos días las bandas en 225 y 215 nm desaparecen. El proceso de aglomeración está sucediendo de una manera inmediata a la síntesis, es por ello por lo que en mediciones de UV-Vis realizadas después de periodos largos, el espectro conserva únicamente la banda correspondiente al material en bulto. Por este motivo es necesario buscar alternativas para mantener a las nanopartículas estables por más tiempo.

### 3.3.1. Optimización de la Síntesis

Las alternativas que se plantearon para disminuir el mecanismo de aglomeración inmediata fueron la eliminación de las partículas grandes que están generando las fuerzas de atracción y dejar la muestra lo más homogénea posible. Así como también el uso de un medio diferente al agua, el cual podría mantener las nanopartículas sin movimientos y por lo tanto más estables.

Si consideramos que una posible causa de la aglomeración de las nanopartículas es la formación de iones, los cuales al quedar cargados tienden a buscar la neutralidad uniéndose con las nanopartículas causando la aglomeración de éstas y posteriormente la sedimentación. El agua como medio es ideal para la aplicación final, ya que el uso de solventes podría alterar el resultado insecticida que se

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

pretende evaluar en las nanopartículas, por lo que se buscó utilizar un aditivo inerte en solución acuosa para estabilizar las cargas sin alterar las propiedades de las nanopartículas.

Una manera de evitar la presencia de iones o partículas con cargas es el uso de un surfactante que mantenga estables las partículas. Existen tres principales rutas para la estabilización de soluciones coloidales.

- Estabilización electrostática
- Estabilización estérica
- Estabilización electrostérica.

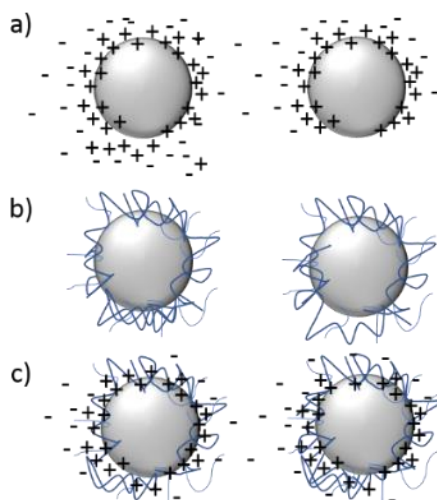
En el caso de la estabilización electrostática los ligandos más adecuados para estabilizar las nanopartículas en solventes polares (en este caso) son iones (o a veces moléculas muy polares) que al ser adsorbidos proporcionan una carga eléctrica a la superficie de cada partícula. Estas cargas eléctricas atraen a las cargas opuestas que se encuentren en el entorno de la partícula, y generan un potencial de Coulomb, suficientemente intenso como para evitar la aglomeración de las partículas.

En la estabilización estérica se emplean moléculas largas como ácidos orgánicos, tioles, polímeros o aminas, el objetivo es cubrir toda la superficie de la partícula para impedir la interacción con otras.

La estabilización electrostérica consiste en la adsorción de polímeros cargados, de forma que, a distancias de separación cortas de las partículas, el impedimento estérico es el responsable de la estabilización, mientras que a distancias grandes la estabilidad se ve favorecida por la repulsión electrostática

En la figura 52 se presentan esquemáticamente como es el funcionamiento de los diferentes tipos de estabilización coloidal.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 52 Tipos de estabilización coloidal a) estabilización electrostática b) estabilización estérica c) estabilización electrostérica.**

Se eligieron dos tipos de surfactantes para usarse en la síntesis de las nanopartículas, estos se seleccionaron de acuerdo con el tipo de estabilización que presentan. La descripción se presenta en la tabla 13.

**Tabla 13 Descripción de los surfactantes a emplear en la síntesis de nanopartículas de bifentrina**

| Nombre comercial | Química                          | Tipo de surfactante | Tipo de estabilización   |
|------------------|----------------------------------|---------------------|--------------------------|
| Celvol 250       | Alcohol polivinílico (PVA)       | polimérico          | Impedimento estérico     |
| Terperse 4894    | Trietilenglicol monododecil éter | No iónico           | Repulsión electrostérica |

Los espectros de absorbancia de los dos surfactantes seleccionados para la síntesis de nanopartículas se muestran en la figura 53 se puede apreciar como el alcohol polivinílico (PVA), presenta una banda de absorción desde 250 nm, por lo cual no será posible realizar un seguimiento de las muestras por UV-Vis cuando se sintetizan con este compuesto, por otro lado vemos que la solución de terperse 4894 (S-4894) presenta una ligera absorbancia hasta los 200 nm por lo cual permite ver a la bifentrina y se podrá realizar una caracterización de estas muestras por UV-Vis.

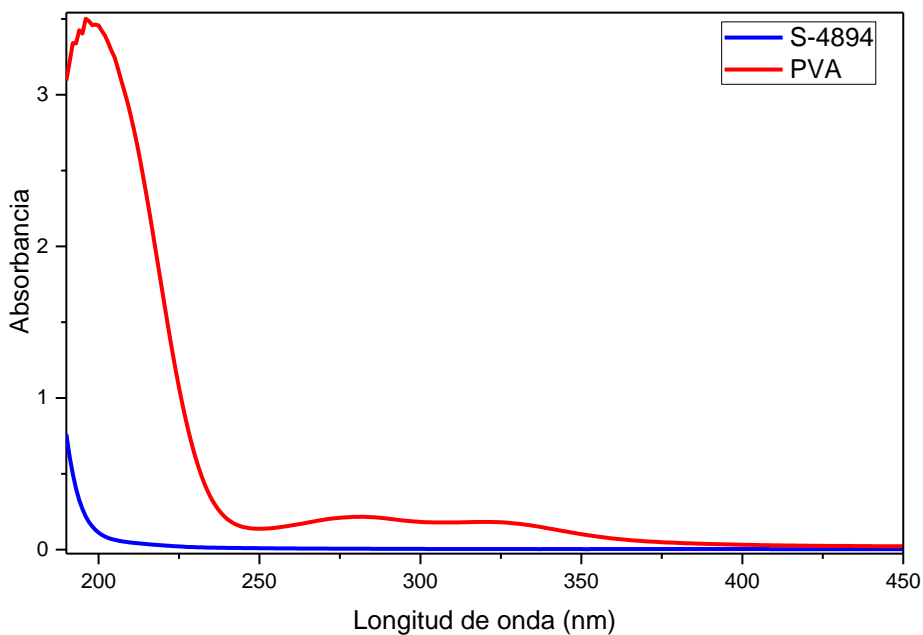


Figura 53 Espectro UV-Vis del alcohol polivinílico y S-4894

### 3.3.1.1. Uso del surfactante alcohol polivinílico (PVA)

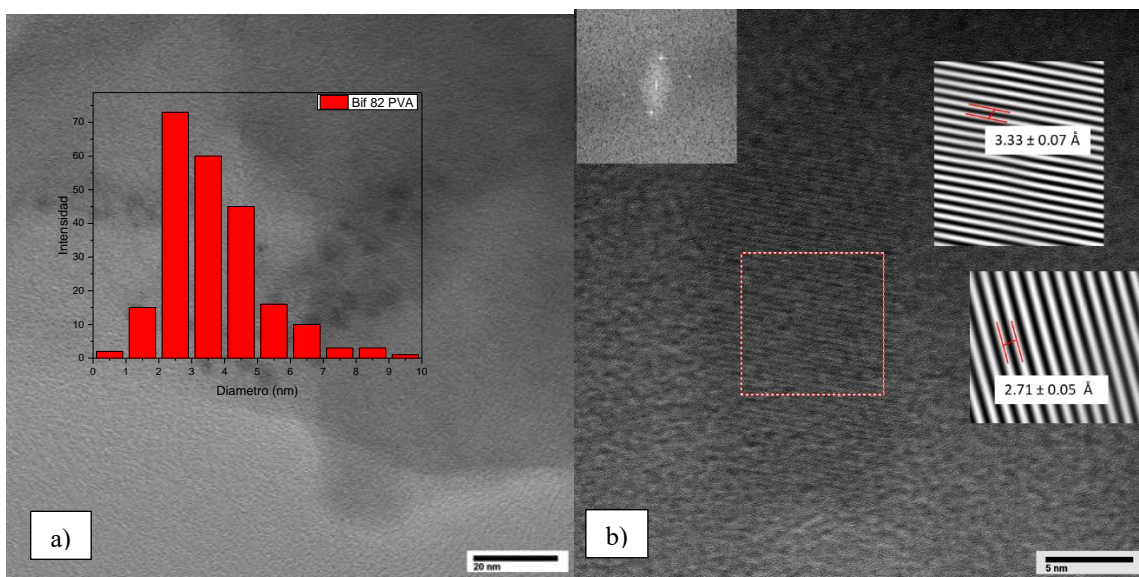
A continuación, se sintetizaron nanopartículas en una solución de alcohol polivinílico (PVA) al 5%. Esta solución es viscosa y traslúcida, lo que se esperaba es que la viscosidad dificultara a las nanopartículas unirse y formar aglomerados por impedimento estérico, la intención de estos experimentos es fue hacer un seguimiento de la estabilidad de las nanopartículas por TEM.

Las condiciones que se usaron en la síntesis de la muestra bif 17 fue de una etapa de ablación de 15 minutos, con una energía de 70 mJ y longitud de onda de 1064 nm, la lente desenfocada 5 cm, y una altura del medio líquido sobre el blanco de 10 mm.

La muestra quedo bastante turbia después de la ablación, por lo que fue necesario dejar reposar por 24 h, antes de montarla en una rejilla para su análisis en TEM, para evitar tomar partículas grandes.

En la figura 54 a) se muestran las micrografías de la muestra, donde se observan por un lado partículas grandes, así como también la presencia de nanopartículas aisladas.





**Figura 54** micrografía TEM de la muestra bif 17 sintetizada en PVA, en el inserto se muestra la distribución de tamaños de la muestra, así como las distancias interplanares correspondientes.

Debido a los residuos de PVA que quedaron sobre las nanopartículas, es difícil saber si se encuentran embebidas en partículas grandes como en las muestras anteriores o bien, si son los residuos de PVA los que están recubriendo a las nanopartículas. Sin embargo, a pesar de tener una capa de PVA fue posible obtener imágenes de alta resolución (figura 54 b)) y obtener distancias interplanares de  $3.337$  y  $2.713 \text{ \AA}$ , las cuales son relacionadas con el difractograma de la figura 17b) con los valores  $2\theta$  de  $26.59^\circ$  y  $30.7^\circ$  respectivamente, con lo cual pudimos comprobar que la composición química del material, así como su estructura, se mantuvieron estables usando este medio líquido en la síntesis y que no hay interacciones químicas que pudieran generar la formación de otro compuesto.

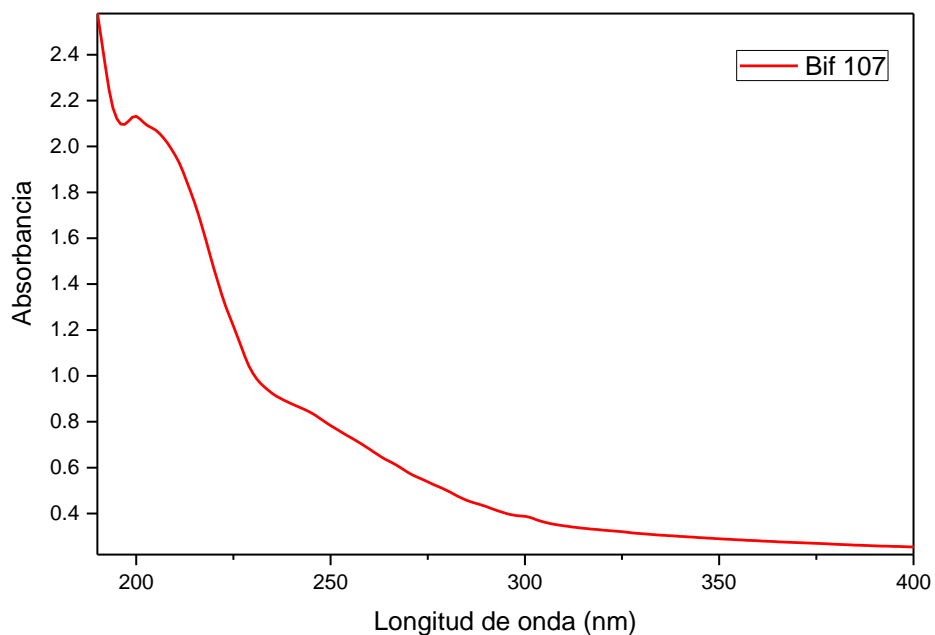
En el inserto de la figura 54 a) se muestra la distribución de tamaños de la muestra donde encontramos que el tamaño más frecuente oscila entre 1 y 10 nm, estos tamaños son muy parecidos a las muestras sintetizadas bajo estas condiciones en agua.

### 3.3.1.2. Uso del surfactante Trietilenglicol Monododecil Éter (S-4894)

Se realizó la síntesis de una muestra usando el surfactante S-4894 a una concentración 0.1%, las condiciones de la muestra Bif 18 fueron las mismas que las que se emplearon en la síntesis de la muestra con PVA, 15 minutos de ablación con una energía de 70 mJ, usando una longitud de onda de 532 nm y una lente desenfocada 5 cm.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

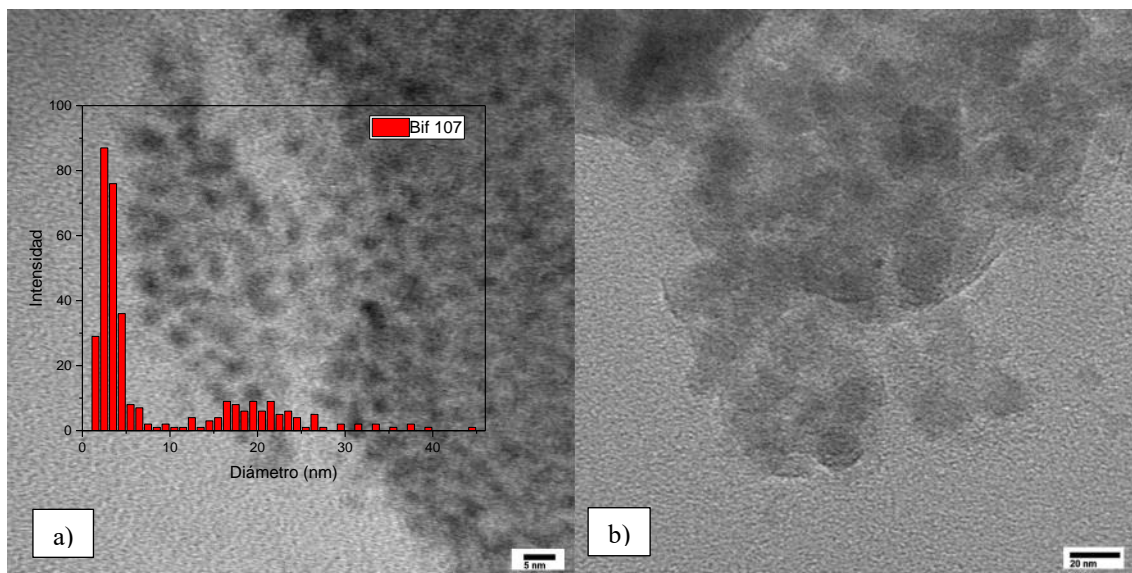
La muestra que se obtuvo fue turbia y se dejó reposar por una hora antes de realizar la medición de UV-Vis. En la figura 55 se muestra el espectro donde vemos que hay una banda entre 200 y 204 nm y posiblemente otra que logra definirse en 250 nm. Para corroborar la presencia de partículas en la muestra esta se goteó en una rejilla y se analizó en el microscopio.



**Figura 55 Espectro UV-Vis de la muestra Bif 18, sintetizada en una solución de S-4894.**

En las figuras 56 podemos observar la presencia de nanopartículas, aunque no parecen estar muy dispersas, se observan algunas partículas soportadas en material orgánico, sin embargo, no es posible diferenciar si corresponde a restos del surfactante o si son del mismo material.

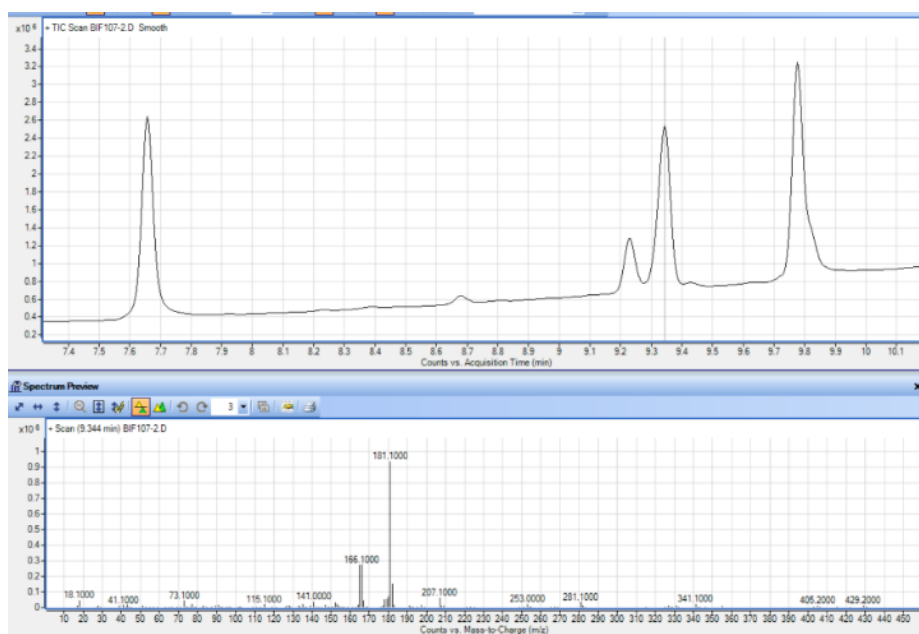
## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 56** Micrografías TEM de la muestra Bif 18 sintetizada con S-4894, en el inserto se muestra la distribución de tamaños de la muestra.

Debido a la presencia de residuos orgánicos en la muestra no fue posible obtener imágenes de alta resolución, de tal manera que, para corroborar la composición química de las nanopartículas observadas, se analizó la muestra en espectroscopía de masas. En la figura 57 se presenta el cromatograma de gases, donde se observan varias bandas correspondientes al surfactante, así como la banda de bifentrina en el minuto 9.34, en la parte inferior de la figura se presenta el espectro de masas correspondiente a este pico, con el cual podemos corroborar que corresponde a bifentrina.

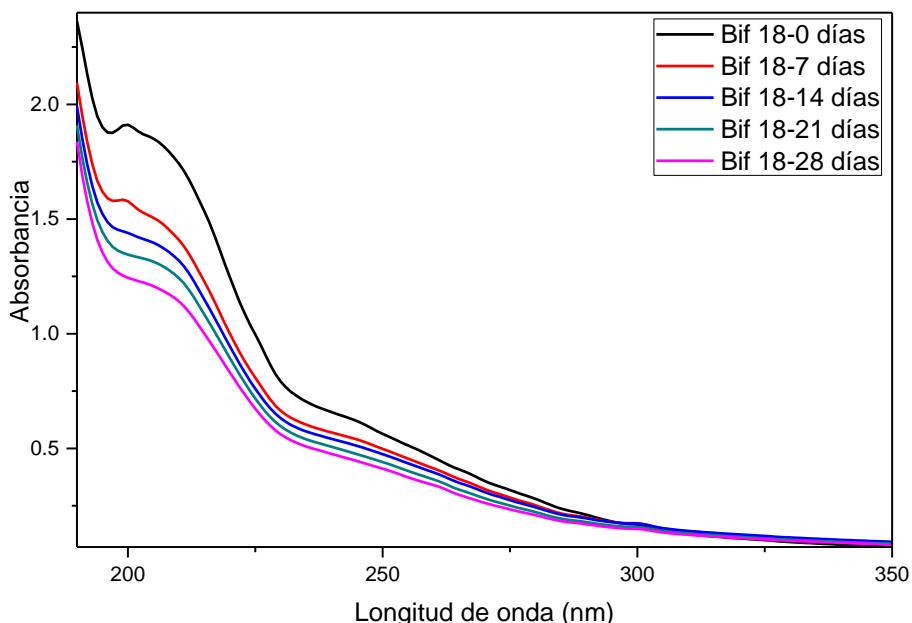
## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 57** Cromatógrafo de gases- espectro de masas de la muestra Bif 18.

Se realizó un seguimiento en las mediciones por UV-Vis (figura 58) para ver el comportamiento a lo largo del tiempo y lo que vimos es que la intensidad de las curvas va disminuyendo a medida que avanzan los días, cabe señalar que la primera medición realizada el día cero aun presentaba una corrección en la altura por la presencia de una ligera turbidez en el coloide, por lo que parece haber habido un decremento mayor en los primeros 7 días, sin embargo, es muy probable que la disminución se mantiene constante a lo largo del tiempo como se muestra en el resto de los espectros.

El hecho de que el espectro no cambió su forma pudiera estar relacionado con la disminución del fenómeno de aglomeración de las nanopartículas, sin embargo, no es una garantía de que se hayan estabilizado.



**Figura 58 Espectro UV-Vis de la muestra Bif 18 a lo largo del tiempo.**

Algo interesante que se pudo observar con la muestra sintetizada en el medio S-4894, es que con solo una etapa la intensidad de absorbancia es más alta comparada con las muestras sintetizadas en agua, considerando que la absorbancia está ligada a la concentración de nanopartículas en el medio, es posible que en este medio la concentración alcanzada sea mayor que cuando se sintetiza en agua y de esta manera ya no sería necesaria la síntesis en varias etapas.

### **3.3.1.3. Uso de filtración en el proceso de síntesis**

Como se había propuesto anteriormente otra alternativa para mejorar la estabilidad de las nanopartículas y evitar la aglomeración, es la filtración del coloide, para ello se eligió un filtro de teflón de 0.2 micras de diámetro de poro.

El uso de la filtración es con la finalidad de retirar las partículas grandes que son desprendidas del blanco durante la síntesis y de esta manera evitar las fuerzas de atracción que estas ejercen sobre las nanopartículas provocando la aglomeración.

La filtración también favorece a los tiempos de síntesis entre etapas, ya que no es necesario esperar a que la muestra sedimente para continuar con la etapa siguiente. Y el coloide queda completamente traslúcido.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

En la figura 59 se muestra el coloide sin filtrar dentro de la jeringa y filtrado en el frasco y se puede apreciar la diferencia en la turbidez, así como el filtro empleado en este proceso.



**Figura 59 Procedimiento de filtrado**

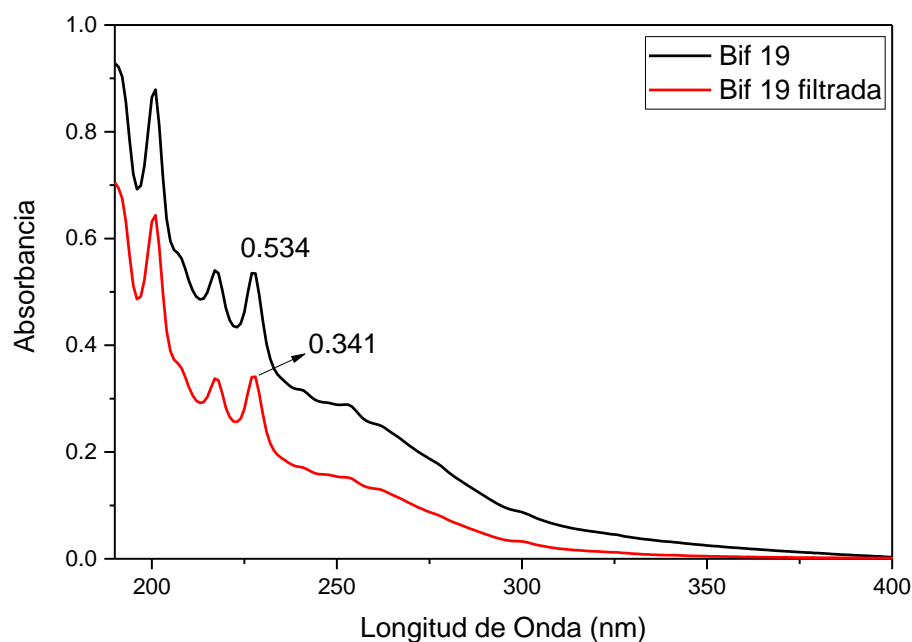
Las condiciones de síntesis de la muestra se presentan en la tabla 14.

**Tabla 14 parámetros de síntesis de la muestra bif 19.**

| Experimento | Altura sobre el blanco (mm) | Tiempo (min) | Energía (mJ) | Distancia de la lente (cm) | Longitud de onda (nm) |
|-------------|-----------------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------|
| Bif 19-A1   | 12                          | 15           | 115          | 15                         | 532                   |
| Bif 19-A2   | 12                          | 15           | 115          | 15                         | 532                   |
| Bif 19-A3   | 12                          | 15           | 115          | 15                         | 532                   |
| Bif 19-A4   | 12                          | 15           | 115          | 15                         | 532                   |
| Bif 19-A5   | 12                          | 15           | 115          | 15                         | 532                   |
| Bif 19-A6   | 12                          | 15           | 175          | 15                         | 532                   |

El proceso de filtración se llevó a cabo después de cada etapa de síntesis, el único inconveniente es que además de retener todas las partículas grandes, el filtro también retiene una cantidad de nanopartículas, ya que la absorbancia se ve reducida después de cada filtración. En la figura 60 se muestra el espectro de la primera etapa medido después de la síntesis sin esperar que se sedimentara la muestra y esta comparado con el espectro de la misma muestra después de filtrarse.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

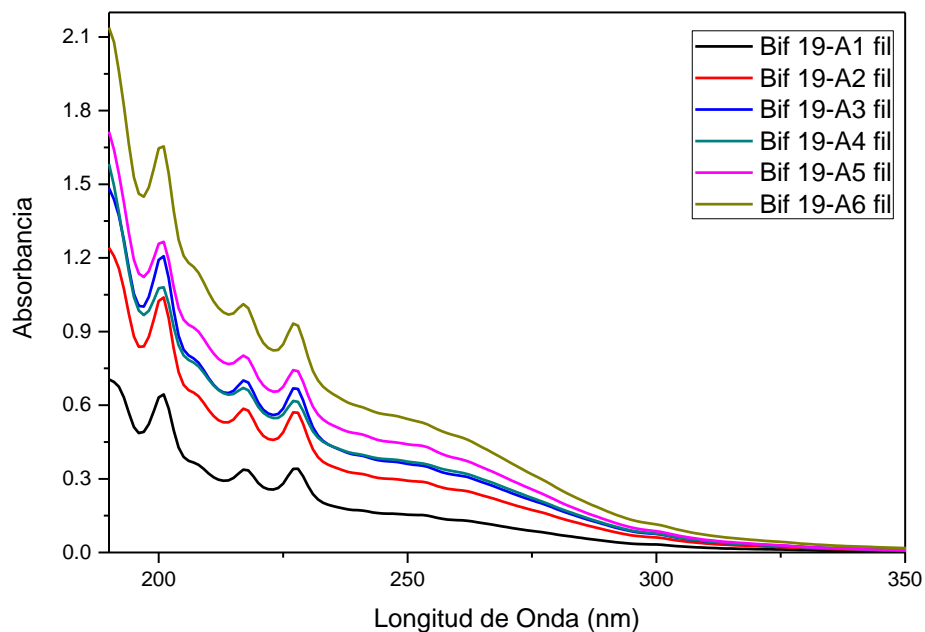


**Figura 60 Espectro UV-Vis de muestra Bif 19 sin filtrar y filtrada**

En la figura 60 se puede apreciar que en la primera medición después de la síntesis, la muestra tenía una altura de 0.534 y después de la filtración presentó una intensidad de 0.341, sin embargo, las bandas en 225, 215 y 200 nm permanecieron bien definidas y con la misma forma, por otro lado, también es notable que con la filtración la banda en 265 nm, se ve menos pronunciada que en la muestra sin filtrar, esto debido a que se están retirando todas las partículas grandes.

En la figura 61 se muestran los espectros de la muestra en las diferentes etapas de síntesis medidos después de la filtración.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 61** Espectros UV-Vis de la muestra Bif 19 filtrada después de cada etapa de síntesis.

Posterior a la filtración de la última etapa, la muestra se montó en una rejilla de TEM y se analizó en el microscopio y lo que se observó es la presencia de muchas nanopartículas dispersas en toda la muestra (figura 62). En el inserto de la figura 62 a) se muestra la distribución de tamaño de la muestra, la cual fue muy parecida a las obtenidas en las síntesis anteriores con tamaños principalmente menores a 10 nm.



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

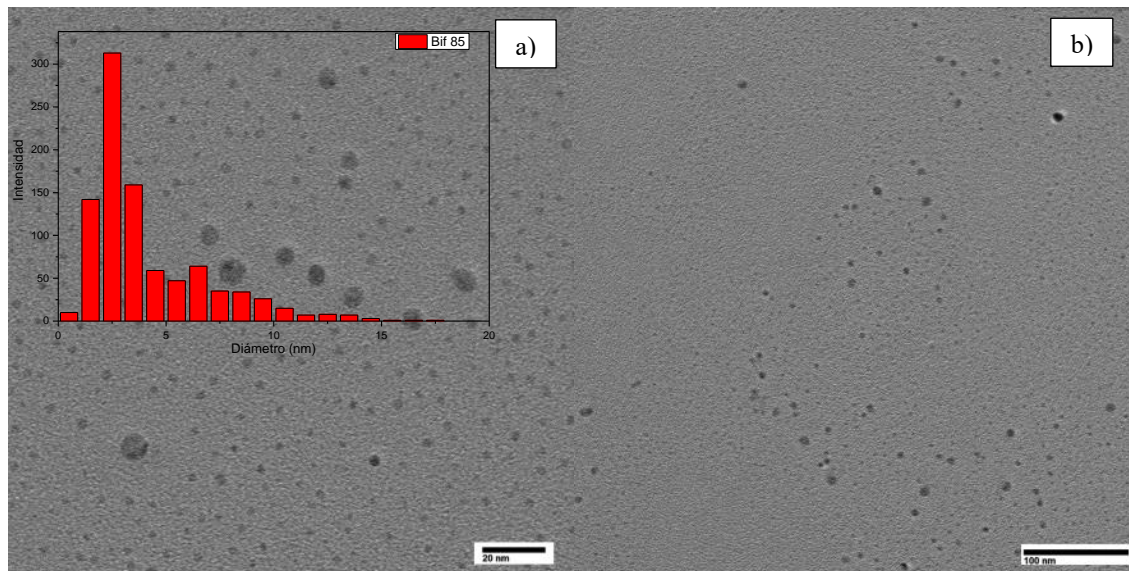


Figura 62 Micrografías TEM de la muestra Bif 19 filtrada.

En la figura 63 b) se presenta una micrografía de alta resolución y sus respectivas distancias interplanares determinadas ( $3.68$  y  $5.168$  Å) las cuales al relacionarlas con el difractograma del material en bulto (figura 17 b) corresponden a los valores  $2\theta$  de  $17.8^\circ$  y  $16.93^\circ$  respectivamente.

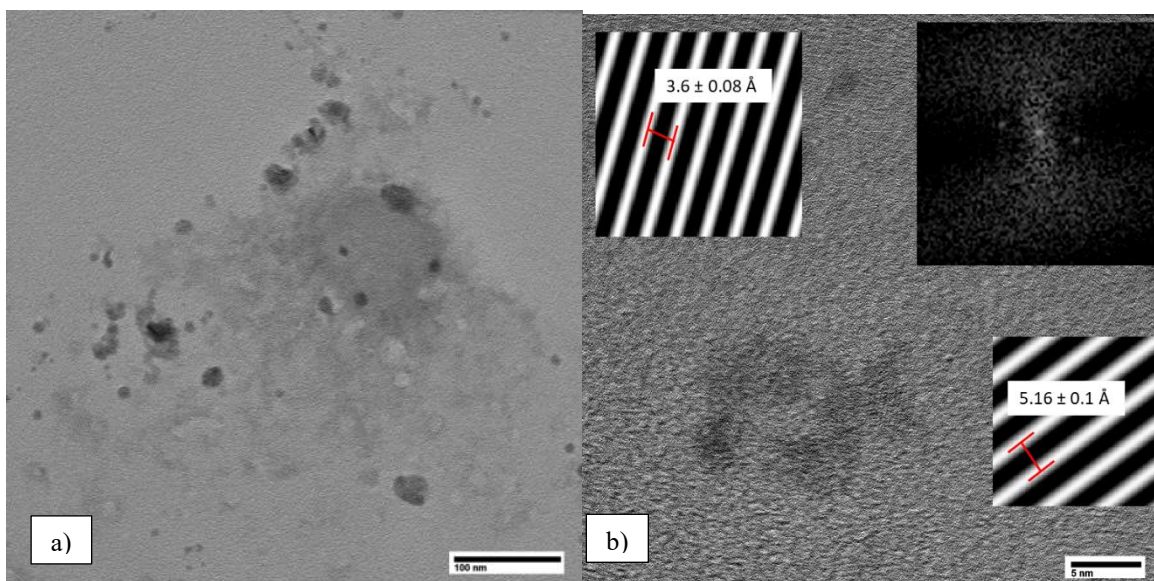


Figura 63 a) micrografía TEM y b) HRTEM de la muestra bif 19 filtrada, en los insertos se muestran las distancias interplanares calculadas.

Para corroborar si hubo una mejora en la estabilidad de la muestra con la filtración, se realizó una medición en UV-Vis de la muestra a lo largo del tiempo. En la figura 64 se muestran los resultados

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

de este seguimiento. Se pudo observar que las bandas se fueron perdiendo, pero ya no de una manera tan rápida como sucedía sin el filtrado, sin embargo, esta alternativa no fue del todo efectiva para la conservación de la muestra.

Después de 1 día de la síntesis el espectro era prácticamente igual al medido después de la síntesis, después de 4 días, aunque las bandas estaban aún bien definidas, la absorbancia empezó a disminuir. 65 días después de la síntesis la muestra perdió por completo las bandas correspondientes a las nanopartículas.

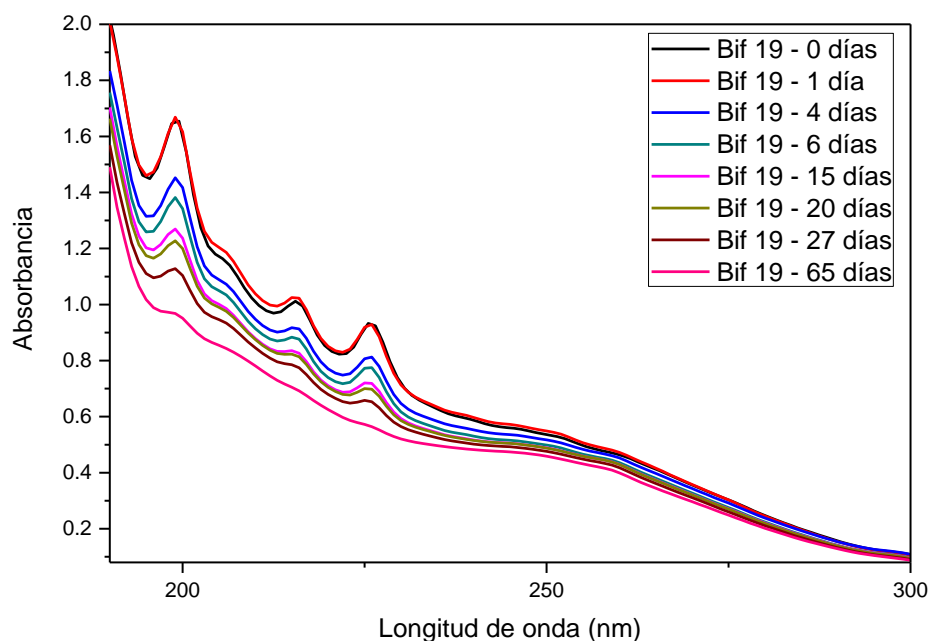


Figura 64 Espectros UV-Vis de la muestra Bif 19 medidos a lo largo del tiempo.

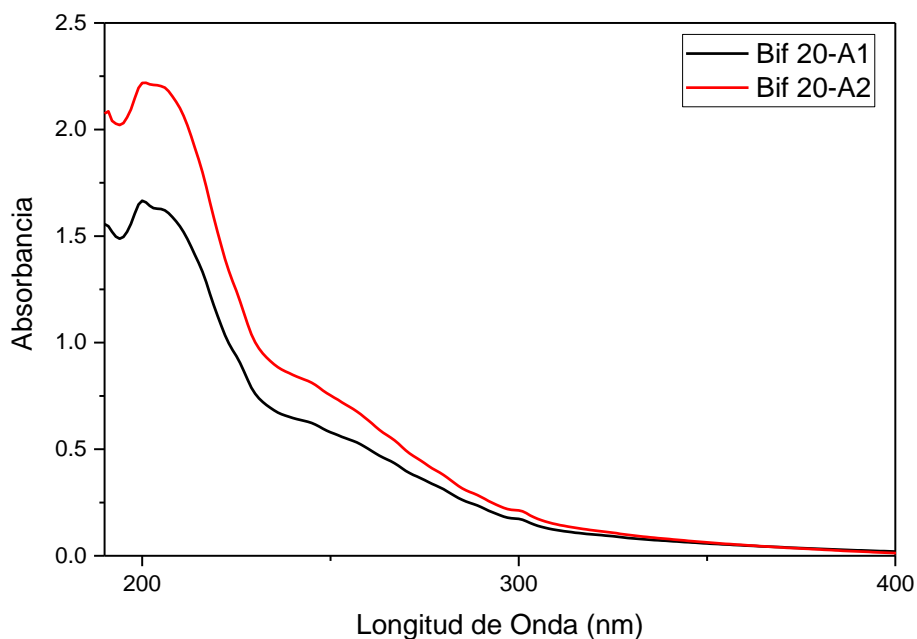
Debido a que la estabilidad de las nanopartículas había sido optimizada con los métodos anteriores se realizó una síntesis usando el surfactante S-4894 y empleando también el proceso de filtración.

### 3.3.1.4. Uso de filtración y surfactante

Ya que los resultados del uso de un surfactante en la síntesis mejoró notablemente la estabilidad, así como el uso de la filtración después de la síntesis, pero no quedó completamente estable el coloide, se buscó implementar el uso de ambos métodos para obtener coloides más estables. Se sintetizó una muestra en dos etapas de 10 minutos cada una, usando una energía de 70 mJ, lente desenfocada 5 cm y longitud de onda de 532 nm, en una solución de S-4894 filtrando los coloides después de cada etapa

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

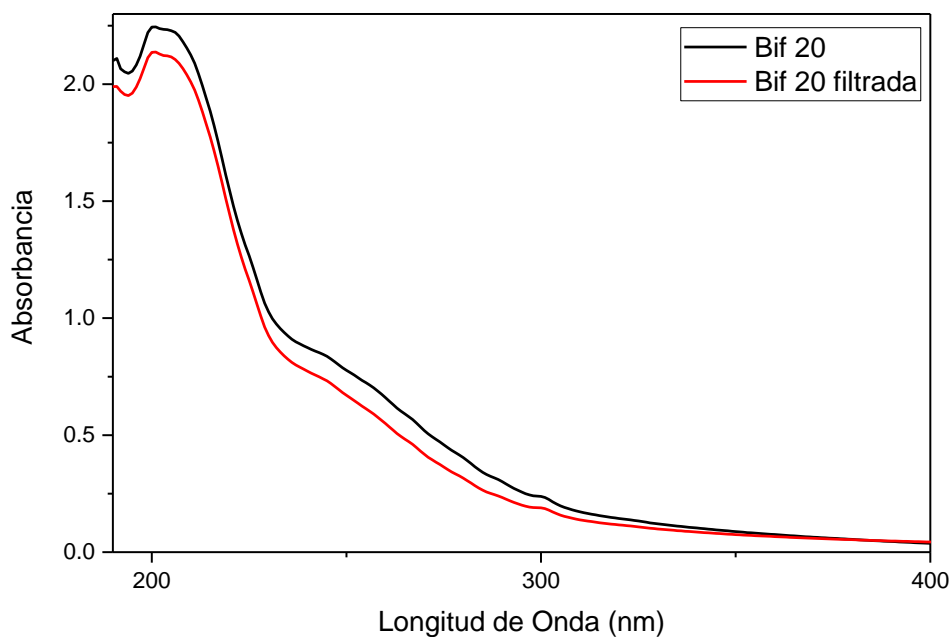
y como se puede observar en la figura 65, en la etapa 2 (total de 20 minutos) se lograron alcanzar absorbancias mayores a 1 en 225 nm, donde al comparar con las muestras sintetizadas en agua donde para alcanzar intensidades de absorbancia similares eran necesarios 60 minutos de ablación.



**Figura 65** Espectros UV-Vis de la muestra Bif 20 en sus dos etapas de síntesis.

En la figura 66 se presenta la muestra final sin filtrar y la muestra filtrada, como se puede apreciar hubo una disminución en la intensidad de la absorbancia, sin embargo, no fue tan marcada la disminución de la intensidad como sucedía con las muestras sintetizadas en agua.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 66 Espectro UV-Vis de la muestra Bif 20 sin filtrar y filtrada.**

Se realizó un estudio de TEM de la muestra filtrada (figuras 67), en toda la muestra se observó la presencia de nanopartículas dispersas de manera homogénea, en la figura 67 b) aún se observan partículas en forma de círculos huecos que parecen provenir de los residuos del surfactante, ya que no se pudieron observar planos en estas partículas y el patrón de difracción en esta zona no mostró cristalinidad. Sería muy complicado eliminar el surfactante para realizar la medición en TEM.

Se inserta la distribución de tamaños de las nanopartículas en la figura 67 a), como se observa a diferencia de la muestra bif-18 la cual fue sintetizada con el surfactante, los tamaños de partículas grandes se eliminaron con la filtración y se volvió más estrecha la distribución.



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

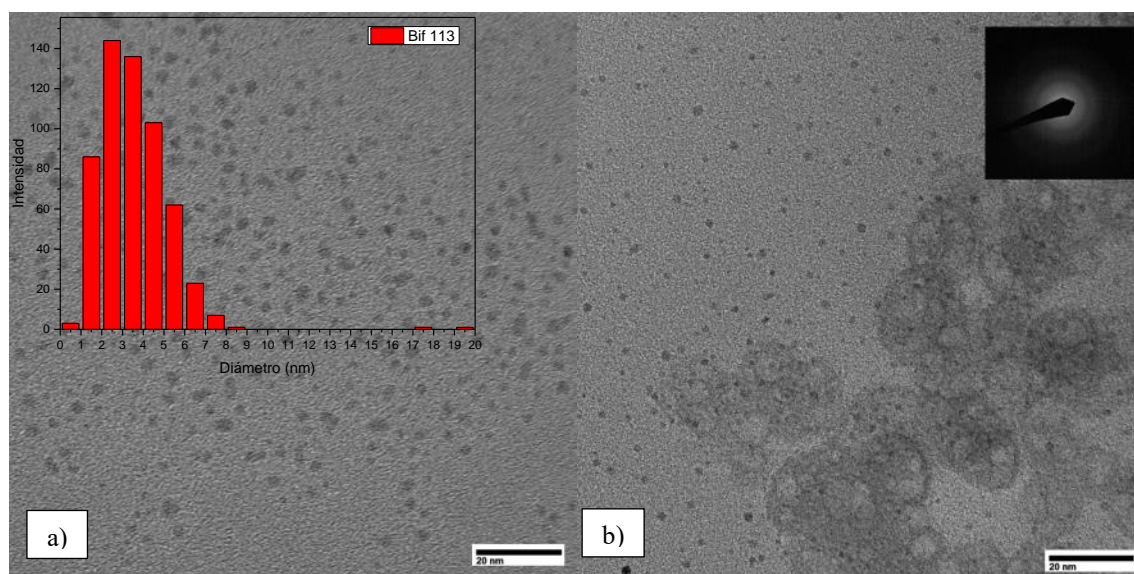


Figura 67 Micrografías TEM de la muestra Bif-20

Por otro lado, fue posible obtener imágenes de alta resolución de las nanopartículas, como se muestra en las figuras 68, donde se pueden ver las distancias interplanares las cuales corresponden a bifentrina.

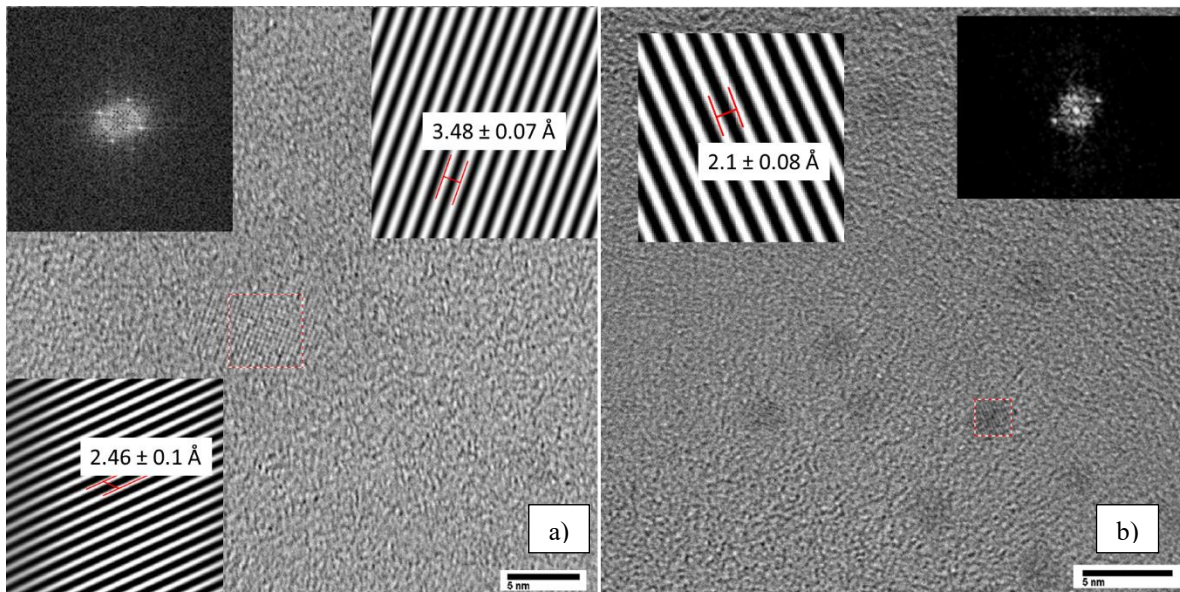


Figura 68 Micrografía HRTEM de la muestra Bif 20, en los insertos se muestran las distancias interplanares calculas a partir de la FFT.

Se dio un seguimiento por espectroscopía UV-Vis a lo largo del tiempo para examinar la estabilidad de la muestra, en la figura 69 se pueden apreciar mediciones hechas durante de 6 meses, donde los espectros se mantuvieron con la misma forma y solo hay una disminución en la intensidad, sin

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

embargo, esta disminución de la intensidad ya no es tan marcada como en la muestra sin filtrar, además de que en esta muestra se dio un seguimiento más prolongado que en la muestra sin filtrado.

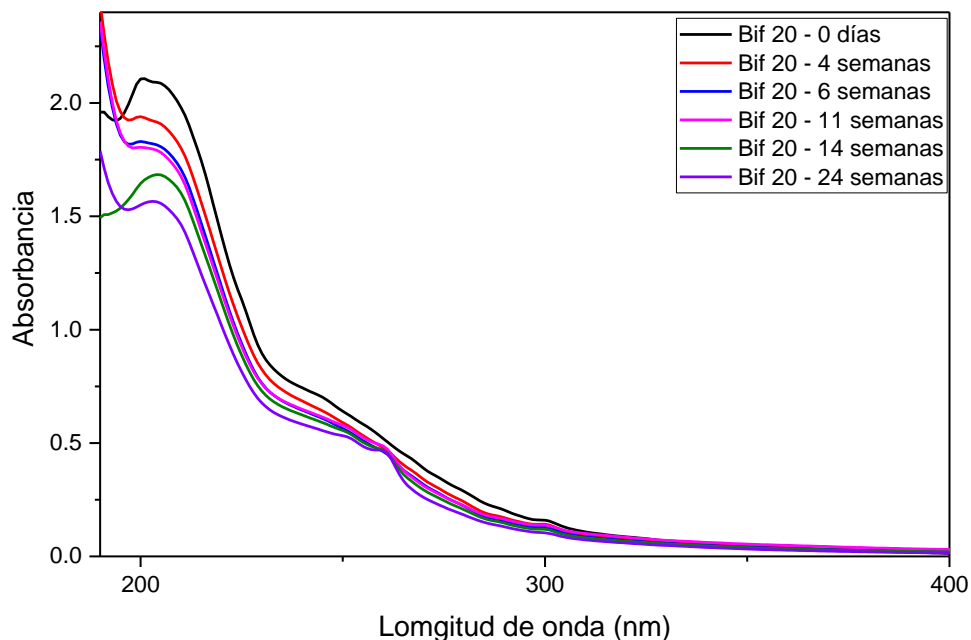


Figura 69 Espectros UV-vis de la muestra Bif 20 medida a lo largo del tiempo

Por lo que se concluye que empleando el uso del surfactante en la síntesis y la filtración del coloide la estabilidad de la muestra aumenta considerablemente, las nanopartículas se mantienen dispersas por mayor tiempo, aunque si se observa cuidadosamente después de seis meses la disminución de la intensidad de la banda provoca la formación de una pequeña banda en 260 nm, por lo que el proceso de aglomeración solo se retrasa, pero no se elimina por completo.

### 3.4. Pruebas biológicas

Debido a la inestabilidad de las nanopartículas de imidacloprid, no se llevaron a cabo las pruebas biológicas, ya que en una prueba preliminar de un coloide en el cual se habían observado nanopartículas de imidacloprid por TEM, no hubo diferencia en la actividad biológica con el material en bulto. Esto debido a la rápida solubilidad del material en agua, por lo cual para poder estudiar su efecto insecticida las pruebas biológicas deberían realizarse inmediatamente después de la síntesis ya que la disolución del material es inmediata.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

La bifentrina en bulto, al ser uno de los insecticidas más ampliamente usados a nivel global, es comercializado por diferentes marcas, bajo diversos nombres y en distintas presentaciones y formulaciones. Las concentraciones típicas en las que se suele encontrar es de 100 g/L de bifentrina y el resto de los ingredientes son surfactantes, aditivos y solventes. El producto comercial de 100 g/L de concentración, tiene como recomendación de uso dos diferentes dosis de aplicación por hectárea, que son: 400 y 600 mL, la dosis empleada dependerá del tipo de cultivo y la infestación presente, las recomendaciones de agua para mezclar también dependen del tipo de cultivo y el tipo de aplicación a realizar, pero se tomó como promedio un volumen de agua de 200 L por hectárea, con lo cual nos queda una dosis de aplicación recomendada de 200 ppm y otra de 400 ppm.

Para corroborar que las dosis recomendadas en la etiqueta son efectivas, se realizó una dilución de un producto comercial de bifentrina en bulto. El tipo de formulación usada fue una suspensión concentrada (el ingrediente activo se encuentra suspendido en un medio acuoso con la ayuda de surfactantes), el tamaño de partícula D90 es de 3 micras (según el certificado de calidad).

Se realizó una dilución en agua con una concentración de 400 mg/L (de acuerdo con la mayor dosis de aplicación recomendada) y a partir de esta concentración se realizaron otras diluciones para probar el material.

Los resultados de las pruebas del material en bulto demuestran que las dosis de aplicación recomendadas son efectivas. Con la dosis de 400 ppm se alcanzó una viabilidad de los insectos del 0% (es decir que tuvo un control total), usando una concentración de 300 ppm, se alcanzó una viabilidad de 2% (mató al 98% de los insectos) y por último con una dosis de 200 ppm la viabilidad obtenida fue del 10% (mató al 90% de la población). Debido a la disminución en la eficiencia con la dosis de 200 ppm, ya no se realizaron diluciones más bajas.

Se realizaron unas pruebas biológicas usando los coloides sintetizados en agua, con concentraciones de 6, 9 y 13 ppm, en la figura 70 se muestra la viabilidad de las moscas durante una prueba de 18 horas, en el inserto de la figura se presentan los espectros UV-vis de las muestras empleadas y su correspondiente concentración.

Como se puede observar en la imagen la concentración más baja usada de 6 ppm no presenta actividad sobre los insectos llegando al final de la prueba a una viabilidad del 95%, es decir que solo el 5% de los insectos murieron después de este tiempo. Al usar la concentración de 9 ppm vemos que a pesar de que inicia sin actividad, después de 12 horas de tratamiento, se controló al 50% de la población,

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidaclopid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

terminando la prueba con una viabilidad del 48%. Resulta interesante conocer esta concentración ya que de aquí se determinó la DL50 de las nanopartículas de bifentrina. Por último, la concentración más alta de 13 ppm presentó actividad desde las primeras dos horas de la prueba y continuó disminuyendo la viabilidad de los insectos hasta las 18 h, donde terminó con una viabilidad de 10%, es decir que el 90% de los insectos murieron durante la prueba.

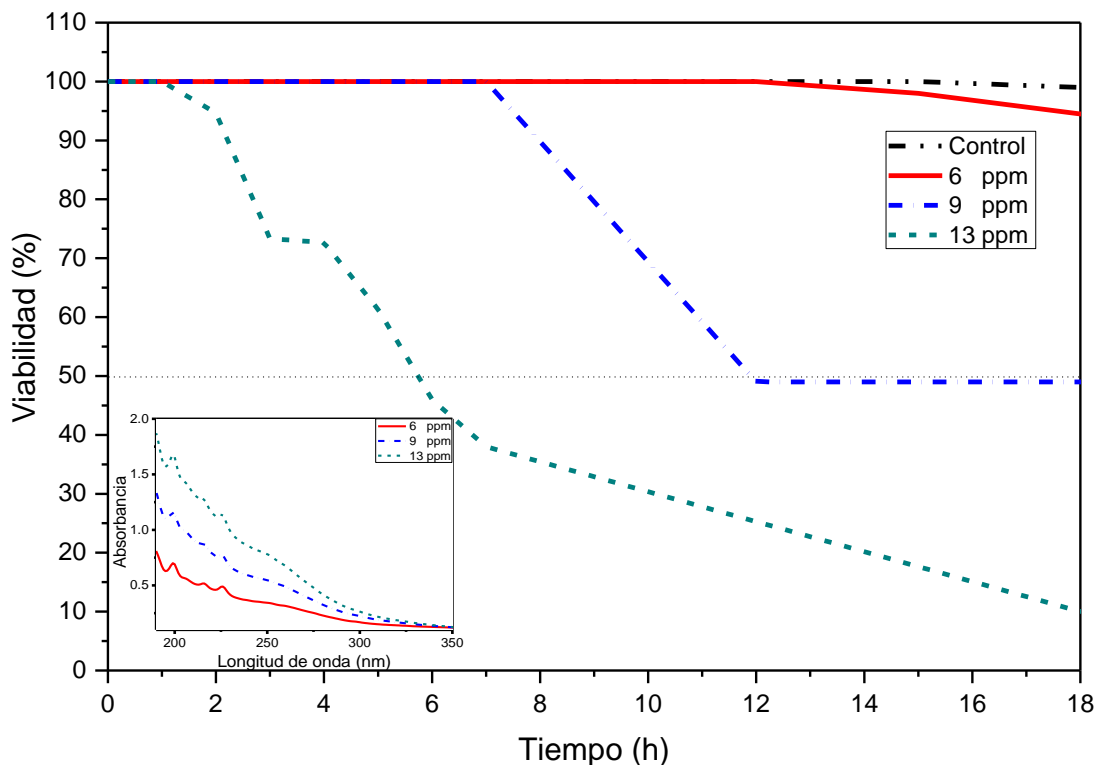


Figura 70 Viabilidad de *D. Melanogaster* usando coloides de bifentrina en agua.

Los resultados obtenidos en esta prueba son muy interesantes ya que al comparar las concentraciones usadas en la figura 70 contra las dosis de aplicación recomendadas, vemos que la concentración necesaria para el control de los insectos usando nanopartículas es 15 veces menor que el material en bulto.

Se realizó otra prueba bajo las mismas condiciones ahora empleando un coloide sintetizado en el surfactante PVA, este coloide se sintetizó en las condiciones que se muestran en la tabla 15. Debido a que este surfactante no permite observar las bandas de bifentrina por UV-Vis no fue posible determinar la concentración, sin embargo, de acuerdo con los resultados de las pruebas biológicas se infiere que tenía una concentración mayor que las pruebas sintetizadas en agua.



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

Tabla 15 parámetros de síntesis de la muestra bif 102 -PVA

| Experimento    | Altura sobre el blanco (mm) | Tiempo (min) | Energía (mJ) | Distancia de la lente (cm) | Longitud de onda (nm) |
|----------------|-----------------------------|--------------|--------------|----------------------------|-----------------------|
| Bif 102-PVA-A1 | 12                          | 15           | 70           | 12.5                       | 532                   |
| Bif 102-PVA-A2 | 12                          | 15           | 104          | 12.5                       | 532                   |
| Bif 102-PVA-A3 | 12                          | 15           | 150          | 12.5                       | 532                   |
| Bif 102-PVA-A4 | 12                          | 15           | 150          | 12.5                       | 532                   |

Para esta prueba se utilizó como control agua y también la solución de PVA, en la figura 71 se observa que en ambos casos no hay ninguna actividad en los controles, ya que al finalizar la prueba ambos presentan un 100% de viabilidad.

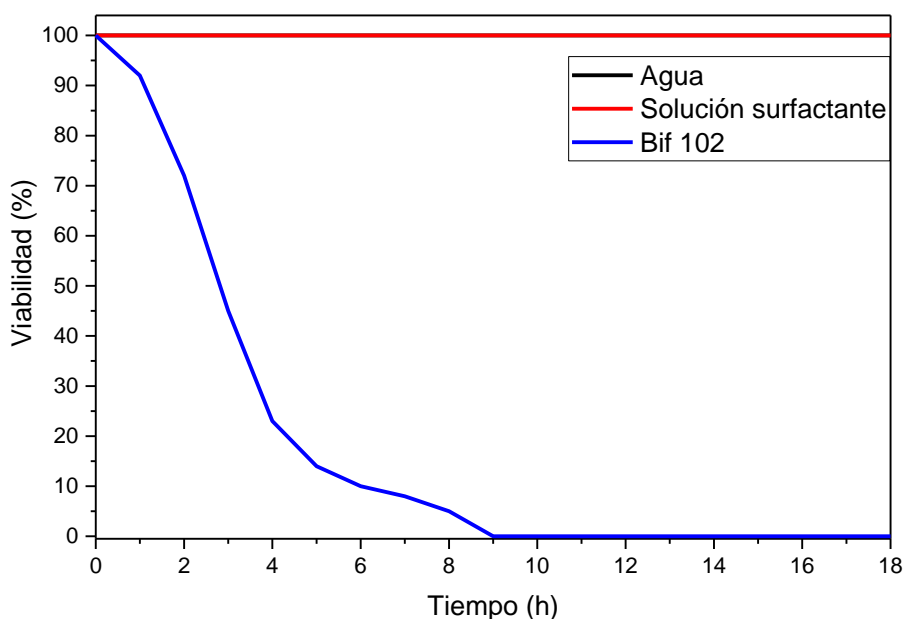
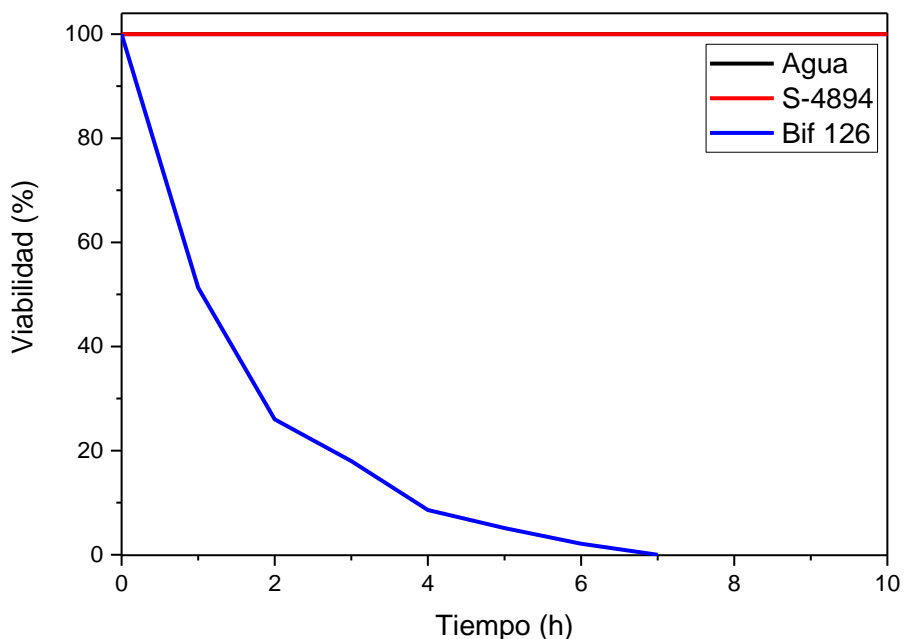


Figura 71 Viabilidad de *D. Melanogaster* usando coloides de bifentrina en solución de PVA

A pesar de no conocer la concentración era muy importante realizar la prueba para conocer la disponibilidad de las nanopartículas, ya que al ser sintetizadas en una solución de PVA la cual es bastante viscosa y como se pudo apreciar en TEM el PVA fue difícil de retirar de las nanopartículas porque se encontraba recubriéndolas. Sin embargo, los resultados nos muestran que no hay ningún impedimento para que estas inicien a trabajar inmediatamente después del contacto, ya que desde la primera hora del tratamiento se observó un control de la población de aproximadamente del 10% y la mortalidad de las moscas se sigue incrementando, llegando al 0% de viabilidad después de 9 horas del tratamiento.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

En la figura 72 se presenta la curva de viabilidad de las pruebas biológicas realizadas con un coloide sintetizado en el surfactante S-4894, se puede apreciar que la muestra llegó al 0% de viabilidad a las 7 horas del tratamiento. Dos horas menos que con la muestra con PVA.

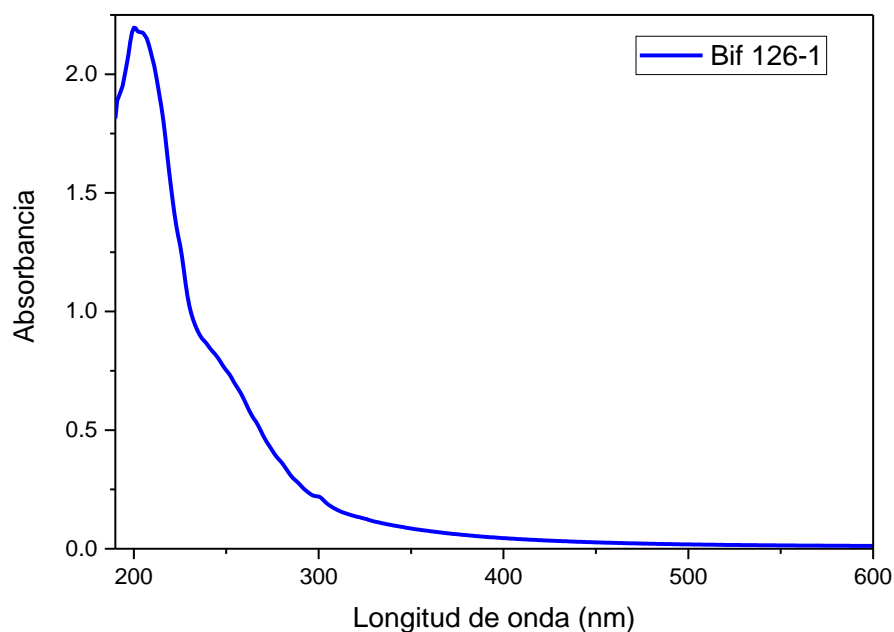


**Figura 72 Viabilidad de D. Melanogaster usando coloides de bifentrina en solución de S-4894**

La ventaja que tiene el surfactante S-4894 sobre el surfactante PVA, es que es posible determinar la concentración de los coloides por UV-Vis realizando una curva de calibración, en la figura 73 se presenta el espectro de absorbancia de una dilución 1 a 1 de la muestra Bif 126 sintetizada en S-4894. La concentración a la que corresponde es de 24.4 ppm diluida por lo que tendría una concentración de 48.8 la muestra empleada en las pruebas biológicas, como se puede ver la concentración en esta muestra es mayor que la que se empleó en las muestras sintetizadas en agua y por ello que el control sobre los insectos necesita menor tiempo y alcanza el 0% de viabilidad. Sin embargo, a pesar de ser mayor la concentración usada en esta muestra, si se compara con las dosis de aplicación recomendadas del material en bulto, la concentración de las nanopartículas aún se encuentra un orden de magnitud por debajo.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

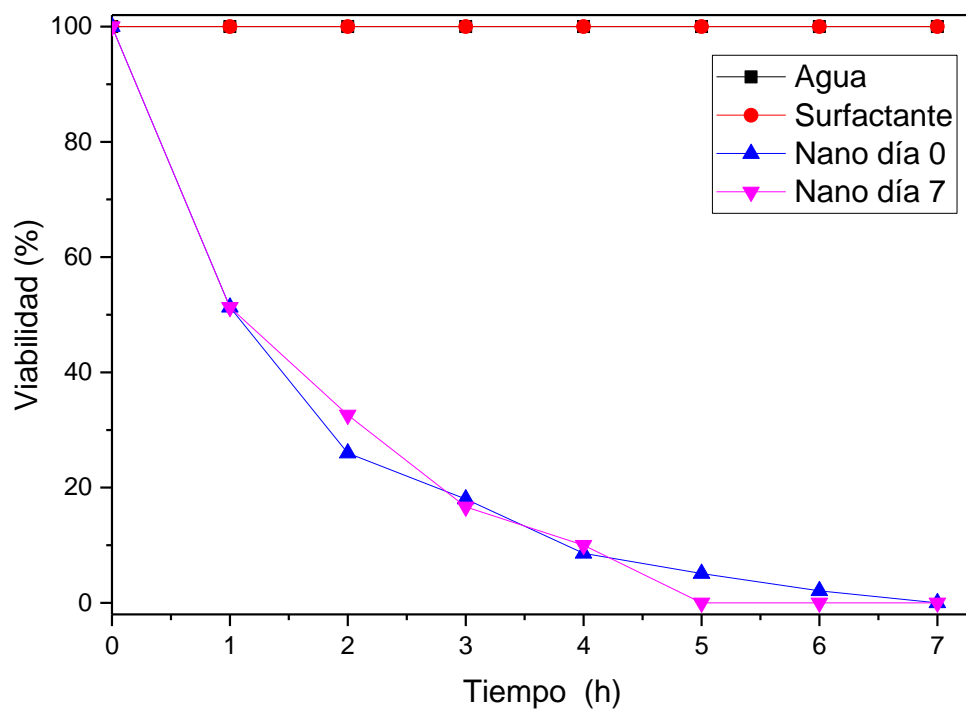
---



**Figura 73 Espectro UV-vis de la muestra bif 126**

Para comprobar la efectividad del coloide después del tiempo, se realizó un experimento en el cual se preparó una muestra y se separó en 2 partes iguales, una fue usada después de la síntesis en una prueba biológica, mientras que la otra se dejó reposar una semana, posteriormente se realizó una prueba biológica en las mismas condiciones que la primera y se evaluó su efectividad. En la figura 74, se muestran los resultados de viabilidad y como se puede observar la muestra etiquetada como nano día 0, presenta la misma viabilidad que la muestra etiquetada como nano día 7, con esto se demuestra que en una semana las nanopartículas se mantienen completamente estables.

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.



**Figura 74 Viabilidad de *D. Melanogaster* usando coloides de bifentrina en solución de S-4894 fresco y de una semana después.**

Los resultados obtenidos después de una semana de reposo del coloide demuestran que el uso del surfactante y la filtración benefician la estabilidad de las nanopartículas, sin embargo, sería necesario ampliar el tiempo de reposo para obtener un resultado más concreto sobre la estabilidad y asegurar la eficiencia de las nanopartículas a lo largo de un tiempo mayor.

### 4. Conclusiones

La técnica de ablación láser de sólidos en líquidos permite la obtención de nanopartículas de compuestos orgánicos en diferentes medios líquidos de una manera sencilla y rápida obteniéndose tamaños menores a 10 nm y con una distribución de tamaño bastante uniforme, con lo cual esta técnica de síntesis demuestra la versatilidad de materiales de partida que se pueden usar para la obtención de nanomateriales.

En la literatura se encuentran una gran variedad de materiales nanoestructurados sintetizados por la técnica de ablación láser de sólidos en líquidos, sin embargo, en su mayoría son materiales metálicos y óxidos metálicos, la síntesis de nanopartículas orgánicas por esta técnica ha sido poco reportada, por lo cual los resultados de la presente investigación demuestran que a pesar de la complejidad de mantener estable el material bajo las diferentes condiciones de síntesis, es posible la obtención del material orgánico nanoestructurado.

El medio líquido empleado en la síntesis de las nanopartículas es de gran importancia para la estabilidad de estas, así como para el incremento en las concentraciones de estas. La única limitante que se presenta es que el compuesto debe ser completamente insoluble en el medio líquido de interés, para poder obtener nanopartículas estables, en caso contrario una solubilidad (aunque sea baja) permitirá la permanencia de las nanopartículas en el medio solo por un tiempo limitado, como ocurrió con las nanopartículas de imidacloprid.

El uso de surfactantes en la síntesis ayuda al incremento de la concentración de las nanopartículas en el medio, debido a que al reducir la tensión superficial del agua se incrementa la formación de las nanopartículas, y se mejora la estabilidad de estas a lo largo del tiempo.

El procedimiento de filtración fué de suma importancia para la estabilidad de las nanopartículas de bifentrina debido que, al provenir de un compuesto orgánico compactado, durante la síntesis hay una incorporación alta de partículas grandes que tienden a atraer a las nanopartículas para formar aglomerados, al retirar estas partículas grandes se elimina la fuerza de atracción y las nanopartículas pueden estar por más tiempo en el medio sin aglomerarse.

Resultan muy interesantes las dosis de nanopartículas que se necesitaron para controlar el 100% de la población de insectos, ya que comparadas con el material en bulto vemos que son de un orden de magnitud menor, lo cual resulta prometedor para su futura aplicación.

### 5. Referencias

1. Caruso, F.: Nanoengineering of particle surfaces. *Adv. Mater.* (2001).  
[https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200101\)13:1<11::AID-ADMA11>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200101)13:1<11::AID-ADMA11>3.0.CO;2-N)
2. Yin, Y., Rioux, R.M., Erdonmez, C.K., Hughes, S., Somorjal, G.A., Alivisatos, A.P.: Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect. *Science* (80-). (2004). <https://doi.org/10.1126/science.1096566>
3. Bhattacharyya, A., Bhaumik, A., Rani, P.U., Mandal, S., Ependi, T.T.: Nano-particles - A recent approach to insect pest control. *African J. Biotechnol.* 9, 3489–3493 (2010).  
<https://doi.org/10.5897/AJBx09.021>
4. Horowitz, A.R., Ishaaya, I.: *Advanced Technologies for Managing Insect Pests : An Overview* *Advanced Technologies for Managing Insect Pests : An Overview.* (2012)
5. Kashyap, P.L., Xiang, X., Heiden, P.: Chitosan nanoparticle based delivery systems for sustainable agriculture. *Int. J. Biol. Macromol.* 77, 36–51 (2015).  
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.02.039>
6. Ghormade, V., Deshpande, M. V., Paknikar, K.M.: Perspectives for nano-biotechnology enabled protection and nutrition of plants, (2011)
7. Margulis-Goshen, K., Magdassi, S.: Nanotechnology: An advanced approach to the development of potent insecticides. In: Ishaaya I., Palli S., H.A. (ed.) *Advanced Technologies for Managing Insect Pests.* pp. 295–314. Springer, Dordrecht (2013)
8. Panagiotakopulu, E., Buckland, P.C., Day, P.M., Sarpaki, A.A., Doulas, C.: Natural insecticides and insect repellents in antiquity: A review of the evidence, (1995)
9. Mogul, M.G., Akin, H., Hasirci, N., Trantolo, D.J., Gresser, J.D., Wise, D.L.: Controlled release of biologically active agents for purposes of agricultural crop management. In: *Resources, Conservation and Recycling* (1996)
10. Coffman, C.B., Gentner, W.A.: Persistence of Several Controlled Release Formulations of Trifluralin in Greenhouse and Field. *Weed Sci.* 28, 21–23 (1980).  
<https://doi.org/10.1017/s0043174500027697>

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

11. Shasha, B.S., Trimnell, D.: Urea pellets coated with starch that contains entrapped herbicides. *J. Control. Release.* (1989). [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(89\)90094-1](https://doi.org/10.1016/0168-3659(89)90094-1)
12. Trimnell, D., Shasha, B.S.: Controlled release formulations of atrazine in starch for potential reduction of groundwater pollution. *J. Control. Release.* (1990). [https://doi.org/10.1016/0168-3659\(90\)90106-4](https://doi.org/10.1016/0168-3659(90)90106-4)
13. Hayles, J., Johnson, L., Worthley, C., Losic, D.: 5 – Nanopesticides: a review of current research and perspectives. Elsevier Inc. (2017)
14. Kookana, R.S., Boxall, A.B.A., Reeves, P.T., Ashauer, R., Beulke, S., Chaudhry, Q., Cornelis, G., Fernandes, T.F., Gan, J., Kah, M., Lynch, I., Ranville, J., Sinclair, C., Spurgeon, D., Tiede, K., Van Den Brink, P.J.: Nanopesticides: Guiding principles for regulatory evaluation of environmental risks. *J. Agric. Food Chem.* 62, (2014). <https://doi.org/10.1021/jf500232f>
15. Lim, C.J., Basri, M., Omar, D., Abdul Rahman, M.B., Salleh, A.B., Raja Abdul Rahman, R.N.Z.: Green nanoemulsion-laden glyphosate isopropylamine formulation in suppressing creeping foxglove (*A. gangetica*), slender button weed (*D. ocimifolia*) and buffalo grass (*P. conjugatum*). *Pest Manag. Sci.* 69, 104–111 (2013). <https://doi.org/10.1002/ps.3371>
16. Valodkar, M., Modi, S., Pal, A., Thakore, S.: Synthesis and anti-bacterial activity of Cu, Ag and Cu–Ag alloy nanoparticles: A green approach. *Mater. Res. Bull.* 46, 384–389 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.12.001>
17. Ragaie, M., Hassan Sabry, A.: Nanotechnology for Insect Pest Control. *Int. J. Sci. Technol.* 3, 2278–3687 (2014)
18. Moura, R.R., Ribeiro, P.V.A., Pereira, B.G., Quero, A., Carvalho, R.L., Oliveira, D.C.: Food, shelter or competitors? Overlapping of life stages and host plant selection in a neotropical stink bug species. *J. Plant Interact.* (2017). <https://doi.org/10.1080/17429145.2017.1401678>
19. Ware, G.W., Whitacre, D.M.: AN INTRODUCTION TO ( 3rd edition ). *Pestic. Book.* Meister Pub. Willoughby, Ohio. (2004)

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

20. Devilliers, S.M., Hoisington, D.A.: The trends and future of biotechnology crops for insect pest control. *J. Biotechnol.* 10, 4677–4681 (2011)
21. Deutsch, C.A., Tewksbury, J.J., Tigchelaar, M., Battisti, D.S., Merrill, S.C., Huey, R.B., Naylor, R.L.: CLIMATE CHANGE Increase in crop losses to insect pests in a warming climate Downloaded from. *Science* (80-. ). 361, 31 (2018).  
<https://doi.org/10.1126/science.aat3466>
22. Jampílek, J., Kráľová, K.: Nanopesticides: preparation, targeting, and controlled release. In: Osborn, P. (ed.) *New Pesticides and Soil Sensors*. pp. 81–127. Elsevier (2017)
23. Muller, R.H., Keck, C.M.: Challenges and solutions for the delivery of biotech drugs - A review of drug nanocrystal technology and lipid nanoparticles. *J. Biotechnol.* 113, 151–170 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2004.06.007>
24. James F. Essinger, JR., E.A.S.: Patent Application Publication Pub . No .: US 2006 / 0222585 A1 NANO-SIZED WATER-BASED DISPERSION COMPOSITIONS AND METHODS OF MAKING THEREOF. 002, 354 (2017). <https://doi.org/10.1037/t24245-000>
25. Angus, D., Duncalf, D.J., Jayne, A.: IMPROVEMENTS RELATING TO NANODISPERSE COMPOSITIONS, (2010)
26. Magdassi, S., Dayan, B., Levi-Ruso, G.: Wo 2008/032328 A2 PESTICIDE NANOPARTICLES OBTAINED FROM MICROEMULSIONS AND NANOEMULSIONS, (2008)
27. Steven Paul Rannard, David Duncalf, Alison Jayne Foster, James Long, D.: Patent Application Publication Pub . No .: US 2006 / 0222585 A1 PROCESSES FOR PREPARING IMPROVED COMPOSITIONS. 002, 354 (2013).  
<https://doi.org/10.1037/t24245-000>
28. Nargess Memarizadeh, Mohsen Adeli, M.G.: Patent Application Publication Pub . No .: US 2002/0187020 A1 PHOTODEGRADABLE, BIOCOMPATIBLE AND EFFICIENT NANO-ENCAPSULATED FORMULATION. 1, (2016). [https://doi.org/10.1016/j.\(73\)](https://doi.org/10.1016/j.(73))
29. Martin, I., Aaweter, H., KOLTZENBURG, S., SCHÄFER, A., PFLÜGER, P., BLANZ, des



## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

- and Abbreviations") am A. regulären Ausgabe der B.: WO 2007/093232 A1  
AGROCHEMICAL NANOPARTICULATE ACTIVE INGREDIENT FORMULATIONS.  
(2007)
30. Christopher W. Macosko, Thomas R. Hoye, Jessica Anacker, R.K.: Patent Application Publication Pub. No.: US 2002/0187020 A1 METHODS FOR PRODUCING NANOPARTICLES. 1, (2007). [https://doi.org/10.1016/j.\(73\)](https://doi.org/10.1016/j.(73))
  31. Kah, M., Weniger, A.K., Hofmann, T.: Impacts of (Nano)formulations on the Fate of an Insecticide in Soil and Consequences for Environmental Exposure Assessment. *Environ. Sci. Technol.* 50, 10960–10967 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b02477>
  32. Yang, F.L., Li, X.G., Zhu, F., Lei, C.L.: Structural characterization of nanoparticles loaded with garlic essential oil and their insecticidal activity against *Tribolium castaneum* (Herbst) (Coleoptera: Tenebrionidae). *J. Agric. Food Chem.* (2009). <https://doi.org/10.1021/jf9023118>
  33. Liu, Y., Wei, F., Wang, Y., Zhu, G.: Studies on the formation of bifenthrin oil-in-water nano-emulsions prepared with mixed surfactants. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 389, 90–96 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.08.045>
  34. Liu, Y., Tong, Z., Homme, R.K.P.: Stabilized polymeric nanoparticles for controlled and efficient release of bifenthrin. *Pest Manag. Sci.* (2008). <https://doi.org/10.1002/ps.1566>
  35. Cui, B., Feng, L., Pan, Z., Yu, M., Zeng, Z., Sun, C., Zhao, X., Wang, Y., Cui, H.: Evaluation of stability and biological activity of solid nanodispersion of lambda-cyhalothrin. *PLoS One.* (2015). <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0135953>
  36. Santos, D.M., Carneiro, M.W., de Moura, T.R., Soto, M., Luz, N.F., Prates, D.B., Irache, J.M., Brodskyn, C., Barral, A., Barral-Netto, M., Espuelas, S., Borges, V.M., De Oliveira, C.I.: PLGA nanoparticles loaded with KMP-11 stimulate innate immunity and induce the killing of *Leishmania*. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* (2013). <https://doi.org/10.1016/j.nano.2013.04.003>
  37. Kim, M.-J., Jang, D.-H., Lee, Y.-I., Jung, H.S., Lee, H.-J., Choa, Y.-H.: Preparation, Characterization, Cytotoxicity and Drug Release Behavior of Liposome-Enveloped

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

- Paclitaxel/Fe 3 O 4 Nanoparticles . *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 889–893 (2011).  
<https://doi.org/10.1166/jnn.2011.3267>
38. Chang, M.W., Stride, E., Edirisinghe, M.: Controlling the thickness of hollow polymeric microspheres prepared by electrohydrodynamic atomization. *J. R. Soc. Interface.* (2010).  
<https://doi.org/10.1098/rsif.2010.0092.focus>
39. Zha, L.S., Zhang, Y., Yang, W.L., Fu, S.K.: Monodisperse temperature-sensitive microcontainers. *Adv. Mater.* (2002). [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020805\)14:15<1090::AID-ADMA1090>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020805)14:15<1090::AID-ADMA1090>3.0.CO;2-6)
40. Chiang, W.L., Ke, C.J., Liao, Z.X., Chen, S.Y., Chen, F.R., Tsai, C.Y., Xia, Y., Sung, H.W.: Pulsatile drug release from PLGA hollow microspheres by controlling the permeability of their walls with a magnetic field. *Small.* (2012). <https://doi.org/10.1002/sml.201201743>
41. Uskokovic, D., Stevanovic, M.: Poly(lactide-co-glycolide)-based Micro and Nanoparticles for the Controlled Drug Delivery of Vitamins. *Curr. Nanosci.* 5, 1–14 (2009).  
<https://doi.org/10.2174/157341309787314566>
42. Day, W.: Engineering precision into variable biological systems. *Ann. Appl. Biol.* (2005).  
<https://doi.org/10.1111/j.1744-7348.2005.040064.x>
43. Choy, J.H., Choi, S.J., Oh, J.M., Park, T.: Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications. *Appl. Clay Sci.* (2007).  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.07.007>
44. Shi, Y.H., Xu, Z.R., Feng, J.L., Wang, C.Z.: Efficacy of modified montmorillonite nanocomposite to reduce the toxicity of aflatoxin in broiler chicks. *Anim. Feed Sci. Technol.* (2006). <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2005.12.006>
45. Kuzma, J.: Moving forward responsibly: Oversight for the nanotechnology-biology interface. *J. Nanoparticle Res.* (2007). <https://doi.org/10.1007/s11051-006-9151-0>
46. Scott, N.R.: Nanoscience in veterinary medicine. *Vet. Res. Commun.* (2007).  
<https://doi.org/10.1007/s11259-007-0083-7>
47. Maysinger, D.: Nanoparticles and cells: Good companions and doomed partnerships. *Org.*

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

- Biomol. Chem. (2007). <https://doi.org/10.1039/b704275b>
48. Das, M., Saxena, N., Dwivedi, P.D.: Emerging trends of nanoparticles application in food technology: Safety paradigms. *Nanotoxicology*. 3, 10–18 (2009).  
<https://doi.org/10.1080/17435390802504237>
  49. Cătălin Balaure, P., Gudovan, D., Gudovan, I.: Nanopesticides: a new paradigm in crop protection. In: Osborn, P. (ed.) *New Pesticides and Soil Sensors*. pp. 129–192. Elsevier (2017)
  50. Class, T.J., Kintrup, J.: Pyrethroids as household insecticides: analysis, indoor exposure and persistence. *Fresenius. J. Anal. Chem.* (1991). <https://doi.org/10.1007/BF00322420>
  51. Meurer-Grimes, B., Casida, J.E., Quistad, G.B.: *Pyrethrum Flowers. Production, Chemistry, Toxicology, and Uses*. Brittonia. (1996). <https://doi.org/10.2307/2807884>
  52. Breckenridge, C.B., Holden, L., Sturgess, N., Weiner, M., Sheets, L., Sargent, D., Soderlund, D.M., Choi, J.S., Symington, S., Clark, J.M., Burr, S., Ray, D.: Evidence for a separate mechanism of toxicity for the Type I and the Type II pyrethroid insecticides. *Neurotoxicology*. (2009). <https://doi.org/10.1016/j.neuro.2009.09.002>
  53. Hougard, J.-M., Duchon, S., Zaim, M., Guillet, P.: Bifenthrin: A Useful Pyrethroid Insecticide for Treatment of Mosquito Nets. *J. Med. Entomol.* (2002).  
<https://doi.org/10.1603/0022-2585-39.3.526>
  54. University of Hertfordshire: PPDB: Pesticide Properties DataBase,  
<https://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/78.htm>
  55. Organization, W.H.: The WHO recommended classification of pesticides by hazard and guidelines to classification. (2009)
  56. EPA., U.: Office of pesticide programs list of chemicals evaluated for carcinogenic potential. , Washington (1997)
  57. EPA)., U.E.P.A. (US: Bifenthrin, pesticide tolerance. (2003)
  58. Wang, L., Liu, W., Yang, C., Pan, Z., Gan, J., Xu, C., Zhao, M., Schlenk, D.:

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

- Enantioselectivity in estrogenic potential and uptake of bifenthrin. *Environ. Sci. Technol.* (2007). <https://doi.org/10.1021/es070220d>
59. Connors, S.L., Levitt, P., Matthews, S.G., Slotkin, T.A., Johnston, M. V., Kinney, H.C., Johnson, W.G., Dailey, R.M., Zimmerman, A.W.: Fetal Mechanisms in Neurodevelopmental Disorders. *Pediatr. Neurol.* (2008). <https://doi.org/10.1016/j.pediatrneurol.2007.10.009>
60. Sheets, L.P.: Imidacloprid. In: *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*. pp. 1000–1003. Elsevier (2014)
61. Godfray, H.C.J., Blacquière, T., Field, L.M., Hails, R.S., Petrokofsky, G., Potts, S.G., Raine, N.E., Vanbergen, A.J., McLean, A.R.: A restatement of the natural science evidence base concerning neonicotinoid insecticides and insect pollinators, (2014)
62. Jeschke, P., Nauen, R., Schindler, M., Elbert, A.: Overview of the status and global strategy for neonicotinoids. *J. Agric. Food Chem.* 59, 2897–2908 (2011). <https://doi.org/10.1021/jf101303g>
63. Beckingham, K.M., Armstrong, J.D., Texada, M.J., Munjaal, R., Baker, D.A.: *Drosophila melanogaster*--the model organism of choice for the complex biology of multi-cellular organisms. *Gravit. Space Biol. Bull.* (2005)
64. Adams, M.D., Celniker, S.E., Holt, R.A., Evans, C.A., Gocayne, J.D., Amanatides, P.G., Scherer, S.E., Li, P.W., Hoskins, R.A., Galle, R.F., George, R.A., Lewis, S.E., Richards, S., Ashburner, M., Henderson, S.N., Sutton, G.G., Wortman, J.R., Yandell, M.D., Zhang, Q., Chen, L.X., Brandon, R.C., Rogers, Y.H.C., Blazej, R.G., Champe, M., Pfeiffer, B.D., Wan, K.H., Doyle, C., Baxter, E.G., Helt, G., Nelson, C.R., Gabor Miklos, G.L., Abril, J.F., Agbayani, A., An, H.J., Andrews-Pfannkoch, C., Baldwin, D., Ballew, R.M., Basu, A., Baxendale, J., Bayraktaroglu, L., Beasley, E.M., Beeson, K.Y., Benos, P. V., Berman, B.P., Bhandari, D., Bolshakov, S., Borkova, D., Botchan, M.R., Bouck, J., Brokstein, P., Brottier, P., Burtis, K.C., Busam, D.A., Butler, H., Cadieu, E., Center, A., Chandra, I., Michael Cherry, J., Cawley, S., Dahlke, C., Davenport, L.B., Davies, P., de Pablos, B., Delcher, A., Deng, Z., Deslattes Mays, A., Dew, I., Dietz, S.M., Dodson, K., Doup, L.E., Downes, M., Dugan-Rocha, S., Dunkov, B.C., Dunn, P., Durbin, K.J., Evangelista, C.C., Ferraz, C.,

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

- Ferriera, S., Fleischmann, W., Fosler, C., Gabrielian, A.E., Garg, N.S., Gelbart, W.M., Glasser, K., Glodek, A., Gong, F., Harley Gorrell, J., Gu, Z., Guan, P., Harris, M., Harris, N.L., Harvey, D., Heiman, T.J., Hernandez, J.R., Houck, J., Hostin, D., Houston, K.A., Howland, T.J., Wei, M.H., Ibegwam, C., Jalali, M., Kalush, F., Karpen, G.H., Ke, Z., Kennison, J.A., Ketchum, K.A., Kimmel, B.E., Kodira, C.D., Kraft, C., Kravitz, S., Kulp, D., Lai, Z., Lasko, P., Lei, Y., Levitsky, A.A., Li, J., Li, Z., Liang, Y., Lin, X., Liu, X., Mattei, B., McIntosh, T.C., McLeod, M.P., McPherson, D., Merkulov, G., Milshina, N. V., Mobarri, C., Morris, J., Moshrefi, A., Mount, S.M., Moy, M., Murphy, B., Murphy, L., Muzny, D.M., Nelson, D.L., Nelson, D.R., Nelson, K.A., Nixon, K., Nusskern, D.R., Pacleb, J.M., Palazzolo, M., Pittman, G.S., Pan, S., Pollard, J., Puri, V., Reese, M.G., Reinert, K., Remington, K., Saunders, R.D.C., Scheeler, F., Shen, H., Christopher Shue, B., Siden-Kiamos, I., Simpson, M., Skupski, M.P., Smith, T., Spier, E., Spradling, A.C., Stapleton, M., Strong, R., Sun, E., Svirskas, R., Tector, C., Turner, R., Venter, E., Wang, A.H., Wang, X., Wang, Z.Y., Wassarman, D.A., Weinstock, G.M., Weissenbach, J., Williams, S.M., Woodage, T., Worley, K.C., Wu, D., Yang, S., Alison Yao, Q., Ye, J., Yeh, R.F., Zaveri, J.S., Zhan, M., Zhang, G., Zhao, Q., Zheng, L., Zheng, X.H., Zhong, F.N., Zhong, W., Zhou, X., Zhu, S., Zhu, X., Smith, H.O., Gibbs, R.A., Myers, E.W., Rubin, G.M., Craig Venter, J.: The genome sequence of *Drosophila melanogaster*, (2000)
65. Graf, U., Würgler, F.E., Katz, A.J., Frei, H., Juon, H., Hall, C.B., Kale, P.G.: Somatic mutation and recombination test in *Drosophila melanogaster*. *Environ. Mutagen.* (1984). <https://doi.org/10.1002/em.2860060206>
66. Graf, U., Abraham, S.K., Guzmán-Rincón, J., Würgler, F.E.: Antigenotoxicity studies in *Drosophila melanogaster*. In: *Mutation Research - Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis* (1998)
67. Zijlstra, J.A., Vogel, E.W.: Influence of metabolic factors on the mutagenic effectiveness of cyclophosphamide in *Drosophila melanogaster*. *Mutat. Res. - Fundam. Mol. Mech. Mutagen.* (1989). [https://doi.org/10.1016/0027-5107\(89\)90047-X](https://doi.org/10.1016/0027-5107(89)90047-X)
68. Vogel, E.W., Zijlstra, J.A.: Somatic cell mutagenicity in *Drosophila melanogaster* in comparison with genetic damage in early germ-cell stages. *Mutat. Res. - Fundam. Mol. Mech. Mutagen.* (1987). [https://doi.org/10.1016/0027-5107\(87\)90214-4](https://doi.org/10.1016/0027-5107(87)90214-4)

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

69. Kilbey, B.J., Legator, M., Nichols, W.: HANDBOOK OF MUTAGENICITY TEST PROCEDURES Library of Congress Cataloging in Publication Data. (1984)
70. Valencia (Leader), R., Abrahamson, S., Lee, W.R., Von Halle, E.S., Woodruff, R.C., Würigler, F.E., Zimmering, S.: Chromosome mutation tests for mutagenesis in *Drosophila melanogaster*. A report of the U.S. environmental protection agency gene-tox program, (1984)
71. Ugur, B., Chen, K., Bellen, H.J.: *Drosophila* tools and assays for the study of human diseases . *Dis. Model. Mech.* 9, 235–244 (2016). <https://doi.org/10.1242/dmm.023762>
72. Rose, R.L., Gould, F., Levi, P.E., Hodgson, E.: Differences in cytochrome P450 activities in tobacco budworm larvae as influenced by resistance to host plant allelochemicals and induction. *Comp. Biochem. Physiol. -- Part B Biochem.* (1991). [https://doi.org/10.1016/0305-0491\(91\)90334-A](https://doi.org/10.1016/0305-0491(91)90334-A)
73. Singh, S.C., Zeng, H.: *Nanomaterials Processing and characterization with lasers*. Wiley-VCH, Singapore (2012)
74. Itina, T.E.: On nanoparticle formation by laser ablation in liquids. *J. Phys. Chem. C.* (2011). <https://doi.org/10.1021/jp1090944>
75. Amendola, V., Mattei, G., Cusan, C., Prato, M., Meneghetti, M.: Fullerene non-linear excited state absorption induced by gold nanoparticles light harvesting. In: *Synthetic Metals* (2005)
76. Asahi, T., Sugiyama, T., Masuhara, H.: Laser fabrication and spectroscopy of organic nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* (2008). <https://doi.org/10.1021/ar800125s>
77. Werner, D., Ueki, T., Hashimoto, S.: Methodological improvement in pulsed laser-induced size reduction of aqueous colloidal gold nanoparticles by applying high pressure. *J. Phys. Chem. C.* (2012). <https://doi.org/10.1021/jp300690z>
78. Yang, G.W.: Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. *Prog. Mater. Sci.* 52, 648–698 (2007). <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.10.016>
79. Zhigilei, L. V., Lin, Z., Ivanov, D.S.: Atomistic modeling of short pulse laser ablation of

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

- metals: Connections between melting, spallation, and phase explosion. *J. Phys. Chem. C.* (2009). <https://doi.org/10.1021/jp902294m>
80. Ushida, H., Takada, N., Sasaki, K.: Diagnostics of liquid-phase laser ablation plasmas by spectroscopic methods. *J. Phys. Conf. Ser.* (2007). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/59/1/120>
81. Patil, P.P., Phase, D.M., Kulkarni, S.A., Ghaisas, S. V., Kulkarni, S.K., Kanetkar, S.M., Ogale, S.B., Bhide, V.G.: Pulsed-laser induced reactive quenching at liquid-solid interface: Aqueous oxidation of iron. *Phys. Rev. Lett.* (1987). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.238>
82. Ogale S B: Pulsed-laser-induced and ion-beam-induced surface synthesis and modification of oxides, nitrides and carbides. *Thin Solid Film.* (1988)
83. Berthe, L., Fabbro, R., Peyre, P., Tollier, L., Bartnicki, E.: Shock waves from a water-confined laser-generated plasma. *J. Appl. Phys.* (1997). <https://doi.org/10.1063/1.366113>
84. Peyre, P., Berthe, L., Scherpereel, X., Fabbro, R.: Laser-shock processing of aluminium-coated 55C1 steel in water-confinement regime, characterization and application to high-cycle fatigue behaviour. *J. Mater. Sci.* (1998). <https://doi.org/10.1023/A:1004331205389>
85. Yavas, O., Leiderer, P., Park, H.K., Grigoropoulos, C.P., Poon, C.C., Leung, W.P., Do, N., Tam, A.C.: Optical and acoustic study of nucleation and growth of bubbles at a liquid-solid interface induced by nanosecond-pulsed-laser heating. *Appl. Phys. A Solids Surfaces.* (1994). <https://doi.org/10.1007/BF00323618>
86. Yavas, O., Leiderer, P., Park, H.K., Grigoropoulos, C.P., Poon, C.C., Tam, A.C.: Enhanced acoustic cavitation following laser-induced bubble formation: Long-term memory effect. *Phys. Rev. Lett.* (1994). <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.72.2021>
87. Sakka, T., Saito, K., Ogata, Y.H.: Emission spectra of the species ablated from a solid target submerged in liquid: Vibrational temperature of C<sub>2</sub> molecules in water-confined geometry. In: *Applied Surface Science* (2002)
88. Saito, K., Takatani, K., Sakka, T., Ogata, Y.H.: Observation of the light emitting region

## Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Imidacloprid y Bifentrina y su uso en la Industria agroquímica.

---

- produced by pulsed laser irradiation to a solid-liquid interface. In: Applied Surface Science (2002)
89. Babick, F., Mielke, J., Wohlleben, W., Weigel, S., Hodoroaba, V.D.: How reliably can a material be classified as a nanomaterial? Available particle-sizing techniques at work. Springer Netherlands (2016)
  90. ZACHARIASEN, W.H.: Theory of x-ray diffracction in cristals. Dover publications, INC., New York (1945)
  91. Suryanarayana, C., Norton, M.G.: Crystal Structure Determination. II: Hexagonal Structures. (1998)
  92. Goyal, R.K.: Nanomaterials and Nanocomposites. (2016)
  93. Knowles, A., Burgess, C.: Practical Absorption Spectrometry. (1984)
  94. Görög, S.: Ultraviolet-Visible Spectrophotometry in Pharmaceutical Analysis. Taylor & Francis Group, Budapest (1995)
  95. Kitson, F.G., Larsen, B.S., McEwen, C.N.: Gas Chromatography and Mass Spectrometry A Practical Guide, (2002)