



UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Materiales nanoestructurados de silicio en el contexto agroindustrial**

**Nicolas Preciado Muñoz**

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2024



# **Materiales nanoestructurados de silicio en el contexto agroindustrial**

**Nicolas Preciado Muñoz**

Trabajo final presentado como requisito parcial para optar al título de:

**Magister en Ciencias-Química**

Director:

César A. Sierra Ávila, M.Sc. Ph.D.

Línea de Investigación:

Materiales y energía

Grupo de Investigación:

Grupo de Investigación en Macromoléculas

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias, Departamento de Química

Bogotá, Colombia

2024



*Dedicado a la memoria de la  
Dra. Myriam Bendeck Lugo*

## Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional de Colombia, a la Facultad de Ciencias y su Departamento de Química en especial por permitirme desarrollar en lo académico y lo personal, además de ser el espacio donde conocí personas maravillosas.

Profundamente agradezco al Profesor Cesar Sierra por su infinita paciencia, su guía desde pregrado para materializar mis ideas en proyectos académicos y generar tantas oportunidades para estudiantes de química en la industria y la academia. Mi más sincera admiración.

Agradezco al Dr. Alejandro Ramirez de la Universidad de Antioquia por su contribución a en el desarrollo del trabajo a través de su revisión con rigurosidad, fortaleciendo la base conceptual y alcance de la revisión.

Agradezco a mis Padres, Jairo y Claudia, y a mi hermana Johanna por su apoyo incondicional, su amor diario y su compañía lo que me ha hecho ser una persona inmensamente afortunada. Ustedes me dieron todas las herramientas que me permitieron llegar hasta acá.

Agradezco a mi compañera de vida, Maryibe Martinez por su inconmensurable, amor y ayuda, por su apoyo incondicional y sus consejos. Mi admiración por ti ha sido la fuerza que impulso el desarrollo y la culminación de este trabajo.

Finalmente, a Agrilab, que me permitió desarrollar mi posgrado mientras elevaba mis alas por el mundo laboral, llevo mi entendimiento de la química y la naturaleza a otro nivel, adicionalmente ha sido una plataforma desde la que he podido aportar a la sociedad y al agro en Colombia. A todos mis amigos que han apoyado mi proceso, dándome su escucha y sus palabras.

## Resumen

Los materiales nanoestructurados de silicio emergen como una alternativa prometedora en la agricultura, gracias a sus propiedades novedosas permitiendo optimizar la utilización de los recursos naturales del planeta. Los mecanismos de absorción del ácido silícico y las nanopartículas de sílice constituyen modelos que tratan de explicar, a nivel biológico y bioquímico, las causas detrás de estas propiedades particulares. Al abordar estos modelos desde la perspectiva de las interacciones moleculares, basándose en la química de los nanomateriales, se abre la puerta a discusiones sobre el diseño de estos materiales y el incremento de su aplicación en la agroindustria donde los nanoportadores de sílice, miembro de esta familia de nanopartículas, actúan como vehículos para la entrega controlada de sustancias activas, como pesticidas o fertilizantes a las plantas. Estos nanoportadores ofrecen varias ventajas potenciales en comparación con los métodos convencionales de aplicación de pesticidas, como la mejora de la eficiencia en la liberación de los compuestos activos y la reducción de la cantidad total de sustancias químicas necesarias.

El papel de los nanomateriales de silicio en la agroindustria va más allá de su función como insumo, ya que la gestión de subproductos y residuos, transformándolos en nanopartículas de sílice, también podría reducir el impacto ambiental asociado a la producción de biomasa residual. Por lo cual, estudios proyectan un crecimiento en el mercado global de nanopartículas de sílice, impulsado por la inversión en el desarrollo de estos productos y el interés continuo de los investigadores en explorar las diversas aplicaciones de estos materiales. Colombia, con su robusta producción agrícola, tiene el potencial de generar productos de alto valor añadido al utilizar la biomasa como precursor en la producción de nanopartículas de sílice.

### Palabras clave

Nanomateriales de silicio, Silicio en plantas, Nanopartículas de sílice, Residuos agrícolas, Mecanismo de absorción del silicio.

# **Nanostructured silicon materials in the agroindustrial context**

## **Abstract**

Nanostructured silicon materials are emerging as a promising alternative in agriculture, thanks to their novel properties that allow for the optimization of the Earth's natural resources. The absorption mechanisms of silicic acid and silica nanoparticles serve as models that explain, at a biological and biochemical level, the reasons behind these particular properties. Addressing these models from the perspective of molecular interactions, based on nanomaterial chemistry, opens the door to discussions about the design of these materials and the expansion of their application in agribusiness. Silica nanocarriers are nanoparticles that act as vehicles for the controlled delivery of active substances, such as pesticides or fertilizers, to plants. These nanocarriers offer several potential advantages compared to conventional methods of pesticide application, including improved efficiency in releasing active compounds and a reduction in the total amount of necessary chemicals.

The role of silicon nanomaterials in agribusiness extends beyond their function as inputs, as the management of by-products and waste, transformed into silica nanoparticles, could also reduce the environmental impact associated with residual biomass production. Therefore, studies project growth in the global market for silica nanoparticles, driven by investment in the development of these products and the ongoing interest of researchers in exploring the various applications of these materials. Colombia, with its robust agricultural production, has the potential to generate high-value-added products by using biomass as a precursor in the production of silica nanoparticles.

### **Keywords**

Silicon nanomaterials, Silicon in plants, Silica nanoparticles, Agricultural waste, Uptake mechanism of silicon.



# Tabla de contenido

Resumen .....	VII
Nanostructured silicon materials in the agroindustrial context .....	VIII
Abstract.....	VIII
Keywords.....	VIII
Tabla de contenido.....	9
Lista de Figuras .....	10
Lista de tablas .....	11
Glosario .....	12
Introducción.....	15
Objetivos.....	17
General .....	17
Objetivos específicos .....	17
1. Marco de referencia .....	18
1.1 Generalidades de la Sílice.....	18
1.2 Nanopartículas .....	19
2. Antecedentes: Rol de los nanomateriales de silicio como insumos agrícolas.....	20
2.1 El rol en las plantas.....	21
3. Material macro vs nanomaterial de silicio .....	37
4. Síntesis de nanomateriales de silicio a partir de residuos agrícolas .....	42
4.1 Mercado de los nanomateriales de silicio en la agroindustria.....	42
4.2 Métodos de síntesis.....	48
4.3 Síntesis química y verde .....	50
4.3.1 Síntesis biológica .....	54
4.4 Nanoportadores.....	54
5. Perspectivas futuras .....	60
Referencias .....	62

## Lista de Figuras

Figura 1. Un “cambio de sentido” tecnológico-cultural simulado, dirigido al aumento del suministro mundial de alimentos dentro los recursos limitados del planeta. Tomada de D. Gerten et al. 2020 [2].	15
Figura 2. Pérdidas en los rendimientos de las cosechas por condiciones de estrés. Tomada de D. Jimenez-Arias et al. 2017 [3].	16
Figura 3. Esquema 3D de la estructura de sílice regular. Tomado de Prabha et al. 2020 [9].	18
Figura 4. Uso potencial de los nanomateriales de silicio (SiNP) en la agricultura. Tomado de Rastogi et. al. 2019 [22].	20
Figura 5. Ilustración de la hipótesis de barrera física de sílice protectora través de perfiles de concentración de sílice basados en mediciones de microanálisis de rayos X. (a) La barrera física. (b) La desuniformidad en el tejido permite la penetración (c) Plantas con bajas concentraciones de silicio. En las imágenes de rayos X - EDS sobre la superficie adaxial de las hojas de arroz el rojo indica la mayor deposición de sílice, mientras el azul o negro indica la ausencia de él. Abreviaturas: ap, apresorio; c, conidio; cu, cutícula; cw, pared celular; ep, epidermis; gt, tubo germinativo; me, mesófilo; sl, capa de sílice. Tomado de Debona et. al. 2017 [32].	24
Figura 6. Plántulas de bambú ( <i>Pleioblastus pygmaeus</i> ) afectadas por diferentes concentraciones de plomo en combinación con diferentes niveles de aplicación de nanosílice ( $\mu\text{MPb}^{2+}/\mu\text{M}$ nanosílice) (A) y efectos de la combinación de plomo y nanosílice sobre la actividad de la enzima superóxido dismutasa (SOD) (B). Tomada de Emamverdian et al. 2020 [53].	35
Figura 7. El modelo hipotético del mecanismo de absorción y transporte de silicio en tejidos de raíces y brotes en plantas superiores. Tomado de Mukarram 2022 [42].	38
Figura 8. Diagrama esquemático sobre las diferentes rutas para la interacción y el transporte de las nanopartículas de sílice al sistema de la planta. Tomado de Yavuraj 2023 [21].	41
Figura 9. Tierras utilizadas para el cultivo y cría de animales en 2019. Tomado de la división de estadística de la FAO [77].	43
Figura 10. Los datos para los cultivos se refieren al área global total bajo producción, medida en hectáreas. Las enmarcadas en rojo pertenecen a la familia de las gramíneas. Tomado de la división de estadística de la FAO [78].	44
Figura 11. Métodos de síntesis de nanosílice. Tomado de Yan et al. 2024 [96].	48
Figura 12. Mecanismo de síntesis de Stöber. Tomado de Khurana et al. 2021 [102].	50
Figura 13. Síntesis de nanosílice a partir de biomasa residual. Tomado de Sarkar et al. 2021 [107].	53
Figura 14. Síntesis de nanoportador de nanosílice para la liberación controlada de PRO (prochloraz), para el manejo de mojo blanco producido por el hongo <i>Scleroti sclerotium</i> en plantas de canola ( <i>Brassica napus</i> ). MON: nanopartículas mesoporosas de organosílice. MON-CAC: nanopartículas mesoporosas de organosílice recubiertas con carbonato de calcio. Esquema sistemático de la síntesis (A), Micrografía TEM (microscopía electrónica de transmisión) de MON-CAC, isoterma de Adsorción-desorción de $\text{N}_2$ (C), patrones de difracción de rayos X de MON y MON-CAC (D). Tomada de Gao et al. 2020 [123].	57
Figura 15. Nanoportador de nanosílice para la liberación controlada de PRO (prochloraz), para el manejo de mojo blanco producido por el hongo <i>Scleroti sclerotium</i> en plantas de canola ( <i>Brassica napus</i> ). Mecanismo de acción del nanoportador (A), resultados comparativos de la aplicación del nanoportador vs el pesticida (B) y la eficiencia de la liberación controlada del pesticida hasta 7 días luego de la aplicación. Tomado de Gao et al. 2020 [123].	58

## Lista de tablas

<b>Tabla 1.</b> Condiciones de aplicación de nanomateriales de silicio y efectos bajo diferentes factores ambientales en gramíneas.....	26
<b>Tabla 2.</b> Nanoportadores usados como pesticidas y fertilizantes.....	55

## Glosario

**Acame:** Fenómeno de inclinación o debilitamiento de los tallos, que provoca que la planta se doble o se tuerza debido a diversos factores, como la falta de luz, el exceso de nutrientes, el viento u otros estreses ambientales.

**Añublo:** Enfermedad que causa pudrición en las espigas de los cereales debido a la colonización de hongos que penetran por estomas o lesiones en las hojas.

**Apoplasto:** Se refiere al espacio extracelular no vivo en las plantas, incluidas las paredes celulares y los espacios intercelulares. Permite el movimiento de agua y nutrientes disueltos por toda la planta. También desempeña un papel en los mecanismos de defensa de las plantas contra patógenos y plagas.

**Banda de Caspary:** Las bandas de Caspary son un tipo de estructura de cromatina que se encuentra en las células. Están compuestas de secuencias repetitivas de ADN y proteínas asociadas que forman una región densa y apretada del cromosoma. Estas bandas son importantes para regular la expresión génica y mantener la integridad del genoma.

**Core-shell:** Es un tipo de nanopartícula de un material bifásico el cual posee una estructura interna en el núcleo y otra estructura diferente en la capa externa.

**Esclerénquima:** El esclerénquima es un tipo de célula vegetal que proporciona soporte estructural y protección. Estas células tienen paredes celulares gruesas y lignificadas y se encuentran típicamente en tallos, hojas y semillas. Están muertas en la madurez y no tienen la capacidad de dividirse o crecer.

**Estrés osmótico:** Se produce cuando hay un desequilibrio en la concentración de solutos adentro y afuera de las células, lo que lleva a la pérdida de agua y la interrupción de procesos celulares vitales. Esto puede deberse a una alta concentración de solutos en el suelo o a condiciones ambientales adversas, como sequía o salinidad, que dificultan la absorción de agua por parte de la planta.

**Estrés oxidativo:** Se refiere a un desequilibrio entre la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS) y la capacidad de la planta para neutralizar y eliminar estas sustancias, lo que puede dañar las células y afectar negativamente su salud y crecimiento.

**Fitolito:** Biomineralización, principalmente de sílice, que se produce por acumulación en las plantas de tamaño microscópico.

**Homeostasis:** Proceso mediante el cual las plantas regulan y mantienen constantes condiciones internas, como el equilibrio de agua, nutrientes y otros factores, para garantizar un funcionamiento saludable y óptimo.

**Meteorización:** La meteorización es el proceso de intemperismo y descomposición de rocas y minerales en la superficie de la Tierra a través de la exposición a los elementos. Es causada por varios factores como el agua, el viento, los cambios de temperatura y la actividad biológica. El resultado final es la formación de trozos más pequeños de roca y suelo, llamados regolito.

**Macroescala:** Rango de tamaño por encima aproximadamente de 100  $\mu\text{m}$ .

**Material macro:** Material con cualquier dimensión externa en la macroescala o que posee una estructura interna o superficial en la macroescala.

**Material nanoestructurado:** Material que posee una nanoestructura interna o nanoestructuras en la superficie. (ISO TS 80004-1:2010)

**Nanoescala:** Rango de tamaño desde aproximadamente 1 nm a 100 nm. (ISO TS 80004-1:2010)

**Nanoestructura:** Una composición de partes constituyentes interrelacionadas, en la que una o más de esas partes es una región a nanoescala, donde una región está definida por un límite que representa una discontinuidad en las propiedades. (ISO TS 80004-1:2010)

**Nanomaterial:** Material con cualquier dimensión externa en la nanoescala o que posee una estructura interna o superficial en la nanoescala. (ISO TS 80004-1:2010)

**Nanoobjeto:** Material con una, dos o tres dimensiones externas en la nanoescala. (ISO TS 80004-1:2010)

**Nanopartícula:** Material con tres dimensiones externas en la nanoescala. Este material también tiene la capacidad de albergar nanoestructuras internas exponiendo propiedades diferentes entre las superficies externas e internas.

**Nanoportador:** Nanopartícula diseñada para transportar y liberar de manera controlada sustancias activas, como pesticidas o medicamentos, en aplicaciones específicas, aprovechando las propiedades únicas de los nanomateriales

**Parénquima:** El parénquima se refiere a las células funcionales que componen la mayoría del tejido vegetal. Son responsables de actividades como la fotosíntesis, el almacenamiento y el crecimiento.

Las células del parénquima generalmente no están especializadas y pueden dividirse para formar nuevas células.

**Poacea:** Es una familia de plantas monocotiledóneas que incluye gramíneas o hierbas con tallos huecos y nodos, como el trigo, maíz, arroz y pastos. Son de gran importancia económica y ecológica, ya que constituyen una parte fundamental de la dieta humana y animal, además de desempeñar un papel crucial en la estabilización del suelo y la producción de oxígeno.

**Radiación UVB:** Radiaciones de longitud de onda media comprendida entre los 280 y los 315 nm. Representan como máximo un 10% de las radiaciones que llegan a la superficie terrestre.

**Simplasto:** Simplasto se refiere a la red interconectada de células vivas dentro de una planta que comparten nutrientes y señales a través de plasmodesmos, que son canales microscópicos que atraviesan las paredes celulares conectando el citoplasma de las células. Este sistema permite un rápido transporte y comunicación dentro de la planta, lo que facilita un crecimiento coordinado y una respuesta a los factores ambientales. Este sistema se contrasta con el apoplasto, que es la matriz extracelular no viva que rodea las células.

**TEM:** La microscopía electrónica de transmisión es una técnica que permite elucidar la estructura interna de sólidos.

**XRD:** El análisis de difracción de rayos X es una técnica no destructiva que permite obtener información detallada sobre la estructura cristalina, la composición química y propiedades físicas de un material.

## Introducción

Los recursos limitados que sostienen la vida de cerca de 8 mil millones de personas en la actualidad, con proyección de aumentar a 10 mil millones en 2050, justifica plantear estrategias que optimicen los procesos industriales que impactan la disponibilidad de dichos recursos [1]. La FAO estima que se debe aumentar en un 60% la producción agrícola para poder suplir las necesidades alimenticias de la población global en el 2050, por lo que estudios como los presentados por Gerten et al. proponen diferentes estrategias que se pueden implementar para cumplir con dicha meta y mitigar consecuencias que ha tenido el agotamiento de los recursos por el estilo de vida actual como lo presenta la Figura 1 [2].

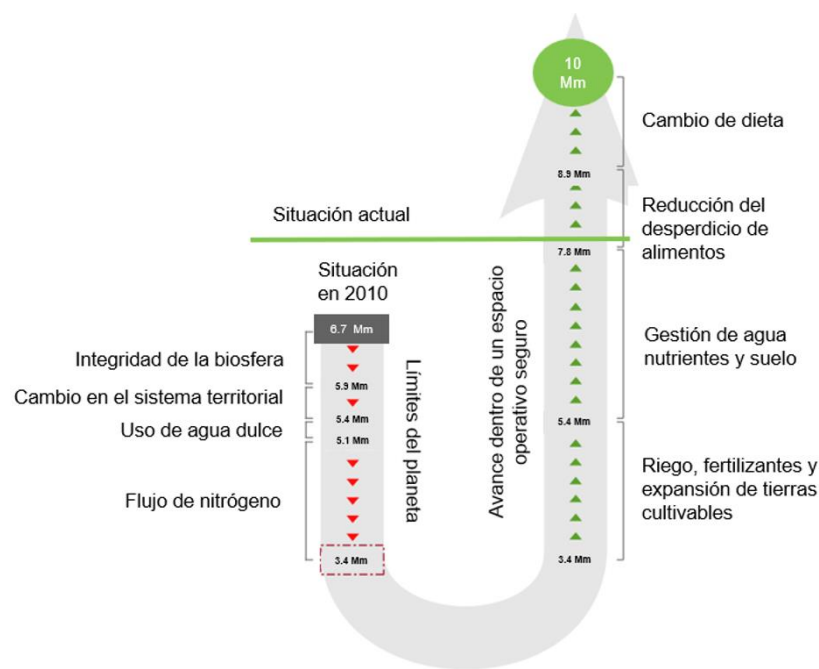


Figura 1. Un "cambio de sentido" tecnológico-cultural simulado, dirigido al aumento del suministro mundial de alimentos dentro los recursos limitados del planeta. Tomada de D. Gerten et al. 2020 [2].

Algunas de las estrategias son la optimización en la gestión del agua, los nutrientes y el suelo, así como la reducción de desperdicios de alimentos. Los datos presentados en la Figura 2 sobre la producción agrícola muestran que entre el 50% y el 70% del rendimiento se ven comprometidos por la incidencia de condiciones de estrés bióticos y abióticos en los cultivos [3]. Recientemente, investigaciones acerca del aporte de diferentes fuentes de silicio como insumo agrícola han estado en auge debido a que su traslocación en la planta beneficia el crecimiento y resistencia al estrés biótico y abiótico de diferentes tipos de cultivos [4].

Debido a estas propiedades el silicio en 2015 fue catalogado como un elemento beneficioso para las plantas por la asociación estadounidense de funcionarios de control de alimentos vegetales y el instituto internacional de nutrición vegetal de Georgia, EE. UU. [5]. Potencializar los efectos de los insumos agrícolas fuentes de silicio a través de la aplicación de la nanotecnología contribuye a uso adecuado de recursos naturales en el planeta. La nanotecnología aprovecha el comportamiento singular de la materia en la nano-escala para la producción de materiales innovadores. Esto ya que los nanomateriales tienen propiedades diferentes a sus contrapartes de tamaño macroscópico, debido entre otros, a la alta relación superficie/volumen y a sus características fisicoquímicas ajustables como el punto de fusión, humectabilidad, conductividad eléctrica y térmica, actividad catalítica, absorción y la dispersión de la luz [6]. Todo lo anterior traducido en un mejor desempeño en muchas aplicaciones en comparación con sus homólogos macro.

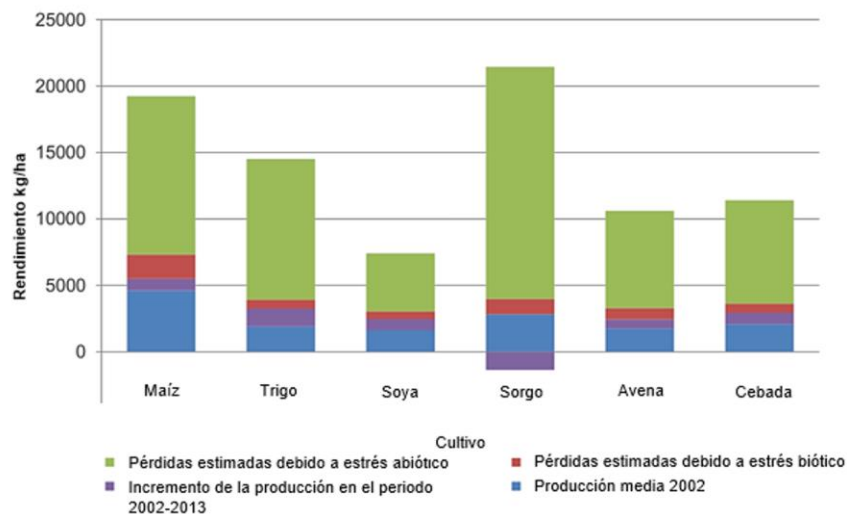


Figura 2. Pérdidas en los rendimientos de las cosechas por condiciones de estrés. Tomada de D. Jimenez-Arias et al. 2017 [3].

Los cultivos que son más afectados por las condiciones de estrés, como lo muestra la Figura 2 y que tienen mayor producción agroindustrial mundial son los que pertenecen a la familia de las *Poaceae*. Durante el desarrollo de la especie humana y aun en la actualidad, las *Poaceae*, una familia del reino *Plantae*, conocidas popularmente como gramíneas han estado presentes en la dieta y la cultura a través de la cual germinaron las primeras comunidades sedentarias y con ello la agricultura. Según datos de la FAO los cereales, que forman parte de las gramíneas, han llegado en 2022 a 2700 millones de toneladas cosechadas, valor por encima de legumbres, tubérculos y frutas [7]. Dentro de las gramíneas se encuentran el arroz, el trigo, el maíz, la soya, el sorgo, la avena y la cebada, entre otros.



Adicionalmente, las gramíneas son las plantas que acumulan la mayor cantidad de silicio en sus tejidos y luego éste se convierte en uno de los principales componentes de los subproductos agroindustriales en sus cosechas. Por lo tanto, el tratamiento de la biomasa agroindustrial residual puede contribuir a la producción de materiales nanoestructurados de silicio con un alto potencial de aplicaciones en dispositivos electrónicos, óptica o en la misma agricultura [8].

## Objetivos

### General

Realizar una monografía sobre el rol de los materiales nanoestructurados de silicio dentro del contexto agroindustrial.

### Objetivos específicos

- Identificar las condiciones óptimas de fertilización reportadas para gramíneas con materiales nanoestructurados de silicio.
- Describir las hipótesis que explican las causas que llevan a tener una respuesta diferencial en el uso de materiales nanoestructurados de silicio en contraste con las fuentes de silicio de materiales macro.
- Reseñar métodos de producción de materiales nanoestructurados de silicio a partir de subproductos agroindustriales en cultivos de gramíneas y explorar su potencial como nanoportadores.

# 1. Marco de referencia

## 1.1 Generalidades de la Sílice

El dióxido de silicio  $\text{SiO}_2$  también conocido como sílice, es un compuesto producto de la oxidación de silicio en el ambiente. El silicio (Si) es un metaloide, ocupa el segundo lugar en abundancia en la corteza terrestre, y como compuesto se presenta con mayor frecuencia en forma de sílice, que puede encontrarse como polímero o enlazado con otros metales para formar silicatos.

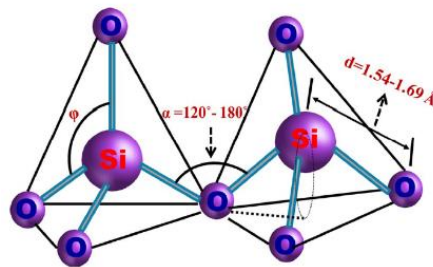


Figura 3. Esquema 3D de la estructura de sílice regular. Tomado de Prabha et al. 2020 [9].

Como puede observarse en la Figura 3, la estructura de la sílice está dada por un átomo central de silicio unido a cuatro átomos de oxígeno, adoptando una geometría tetraédrica. Estas estructuras tetraédricas se unen entre sí para formar grandes matrices de sílice. La sílice natural puede ser cristalina como el cuarzo, la tridimita, la cristobalita, la coesita y la estishovita o amorfa como el ópalo [10]. Donde las diferentes formas que puede tener la sílice dependen del ángulo del poliedro ( $\varphi$ ), ángulo de enlace intertetraédrico ( $\alpha$ ) y la longitud del enlace del tetraedro ( $d$ ) (Figura 3).

La sílice puede tener poros cuyo tamaño varía entre 5 y 3000 Å, con un ángulo de enlace entre los átomos de oxígeno y silicio de  $109,5^\circ$  y una longitud de enlace que varía de 1,54 a 1,69 Å. Adicionalmente, el ángulo entre los enlaces Si-O-Si, denominados enlaces siloxano, puede oscilar entre  $120$  y  $180^\circ$ , siendo susceptibles a cambios en la energía del enlace [11].

La sílice se presenta en diversas formas en el suelo, tanto las formas cristalinas como las amorfas pueden someterse a disolución en diversas condiciones de reacción, para convertirse en ácido silícico ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) y diferentes ácidos polisilícicos disueltos, que pueden estar disponibles para organismos vivos, como las plantas [12]. Del mismo modo, pueden ocurrir procesos de depositación inducidos por la deshidratación de las especies de silicio en solución que forman predominantemente sílice

amorfa, iniciando con anillos de siloxano de 2 a 8 miembros seguida de reacciones de policondensación para formar soles [13].

## 1.2 Nanopartículas

Las nanopartículas son una amplia clase de materiales que incluyen sustancias particuladas, con dimensiones que van de 1 a 100 nm. Dependiendo de la forma general, estos materiales pueden ser 0D, 1D, 2D o 3D, donde el material 0D presenta todas sus dimensiones dentro del rango nanométrico, el material 1D tiene una dimensión afuera del rango nanométrico, mientras el material 2D presenta dos dimensiones afuera. La importancia de estos materiales radica en que al evaluar sus propiedades fisicoquímicas se ha evidenciado que las dimensiones pueden influir sobre estas, adoptando características que no estaban presentes en la forma macro, y aportando nuevas y novedosas aplicaciones [11, 12].

Algunas de las propiedades que adquieren los materiales en la escala nano se asocian con una mayor relación superficie-volumen, dotando a la superficie de una reactividad química diferente a la del núcleo, favoreciendo los procesos de sorción y funcionalización. Propiedades que van desde la actividad óptica, resistencia mecánica, propiedades magnéticas y térmicas [16], lo cual les confieren una amplia gama de aplicaciones que abarcan campos como la medicina, farmacología, medio ambiente, agricultura, electrónica y mecánica industrial, entre otros.

## 1.3 Nanopartículas de sílice

Las nanopartículas de sílice se componen de una matriz de sílice y se destacan por la posibilidad presencia de poros con diámetros que oscilan entre 2 y 50 nm. Esta característica les confiere dos regiones distintas: una superficie externa y otra interna dentro de los poros. Además, estos nanomateriales exhiben propiedades ópticas y biocompatibles, junto con la capacidad de transportar y liberar sustancias de manera biológicamente activa. La clasificación de las nanopartículas de sílice se puede realizar considerando su tamaño y forma (simétrica o asimétrica), así como el tamaño de los poros, dividiéndolas en microporos (poros menores de 2 nm), mesoporos (poros de 2 a 50 nm) y macroporos (poros mayores a 50 nm) [17], entre otras. Si bien las nanopartículas son nanoobjetos debido a su dimensionalidad en la nanoescala, los poros que pueden presentar en su interior son nanoestructuras, lo que a su vez lo convierte en un material nanoestructurado.

## 2. Antecedentes: Rol de los nanomateriales de silicio como insumos agrícolas

El silicio juega un papel importante en los ecosistemas del planeta Tierra. En términos de vida, el silicio es un elemento valioso para muchos organismos, particularmente plantas y algas. Algunas familias de plantas tienen fitolitos basados en sílice ( $\text{SiO}_2$ ) como un componente de sus paredes celulares, lo que proporciona soporte estructural, protección contra patógenos y depredadores. Otros organismos acuáticos como las algas diatomeas o las esponjas marinas también usan sílice para construir sus esqueletos y exoesqueletos [18].

Por su parte, en la práctica agrícola, desde el punto de vista nutricional, el silicio ha sido catalogado como un elemento beneficioso dado que promueve el crecimiento de algunas familias de plantas que poseen mecanismos que favorecen su absorción, como las *Poaceae*, también conocidas como gramíneas. Esto se refleja en un aumento en el rendimiento de los cultivos luego de su incorporación a través de algún material que sirva como fuente de silicio [19]. El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre [20] y hace parte de la composición de las partículas que constituyen el suelo, donde la aplicación de diversos materiales de silicio como enmiendas cumple la función de dar una mejor estructura al suelo, incrementando la retención del agua [21].

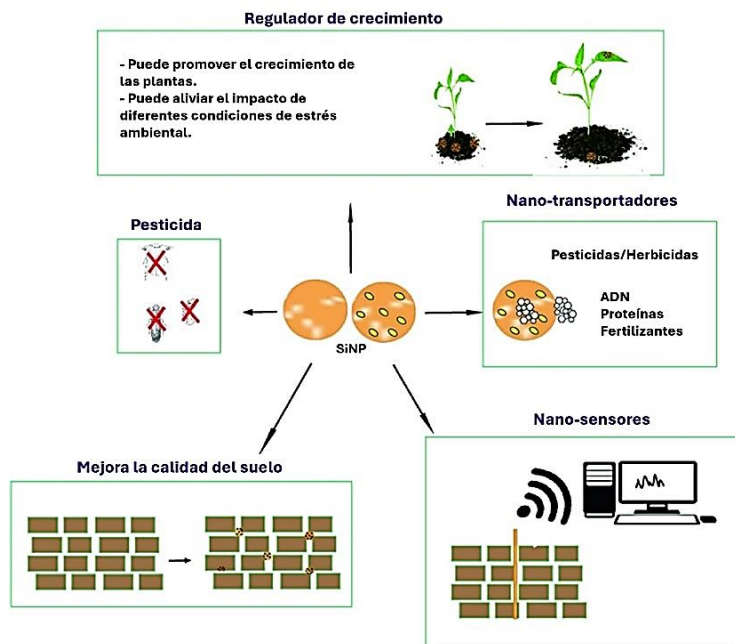


Figura 4. Uso potencial de los nanomateriales de silicio (SiNP) en la agricultura. Tomado de Rastogi et. al. 2019 [22].

La nanotecnología con su gran desarrollo en las últimas décadas ha mostrado como las aplicaciones de silicio en la agricultura van más allá de su rol nutricional o en la estructura del suelo. Como consecuencia del desarrollo de nanomateriales, el silicio ha mostrado servir también para la entrega y distribución de fertilizantes, así como pesticidas, herbicidas, proteínas o nucleótidos, y como nanosensores dada su alta resolución y sensibilidad a analitos por detección óptica como se observa en la Figura 4 [22]. De manera que en este capítulo se aborda el impacto de los nanomateriales de silicio en la agricultura como nutriente, principalmente en los cultivos de gramíneas por su gran importancia agroindustrial en la acción diferenciada con los materiales macro de silicio.

## 2.1 El rol en las plantas

Actualmente hay cinco áreas de debate en torno al rol del silicio en las plantas: su absorción o la falta de ella, su esencialidad, su función nutricional, los mecanismos por los cuales confieren protección contra estreses bióticos y abióticos; y su acción diferencial si se usa como material macro o nanomaterial [23].

Para entender la relación entre el silicio y las plantas es importante primero definir si el silicio es o no un elemento esencial. En 1939 Arnon & Stout establecieron que un elemento es esencial si la deficiencia de ese elemento hace que sea imposible para la planta completar su ciclo de vida, donde los síntomas de una deficiencia son específicos del elemento en cuestión y si solo pueden corregirse suministrando el elemento. También, si el elemento está directamente involucrado en la nutrición de la planta, y no simplemente, corrige alguna condición desfavorable del régimen de crecimiento. Este último criterio se hace ambiguo en algunas investigaciones sobre el silicio en plantas, porque, hay una combinación del alivio del estrés inducido por silicio con el postulado de un papel esencial en las plantas [5].

La evidencia científica ha establecido una clara correlación entre la fertilización con silicio, o rol nutricional, y el alivio de estreses bióticos y abióticos en gramíneas [13–16]. Se ha demostrado que las estructuras de sílice polimerizada  $(\text{SiO}_2)_n$  acumuladas en las plantas, también llamadas fitolitos, fortalecen su estructura celular, aumentan su resistencia a plagas y patógenos, y mejoran su tolerancia a factores de estrés abiótico, como la salinidad y la sequía [25]. Las gramíneas absorben silicio en forma de ácido silícico o nanopartículas de sílice, transportándose a través del sistema vascular de la planta, principalmente el xilema, hacia las partes aéreas. En estas partes, como tallos, hojas y espigas, el silicio se deposita en las células como estructuras de sílice, fortaleciendo las paredes celulares y

mejorando la resistencia de la planta. Todo esto lleva a que la sílice actúe como un escudo protector, fortaleciendo la respuesta inmunológica de las gramíneas y mejorando su capacidad para mantener la homeostasis en condiciones ambientales adversas [27]. Esta relación ha llevado a la adopción generalizada de interpretar a la absorción de silicio por las plantas como una estrategia efectiva para mejorar la salud y el rendimiento de los cultivos en diversos entornos. La absorción o traslocación del silicio también se puede dar a través del tejido foliar por las estomas o las cutículas, generando un transporte a través del floema a otros tejidos vegetales.

En los ecosistemas naturales, las condiciones de estrés se generan de manera intrínseca, y popularmente se sostiene la hipótesis que las plantas han desarrollado diversas estrategias para adaptarse eficazmente a estas adversidades. La acumulación de silicio en las plantas se comprende como un sistema de resistencia adquirida, estableciendo una red de impacto que alivia de manera integral las condiciones de estrés biótico y abiótico [28]. En la agricultura convencional, se han empleado pesticidas sintéticos para combatir una amplia gama de estreses bióticos, como enfermedades causadas por insectos, hongos o bacterias. Sin embargo, estos pesticidas contaminan el entorno e intoxican organismos que no son objetivo de su aplicación. Por lo tanto, una alternativa atractiva para su estudio es la aplicación de una fuente de silicio, que no conlleva estos efectos negativos mientras que puede disminuir los síntomas de plantas estresadas [21]. Dada la diversidad de efectos reportados por la presencia de sílice en las gramíneas, mitigando simultáneamente diversas condiciones de estrés, el papel del silicio en estas plantas se ha convertido en un área atractiva de estudio en los últimos años.

Li et al. en 2018 agruparon diferentes resultados publicados con el fin de explicar los efectos que tenían diferentes condiciones de estrés en la planta, así como la correlación que existía entre el alivio de estas condiciones desfavorables con la acumulación de carbono, es decir, una mayor cantidad de peso seco gracias a las estructuras complejas de carbohidratos polimerizados como lignina o hemicelulosa. En primer lugar, se expone que las condiciones ambientales de sequía, salinidad, presencia de metales tóxicos, exceso de radiación UV-vis y el sometimiento a temperaturas extremas pueden generar una deficiencia de nutrientes, estrés oxidativo u osmótico. Adicionalmente el desbalance nutricional favorece la infección de patógenos, mientras que el acame bloquea la fotosíntesis. Los efectos de estas condiciones ambientales se pueden cruzar entre si generando en las plantas, por ejemplo, estrés osmótico sumado con la infección de un hongo por un desbalance nutricional [26].

Cuando las plantas están sometidas a condiciones de estrés generan una respuesta de resistencia que conlleva un consumo adicional de recursos, como nutrientes y metabolitos, lo que concluye en que la homeostasis tenga un efecto negativo en la fotosíntesis y la asimilación de carbono [29]. La acumulación de silicio se relaciona con el control de las condiciones de estrés e indirectamente genera un aumento en la biomasa de las plantas, indicador importante de la salud y productividad. Artículos de revisión que recopilan estudios similares llegan a la misma conclusión sobre los efectos debidos a la acumulación de silicio [19, 20].

En 2016 Cooke y Leishman realizaron un metaanálisis con resultados de 145 experimentos que evaluaban el alivio del estrés con la aplicación de fuentes de silicio para diferentes familias de plantas, incluidas las gramíneas, donde estadísticamente se demostró que el aumento del silicio en peso seco genera un alivio en el daño oxidativo, así como un aumento en la tasa de asimilación y biosíntesis de clorofila en plantas bajo situación de estrés. También se estableció una relación entre la aplicación de silicio con el incremento de potasio en los brotes, así como la disminución de arsénico y cadmio en brotes y raíces. Adicionalmente, en este estudio se logró establecer que a una mayor concentración de silicio en la planta se generaba un mayor efecto a la respuesta de estrés, y dado que las gramíneas tienen un tipo de absorción de silicio activa, por lo que se categorizan como grandes acumuladoras de silicio, tuvieron un efecto beneficioso bajo condiciones de estrés más alto que aquellas familias de plantas que no son acumuladoras [24].

Además de los diversos tipos de estrés abiótico mencionados anteriormente, se ha observado que la presencia de silicio en las plantas también está vinculada al alivio del estrés biótico. Por ejemplo, las plantas con altos contenidos de silicio suprimen el desarrollo de enfermedades fúngicas en los órganos vegetales, como la explosión foliar causada por *Pyricularia oryzae* en el arroz. Diferentes estudios sugieren que la deposición y polimerización homogénea de sílice debajo de la cutícula forma una barrera física efectiva, impidiendo la penetración de los hongos. Esto se refleja en la Figura 5, donde la ausencia de lesiones muestra la eficacia de esta defensa [32]. Las gráficas sobre la deposición de sílice están basadas en los datos obtenidos en microanálisis de rayos X que presentan un gradiente de concentración de sílice en la superficie expuesta al análisis y muestran como al aumentar la concentración de sílice depositada en las paredes celulares, disminuye la afectación por la penetración del hongo.

La limitada colonización de los tejidos foliares por hifas fúngicas y el retraso en la penetración de los hongos reducen las lesiones por germinación de hifas, debido a la presencia de la sílice, como lo muestra la Figura 5. Como resultado, las células pueden contrarrestar la infección de manera más

eficiente mediante la activación de mecanismos de defensa, tales como la producción aumentada de fenoles, fitoalexinas, lignina y enzimas de defensa como las quitinasas y  $\beta$ -1,3-glucanasas [9]. Además, la presencia de sílice en los tejidos vegetales crea una barrera mecánica que dificulta la alimentación de insectos de estos, incluso en algunos casos provocando obstrucciones en sus vías digestivas [5].

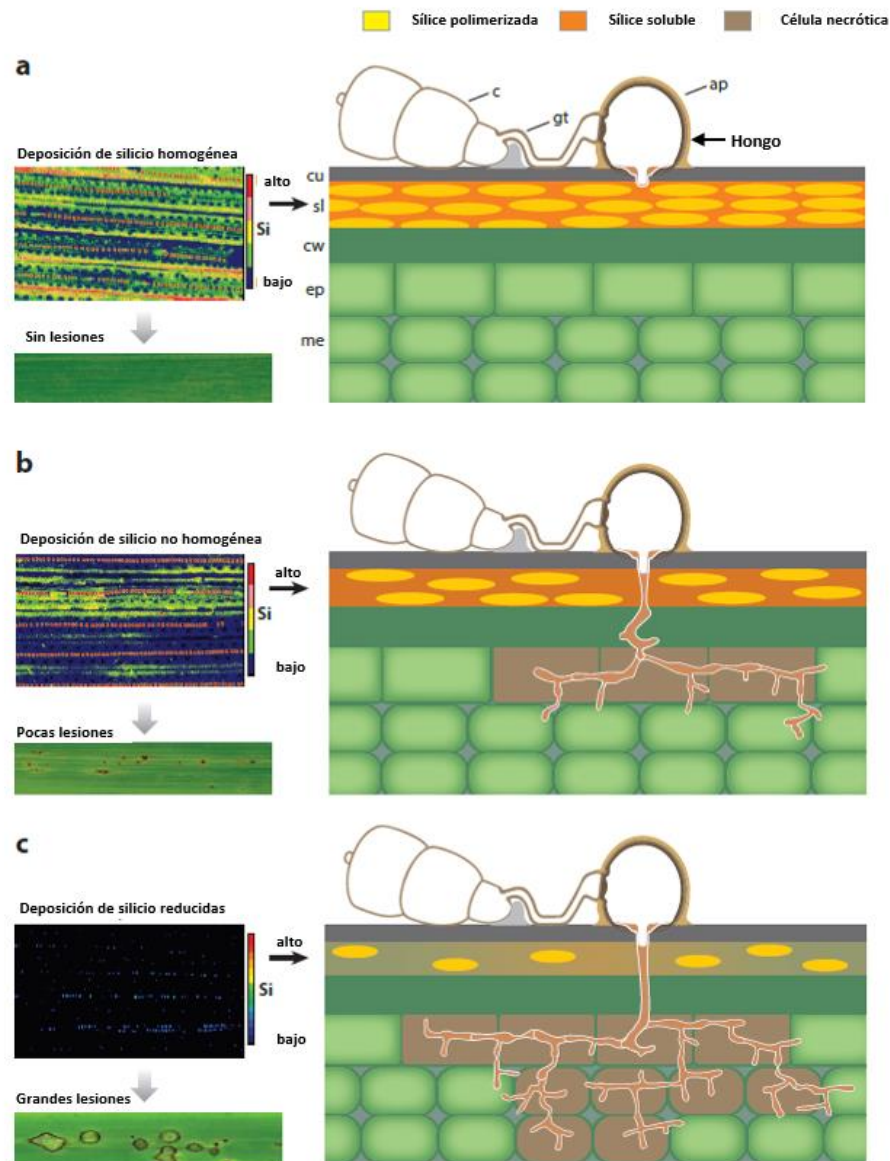


Figura 5. Ilustración de la hipótesis de barrera física de sílice protectora través de perfiles de concentración de sílice basados en mediciones de microanálisis de rayos X. (a) La barrera física. (b) La desuniformidad en el tejido permite la penetración (c) Plantas con bajas concentraciones de sílice. En las imágenes de rayos X - EDS sobre la superficie adaxial de las hojas de arroz el rojo indica la mayor deposición de sílice, mientras el azul o negro indica la ausencia de él. Abreviaturas: *ap*, apresorio; *c*, conidio; *cu*, cutícula; *cw*, pared celular; *ep*, epidermis; *gt*, tubo germinativo; *me*, mesófilo; *sl*, capa de sílice. Tomado de Debona et. al. 2017 [32].



Lo presentado hasta ahora proporciona una comprensión clara de la relación entre la acumulación de silicio y el alivio del estrés. En este momento, abordar el impacto diferencial que puede tener la aplicación eficiente de nanomateriales de silicio en contraste con fuentes tradicionales como escorias, silicato de potasio, silicato de sodio, gel de sílice, silicato de calcio o silicato de magnesio [33], mostrará si estos nanomateriales tienen el potencial de optimizar el uso de recursos naturales. Es crucial destacar que el propósito de utilizar una fuente tradicional es proporcionar ácido silícico a la solución del suelo mediante la solubilización de estos materiales, un proceso generalmente lento y limitado por su baja solubilidad, con un punto de saturación a 2 mM a 25 °C, donde a concentraciones más altas se comienza a polimerizar gel de sílice. En entornos naturales, las concentraciones de ácido silícico oscilan entre 0.1 y 0.6 mM [34].

Las nanopartículas de sílice son el nanomaterial de silicio más ampliamente estudiado en su aplicación como fertilizante (ver Tabla 1). La fabricación de nanopartículas de sílice es simple, escalable y viable económicamente [35]. Estas partículas poseen propiedades como la transparencia óptica, son inertes a los cambios de pH y tienen excelente biocompatibilidad [36]. Se pueden sintetizar en condiciones bien establecidas que permiten controlar aspectos como tamaño, forma y estructura. En adición, estas partículas pueden tener grandes áreas superficiales y posibilidad de modificaciones en los grupos silanol adyacentes permitiendo la introducción de diferentes grupos químicos [37].

Bhat et al. proponen una clasificación de las nanopartículas de sílice basada en su estructura en cuatro tipos: no porosas, mesoporosas, mesoporosas huecas y core-shell. Mientras que las no porosas son partículas sólidas que pueden funcionalizarse en la superficie, las mesoporosas tienen la capacidad de almacenar moléculas orgánicas o nutrientes. Las partículas mesoporosas huecas son estructuras esféricas vacías en el centro con capacidad de almacenar y transportar macromoléculas, y las core-shell poseen estructuras no porosas en su interior, a diferencia de la capa externa que es porosa. Las estructuras de poros que se encuentran principalmente en las nanopartículas de sílice son de forma hexagonal, radial arrugado o en forma de gusano [35]. Por lo cual, sin importar el tipo de poro las nanopartículas de silicio también pueden actuar como almacenadores y transportadores de sustancias, propiedad que aumenta su valor como agroinsumo.

**Tabla 1.** Condiciones de aplicación de nanomateriales de silicio y efectos bajo diferentes factores ambientales en gramíneas.

<i>Especie de la planta</i>	<b>Factor ambiental (tipo de estrés)</b>	<b>Características de la nanopartícula</b>	<b>Tamaño (nm)</b>	<b>Concentración</b>	<b>Modo de aplicación</b>	<b>Efectos observados</b>	<b>Referencia</b>
<i>Zea mays</i>	Condiciones óptimas	Sílice amorfa sintetizada a partir de ceniza cascara de arroz.	30	100, 200, 300 y 400 mg kg <sup>-1</sup>	Aplicación al suelo	Incremento en la velocidad de germinación, contenido de clorofila y velocidad de crecimiento. Se reduce la velocidad de transpiración.	[38]
<i>Cymbopogon flexuosus</i>	Condiciones óptimas	Sílice pirógena funcionalizada con HMDS. Del producto Aerosil R812. Área superficial específica de 200 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> .	--	50, 100, 150 y 200 mg L <sup>-1</sup>	Aplicación foliar	Aumenta el crecimiento y contenido de aceite. Su condición óptima fue a la concentración de 150 mg L <sup>-1</sup> .	[39]
<i>Avena sativa</i>	Condiciones óptimas	Partículas compradas a US Research nanomaterials. Sintetizadas por el método de combustión a alta temperatura.	20 - 30	10 mM	Aplicación al suelo	Mejora atributos de crecimiento, contenido de proteína, y lignificación de la pared celular del xilema. En el resto de los parámetros el comportamiento es igual al del silicato de sodio. Se cuantifica una expresión más baja de Lsi 1 para las nanopartículas frente al silicato de sodio.	[40]
<i>Agropyron elongatum</i>	Condiciones óptimas	Partículas compradas a Tecnan. Área superficial específica de 600 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> .	10 - 15	40 mg L <sup>-1</sup>	Cebado de la semilla	Incremento significativo de la velocidad de germinación, así como en el crecimiento de las plántulas y reducción en el tiempo de latencia de las semillas.	[41]

<b><i>Triticum aestivum</i></b>	Condiciones óptimas	Sílice mesoporosa.	--	8 g L <sup>-1</sup>	Cebado de la semilla	Mejora en la velocidad de germinación, longitud de las raíces, índice de vigor y crecimiento de las plántulas.	[42]
<b><i>Hordeum vulgare</i></b>	Condiciones óptimas	Partículas compradas a US Research nanomaterials. Sintetizadas por el método de combustión a alta temperatura.	20-30	125 mg L <sup>-1</sup>	Aplicación al suelo	Mejora en el desarrollo de la planta, concentración de clorofila, actividad fotosintética, perfil de metabolitos, estabilidad de la membrana y concentración de encimas antioxidantes.	[43]
<b><i>Triticum spp.</i></b>	Condiciones óptimas	Sílice mesoporosa.	20	200, 500, 1000, 2000 mg L <sup>-1</sup>	Semilla tratada	Actividad fotosintética regulada positivamente y desarrollo de crecimiento. Se observó que las nanopartículas se acumulaban en diferentes órganos de las plantas a partir de la absorción por la raíz.	[44]
<b><i>Zea mays</i></b>	Condiciones óptimas	Sílice amorfa sintetizada a partir de cascara de arroz.	20 - 40	5, 10,15 kg ha <sup>-1</sup>	Aplicación al suelo	Mejora atributos de crecimiento, como la elongación de la raíz, contenido de sílice y de clorofila. Durante el tratamiento con nanopartículas, se evidencia un incremento significativo en el contenido de sílice en comparación con el uso de una fuente macro de silicio o el grupo de control.	[45]

<i>Triticum aestivum</i>	Condiciones óptimas	Partículas compradas a Nanoamor Inc. Partículas esféricas. Área superficial específica de 640 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> .	20	20-800 mg L <sup>-1</sup>	Aplicación foliar con solución de Hoagland	Promueve el crecimiento y la actividad fotosintética. Por encima de 400 mg L <sup>-1</sup> se ven efectos adversos para las plántulas, sin embargo, se encuentra una concentración óptima de aplicación a los 50 mg L <sup>-1</sup> .	[46]
<i>Oryza sativa</i>	Salinidad	--	25	205 mg L <sup>-1</sup>	Tratamiento foliar	Aumento en los atributos de rendimiento como rendimiento de grano, número de granos por planta y la longitud de la panícula.	[47]
<i>Triticum aestivum</i>	Salinidad	Sílice sintetizada por el método de Stöber modificado.	50-100	100 mg L <sup>-1</sup>	Semilla tratada	Acaba con la latencia de la semilla, incrementa la velocidad de germinación y la longitud del brote y raíz.	[48]
<i>Zea mays</i>	Salinidad	Sílice sintetizada a partir de paja de arroz.	55-75	10 g L <sup>-1</sup>	Cebado de la semilla	Mejora la velocidad de germinación, la actividad enzimática de antioxidantes como SOD, CAT, POD y la polifenol oxidasa, así como de otras encimas como amilasa y lipasa.	[49]
<i>Triticum aestivum</i>	Sequía	Area superficial específica de 80 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> .	40	60 ppm	Aplicación foliar y en la raíz	Aumenta el rendimiento del grano y del contenido relativo de agua.	[50]

<i>Zea mays</i>	Sequía	Partículas de sílice porosas que actúan como un portador de potasio en sus poros.	--	100 - 200 ppm	Aplicación al suelo cuando las plantas tenían de 4 a 6 hojas y foliar	Mejora en la absorción de nutrientes minerales como el nitrógeno y potasio. En semillas no hay un impacto significativo en fósforo, calcio, sodio o cobre, así como tampoco, en las plántulas para la absorción de calcio o potasio.	[51]
<i>Hordeum vulgare</i>	Sequía	Partículas compradas a US Research nanomaterials. Sintetizadas por el método de combustión a alta temperatura.	20-30	125 - 250 mg L <sup>-1</sup>	Aplicación al suelo	La dosis más baja de nanosílice (125 mg L <sup>-1</sup> ) estuvo acompañada por una distribución más amplia de nanosílice en las células y la formación de un patrón de porosidad regular en las raíces. El contenido total de clorofila (hasta 17,1%) y carotenoides (hasta 24,1%) mejoró significativamente.	[43]
<i>Oryza sativa</i>	Presencia de metales tóxicos	Se realizan los ensayos con dos tipos de sílice, unos sintetizado a partir de un compuesto inorgánico y otro orgánico.	60	--	Aplicación foliar	Restringe la acumulación de metales como cadmio, cobre, cinc y plomo en diferentes cultivos de arroz. Adicionalmente, mejora el crecimiento y el rendimiento de las plantas por coprecipitación de metales en el apoplasto. Tiene mejores resultados el sílice del precursor inorgánico, aunque no significativamente.	[29]

<i>Triticum aestivum</i>	Presencia de cadmio	--	--	1200 mg L <sup>-1</sup>	Cebado de la semilla	Se mejoró la biomasa de raíces y brotes, el número de espigas y la productividad del rendimiento en condiciones de estrés por cadmio al reducir la fuga de electrolitos junto con un aumento significativo de los antioxidantes enzimáticos.	[52]
<i>Pleiblastus pygmaeus</i>	Presencia de plomo	Partículas de sílice esférica del 95 % de pureza producida por Nanjing Jiancheng Company.	20	100 - 500 µM	Aplicación foliar con solución de Hoagland	Mitiga la toxicidad con plomo y aumenta la actividad de SOD, CAT y GR, reduciendo así la generación de ROS aliviando la toxicidad de plomo, así como la reducción en su absorción.	[53]
<i>Oryza sativa</i>	Presencia de fluoruro	Partículas con morfología casi esférica con crestas ocasionales.	230	60 mg L <sup>-1</sup>	Aplicación foliar	Estimulación del crecimiento general del arroz, mayor absorción de macro y micronutrientes, eliminación de ROS por parte de los antioxidantes.	[54]
<i>Saccharum officinarum</i>	Temperatura baja	--	15	300 ppm	Aerosol foliar	Respuestas fotosintéticas de las hojas mejoradas, rendimiento de fluorescencia de clorofila, pigmentos y aparato fotosintéticos (PS II) durante el estrés por frío.	[55]

<i>Triticum aestivum</i>	Alta exposición a radiación UVB	Partículas de sílice amorfa.	10-95	10 µM	Aplicación foliar con solución de Hoagland	Efectos negativos mitigados mediante la regulación del estrés oxidativo. Se observaron que las nanopartículas tuvieron un impacto mayor que el de las fuentes de silicio macro aliviando el estrés por UVB.	[56]
<i>Oryza sativa L</i>	Salinidad	--	30 - 60	7.5g / maceta	Enmienda en el suelo	La velocidad de expresión de los genes de absorción de silicio Lsi1 y Lsi2 aumentan con la aplicación de nanopartículas de sílice en comparación con el control, pero menor con respecto a las plantas tratadas con ácido silícico. No se encontró un efecto positivo o negativo bajo el efecto de estrés por salinidad.	[57]

<i>Oryza sativa</i> <i>L</i>	Presencia de cadmio	--	19, 48 y 202	1mM	Aplicado en la solución de cultivo	Bajo la toxicidad del cadmio, de manera diferencia según el tamaño de partícula. Se observó que la expresión genética para la absorción de silicio (OsLsi1) y el transporte de Cd a las vacuolas (OsHMA3) estaban reguladas positivamente. En la expresión de los genes de absorción de Cd (OsLCT1 y OsNRAMP5) se observó que estaban regulando a la baja.	[58]
<i>Triticum aestivum</i>	Presencia de cadmio	--	--	300 - 1200 mg kg <sup>-1</sup>	Enmienda en el suelo y aplicación foliar	La biomasa vegetal, los pigmentos fotosintéticos y las respuestas de intercambio de gases de las hojas aumentaron significativamente, mientras que el estrés oxidativo, la acumulación y la absorción de Cd se redujeron considerablemente.	[59]
<i>Oryza sativa</i>	Presencia de cadmio y plomo	--	20 - 30	5-20 ppm	Aplicación foliar	Mejora positiva de la productividad y la calidad de los granos de arroz al regular a la baja la absorción de Cd y Pb.	[60]



<i>Zea mays</i>	Presencia de arsénico	Partículas amorfas de forma esférica.	170	10 $\mu$ M	--	Mitigó la toxicidad del As en plantas de maíz, que podría estar asociada con una reducción de la acumulación de As y del estrés oxidativo.	[61]
<i>Triticum aestivum</i>	Temperatura alta	--	--	1.66 mM	Cebado de la semilla	Se mantuvo la eficiencia fotosintética regulada por mejoras en la eficiencia fotoquímica del PSII y el índice de rendimiento, así como por el contenido de clorofila. El contenido reducido de MDA se correlacionó significativamente con el índice de estabilidad de la membrana.	[62]
<i>Secale montanum</i>	Presencia de cadmio y plomo	Partícula de sílice amorfa de morfología esférica y un área superficial específica de 400 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	5-50	250 y 500 mg kg <sup>-1</sup>	Riego al suelo	Los resultados del experimento en macetas mostraron que la absorción y acumulación de Pb por las raíces de <i>S. montanum</i> fueron mayores en macetas modificadas con nanosílice a una concentración de 500 mg kg <sup>-1</sup> .	[42]

<i>Oryza sativa</i>	Presencia de arsénico	--	30 - 40	--	Enmienda en el suelo	La adición de nanosílice mejoró la resistencia celular al arsénico, reduciendo el estrés oxidativo. En las células de arroz tratadas, la expresión de OsLis1 y OsLis2 disminuyó, mientras que la de OsNIP1;1 y OsNIP3;3 aumentó en comparación con el grupo de arsénico solo.	[63]
<i>Oryza sativa L.</i>	Exposición a los patógenos Pyricularia oryzae (Blast disease) Xanthomonas oryzae (Blight disease)	Nanomaterial híbrido de sílice / quitosano. El precursor fue ceniza de cascarilla de arroz.	32.5	100 ppm	Spray foliar	Los resultados indicaron que la aspersión foliar de nanosílice/quitosano con 100 ppm de nanosílice y 150 ppm de quitosano fue efectiva contra la enfermedad de añublo.	[64]
<i>Zea mays L.</i>	Presencia de aluminio	Partículas esféricas con un área superficial de 590 a 690 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	20	4 mg kg <sup>-1</sup>	Cebado de la semilla	La nanosílice mejoró la tolerancia al aluminio al reducir el impacto en el crecimiento y mitigar el daño oxidativo. Su aplicación conjunta redujo las actividades de enzimas perjudiciales y estimuló sistemas antioxidantes enzimáticos y no enzimáticos.	[65]

Como se puede apreciar, la Tabla 1 presenta numerosos estudios sobre los efectos de la aplicación de diferentes nanopartículas de sílice en gramíneas, donde varía su tamaño, estructura y método de aplicación. Aunque aún no se ha publicado un metaanálisis que correlacione las características del nanosílice con los efectos específicos observados en plantas de gramíneas, se exhibe un compendio de ensayos que permite ver su potencial como fertilizante.

En uno de los estudios recopilados, A. Emamverdian et al. muestra como al agregar nanopartículas de sílice a diferentes concentraciones logra mitigar el efecto causado por la absorción de plomo en plántulas de bambú. La Figura 6 muestra el comportamiento fenotípico del tratamiento, así como la respuesta metabólica de la planta a través del aumento en la actividad de la enzima antioxidante superóxido dismutasa como marcador bioquímico al estrés oxidativo generado por la acumulación de plomo [53]. Para los tratamientos al agregar nanopartículas de sílice se demostró a partir del análisis de diferencias con la prueba de Tukey que existe un efecto significativamente diferente en la producción de varios indicadores bioquímicos al estrés oxidativo.

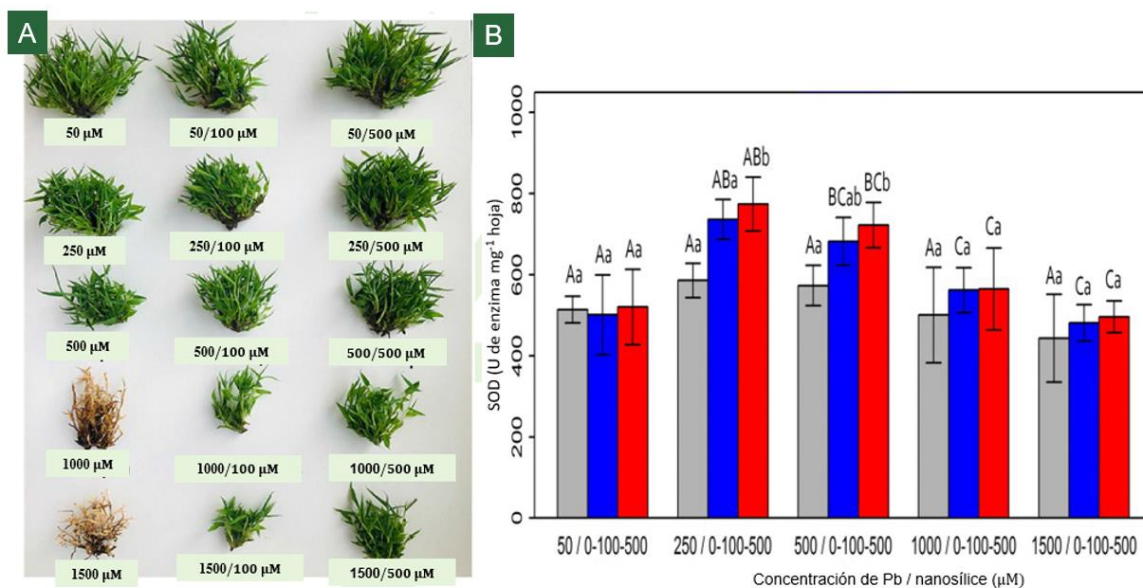


Figura 6. Plántulas de bambú (*Pleioblastus pygmaeus*) afectadas por diferentes concentraciones de plomo en combinación con diferentes niveles de aplicación de nanosílice ( $\mu\text{M Pb}^{2+}/\mu\text{M nanosilice}$ ) (A) y efectos de la combinación de plomo y nanosílice sobre la actividad de la enzima superóxido dismutasa (SOD) (B). Tomada de Emamverdian et al. 2020 [53].

Es importante resaltar que a través de diferentes mecanismos se intenta explicar como la acumulación de silicio en las plantas logra controlar condiciones de estrés en las plantas, en su forma macro o nano, desde el seguimiento de diferentes indicadores metabólicos o fenotípicos, resaltando que los mecanismos de absorción son los que permiten hasta ahora dar una explicación sobre los efectos diferenciales que se encuentran entre los nanomateriales y los materiales macro al momento de

utilizarlos como insumos agrícolas por lo que será profundizado a continuación. En el siguiente capítulo también se correlacionarán estos mecanismos de absorción con las observaciones compiladas en la Tabla 1, sugiriendo las causas que generan los efectos diferenciales presentados por los nanomateriales.

### 3. Material macro vs nanomaterial de silicio

Las nanopartículas de sílice como insumo agrícola han demostrado tener un comportamiento diferencial, mejorando indicadores de productividad y salud en la plantas que no se encontraban en condiciones de estrés. En un artículo publicado en 2018, Coskun et al. escriben sobre las controversias del rol del silicio en la biología de la planta, donde se infiere a través de diferentes estudios que el silicio absorbido en forma de ácido silícico, derivado de las fuentes de materiales macro, solo genera un efecto positivo si las plantas se encuentran en condiciones de estrés [5]. Como se observa en la Tabla 1, a pesar de que las plantas se encuentren en condiciones óptimas, al aplicar nano partículas de sílice se evidencian mejoras como la velocidad de germinación luego del cebado de la semilla o aumento en el contenido de clorofila y longitud de las raíces con la aplicación al suelo. Estudios realizados por Karimi et al. (Tabla 1) muestran como la aplicación de nanomateriales pueden tener efectos negativos si las concentraciones son muy altas, por lo que esto es un factor determinante para garantizar efectos positivos sobre las plantas [36].

Los mecanismos empleados por las plantas para sobrevivir en condiciones estresantes pueden abarcar desde ajustes temporales en las estomas hasta adaptaciones anatómicas permanentes. A nivel molecular, la planta responde a desequilibrios nitro-oxidativos o estrés inducido mediante la producción de una serie de osmolitos y antioxidantes, cuya síntesis se ha observado que se potencia con la presencia de silicio. Este estímulo positivo del silicio tiene repercusiones beneficiosas en diversas vías metabólicas, como la generación de fitohormonas y moléculas de señalización relacionadas con crecimiento [42].

Cuando la planta absorbe ácido silícico, este proceso está regulado por diversas proteínas transportadoras en diferentes tejidos vegetales como la banda de Caspary, las cuales responden a la concentración externa de ácido silícico como se ilustra en la Figura 7. El patrón de captación de ácido silícico activo indica que la absorción es más rápida o alta que la absorción de agua, mientras que, en el patrón pasivo, su velocidad es similar a la absorción de agua, ligada al fenómeno de transpiración. Por último, existe también el patrón de rechazo, donde la absorción es más lenta o baja que la absorción de agua [66]. Adicionalmente, hay diferentes patrones de absorción dependiendo de las proteínas específicas responsables del influjo o eflujo de silicio en las diferentes secciones de la planta, y los mecanismos se comportan de maneras disímiles según la concentración del silicio en la solución del suelo. Por ejemplo, el sistema activo reduce la tasa de absorción cuando hay una

concentración alta de ácido silícico, lo que no influye en la absorción pasiva y crea el escenario para que el mecanismo de rechazo aumente su absorción [67].

Las proteínas de transporte en las membranas determinan la clasificación de las plantas en acumuladoras, acumuladoras intermedias o no acumuladoras. Las familias de plantas de grandes acumuladores de silicio expresan diversos genes que distribuyen el silicio desde la raíz y, adicionalmente, entre diferentes especies, varían los genes de expresión a proteínas, aunque sean de la misma familia. De esta manera, el gen *Lsi1* (*OsLsi1*) del arroz, el primero en ser identificado en plantas superiores y responsable del influjo de silicio desde la solución externa a las células de la raíz, es diferente del gen del arroz *Lsi2* (*OsLsi2*), cuyo rol es codificar el transportador de eflujo de silicio en la exodermis y en la endodermis (Figura 7). Además del arroz, los genes *Lsi1* y *Lsi2* también se han identificado en las raíces de plantas como cebada (*HvLsi1*, *HvLsi2*), maíz (*ZmLsi1*, *ZmLsi2*), trigo (*TaLsi1*) y soja (*GmNIP2-1*, *GmNIP2-2*) [68]–[70].

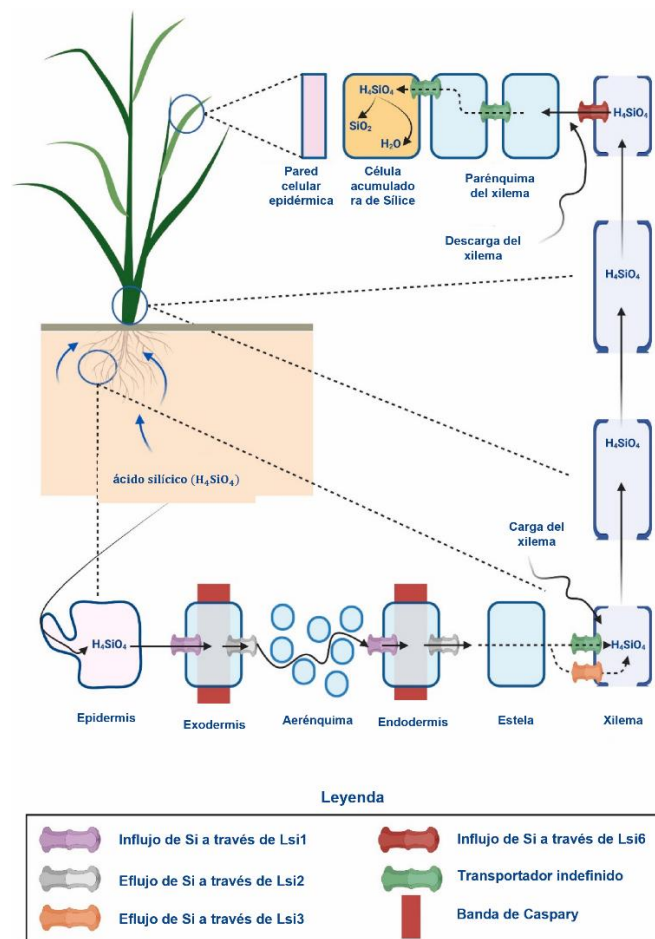


Figura 7. El modelo hipotético del mecanismo de absorción y transporte de silicio en tejidos de raíces y brotes en plantas superiores. Tomado de Mukarram 2022 [42].

Posteriormente, al ser transportado a las hojas, el ácido silícico se concentra aún más debido a la pérdida de agua derivada del proceso de transpiración, y luego se polimeriza a sílice amorfa  $(\text{SiO}_2)_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . La sílice amorfa constituye la forma final del 90% del silicio absorbido, transformándose en estructuras de sílice-celulosa. La concentración de silicio difiere significativamente entre las hojas y las raíces de las plantas, y esta variación en los diferentes tejidos está relacionada con los distintos mecanismos de absorción y transporte de silicio. En las hojas de gramíneas, los fitolitos se encuentran en células específicas como las células síliceas ubicadas en las células vasculares y/o presentes como cuerpos de sílice en células bulliformes, células fusoides o pelos espinosos [70]. Este modelo se ha propuesto considerando la entrada de silicio a la planta en forma de ácido silícico proveniente de materiales macro de silicio, y la aplicación de nanopartículas de silicio ha llevado a reconsiderar estos modelos.

Se ha encontrado que incluso para diferentes especies de gramíneas, cuando se cuantifica la expresión del gen *LSi1* en un ambiente con ácido silícico comparado con uno donde hay nanopartículas de sílice es mayor con las nanopartículas, lo que permite inferir que el mecanismo de absorción de las nanopartículas no está intrínsecamente relacionadas a las proteínas de transporte. Mathur et al. sugieren que las nanopartículas de sílice pueden absorberse tanto por la raíz, por difusión, como por vías cuticulares, estomas y tricomas por traslocación como lo presenta la Figura 7. Esto se soporta experimentalmente en estudios que muestran como la aplicación foliar de soluciones coloidales de nanopartículas es eficaz en el alivio contra estreses bióticos (como enfermedades fúngicas e insectos dañinos) y abióticos (como estrés hídrico, desequilibrio de macronutrientes y toxicidad por metales pesados), tanto en acumuladores como en no acumuladores de silicio (ver Tabla 1) [39]. Adicionalmente, Mukarran et al. recopilaron diferentes estudios donde las nanopartículas no generan un efecto favorable exclusivamente bajo condiciones de estrés sino también bajo condiciones óptimas.

En los tejidos de la raíz y de las plantas se pueden encontrar canales de diferentes tipos por donde pueden ingresar las nanopartículas, por lo que es importante conocer esta característica para aplicar el tipo de nanomaterial que más convenga en cada caso. Por ejemplo, la cutícula en la epidermis puede tener poros lipofílicos con un diámetro de hasta 10  $\mu\text{m}$ , al igual que sus poros hidrofílicos (Figura 8). En las hojas también se pueden transportar por la estómata que tiene una apertura de 3 a 20  $\mu\text{m}$ , sin embargo, estas tienen geometrías diversas en sus canales que pueden disminuir el paso efectivo para las partículas. Si bien el tamaño de partícula parece ser el determinante para la absorción foliar, la composición química, la superficie de carga y las modificaciones superficiales que le pueden

dar un carácter hidrófilo, lipófilo o anfipáticos complementan los parámetros claves para entender este fenómeno [71]. En el estudio de Nghiem Anh Tuan et al. en 2016 incluido en la Tabla 1, muestra como incluso nanopartículas de 116 nm de sílice y quitosano fueron absorbidos por hojas de arroz, por lo que la barrera de 100 nm de la nanoescala se vuelve borrosa.

Si bien no se han realizado estudios comparativos en la absorción foliar con nanosílice de diferentes formas, Zhang et al. identificaron que entre una nanopartícula de oro en forma de barra y otra esférica, la de barra era más fácilmente absorbida [72]. En la raíz las nanopartículas se absorben a través de los pelos radiculares por dos diferentes caminos, el apoplástico o el simplástico como lo ilustra la Figura 8. Al ingresar a la capa endotelial desde la epidermis se diferencian estas rutas, si se ingresa por el simplasto o el apoplasto, para luego transportarse a la parte aérea a través de los vasos del xilema. La ruta que se toma está relacionada no solo con el tamaño de partícula, sino también con la disposición fisiológica de la especie que absorba las nanopartículas [36].

Sun et al. en 2014 demostraron que las nanopartículas de sílice mesoporosa pueden penetrar la pared celular, ingresar a la endodermis y los espacios intercelulares y al tejido vascular para ser transportadas a las partes aéreas de las plantas. Además, estos autores pudieron localizar la acumulación de nanopartículas en el cloroplasto cuando las nanopartículas eran absorbidas por los protoplastos [73]. Esta es una gran ventaja, porque abre una vía para utilizar nanopartículas como vehículos de entrega generando un efecto doble por el ingreso de sílice a la planta y lo que transporte. Más allá del rol de los nanomateriales de silicio en gramíneas que se ha presentado, como nutriente, se han realizado diferentes estudios donde se evidencia como otras familias de plantas que no presentan proteínas transportadoras de silicio como la LSi1 también tienen la capacidad de acumular silicio debido a la absorción de silicio por difusión y traslocación foliar.

La nanosílice ha transformado la agricultura al potenciar el crecimiento y la salud de las plantas. Su eficiente absorción, en comparación con las fuentes de silicio macro material, mejora el desarrollo de raíces, la absorción de nutrientes y fortalece la resistencia a patógenos. Además, reduce la absorción de metales pesados en las plantas, siendo valiosa para la remediación de suelos contaminados. Más allá de sus aplicaciones directas, la nanosílice se presenta como un nanoportador eficaz para la entrega precisa de fertilizantes y pesticidas. A medida que el mercado global de nanosílice en la agricultura crece, entender y aprovechar este potencial se vuelve esencial. La escalabilidad y difusión efectiva de la nanosílice son cruciales para maximizar sus beneficios a nivel global, resaltando la importancia de comprender y participar en el mercado global de nanosílice en la agricultura



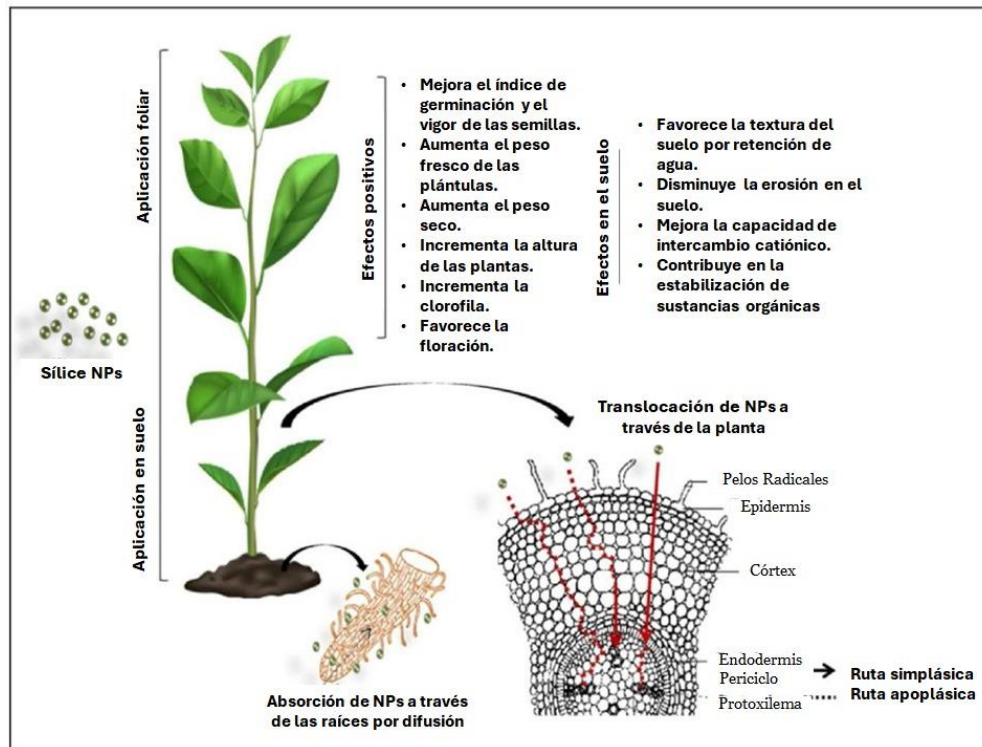


Figura 8. Diagrama esquemático sobre las diferentes rutas para la interacción y el transporte de las nanopartículas de sílice al sistema de la planta. Tomado de Yavuraj 2023 [21].

## 4. Síntesis de nanomateriales de silicio a partir de residuos agrícolas

### 4.1 Mercado de los nanomateriales de silicio en la agroindustria

El conjunto de materiales que componen lo que se conoce como nanopartículas de sílice, son productos que ya se comercian en el mercado global. En el informe FAF-2191 publicado por Facts & Factors en 2023 se revela que el tamaño del mercado global de nano sílice fue de aproximadamente 4.65 mil millones de dólares en 2021, y se estima que crecerá a alrededor de 8.65 mil millones de dólares para 2030, con una tasa de crecimiento anual compuesta (CAGR) de aproximadamente 6.51% entre 2022 y 2030 [74]. En este estudio también se muestra que las nanopartículas de sílice en el mercado actual varían en forma, tamaño y estructura según su aplicación predominando las partículas amorfas. Las nanopartículas no porosas se utilizan extensivamente como absorbentes y abrasivos, mientras que las mesoporosas se utilizan en diversas aplicaciones, por ejemplo, en fármacos como nanoportador.

La segmentación del mercado abarca diversos sectores, como caucho, concreto, recubrimientos, medicina, plásticos, agricultura, electrónicos y otros. Se proyecta que la región de América del Norte, liderada por Estados Unidos, experimente el mayor crecimiento hasta 2030 impulsada por inversiones en nanotecnología que permita ampliar el campo de aplicaciones del nanomaterial [74]. Entre las empresas clave en el mercado se encuentran Normet, que ofrece el aditivo para concreto TamCem NanoSilica, una suspensión de nanopartículas de sílice. US Research Nanomaterials ofrece una amplia variedad de nanopartículas de sílice en tamaño, forma y tipo como materia prima de alta pureza y con alta densidad de grupos silanol. Lo anterior es clave ya que le permite al consumidor abarcar más aplicaciones, satisfaciendo así sus necesidades. Otra destacada empresa en el mercado global de nanopartículas de sílice es Nanosil (Asia Pacific) Sdn. Bhd., cuya línea de productos Nanosil utiliza un nanomaterial modificado como aditivo en pinturas para aumentar su resistencia al agua.

En función del producto, el mercado global de nanopartículas de sílice se divide en tres categorías: tipo S, tipo P y tipo III. El tipo S se refiere a nanopartículas de sílice con formas esféricas, liderando el mercado debido a su amplio uso en la industria del caucho. Por otro lado, el tipo P se refiere a nanopartículas porosas, las cuales en 2021 experimentaron un crecimiento significativo debido a su mayor aplicación en materiales de construcción, como concreto y hormigón. En cuanto al tipo III, no se asocia con una característica estructural específica, sino que se utiliza para clasificar nanopartículas

de sílice con propiedades distintas a las de los tipos S y P, abarcando diversas formas y propiedades según los requisitos específicos de la aplicación. Otras clasificaciones pueden dividir a las nanopartículas de sílice en amorfas y cristalinas [75].

Entre los precursores de síntesis más utilizados para los nanomateriales de silicio se encuentran el tetrametoxisilano (TMOS) y el tetraetoxisilano (TEOS), los cuales generan un alto costo económico y ambiental en la producción industrial de estos materiales [76]. Por lo tanto, los subproductos de cultivos agroindustriales se presentan como una fuente alternativa de sílice a bajo costo, con el potencial de ser un precursor mucho menos costoso tanto en términos económicos como ambientales. Dado que vastas extensiones de tierra en el planeta se dedican a la práctica agrícola, existe la posibilidad de aprovechar esta actividad para obtener sílice de manera más sostenible.

En la Figura 9 se muestra el panorama actual del uso del suelo en la agricultura global, con cerca de 4.75 mil millones de hectáreas destinadas a la agricultura intensiva y extensiva [77]. Además, la Figura 10 ilustra el aumento en el número de hectáreas cultivadas en las últimas décadas para diferentes cultivos, especialmente trigo, maíz y arroz, que son cereales pertenecientes a la familia de las gramíneas, conocidas por ser grandes acumuladoras de silicio. Estas gramíneas contribuyeron con aproximadamente 720 millones de hectáreas cultivadas para el año 2020 [78]. Es relevante destacar que alrededor del 35% de la sílice fitogénica total es sintetizada por las gramíneas, y se estima que esta proporción aumentará entre un 20% y un 30% para 2050, junto con el incremento de la producción agrícola [13].

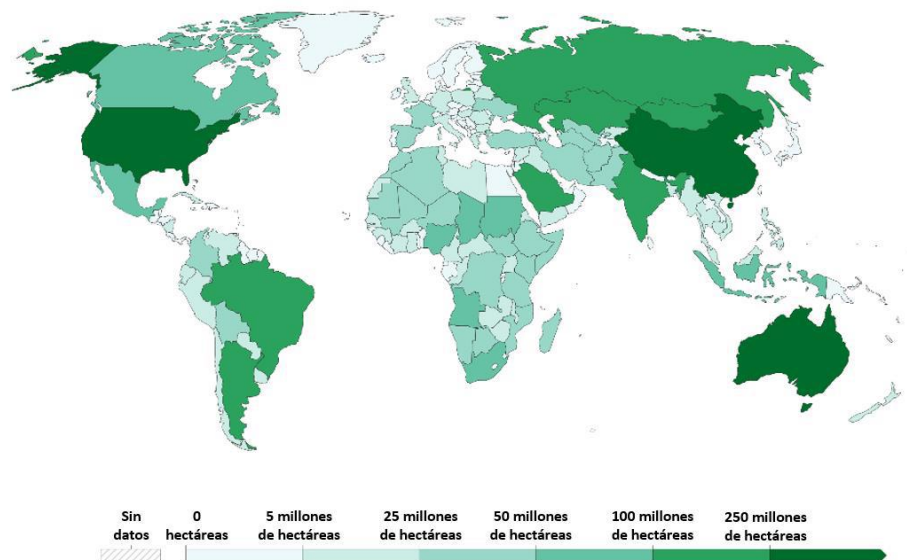


Figura 9. Tierras utilizadas para el cultivo y cría de animales en 2019. Tomado de la división de estadística de la FAO [77].

Las gramíneas o *Poaceae*, son un grupo de plantas importantes en términos económicos y adicionalmente son acumuladoras significativas de sílice fitogénica. Se encuentran en una amplia gama de hábitats, desde selvas tropicales hasta desiertos, y se utilizan para una variedad de propósitos, incluida la producción de alimentos, forraje para el ganado y bioenergía [79].

Algunos de los cultivos más importantes del mundo, como el trigo, arroz, maíz, cebada y caña de azúcar son miembros de esta familia (Figura 10). También se utilizan con fines ornamentales, así como en la construcción (bambú) o para alimentación animal, ya que los pastos forman parte de esta familia. Varias especies de pastos además son importantes para la conservación del suelo y la recuperación de tierras [80]. En general, la familia *Poaceae* desempeña un papel fundamental en la agricultura y la seguridad alimentaria mundial.

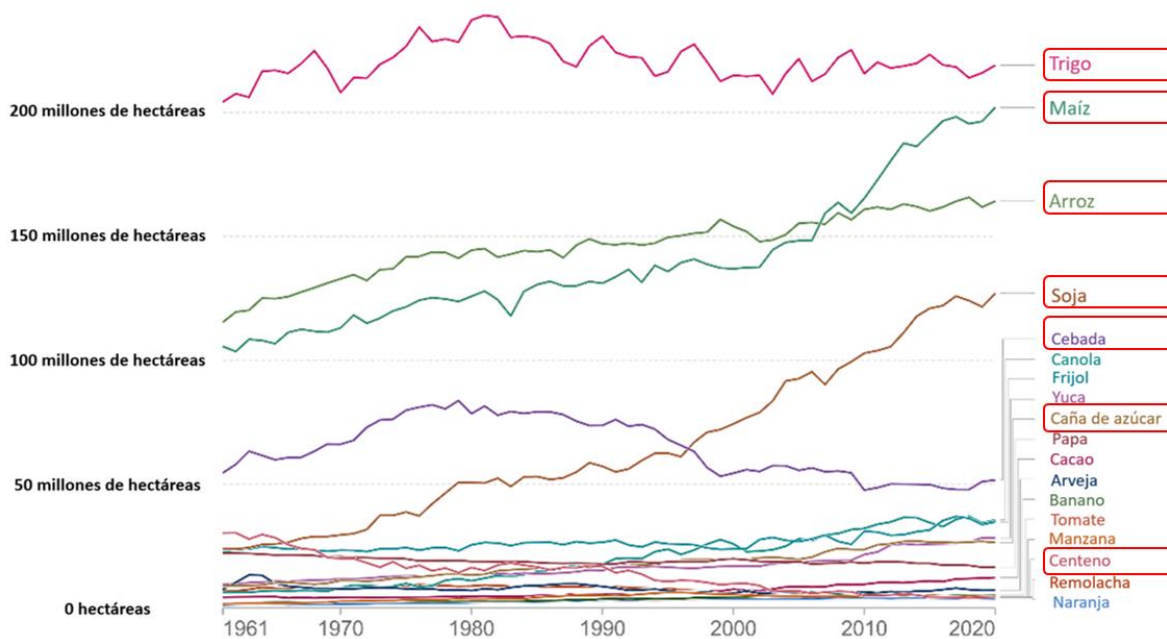


Figura 10. Los datos para los cultivos se refieren al área global total bajo producción, medida en hectáreas. Las enmarcadas en rojo pertenecen a la familia de las gramíneas. Tomado de la división de estadística de la FAO [78].

Dentro de los anteriores, el arroz se destaca ya que desempeña un papel estratégico en la economía mundial, con alrededor de 1.37 mil millones de toneladas métricas por año sembradas, representando una producción de 342.1 millones de toneladas de cáscara de arroz, como subproducto de su cultivo [81].

Otro proceso agroindustrial con una alta producción de residuos es el beneficio de la caña de azúcar, del cual, solo India produce 10 millones de toneladas de cenizas de bagazo de caña de azúcar como material de desecho [11]. Se estima que cada año en el proceso de fabricación de azúcar se producen

alrededor de 54 millones de toneladas secas de bagazo de caña en todo el mundo. Ahora bien, la composición química de la ceniza de bagazo de caña de azúcar indica que esta presenta una composición de alrededor del 64,38% en dióxido de silicio [82], por lo que puede considerarse a este residuo agroindustrial como una posible fuente de silicio, para su tratamiento y posterior reincorporación en el ciclo del silicio.

En consecuencia, una alternativa para mitigar las problemáticas relacionadas con la producción agroindustrial de gramíneas desde las perspectivas económica y ambiental, es aprovechar los subproductos en las principales cadenas de producción, lo que permitiría disminuir el impacto ambiental y establecer nuevas fuentes de ingreso por ejemplo produciendo nanopartículas de sílice [83]. Adicionalmente, se ha explorado la obtención de estas nanopartículas a través de síntesis verde partiendo de cascarilla de arroz como precursor en su síntesis [82-84]. Según datos de la FAO, Colombia cuenta con cerca de 600 000 hectáreas de cultivos de arroz, siendo el cultivo de mayor extensión, seguido por caña de azúcar y maíz, con aproximadamente 350 000 hectáreas cada uno [78].

La agricultura global desempeña un papel vital no solo en la producción de alimentos, sino también en la generación de subproductos que son esenciales para diversas industrias aportando un valor adicional en la cadena productiva. Entre los cultivos prominentes de gramíneas, como caña de azúcar, maíz, arroz, cebada, sorgo, trigo y avena, se identifican subproductos significativos con aplicaciones versátiles. Estos subproductos agrícolas no solo tienen aplicaciones convencionales en diversas industrias, sino que también representan una oportunidad innovadora para la síntesis de nanomateriales de silicio.

La cascarilla de arroz es el subproducto agrícola con mayor cantidad de sílice, con aproximadamente 210g/kg de cascarilla. La paja de arroz presenta alrededor del 7,5% de ceniza, con un contenido de sílice entre el 60% y el 80%. En cuanto a la cáscara de trigo, contiene entre el 5% y el 12% de ceniza, con más del 75% en forma de sílice. Por último, el bagazo de caña de azúcar contiene aproximadamente un 2% de ceniza y un 55% de sílice. Estos subproductos agrícolas son fuentes ricas en sílice que se pueden aprovechar eficazmente en la síntesis de nanomateriales de silicio [87].

Los subproductos del cultivo de arroz representan aproximadamente el 20% de la cosecha, lo que representa alrededor de 700 millones de toneladas al año en el mundo. En Colombia estos residuos, como el tamo y la cascarilla de arroz, tienen un gran potencial por lo que se han explorado en diversas aplicaciones, desde la obtención de etanol hasta la sustitución del carbón en plantas térmicas, producción de papel, fabricación de muebles, manejo del suelo y producción de sílice para uso en cemento [88].

Investigaciones en la Guajira han empleado residuos agrícolas, específicamente la cascarilla de arroz y ceniza de cascarilla de arroz, en la elaboración de bloques de concreto no estructural, destacando su capacidad para reducir el consumo energético y las emisiones de gases asociados a la fabricación tradicional. Aunque estos bloques pueden no cumplir completamente con las normas técnicas NTC 4076 y ATM C129 que evalúan su desempeño y composición, muestran un comportamiento aceptable en términos de resistencia para construcciones livianas, compresión y tensión. Sin embargo, la incorporación de cascarilla de arroz en los bloques puede tener limitaciones en términos de resistencia en comparación con los bloques constituidos de materiales convencionales [89]. En contraste, un estudio presentado por El Ashkar et al. en 2018, utilizando nanopartículas de sílice extraídas de cáscara de arroz, cumplió con las especificaciones de la ASTM C133, relacionada con la densidad relativa del cemento hidráulico. Aunque las normativas no permiten una comparación directa, estos resultados sugieren que el tratamiento específico de las cáscaras de arroz para obtener nanopartículas de sílice mejora la calidad del cemento, en comparación con la inclusión directa del residuo [90].

Lo anterior indica que las nanopartículas de sílice actúan como núcleos durante la hidratación del cemento, promoviendo la formación de cristales de silicato de calcio hidratado, esenciales para la resistencia y durabilidad del cemento. La elevada área superficial de las nanopartículas de sílice, combinada con sus enlaces siloxano (O-Si-O), conduce a una interacción específica con el agua de mezcla en el concreto. Esta interacción resulta en la atracción de las moléculas de agua hacia la superficie de las nanopartículas de sílice, promoviendo la formación de grupos silanol (Si-OH) [91]. Como consecuencia, el agua necesaria para la fluidez de la mezcla de concreto se vuelve insuficiente. Este fenómeno se identifica como un factor clave que contribuye a la disminución observada en la trabajabilidad en el concreto con mayores cantidades de nanopartículas. Estudios realizados en Colombia por Suarez en 2019 llegó a la conclusión que la adición del 2% de nanopartículas optimiza las propiedades reológicas para el trabajo con concreto [92]. Por lo tanto, la formación de grupos silanol y la subsiguiente adsorción de agua en las partículas impactan las propiedades de fluidez del concreto, influyendo en su trabajabilidad y consistencia general [91].

Por otra parte, la caña de azúcar, con una producción de 23 millones de toneladas anuales en Colombia, según cifras de Asocaña para el 2022, es un cultivo principalmente destinado a la producción de azúcar y alcohol carburante. La caña de azúcar, siendo la especie agrícola más eficiente en convertir energía solar a energía química, genera un 76% de residuos durante la producción de azúcar o panela, como el cogollo, hojas, pajas, bagazo, melaza y cachaza. Aunque estos subproductos pueden ser utilizados como materia prima para suplementos en alimentación animal, como ensilajes,

harinas, bloques nutricionales y melote, su aprovechamiento en Colombia, especialmente en comunidades campesinas que no cuentan con altos niveles de tecnificación o de industrialización vertical, es limitado. Los subproductos pueden alcanzar en promedio 2.37 toneladas de bagazo, 0.30 toneladas de cachaza y 0.15 toneladas de melaza por cada tonelada de azúcar producida, los cuales son principalmente utilizados como fuente de alimentación animal, fertilizantes para cultivos, producción de papel o fuente de energía [93].

Otro ejemplo es el cultivo de maíz, el cual ocupa el 8% del área agrícola nacional con alrededor de 400 000 hectáreas y una producción de 3.95 toneladas por hectárea [78]. En los cultivos de maíz, aproximadamente el 50% de la materia orgánica se cosecha en forma de grano, mientras que el resto, compuesto por subproductos como la caña, hojas, tusa, panoja y capacho, pueden alcanzar volúmenes considerables. En el departamento del Meta, investigaciones indican que por cada tonelada de maíz producida anualmente se generan alrededor de 1.26 toneladas de rastrojo, 0.22 toneladas de tusa y 0.21 toneladas de capacho [88]. Estos residuos tienen diversas aplicaciones, como la obtención de fibra para alimentación animal, la producción de etanol y la cobertura del suelo para protegerlo de las condiciones ambientales.

Finalmente, dentro de los cultivos nacionales, el trigo con una producción anual que supera los 800 millones de toneladas a nivel mundial es un cultivo significativo que aporta tanto la paja como la harina de trigo. Estos subproductos desempeñan un papel crucial en la fabricación de papel, materiales de construcción, y son fundamentales en la industria alimentaria y de productos horneados sin gluten. Aunque en Colombia el cultivo de trigo ha perdido relevancia su consumo persiste, afectando la generación de subproductos como el tamo, que antes se empleaba extensamente en construcción y artesanías [94].

Por todo lo expuesto anteriormente sobre la generación de biomasa residual, la síntesis de nanomateriales de silicio a partir de subproductos agrícolas representa una innovadora frontera en la gestión sostenible de productos agroindustriales. Estos procesos, derivados de materias primas como cenizas de biomasa, cáscaras de arroz y residuos vegetales, no solo abren nuevas perspectivas en términos de aplicaciones tecnológicas avanzadas, sino que también contribuyen de manera significativa a mitigar la huella ambiental de la agroindustria. Al aprovechar cenizas y restos vegetales, se puede lograr una doble función: la revalorización de subproductos antes desaprovechados y la obtención de nanomateriales de silicio con propiedades únicas.

En este contexto, las técnicas especializadas de síntesis a nanoescala se vuelven cruciales. Procesos químicos y físicos meticulosos, como la molienda de alta energía en la reducción a nanoescala, se emplean en la obtención de nanopartículas de silicio.

#### 4.2 Métodos de síntesis

Los nanomateriales de silicio generan un gran interés debido a sus características distintivas y diversas aplicaciones en campos como la electrónica, almacenamiento de energía y biomedicina. Utilizando subproductos como la ceniza de desechos de caña de azúcar y la paja de arroz, no solo se reducen los residuos, sino que también se contribuye al desarrollo de técnicas económicas y sostenibles para la síntesis de nanomateriales [95].

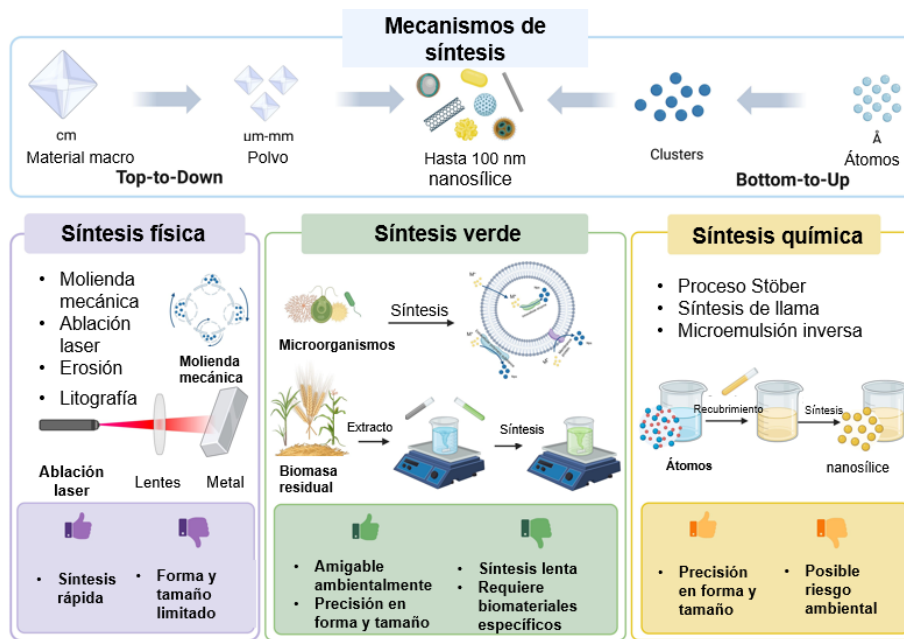


Figura 11. Métodos de síntesis de nanosilice. Tomado de Yan et al. 2024 [96].

La síntesis de nanosilice se puede realizar utilizando diferentes métodos que se clasifican principalmente en métodos top-down, bottom-up y síntesis verde como se presenta en la Figura 11 [36]. Los métodos top-down implican la reducción del tamaño de partículas de sílice a nanoescala a partir de material sólido más grande, utilizando técnicas como la molienda de alta energía o la ablación láser. Estos métodos son eficaces para obtener nanosilice de manera rápida, pero pueden requerir condiciones energéticas intensas. Por otro lado, los métodos bottom-up construyen nanosilice a partir de precursores moleculares o iónicos en solución. Esto incluye técnicas como la sol-gel, donde



los precursores de sílice se polimerizan y condensan en nanoestructuras en solución acuosa u orgánica. Estos métodos bottom-up son versátiles y permiten controlar precisamente el tamaño y la morfología de los nanomateriales sintetizados [97].

Además, la síntesis verde de nanosílice se enfoca en métodos sostenibles y ambientalmente amigables, utilizando microorganismos o biomasa residual como fuentes de sílice. Los microorganismos pueden producir biopolímeros que actúan como matrices para la formación de nanosílice, mientras que la biomasa residual, como la cáscara de arroz o la cáscara de nuez, puede ser transformada en sílice mediante procesos de biomineralización o pirólisis controlada [96].

Normalmente para los precursores de biomasa residual se someten a procesos de incineración, que es una técnica común como primer paso a la transformación de estos subproductos, generando ceniza. Sin embargo, si este material no se trata adecuadamente antes de la incineración, las cenizas resultantes contienen sílice de baja pureza debido al contenido de metal y carbono remanente. El contenido de metal varía dependiendo del subproducto, por ejemplo, el potasio se presenta como el principal metal residual en la cascarilla de arroz, y su presencia promueve la cristalización de la sílice en compuestos como tridimita y cristobalita de baja área superficial en la síntesis de pirólisis controlada [98]. La reacción eutéctica que se da en la pirólisis durante el proceso de combustión entre la sílice, el potasio y el sodio biogénicos retiene residuos de carbono generando este efecto y produciendo partículas de sílice oscuras [99].

Por lo tanto, el pretratamiento de subproductos agrícolas es un paso crucial en la síntesis de nanomateriales de silicio, especialmente como se mencionó, el retiro de metales. Obviamente, el material de partida debe estar lavado con el fin de retirar impurezas y polvo. Seguido se realiza un pretratamiento ácido con una solución de ácido clorhídrico concentrado en caliente, lo cual permite la remoción de metales que se encuentren en el material. Para la ceniza de la cascarilla de arroz ha sido más efectivo utilizar el ácido clorhídrico que otros ácidos como sulfúrico o acético en la remoción de metales [98]. Finalmente, el sólido remanente se calcina con el fin de obtener la ceniza de partida para síntesis de las nanopartículas de sílice.

El tipo de escalamiento industrial de nanopartículas de sílice a partir de los subproductos agrícolas es un factor determinante para la selección y optimización de los diferentes métodos de síntesis en la investigación científica, así como en la calidad de la nanopartícula que se desea obtener. El tratamiento químico involucra extracción ácida o alcalina y su posterior calcinación, precipitación o gelación. Esto implica que a través de tratamiento se puedan realizar síntesis por los métodos clásicos para nanopartículas de sílice como coprecipitación o sol-gel (Figura 12). Altos rendimientos y

productos más puros son algunas de las características del tratamiento químico, junto con la capacidad de control en el tamaño y forma de los productos. Debido a esto, su escalamiento es el más implementado a pesar de sus largos tiempos de reacción y costosos reactivos [100].

### 4.3 Síntesis química y verde

Para entender un poco como la biomasa residual se usa como precursor para el tratamiento químico es importante presentar como tradicionalmente se sintetiza la nanosílice a partir de precursores sintéticos. La método de síntesis química más popular es el método de Stöber, que implica un proceso detallado de sol-gel que comienza con la hidrólisis y condensación de precursores de sílice como el tetraetil ortosilicato (TEOS) o el tetrametil ortosilicato (TMOS) como se presenta en la Figura 12. En una solución alcalina y en presencia de agua y alcohol, los precursores de sílice se hidrolizan, produciendo grupos silanol (Si-OH) en los sitios reactivos de los precursores. Este proceso de hidrólisis se facilita en condiciones básicas, donde la alta concentración de hidroxilos promueve la ruptura de los grupos éster en los precursores de TEOS o TMOS, liberando así grupos silanol [101].

Posteriormente, los grupos silanol reaccionan entre sí mediante condensación para formar enlaces siloxano (Si-O-Si), dando lugar a una red tridimensional de sílice. La formación de estos enlaces se ve influenciada por la temperatura, el pH y la concentración de los reactivos. Por ejemplo, un pH básico promueve una mayor densidad de grupos silanol en la superficie de las nanopartículas de sílice resultantes, lo cual es crucial para la funcionalización posterior o para la afinidad de superficie en aplicaciones específicas. Los grupos silanol en la superficie pueden tener diferentes pKa dependiendo de la densidad y naturaleza de los grupos vecinos, pudiendo estar libres, geminales o vecinales, lo que afecta su capacidad para interacciones químicas específicas o la modificación con agentes de superficie como surfactantes [101].

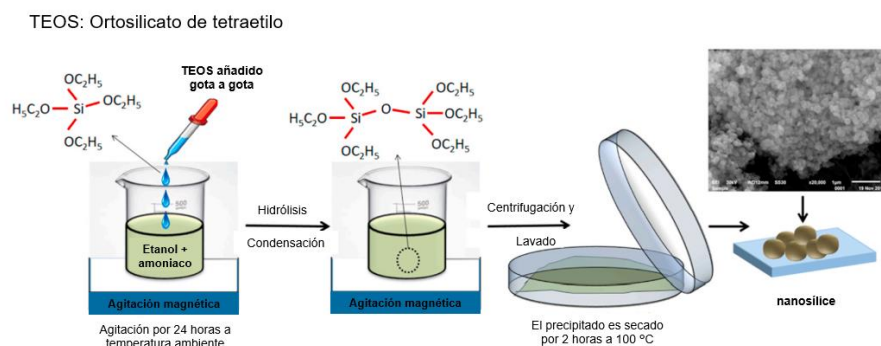


Figura 12. Mecanismo de síntesis de Stöber. Tomado de Khurana et al. 2021 [102].

Las sales disueltas pueden alterar el equilibrio ácido-base en la solución de síntesis, afectando el pH y la disponibilidad de grupos silanol en la superficie de las partículas de sílice. De esta manera, sales como el cloruro de sodio (NaCl) pueden aumentar la fuerza iónica de la solución, lo que a su vez puede modificar la velocidad de hidrólisis de los precursores de sílice y la velocidad de condensación de los grupos silanol, afectando así el tamaño y la distribución de tamaño de partícula de las nanopartículas resultantes [103].

Para controlar el tamaño de las partículas de sílice durante la síntesis, es crucial entender y manejar los parámetros de reacción como el pH, la temperatura y la concentración de precursores. La interrupción o el control de la reacción en un punto específico permite ajustar el tamaño de las partículas obtenidas. Por ejemplo, detener la adición de precursores de sílice en un momento determinado puede limitar la cantidad de sitios de nucleación disponibles, promoviendo así el crecimiento de partículas más grandes o controlando el tiempo de envejecimiento de la solución de síntesis puede influir en la maduración y crecimiento de las partículas [104].

En cuanto a la funcionalización de las nanopartículas de sílice, esta puede ocurrir durante la síntesis misma o en etapas posteriores. Durante la síntesis, se pueden incorporar agentes de acoplamiento silano funcionalizados para introducir grupos orgánicos en la superficie de las nanopartículas de sílice, un ejemplo de esto se verá más adelante en la síntesis de nanosílice como portadores. Por ejemplo, el uso de silanos con grupos funcionales como aminosilanos o metacrilatosilanos durante la síntesis permite la modificación de la superficie de la sílice para mejorar la dispersión en matrices poliméricas o para la unión a sustratos específicos en aplicaciones de recubrimiento. Esta funcionalización controlada es esencial para adaptar las propiedades de las nanopartículas de sílice a requerimientos específicos, como la estabilidad coloidal, la compatibilidad con matrices poliméricas o la capacidad de adsorción de moléculas biológicamente activas en aplicaciones biomédicas o agrícolas [105].

Una modificación común del método de Stöber, involucra la introducción de agentes estructurantes o surfactantes que sirven como plantillas que ayudan a controlar la formación de poros durante la síntesis para la obtención de nanosílice mesoporosa. Estos surfactantes, como los surfactantes catiónicos, aniónicos o no iónicos, actúan como moldes durante la condensación de la sílice, permitiendo la creación de poros ordenados y de tamaño controlado en la estructura tridimensional de la sílice. El CTAB (bromuro de hexadeciltrimetilamonio) es un surfactante catiónico ampliamente utilizado para esta síntesis. La modificación implica la adición de surfactantes que se organizan en micelas en la solución precursora. Estas micelas actúan como plantillas para la formación de poros

durante la polimerización y condensación de los precursores de sílice. La síntesis generalmente se realiza en condiciones de pH neutro a ligeramente básico y a temperaturas controladas, permitiendo la formación gradual de una red mesoporosa de sílice [106].

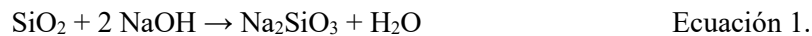
Las propiedades nanoestructuradas de la sílice mesoporosa incluyen una distribución de poros uniforme y controlada en el rango de 2 a 50 nm de diámetro. Los poros de la sílice mesoporosa están revestidos con grupos silanol (Si-OH) y en algunos casos grupos orgánicos derivados del surfactante utilizado. La densidad y naturaleza de estos grupos funcionales en los poros pueden ser diferentes a los encontrados en la superficie externa de las nanopartículas de sílice convencionales, lo que afecta la capacidad de adsorción, la selectividad química y las interacciones con especies químicas en solución[13]. Comparativamente, las propiedades de la superficie de la sílice mesoporosa pueden diferir de las de la nanosílice convencional debido a la mayor accesibilidad y área superficial específica disponible en los poros mesoporosos. Esto puede influir en la eficiencia catalítica, la capacidad de carga de moléculas o la estabilidad de nanomateriales alojados dentro de la estructura porosa. [104].

Luego de la obtención de las nanopartículas en solución, es decir la obtención de soles, transformar los soles (soluciones coloidales) en nanopartículas sólidas de sílice, es común utilizar técnicas de secado controlado, como la evaporación lenta o el secado por atomización. Durante este proceso, el solvente se elimina gradualmente de la solución coloidal, lo que provoca la agregación y la unión de las partículas de sílice en una matriz sólida. Es importante controlar el proceso de secado para evitar la formación de agregados indeseados o la pérdida de las propiedades coloidales deseadas de las nanopartículas.

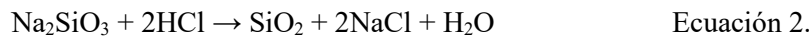
Una gran cantidad de autores han propuesto biomateriales como precursores para replicar este tipo de síntesis, cuya modificación permita tener un menor impacto ambiental y generación de más valor a la agroindustria [81]. La extracción de nanosílice a partir de biomasa residual y cenizas de subproductos agrícolas se realiza principalmente mediante digestión alcalina seguida de neutralización ácida como se ve en la Figura 13. En la revisión realizada por Sakar et al. en 2021 presentan diferentes nanosílices resultados de cambios en los precursores o en las condiciones de reacción [107]. Por ejemplo, la síntesis de una nanosílice altamente pura (91%) a partir de cáscaras de arroz se realizó utilizando NaOH 1N para la digestión alcalina. El proceso produce silicato de sodio, que luego se trata con HCl para precipitar sílice, aunque con impurezas residuales de sodio (Ver Ecuación 1 y 2). La nanosílices también se ha realizado utilizando cenizas de cáscaras de trigo y cáscaras de arroz mediante un proceso similar de extracción alcalina con NaOH seguido de

precipitación ácida con HCl, como reportado por Cui et al. (2015) [108]. Estas nanosílices mesoporosas presentan diámetros aproximados de 227 nm y un área superficial de 8.23 m<sup>2</sup>/g. Otros estudios han explorado la influencia del pH y la utilización de plantillas como el quitosano para controlar el área superficial y el volumen de poro de la nanosílice, evidenciando mejoras significativas en estas propiedades [109].

El mecanismo de reacción del sílice de cáscara de arroz mezclado con solución de NaOH es:



La sílice se precipitó por neutralización ácida del silicato de sodio:



Además, se ha demostrado que la sílice obtenida a partir de cenizas de cáscaras de arroz y otros residuos agrícolas puede ser purificada y modificada químicamente para mejorar sus propiedades, utilizando diversos métodos de precipitación y tratamiento ácido. Estos avances no solo contribuyen a la obtención de nanosílice con características específicas de tamaño de partícula y área superficial, sino que también exploran alternativas más sostenibles, como el uso de ácidos orgánicos en lugar de ácidos fuertes, para minimizar el impacto ambiental de estos procesos [76, 110–113].



Figura 13. Síntesis de nanosílice a partir de biomasa residual. Tomado de Sarkar et al. 2021 [107].

Aún se requieren optimizar partes del proceso de síntesis a gran escala, ya que el tratamiento con ácido y bases, así como la calcinación lleva a la liberación de importantes cantidades de vapores

ácidos al medio ambiente. Si bien la utilización de subproductos agrícolas para la síntesis de nanomateriales presenta ventajas convincentes en términos de sostenibilidad y eficiencia de recursos, es importante evaluar críticamente y considerar posibles inconvenientes y desafíos asociados con este enfoque.

#### 4.3.1 Síntesis biológica

Una alternativa a los tratamientos químicos y térmicos es el tratamiento biogénico, el cual aprovecha las capacidades metabólicas de diferentes microorganismos que producen enzimas, proteínas y exopolisacáridos para procesar el sustrato rico en sílice, biotransformándolo en nanopartículas de sílice [111]. Piela et al. sintetizaron nanopartículas de sílice a partir de la interacción del hongo *F. culmorum* y la cascara de la mazorca de maíz bajo condiciones de estrés en un proceso que involucraba la formación de un complejo enzima-ácido silícico, produciendo nanopartículas esféricas de 40 nm y 70 nm.

Otro estudio llevado a cabo por Yadav et al. involucra el procesamiento de ceniza volante de carbón con la bacteria *Bacillus circulans* MTCC 6811. Donde en un primer momento ocurre una biolixiviación para un posterior tratamiento químico alcalino formando nanoobjetos en forma de varas mesoporosos de 36 nm [112]. En este, los autores sugieren que los productos de la metabolización de la bacteria desempeñan un papel importante en el rompimiento de enlaces aluminosilicato, así como agentes protectores y estabilizadores en la solución. Desafortunadamente, por la especificidad que el tratamiento biogénico implica, se hace poco probable a extrapolar para la síntesis de otros subproductos agrícolas. Si bien el tratamiento biogénico tiene procesos que ambiental y económicamente son muy favorables, se deben tener en cuenta la alta especificidad que se debe tener para poder biotransformar los subproductos agrícolas, donde adicionalmente, procesos extra necesarios presentan retos en su escalabilidad, como por ejemplo la esterilidad de los sustratos de partida o los largos tiempos de biotransformación.

#### 4.4 Nanoportadores

La síntesis química y verde de nanosílice se complementan para aprovechar el conocimiento y los avances en la síntesis química tradicional y aplicarlos a precursores derivados de fuentes naturales y sostenibles. Este enfoque permite la creación de nanoportadores de sílice que no solo actúan como nutrientes, sino también como matrices para la liberación controlada de fertilizantes y pesticidas en

aplicaciones agrícolas. Por ejemplo, nanoportadores mesoporosos de sílice han sido diseñados mediante métodos sol-gel y extracción alcalina con NaOH seguida de precipitación ácida, como documentado en estudios que emplean residuos agrícolas como cáscaras de arroz y trigo [108, 114]. Estos nanoportadores presentan propiedades específicas de tamaño de partícula y área superficial, lo que los hace ideales para encapsular y liberar de manera controlada compuestos activos como fertilizantes y pesticidas. Además, la síntesis verde de nanosílice, utilizando métodos que minimizan el uso de solventes y reactivos químicos nocivos, representa un paso hacia prácticas agrícolas más sostenibles y amigables con el medio ambiente.

Mathur et al. agrupan diferentes estudios presentados en la Tabla 2, que habla sobre el uso de nanoportadores de sílice como nano pesticida y nano fertilizante. Por ejemplo, las nanopartículas de sílice mesoporosa hueca se utilizan como portadoras de microorganismos beneficiosos para el suelo y las plantas. Su estructura porosa y gran área superficial facilitan la carga y protección de microorganismos, asegurando su viabilidad durante el almacenamiento [115]. La liberación controlada de estos microorganismos en el suelo y plantas contribuye a prácticas agrícolas sostenibles. Las partículas mesoporosas tienen la capacidad de almacenar en su interior moléculas y iones que liberan nutrientes controlando factores como el pH del ambiente para realizar su liberación.

*Tabla 2. Nanoportadores usados como pesticidas y fertilizantes.*

<b>Categoría</b>	<b>Tipo</b>	<b>Componentes</b>	<b>Tamaño</b>	<b>Resultado Experimental</b>	<b>Referencia</b>
<b>Nano pesticida</b>	Fertilizante híbrido	Nanosílice, 3-mercaptopropiltrióxosilano (MPTS), hexametildisiloxano (HMDS) para funcionalización	29-37 nm (MPTS), 15-20 nm (HMDS)	Eliminó Efectivamente larvas de plagas de insectos - <i>Spodoptera litura</i> .	[116]
<b>Nano fertilizante (con microorganismos)</b>	Conjugados	Nanosílice, <i>Pseudomonas fivarescens</i>	20-40 nm	Aumentó la firmeza de las hojas por acumulación de sílice y fenoles en plantas de maíz, para combatir físicamente patógenos.	[117]
<b>Nano pesticida</b>	Fertilizante de liberación controlada	Nanosílice mesoporosa, Piraclostrobin para funcionalización, N-(2-hidroxil)propil-3-trimetilamonio quitosano (HTCC)	110 nm con poros de 3.7 nm	Actividad fungicida contra <i>Phomopsis asparagi</i>	[118]

<b>Nano fertilizante (con microorganismos)</b>	Conjugados	Nanosílice, Bacterias solubilizadoras de fosfato ( <i>Pseudomonas stutzeri</i> , <i>Mesorhizobium sp.</i> )	30 nm	Mejóro el contenido de nitrógeno y fósforo en el suelo, aumentó el peso seco de las plantas de berro.	[119]
<b>Nano fertilizante (con microorganismos)</b>	Conjugados de nanosílice encapsulados	Nanosílice-alginato para nanoencapsulación, Bacterias promotoras del crecimiento de las raíces ( <i>Pseudomonas fluorescens</i> , <i>Bacillus subtilis</i> )	No especificado	Mejóro la micropropagación de portainjertos de pistacho y aumentó la longitud de los brotes y el peso fresco.	[120]
<b>Nano fertilizante (con fertilizante tradicional)</b>	Fertilizante de liberación controlada	Gránulos de urea, Nanosílice y Emulsión híbrida de poliacrilato para recubrimiento	30 nm	La nanosílice acuosa reguló la liberación de gránulos de urea	[121]
<b>Nano Fertilizante (con nutrientes orgánicos)</b>	Fertilizante de liberación controlada	Nanosílice, Hidrogel de ácido húmico, Alginato de sodio	No especificado	La solubilidad del alginato de sodio en entornos alcalinos reguló la liberación de ácido húmico	[122]

En 2016, Cao et al. reportaron la síntesis de un pesticida de liberación controlada por medio la carga de piraclostrobina, un poderoso fungicida, en las nanopartículas de sílice mesoporosa para su posterior funcionalización con cloruro de quitosano de N-(2-hidroxil)propil-3-trimetilamonio (HTCC), cubriendo así su estructura. El derivado de quitosano es una molécula anfifílica la cual otorga mayor biocompatibilidad al fungicida. La carga del fungicida en las nanopartículas mesoporosas se dio por la inmersión de estas en una solución en metanol y el cubrimiento con HTCC aprovechando las fuerzas electrostáticas atractivas que tienen con el hidrógeno del grupo silanol. Los autores reportan que estas nanopartículas tenían un 95% de inhibición de la actividad fúngica del *P. asparagi*, lo cual lleva a sugerir que el uso de estas tecnologías puede disminuir la cantidad aplicada de pesticidas en la agroindustria [118].

Más recientemente, Gao et al. en el 2020 presentaron un artículo en el que sintetizaban nanopartículas mesoporosas de organosílice (MON) cargadas con prochloraz, una molécula utilizada como pesticida para el manejo de mojo blanco producido por el hongo *Scleroti sclerotium*, y recubierta con carbonato de calcio para generar una liberación controlada [123]. El método detallado para la síntesis y funcionalización de las nanopartículas (MON) se fundamenta en varias etapas estratégicas. Inicialmente, se disuelve CTAB en una solución acuosa que contiene etanol y trietanolamina (TEA),



lo cual actúa como surfactante plantilla para dirigir la formación de poros en la estructura de sílice durante la polimerización de TEOS y BTES (2,5-bis(trietoxisilil) tiofeno) a 80°C. Esta temperatura y tiempo de reacción son críticos para asegurar una síntesis controlada que resulte en una distribución uniforme de poros mesoporosos en MON, facilitando su posterior funcionalización.

Posteriormente, para eliminar el CTAB y obtener MON libre de surfactante, las nanopartículas se someten a un proceso de reflujo en una mezcla de metanol y ácido clorhídrico concentrado (97:3, v/v). Este paso se repite varias veces para asegurar la eliminación completa del CTAB, esencial para evitar la contaminación y mantener la estabilidad coloidal de las nanopartículas. La funcionalización con grupos carboxilo (MON-COOH) se realiza mediante la reacción de MON con 3-aminopropiltrietoxisilano (APTS) seguido de anhídrido succínico en tolueno anhidro a 80°C como se muestra en la Figura 14 (A). Esta etapa permite la modificación de la superficie de MON con grupos funcionales carboxilo, mejorando su compatibilidad con moléculas orgánicas como pesticidas y facilitando la interacción con sustratos inorgánicos como el calcio durante la mineralización superficial.

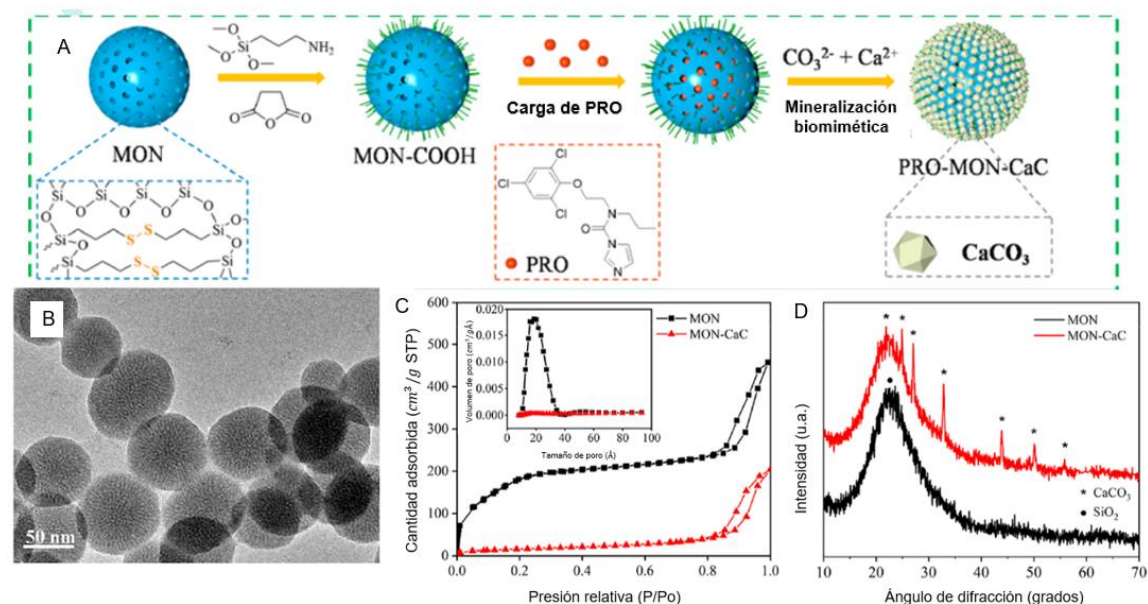


Figura 14. Síntesis de nanoportador de nanosílice para la liberación controlada de PRO (prochloraz), para el manejo de mojo blanco producido por el hongo *Sclerotinia sclerotium* en plantas de canola (*Brassica napus*). MON: nanopartículas mesoporosas de organosílice. MON-CaC: nanopartículas mesoporosas de organosílice recubiertas con carbonato de calcio. Esquema sistemático de la síntesis (A), Micrografía TEM (microscopía electrónica de transmisión) de MON-CaC, isoterma de Adsorción-desorción de  $N_2$  (C), patrones de difracción de rayos X de MON y MON-CaC (D). Tomada de Gao et al. 2020 [123].

Finalmente, la carga de pesticida (PRO) y la mineralización superficial con cloruro de calcio y carbonato de sodio se llevan a cabo para desarrollar PRO-MON-CaC, utilizando métodos que

garantizan una distribución uniforme y estable del pesticida sobre la superficie de MON. Estos pasos están diseñados meticulosamente para maximizar la capacidad de carga del pesticida y asegurar su liberación controlada, así como para fortalecer la estructura de MON con una capa mineral de calcio que mejore su estabilidad y eficiencia en aplicaciones agrícolas específicas. Se caracteriza durante su síntesis por diferentes técnicas como TEM, que permite confirmar el tamaño de partícula, se realizan isotermas de adsorción- desorción para determinar el tamaño de poro y área superficial antes y después del cargue, así como difracción de rayos X para confirmar el cambio en la composición superficial luego del recubrimiento con carbonato de calcio.

El mecanismo de acción del nanoportador se ilustra en la Figura 15. Como producto del metabolismo del hongo en la planta se produce ácido oxálico en el ambiente lo que reaccionan con el recubrimiento de carbonato de calcio, generando un colapso en la nanopartícula liberando la molécula pesticida. Solo el tratamiento PRO-MON-CaC mantuvo su efectividad en el caso tras el contacto con el hongo luego de los 7 días aplicación. La eficacia del PRO-MON-CaC podría atribuirse al transportador MON-CaC, que protege los ingredientes activos contra la degradación prematura e induce su liberación controlada en entornos ácidos y reductores causados por la colonización fúngica. En contraste, con la aplicación estándar del pesticida en un medio emulsionado (PRO EW), ya que sin protección no proporcionaría un efecto prolongada bajo condiciones ambientales adversas [123].

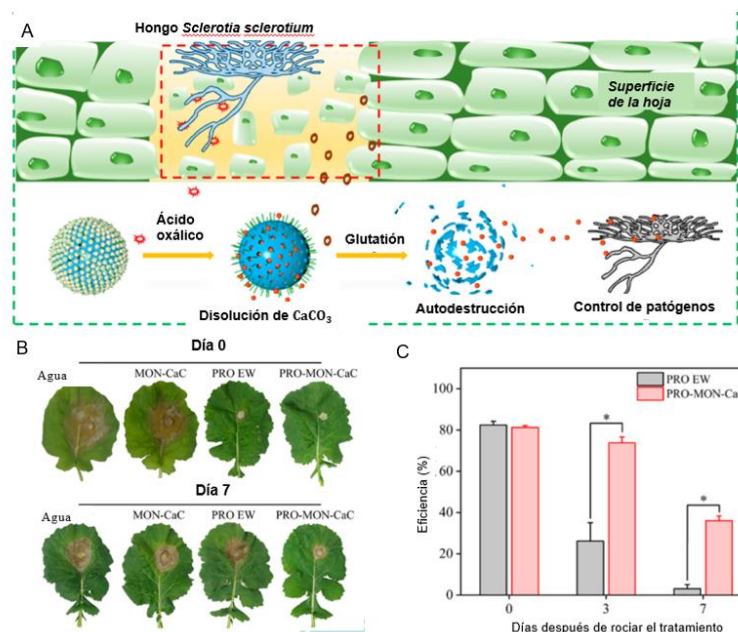


Figura 15. Nanoportador de nanosílice para la liberación controlada de PRO (prochloraz), para el manejo de mojo blanco producido por el hongo *Sclerotia sclerotium* en plantas de canola (*Brassica napus*). Mecanismo de acción del nanoportador (A), resultados comparativos de la aplicación del nanoportador vs el pesticida (B) y la eficiencia de la liberación controlada del pesticida hasta 7 días luego de la aplicación. Tomado de Gao et al. 2020 [123].

Como se han mostrado con diferentes ejemplos, los nanoportadores tienen la capacidad de almacenar compuestos volátiles de origen natural que actúan como insecticidas, como los investigados en el proyecto titulado “Búsqueda in silico de compuestos volátiles de origen natural para el desarrollo sostenible de insecticidas aplicables en el control de plagas de banano y plátano” trabajado por el grupo de investigación en macromoléculas de la Universidad Nacional de Colombia, extendiendo la construcción de soluciones desde la química a problemáticas agrícolas y ambientales. Aquí es importante también destacar que las nanopartículas de sílice pueden tener una acción dual, favoreciendo directamente la planta como lo mostrado en la Tabla 1, y también como “escudo protector” en la extrusión de películas poliméricas, contra la degradación térmica de los compuestos volátiles encapsulados en ella. Esta línea de investigación acompaña a otras realizadas por el grupo que impactan la agroindustria como la impregnación de nanopartículas a polímeros para eliminar la presencia de la bacteria *Pectobacterium carotovorum* en alimentos durante el tiempo de postcosecha [124], o la absorción de mercurio en nanopartículas de hierro soportados sobre una fibra de fique [125].

Las nano portadores de sílice tienen un gran potencial de ser incorporados dentro de matrices poliméricas, como empaques, protegiendo del ataque de hongos a productos agrícolas susceptibles a degradación por la liberación controlada del principio activo. A diferencia de la tecnología que utiliza agentes de inclusión de basados en ciclodextrina como lo ha trabajado Solano et al., los nano portadores sintetizados a partir de residuos agroindustriales son una opción potencialmente más sostenible y económica [126].

## 5. Perspectivas futuras

La optimización en el uso de recursos naturales ha impulsado la investigación en materiales novedosos, como los nanomateriales de silicio, los cuales han demostrado tener repuestas positivas a condiciones óptimas y de estrés, tras su aplicación a cultivos agroindustriales de gramíneas. Estos materiales como insumo agrícola tienen un alto potencial de uso como fertilizante, pesticida o nanoportador, generando expectativas de crecimiento en su uso y en la variedad de productos manufacturados que los contengan. Los mecanismos propuestos de absorción del silicio en las plantas han sido fundamentales para entender los efectos que se ven cuando se aplican nanomateriales. La profundización en estos mecanismos permitirá diseñar nuevos materiales y sistemas de aplicación optimizados que progresivamente integren a los nanomateriales de silicio como insumos agrícolas de alto consumo.

Se sugiere que los estudios realizados sobre los efectos de los nanomateriales de sílice en plantas amplíen la caracterización de estos materiales para poder generar correlaciones que lleven al entendimiento de los fenómenos de absorción y deposición de compuestos de silicio en las plantas, así como, las predicciones sobre las observaciones recopiladas de los experimentos. Se apunta a que las variables reportadas sean el tamaño y morfología de la partícula, también el tipo de partícula, la densidad de grupos silanol, el área superficial efectiva y la carga superficial. El análisis estadístico del conjunto de variables entre las condiciones de aplicación, la especie de las plantas, productos de metabolismo o expresión génica, y las características de las nanopartículas permitirán ampliar el entendimiento de este sistema complejo.

El conocimiento consolidado que explique las interacciones y correlaciones entre los materiales nanoestructurados del silicio y las plantas tiene el potencial de ayudar al entendimiento de mecanismos de absorción, concentraciones y formas óptimas de aplicación, además de los criterios de aceptación y regulación en el mercado global de estos materiales.

Disminuir el impacto ambiental de las actividades agrícolas se debe plantear desde diferentes enfoques, y así como se debe prestar atención a los insumos, también importan líneas como la gestión de subproductos y residuos, y la valorización de estos. Los subproductos agrícolas como precursores de materiales nanoestructurados de sílice han sido estudiados por diferentes autores discutidos en este trabajo, aportando productos a diferentes segmentos del mercado y nuevos materiales sintetizados demostrando su versatilidad en aplicaciones y la capacidad de escalamiento industrial. Finalmente debemos destacar que las investigaciones de países como India o China han sido vanguardistas en el

aprovechamiento de subproductos y generación de productos de valor, un camino que sería muy valioso para Colombia por el tamaño de su agroindustria y la oportunidad consolidar industrias nanotecnológicas de materiales estratégicos.

## Referencias

- [1] United Nations, “World Population Prospects 2022, Online Edition.,” 2022.
- [2] D. Gerten *et al.*, “Feeding ten billion people is possible within four terrestrial planetary boundaries,” *Nat. Sustain.*, vol. 3, no. 3, pp. 200–208, Jan. 2020, doi: 10.1038/s41893-019-0465-1.
- [3] A. B. David Jimenez-Arias, Estefania Carrillo, *Agricultural Research Updates*. New York: Nova Science Publishers Inc., 2017.
- [4] I. H. Elsokkary, “Silicon as a Beneficial Element and as an Essential Plant Nutrient: An Outlook (Review),” *Alexandria Sci. Exch. J.*, vol. 39, no. 3, pp. 534–550, 2018, doi: 10.21608/asejaiqsae.2018.16920.
- [5] D. Coskun *et al.*, “The controversies of silicon’s role in plant biology,” *New Phytologist*, vol. 221, no. 1. Blackwell Publishing Ltd, pp. 67–85, Jan. 01, 2019. doi: 10.1111/nph.15343.
- [6] D. K. Tripathi, V. P. Singh, P. Ahmad, D. K. Chauhan, and S. M. Prasad, *Advances and Future Prospects Silicon in Plants*, First. CRC Press, 2016. doi: 10.1201/9781315369310.
- [7] FAO, “Perspectivas de cosechas y situación alimentaria N.o 4, diciembre 2022,” FAO, Roma, Jan. 2023. doi: 10.4060/cc3233es.
- [8] J. Singh, R. Boddula, and H. Digambar Jirimali, “Utilization of secondary agricultural products for the preparation of value added silica materials and their important applications: a review,” *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 96, no. 1, pp. 15–33, Oct. 2020, doi: 10.1007/s10971-020-05353-5.
- [9] S. Gaur, J. Kumar, D. Kumar, D. K. Chauhan, S. M. Prasad, and P. K. Srivastava, “Fascinating impact of silicon and silicon transporters in plants: A review,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 202, no. March, p. 110885, 2020, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110885.
- [10] H. E. Bergna, “Colloid Chemistry of Silica,” 1994, pp. 1–47. doi: 10.1021/ba-1994-0234.ch001.
- [11] S. Prabha, D. Durgalakshmi, S. Rajendran, and E. Lichtfouse, “Plant-derived silica nanoparticles and composites for biosensors, bioimaging, drug delivery and supercapacitors: a review,” *Environmental Chemistry Letters*, vol. 19, no. 2. Springer Science and Business

- Media Deutschland GmbH, pp. 1667–1691, Apr. 01, 2021. doi: 10.1007/s10311-020-01123-5.
- [12] O. Katz, D. Puppe, D. Kaczorek, N. B. Prakash, and J. Schaller, “Silicon in the Soil–Plant Continuum: Intricate Feedback Mechanisms within Ecosystems,” *Plants*, vol. 10, no. 4, p. 652, Mar. 2021, doi: 10.3390/plants10040652.
- [13] J. G. Croissant, K. S. Butler, J. I. Zink, and C. J. Brinker, “Synthetic amorphous silica nanoparticles: toxicity, biomedical and environmental implications,” *Nature Reviews Materials*, vol. 5, no. 12. Nature Research, pp. 886–909, Dec. 01, 2020. doi: 10.1038/s41578-020-0230-0.
- [14] I. Khan, K. Saeed, and I. Khan, “Nanoparticles: Properties, applications and toxicities,” *Arab. J. Chem.*, vol. 12, no. 7, pp. 908–931, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011.
- [15] S. A. Afolalu, S. B. Soetan, S. O. Ongbali, A. A. Abioye, and A. S. Oni, “Morphological characterization and physio-chemical properties of nanoparticle - review,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 640, no. 1, p. 012065, Nov. 2019, doi: 10.1088/1757-899X/640/1/012065.
- [16] N. Ranjan and R. Kumar, “Nanoparticles: Properties and its 3D printing applications,” *Mater. Today Proc.*, vol. 48, pp. 1316–1319, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2021.09.004.
- [17] E. A. Tejada Villagómez, L. Hernandez-Adame, F. Nieto Navarro, and M. Anzaldo Montoya, “Nanopartículas de silicio como vehículos de transporte para moléculas de interés agrícola,” *Mundo Nano. Rev. Interdiscip. en Nanociencias y Nanotecnología*, vol. 16, no. 30, pp. 1e-20e, Oct. 2022, doi: 10.22201/ceiich.24485691e.2023.30.69732.
- [18] V. S. Smetacek, “Role of sinking in diatom life-history cycles: ecological, evolutionary and geological significance,” 1985.
- [19] R. J. Haynes, “Significance and Role of Si in Crop Production,” *Adv. Agron.*, vol. 146, pp. 83–166, 2017, doi: 10.1016/bs.agron.2017.06.001.
- [20] E. Epstein, “The anomaly of silicon in plant biology,” 1994.
- [21] M. Yuvaraj *et al.*, “Silicon nanoparticles (SiNPs): Challenges and perspectives for sustainable agriculture,” *Physiological and Molecular Plant Pathology*, vol. 128. Academic Press, Nov. 01, 2023. doi: 10.1016/j.pmpp.2023.102161.

- [22] A. Rastogi *et al.*, “Application of silicon nanoparticles in agriculture,” *3 Biotech*, vol. 9, no. 3. Springer Verlag, Mar. 01, 2019. doi: 10.1007/s13205-019-1626-7.
- [23] D. Coskun, D. T. Britto, W. Q. Huynh, and H. J. Kronzucker, “The role of silicon in higher plants under salinity and drought stress,” *Front. Plant Sci.*, vol. 7, no. 2016JULY, pp. 1–7, 2016, doi: 10.3389/fpls.2016.01072.
- [24] J. Cooke and M. R. Leishman, “Consistent alleviation of abiotic stress with silicon addition: a meta-analysis,” *Funct. Ecol.*, vol. 30, no. 8, pp. 1340–1357, 2016, doi: 10.1111/1365-2435.12713.
- [25] M. Luyckx, J. F. Hausman, S. Lutts, and G. Guerriero, “Silicon and plants: Current knowledge and technological perspectives,” *Front. Plant Sci.*, vol. 8, Mar. 2017, doi: 10.3389/fpls.2017.00411.
- [26] Z. Li *et al.*, “Silicon enhancement of estimated plant biomass carbon accumulation under abiotic and biotic stresses. A meta-analysis,” *Agron. Sustain. Dev.*, vol. 38, no. 3, 2018, doi: 10.1007/s13593-018-0496-4.
- [27] Z. Souri, K. Khanna, N. Karimi, and P. Ahmad, “Silicon and Plants: Current Knowledge and Future Prospects,” *Journal of Plant Growth Regulation*, vol. 40, no. 3. Springer, pp. 906–925, Jun. 01, 2021. doi: 10.1007/s00344-020-10172-7.
- [28] J. K. Zhu, “Abiotic Stress Signaling and Responses in Plants,” *Cell*, vol. 167, no. 2. Cell Press, pp. 313–324, Oct. 06, 2016. doi: 10.1016/j.cell.2016.08.029.
- [29] S. Wang, F. Wang, S. Gao, and X. Wang, “Heavy Metal Accumulation in Different Rice Cultivars as Influenced by Foliar Application of Nano-silicon,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 227, no. 7, Jul. 2016, doi: 10.1007/s11270-016-2928-6.
- [30] D. Puppe and M. Sommer, *Experiments, Uptake Mechanisms, and Functioning of Silicon Foliar Fertilization—A Review Focusing on Maize, Rice, and Wheat*, vol. 152. Elsevier Ltd, 2018. doi: 10.1016/bs.agron.2018.07.003.
- [31] O. L. Reynolds, M. P. Padula, R. Zeng, and G. M. Gurr, “Silicon: Potential to promote direct and indirect effects on plant defense against arthropod pests in agriculture,” *Front. Plant Sci.*, vol. 7, no. June2016, pp. 1–13, 2016, doi: 10.3389/fpls.2016.00744.
- [32] D. Debona, F. A. Rodrigues, and L. E. Datnoff, “Silicon’s Role in Abiotic and Biotic Plant



- Stresses,” *Annu. Rev. Phytopathol.*, 2017, doi: 10.1146/annurev-phyto-080516.
- [33] G. J. Gascho, “Silicon sources for agriculture,” 2001.
- [34] J. F. Ma and N. Yamaji, “Silicon uptake and accumulation in higher plants,” *Trends Plant Sci.*, vol. 11, no. 8, pp. 392–397, 2006, doi: 10.1016/j.tplants.2006.06.007.
- [35] J. A. Bhat *et al.*, “Silicon nanoparticles (SiNPs) in sustainable agriculture: Major emphasis on the practicality, efficacy and concerns,” *Nanoscale Advances*, vol. 3, no. 14. Royal Society of Chemistry, pp. 4019–4028, Jul. 21, 2021. doi: 10.1039/d1na00233c.
- [36] W. Pan *et al.*, “Silica nanoparticle accumulation in plants: current state and future perspectives,” *Nanoscale*, vol. 15, no. 37. Royal Society of Chemistry, pp. 15079–15091, Sep. 06, 2023. doi: 10.1039/d3nr02221h.
- [37] V. Selvarajan, S. Obuobi, and P. L. R. Ee, “Silica Nanoparticles—A Versatile Tool for the Treatment of Bacterial Infections,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 8. Frontiers Media S.A., Jul. 15, 2020. doi: 10.3389/fchem.2020.00602.
- [38] R. Yuvakkumar, V. Elango, V. Rajendran, N. S. Kannan, and P. Prabu, “Influence of nanosilica powder on the growth of maize crop (*Zea Mays L.*),” *Int. J. Green Nanotechnol. Biomed.*, vol. 3, no. 3, pp. 180–190, 2011, doi: 10.1080/19430892.2011.628581.
- [39] M. Mukarram, M. M. A. Khan, and F. J. Corpas, “Silicon nanoparticles elicit an increase in lemongrass (*Cymbopogon flexuosus* (Steud.) Wats) agronomic parameters with a higher essential oil yield,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 412, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2021.125254.
- [40] F. Asgari, A. Majd, P. Jonoubi, and F. Najafi, “Effects of silicon nanoparticles on molecular, chemical, structural and ultrastructural characteristics of oat (*Avena sativa L.*),” *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 127, pp. 152–160, 2018, doi: 10.1016/j.plaphy.2018.03.021.
- [41] R. Azimi, M. J. Borzelabad, H. Feizi, and A. Azimi, “Interaction of SiO<sub>2</sub> nanoparticles with seed prechilling on germination and early seedling growth of tall wheatgrass (*Agropyron Elongatum L.*),” *Polish J. Chem. Technol.*, vol. 16, no. 3, pp. 25–29, Sep. 2014, doi: 10.2478/pjct-2014-0045.
- [42] M. Mukarram, P. Petrik, Z. Mushtaq, M. M. A. Khan, M. Gulfishan, and A. Lux, “Silicon nanoparticles in higher plants: Uptake, action, stress tolerance, and crosstalk with

- phytohormones, antioxidants, and other signalling molecules,” *Environ. Pollut.*, vol. 310, Oct. 2022, doi: 10.1016/j.envpol.2022.119855.
- [43] M. Ghorbanpour, H. Mohammadi, and K. Kariman, “Nanosilicon-based recovery of barley (*Hordeum vulgare*) plants subjected to drought stress,” *Environ. Sci. Nano*, vol. 7, no. 2, pp. 443–461, Feb. 2020, doi: 10.1039/c9en00973f.
- [44] D. Sun, H. I. Hussain, Z. Yi, J. E. Rookes, L. Kong, and D. M. Cahill, “Mesoporous silica nanoparticles enhance seedling growth and photosynthesis in wheat and lupin,” *Chemosphere*, vol. 152, pp. 81–91, Jun. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.02.096.
- [45] R. Suriyaprabha, G. Karunakaran, K. Kavitha, R. Yuvakkumar, V. Rajendran, and N. Kannan, “Application of silica nanoparticles in maize to enhance fungal resistance,” *IET Nanobiotechnology*, vol. 8, no. 3, pp. 133–137, 2014, doi: 10.1049/iet-nbt.2013.0004.
- [46] J. Karimi and S. Mohsenzadeh, “Effects of silicon oxide nanoparticles on growth and physiology of wheat seedlings,” *Russ. J. Plant Physiol.*, vol. 63, no. 1, pp. 119–123, Jan. 2016, doi: 10.1134/S1021443716010106.
- [47] A. M. S. Kheir, H. M. Abouelsoud, E. M. Hafez, and O. A. M. Ali, “Integrated effect of nano-Zn, nano-Si, and drainage using crop straw-filled ditches on saline sodic soil properties and rice productivity,” *Arab. J. Geosci.*, vol. 12, no. 15, Aug. 2019, doi: 10.1007/s12517-019-4653-0.
- [48] A. Mushtaq *et al.*, “Synthesis of Silica Nanoparticles and their effect on priming of wheat (*Triticum aestivum* L.) under salinity stress,” 2017, [Online]. Available: [www.researchtrend.net](http://www.researchtrend.net)
- [49] D. M. Naguib and H. Abdalla, “Metabolic Status during Germination of Nano Silica Primed Zea mays Seeds under Salinity Stress,” *J. Crop Sci. Biotechnol.*, vol. 22, no. 5, pp. 415–423, Dec. 2019, doi: 10.1007/s12892-019-0168-0.
- [50] F. Behboudi, Z. T. Sarvestani, M. Zaman Kassaei, S. A. M. Modares Sanavi, and A. Sorooshzadeh, “Improving Growth and Yield of Wheat under Drought Stress via Application of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles,” 2018.
- [51] P. Aqaei, W. Weisany, M. Diyanat, J. Razmi, and P. C. Struik, “Response of maize (*Zea mays* L.) to potassium nano-silica application under drought stress,” *J. Plant Nutr.*, vol. 43, no. 9, pp. 1205–1216, May 2020, doi: 10.1080/01904167.2020.1727508.

- [52] A. Hussain, M. Rizwan, Q. Ali, and S. Ali, "Seed priming with silicon nanoparticles improved the biomass and yield while reduced the oxidative stress and cadmium concentration in wheat grains," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 8, pp. 7579–7588, Mar. 2019, doi: 10.1007/s11356-019-04210-5.
- [53] A. Emamverdian, Y. Ding, F. Mokhberdoran, Y. Xie, X. Zheng, and Y. Wang, "Silicon dioxide nanoparticles improve plant growth by enhancing antioxidant enzyme capacity in bamboo (*Pleuroblastus pygmaeus*) under lead toxicity," *Trees - Struct. Funct.*, vol. 34, no. 2, pp. 469–481, Apr. 2020, doi: 10.1007/s00468-019-01929-z.
- [54] A. Banerjee, A. Singh, M. Sudarshan, and A. Roychoudhury, "Silicon nanoparticle-pulsing mitigates fluoride stress in rice by fine-tuning the ionic and metabolomic balance and refining agronomic traits," *Chemosphere*, vol. 262, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127826.
- [55] N. I. Elsheery, V. S. J. Sunoj, Y. Wen, J. J. Zhu, G. Muralidharan, and K. F. Cao, "Foliar application of nanoparticles mitigates the chilling effect on photosynthesis and photoprotection in sugarcane," *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 149, pp. 50–60, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.plaphy.2020.01.035.
- [56] D. K. Tripathi, S. Singh, V. P. Singh, S. M. Prasad, N. K. Dubey, and D. K. Chauhan, "Silicon nanoparticles more effectively alleviated UV-B stress than silicon in wheat (*Triticum aestivum*) seedlings," *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 110, pp. 70–81, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.plaphy.2016.06.026.
- [57] M. E. F. Abdel-Haliem, H. S. Hegazy, N. S. Hassan, and D. M. Naguib, "Effect of silica ions and nano silica on rice plants under salinity stress," *Ecol. Eng.*, vol. 99, pp. 282–289, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.ecoleng.2016.11.060.
- [58] S. Wang, F. Wang, and S. Gao, "Foliar application with nano-silicon alleviates Cd toxicity in rice seedlings," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, no. 4, pp. 2837–2845, 2015, doi: 10.1007/s11356-014-3525-0.
- [59] M. Rizwan *et al.*, "Effect of foliar applications of silicon and titanium dioxide nanoparticles on growth, oxidative stress, and cadmium accumulation by rice (*Oryza sativa*)," *Acta Physiol. Plant.*, vol. 41, no. 3, p. 0, 2019, doi: 10.1007/s11738-019-2828-7.
- [60] B. Hussain *et al.*, "Foliage application of selenium and silicon nanoparticles alleviates Cd and

- Pb toxicity in rice (*Oryza sativa* L.),” *Sci. Total Environ.*, vol. 712, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.136497.
- [61] D. K. Tripathi, S. Singh, V. P. Singh, S. M. Prasad, D. K. Chauhan, and N. K. Dubey, “Silicon nanoparticles more efficiently alleviate arsenate toxicity than silicon in maize cultivar and hybrid differing in arsenate tolerance,” *Front. Environ. Sci.*, vol. 4, no. JUL, 2016, doi: 10.3389/fenvs.2016.00046.
- [62] A. A. Younis, H. Khattab, and M. M. Emam, “Impacts of silicon and silicon nanoparticles on leaf ultrastructure and *tap1* and *tan2* gene expressions in heat stressed wheat seedlings,” *Biol. Plant.*, vol. 64, pp. 343–352, 2020, doi: 10.32615/bp.2020.030.
- [63] J. Cui, Y. Li, Q. Jin, and F. Li, “Silica nanoparticles inhibit arsenic uptake into rice suspension cells: Via improving pectin synthesis and the mechanical force of the cell wall,” *Environ. Sci. Nano*, vol. 7, no. 1, pp. 162–171, Jan. 2020, doi: 10.1039/c9en01035a.
- [64] L. Nghiem Anh Tuan, L. Thi Kim Dung, N. Quoc Hien, D. Van Phu, and B. Duy Du, “Effect of nanosilica/chitosan hybrid on leaf blast and blight diseases of rice in Vietnam,” *Vietnam J. Chem.*, vol. 54, no. 6, pp. 719–723, 2016, doi: 10.15625/0866-7144.2016-00393.
- [65] A. de Sousa *et al.*, “Silicon dioxide nanoparticles ameliorate the phytotoxic hazards of aluminum in maize grown on acidic soil,” *Sci. Total Environ.*, vol. 693, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.133636.
- [66] G. chao YAN, M. Nikolic, M. jun YE, Z. xi XIAO, and Y. chao LIANG, “Silicon acquisition and accumulation in plant and its significance for agriculture,” *J. Integr. Agric.*, vol. 17, no. 10, pp. 2138–2150, 2018, doi: 10.1016/S2095-3119(18)62037-4.
- [67] M. Wang, L. Gao, S. Dong, Y. Sun, Q. Shen, and S. Guo, “Role of silicon on plant–pathogen interactions,” *Front. Plant Sci.*, vol. 8, no. May, pp. 1–14, 2017, doi: 10.3389/fpls.2017.00701.
- [68] J. F. Ma and N. Yamaji, “A cooperative system of silicon transport in plants,” *Trends Plant Sci.*, vol. 20, no. 7, pp. 435–442, 2015, doi: 10.1016/j.tplants.2015.04.007.
- [69] P. J. O’Reagan and M. T. Mentis, “Leaf silicification in grasses - A review,” *J. Grassl. Soc. South. Africa*, vol. 6, no. 1, pp. 37–43, 1989, doi: 10.1080/02566702.1989.9648158.
- [70] K. Tamai and J. F. Ma, “Characterization of silicon uptake by rice roots,” *New Phytol.*, vol. 158, no. 3, pp. 431–436, 2003, doi: 10.1046/j.1469-8137.2003.00773.x.

- [71] X. Wang, H. Xie, P. Wang, and H. Yin, "Nanoparticles in Plants: Uptake, Transport and Physiological Activity in Leaf and Root," *Materials (Basel)*, vol. 16, no. 8, pp. 1–21, 2023, doi: 10.3390/ma16083097.
- [72] H. Zhang *et al.*, "Nanoparticle cellular internalization is not required for RNA delivery to mature plant leaves," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 17, no. 2, pp. 197–205, Feb. 2022, doi: 10.1038/s41565-021-01018-8.
- [73] D. Sun *et al.*, "Uptake and cellular distribution, in four plant species, of fluorescently labeled mesoporous silica nanoparticles," *Plant Cell Rep.*, vol. 33, no. 8, pp. 1389–1402, 2014, doi: 10.1007/s00299-014-1624-5.
- [74] F. & Factors, "Nano Silica Market Size, Share Global Analysis Report, 2022 – 2030," *FAF-2191*, 2023. <https://www.fnfresearch.com/nano-silica-market>
- [75] S. Research, "Silica Market report forecast 2031," 2023, [Online]. Available: <https://straitresearch.com/report/silica-market>
- [76] J. Virkutyte and R. S. Varma, "Environmentally friendly preparation of metal nanoparticles," *RSC Green Chem.*, no. 19, pp. 7–33, 2013.
- [77] U. of oxford Our world in data, "Agricultural land use," <https://ourworldindata.org/grapher/agricultural-land>, 2022.
- [78] U. of oxford Our world in data, "Global agricultural land use by major crop type," <https://ourworldindata.org/grapher/global-agricultural-land-use-by-major-crop-type>, 2022.
- [79] S. M. Zargar, R. Mahajan, J. A. Bhat, M. Nazir, and R. Deshmukh, "Role of silicon in plant stress tolerance: opportunities to achieve a sustainable cropping system," *3 Biotech*, vol. 9, no. 3, pp. 1–16, 2019, doi: 10.1007/s13205-019-1613-z.
- [80] K. Vishwakarma *et al.*, *Potential Applications and Avenues of Nanotechnology in Sustainable Agriculture*, vol. 1. Elsevier, 2017. doi: 10.1016/B978-0-12-811487-2.00021-9.
- [81] M. Karumanchi, R. Nerella, and I. Mikkili, "An integrated approach on extraction methodologies of nanosilica from cultivated agricultural wastes and microstructural characteristics – A review," *Mater. Today Proc.*, vol. 62, pp. 2883–2891, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.02.476.
- [82] N. K. Mohd, N. N. A. N. Wee, and A. A. Azmi, "Green synthesis of silica nanoparticles using

- sugarcane bagasse,” in *AIP Conference Proceedings*, Sep. 2017, vol. 1885. doi: 10.1063/1.5002317.
- [83] S. K. S. Hossain, L. Mathur, and P. K. Roy, “Rice husk/rice husk ash as an alternative source of silica in ceramics: A review,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 6, no. 4. Taylor and Francis Ltd., pp. 299–313, Oct. 02, 2018. doi: 10.1080/21870764.2018.1539210.
- [84] D. F. Hincapié-Rojas, S. P. Rojas-Hernández, F. Castaño-González, K. N. Parra-Castaño, and L. R. Giraldo-Torres, “Mesoporous silica nanoparticles obtention, functionalization and biomedical applications: A review,” *DYNA (Colombia)*, vol. 87, no. 215. Universidad Nacional de Colombia, pp. 239–253, 2020. doi: 10.15446/DYNA.V87N215.88586.
- [85] J. I. Tobón and O. J. Restrepo, “Análisis comparativo del desempeño del cemento portlan adicionado con nanosílice y humo de cemento.,” vol. 77, 2010.
- [86] M. Alejandro and R. Manzano, “Nanosílice como aditivo para el concreto-caso Colombia.” [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/341600696>
- [87] A. Rodriguez-Otero, V. Vargas, A. Galarneau, J. Castillo, J. H. Christensen, and B. Bouyssiére, “Sustainable Harnessing of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles from Rice Husks: A Review of the Best Synthesis and Applications,” *Processes*, vol. 11, no. 12. Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), Dec. 01, 2023. doi: 10.3390/pr11123373.
- [88] Peñaranda, S. P. Montenegro Gómez, P. Andrea, and G. Abad, “Aprovechamiento de residuos agroindustriales Exploitation of agroindustrial waste in Colombia Exploração de resíduos agroindustriais na Colômbia,” 2017.
- [89] N. F. Molina, O. I. Fragozo Tarifa, and L. Vizcaíno Mendoza, “Residuos agroindustriales como adiciones en la elaboración de bloques de concreto no estructural,” *Cienc. e Ing. Neogranadina*, vol. 25, no. 2, p. 99, Dec. 2015, doi: 10.18359/rcin.1434.
- [90] N. El Ashkar, A. MORSY, and A. TAREK, “Using of Nanoparticles Extracted from Rice Husk as Cementitious Material for Sustainability Issues,” *Stroit. Mater.*, vol. 770, no. 5, pp. 25–31, 2019, doi: 10.31659/0585-430x-2019-770-5-25-31.
- [91] P. P. Abhilash, D. K. Nayak, B. Sangoju, R. Kumar, and V. Kumar, “Effect of nano-silica in concrete; a review,” *Construction and Building Materials*, vol. 278. Elsevier Ltd, Apr. 05, 2021. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2021.122347.

- [92] J. David and P. Suárez, “Efecto de la nanosílice sobre las propiedades reológicas de la matriz cementante y su influencia en el estado endurecido del concreto hidráulico,” 2019.
- [93] E. Lagos Burbano, “Subproductos de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum* L.): usos en alimentación animal y producción de compost,” 2022.
- [94] D. Álvarez Sánchez and D. M. Chaves, “El cultivo de trigo en Colombia: Su agonía y posible desaparición,” *Rev. Ciencias Agrícolas*, vol. 34, no. 2, Dec. 2017, doi: 10.22267/rcia.173402.77.
- [95] S. Chakroborty *et al.*, “Sustainable synthesis of multifunctional nanomaterials from rice wastes: a comprehensive review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 30, no. 42, pp. 95039–95053, Aug. 2023, doi: 10.1007/s11356-023-29235-9.
- [96] G. Yan, Q. Huang, S. Zhao, Y. Liang, and Z. Zhu, “Silicon nanoparticles in sustainable agriculture : synthesis , absorption , and plant stress alleviation,” no. March, pp. 1–13, 2024, doi: 10.3389/fpls.2024.1393458.
- [97] M. M. Sarkar, P. Mathur, T. Mitsui, and S. Roy, “A review on functionalized silica nanoparticle amendment on plant growth and development under stress,” *Plant Growth Regulation*, vol. 98, no. 3. Springer Science and Business Media B.V., pp. 421–437, Dec. 01, 2022. doi: 10.1007/s10725-022-00891-0.
- [98] P. Chen, W. Gu, W. Fang, X. Ji, and R. Bie, “Removal of metal impurities in rice husk and characterization of rice husk ash under simplified acid pretreatment process,” *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 36, no. 3, pp. 830–837, May 2017, doi: 10.1002/ep.12513.
- [99] P. Chen, W. Gu, W. Fang, X. Ji, and R. Bie, “Removal of metal impurities in rice husk and characterization of rice husk ash under simplified acid pretreatment process,” *Environ. Prog. Sustain. Energy*, vol. 36, no. 3, pp. 830–837, May 2017, doi: 10.1002/ep.12513.
- [100] T. H. Liou and C. C. Yang, “Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 176, no. 7, pp. 521–529, Apr. 2011, doi: 10.1016/j.mseb.2011.01.007.
- [101] D. J. Belton, O. Deschaume, and C. C. Perry, “An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances,” *FEBS Journal*, vol. 279, no. 10. pp. 1710–1720, May 2012. doi: 10.1111/j.1742-4658.2012.08531.x.

- [102] S. Khurana, S. Negi, and A. Chandra, "Effect of surface modification of dispersoid on hybrid polymer electrolyte," *Polym. Test.*, vol. 96, p. 107118, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.polymertesting.2021.107118.
- [103] M. Kley, A. Kempter, V. Boyko, and K. Huber, "Silica Polymerization from Supersaturated Dilute Aqueous Solutions in the Presence of Alkaline Earth Salts," 2017. [Online]. Available: <http://pubs.acs.org>
- [104] R. Narayan, U. Y. Nayak, A. M. Raichur, and S. Garg, "Mesoporous silica nanoparticles: A comprehensive review on synthesis and recent advances," *Pharmaceutics*, vol. 10, no. 3. MDPI AG, Sep. 01, 2018. doi: 10.3390/pharmaceutics10030118.
- [105] P. Singh, S. Srivastava, and S. K. Singh, "Nanosilica: Recent Progress in Synthesis, Functionalization, Biocompatibility, and Biomedical Applications," *ACS Biomater. Sci. Eng.*, vol. 5, no. 10, pp. 4882–4898, Oct. 2019, doi: 10.1021/acsbiomaterials.9b00464.
- [106] F. Akhter *et al.*, "A Comprehensive Review of Synthesis, Applications and Future Prospects for Silica Nanoparticles (SNPs)," *Silicon*, vol. 14, no. 14. Springer Science and Business Media B.V., pp. 8295–8310, Sep. 01, 2022. doi: 10.1007/s12633-021-01611-5.
- [107] J. Sarkar *et al.*, "Synthesis of nanosilica from agricultural wastes and its multifaceted applications: A review," *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, vol. 37, p. 102175, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.bcab.2021.102175.
- [108] J. Cui, H. Sun, Z. Luo, J. Sun, and Z. Wen, "Preparation of low surface area SiO<sub>2</sub> microsphere from wheat husk ash with a facile precipitation process," *Mater. Lett.*, vol. 156, pp. 42–45, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.matlet.2015.04.134.
- [109] T. Witoon, M. Chareonpanich, and J. Limtrakul, "Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol–gel process using chitosan as template," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 10–11, pp. 1476–1479, Apr. 2008, doi: 10.1016/j.matlet.2007.09.004.
- [110] S. D. Karande, S. A. Jadhav, H. B. Garud, V. A. Kalantre, S. H. Burungale, and P. S. Patil, "Green and sustainable synthesis of silica nanoparticles," *Nanotechnology for Environmental Engineering*, vol. 6, no. 2. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, Aug. 01, 2021. doi: 10.1007/s41204-021-00124-1.
- [111] A. Pięła *et al.*, "Biogenic synthesis of silica nanoparticles from corn cobs husks. Dependence of the productivity on the method of raw material processing," *Bioorg. Chem.*, vol. 99, Jun.



2020, doi: 10.1016/j.bioorg.2020.103773.

- [112] V. K. Yadav and M. H. Fulekar, "Green synthesis and characterization of amorphous silica nanoparticles from fly ash," 2019. [Online]. Available: [www.sciencedirect.com/www.materialstoday.com/proceedings2214-7853](http://www.sciencedirect.com/www.materialstoday.com/proceedings2214-7853)
- [113] N. Liu, K. Huo, M. T. McDowell, J. Zhao, and Y. Cui, "Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes," *Sci. Rep.*, vol. 3, pp. 1–7, 2013, doi: 10.1038/srep01919.
- [114] F. Adam, T.-S. Chew, and J. Andas, "A simple template-free sol–gel synthesis of spherical nanosilica from agricultural biomass," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 59, no. 3, pp. 580–583, Sep. 2011, doi: 10.1007/s10971-011-2531-7.
- [115] P. Mathur and S. Roy, "Nanosilica facilitates silica uptake, growth and stress tolerance in plants," *Plant Physiology and Biochemistry*, vol. 157. Elsevier Masson s.r.l., pp. 114–127, Dec. 01, 2020. doi: 10.1016/j.plaphy.2020.10.011.
- [116] N. Debnath, S. Das, D. Seth, R. Chandra, S. C. Bhattacharya, and A. Goswami, "Entomotoxic effect of silica nanoparticles against *Sitophilus oryzae* (L.)," *J. Pest Sci. (2004)*, vol. 84, no. 1, pp. 99–105, Mar. 2011, doi: 10.1007/s10340-010-0332-3.
- [117] S. Rangaraj, K. Gopalu, P. Muthusamy, Y. Rathinam, R. Venkatachalam, and K. Narayanasamy, "Augmented biocontrol action of silica nanoparticles and *Pseudomonas fluorescens* bioformulant in maize (*Zea mays* L.)," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 17, p. 8461, 2014, doi: 10.1039/c3ra46251j.
- [118] L. Cao, H. Zhang, C. Cao, J. Zhang, F. Li, and Q. Huang, "Quaternized Chitosan-Capped Mesoporous Silica Nanoparticles as Nanocarriers for Controlled Pesticide Release," *Nanomaterials*, vol. 6, no. 7, p. 126, Jun. 2016, doi: 10.3390/nano6070126.
- [119] N. Boroumand, M. Behbahani, and G. Dini, "Combined Effects of Phosphate Solubilizing Bacteria and Nanosilica on the Growth of Land Cress Plant," *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, vol. 20, no. 1, pp. 232–243, Mar. 2020, doi: 10.1007/s42729-019-00126-8.
- [120] M. Moradipour, R. Saberi-Riseh, R. Mohammadinejad, and A. Hosseini, "Nano-Encapsulation of Plant Growth-Promoting Rhizobacteria and Their Metabolites Using Alginate-Silica Nanoparticles and Carbon Nanotube Improves UCB1 Pistachio Micropropagation," *J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 29, no. 7, pp. 1096–1103, Jul. 2019, doi:

10.4014/jmb.1903.03022.

- [121] Y. Shen, J. Zhou, and C. Du, “Development of a Polyacrylate/Silica Nanoparticle Hybrid Emulsion for Delaying Nutrient Release in Coated Controlled-Release Urea,” *Coatings*, vol. 9, no. 2, p. 88, Jan. 2019, doi: 10.3390/coatings9020088.
- [122] Y. Niu, R. Ke, T. Yang, and J. Song, “pH-Responsively Water-Retaining Controlled-Release Fertilizer Using Humic Acid Hydrogel and Nano-Silica Aqueous Dispersion,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 20, no. 4, pp. 2286–2291, Apr. 2020, doi: 10.1166/jnn.2020.17216.
- [123] Y. Gao *et al.*, “A Bioresponsive System Based on Mesoporous Organosilica Nanoparticles for Smart Delivery of Fungicide in Response to Pathogen Presence,” *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 8, no. 14, pp. 5716–5723, Apr. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c00649.
- [124] M. E. Beltrán Pineda, L. M. Lizarazo Forero, and C. A. Sierra, “Antibacterial fibers impregnated with mycosynthetized AgNPs for control of *Pectobacterium carotovorum*,” *Heliyon*, vol. 10, no. 1, p. e23108, Jan. 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2023.e23108.
- [125] H. R. Zea Ramírez, K. G. Bastidas Gómez, and C. A. Sierra Ávila, “Adsorción de mercurio sobre nanopartículas de hierro soportadas en fibra de Fique: cinética e isoterma de adsorción,” *Ing. y Compet.*, vol. 25, no. Suplemento, Dec. 2023, doi: 10.25100/iyc.v25i4.13109.
- [126] R. J. Solano, C. A. Sierra, and M. Ávila Murillo, “Antifungal activity of LDPE/lauric acid films against *Colletotrichum tamarilloi*,” *Food Packag. Shelf Life*, vol. 24, p. 100495, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.fpsl.2020.100495.