







Caracterización estructural, morfológica y óptica de nanomateriales Ag, Cu y Ag-Cu/TiO₂-nanotubos

Structural, morphological and optical characterization of Ag, Cu and Ag-Cu/TiO₂-NTs nanomaterials

P. Sánchez-Sánchez ^a , N. C. Aguilar-Sánchez ^a , C. Ángeles-Chávez ^b , M. G. Hernández-Cruz ^a 
D. S. García-Zaleta ^a , C. Encarnación-Gómez ^{a,b,*} 

^a División Académica Multidisciplinaria de Jalpa de Méndez, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, 86205, Jalpa de Méndez, Tabasco, México.
^b Instituto Mexicano del Petróleo, 07730, Ciudad de México, México.

Resumen

En el presente trabajo se reporta la caracterización estructural, morfológica y óptica de nanopartículas de Ag, Cu y Ag-Cu depositadas sobre nanotubos de TiO₂ mediante la técnica de impregnación en fase vapor. El soporte nanotubular de TiO₂ presenta una estructura cristalina tetragonal correspondiente a la fase anatasa, que se conserva con la incorporación de las partículas metálicas. Solamente para los materiales con Ag, se observan picos atribuidos a Ag⁰ y los que contienen Cu aparentemente promueven un dopaje sustitucional. Las nanopartículas de Ag presentan una alta dispersión y un tamaño promedio de ~3 nm. El efecto general de las partículas metálicas es el aumento en la absorción óptica y la incipiente aparición de un borde de absorción en ~550 nm para los materiales que contienen Cu. Dadas las conocidas propiedades antimicrobianas de partículas con Ag y Cu, los materiales obtenidos en este trabajo se probaron con inhibidores del crecimiento del hongo *Colletotrichum gloeosporoides*.

Palabras Clave: Nanopartículas de Ag, nanotubos TiO₂, impregnación en fase vapor.

Abstract

In the present work we report the structural, morphological, and optical characterization of Ag, Cu and Ag-Cu nanoparticles deposited on TiO₂ nanotubes by the vapor phase impregnation technique. The TiO₂ nanotubular support has a tetragonal crystalline structure corresponding to the anatase phase, which is preserved by incorporating the metal particles. Only materials with Ag, peaks attributed to Ag⁰ are observed and those containing Cu are introduced into the crystal lattice of TiO₂ in a substitutional doping. The Ag nanoparticles present a high dispersion and an average size of 3.1 nm. The general effect of metal particles is the increased optical absorption at (550 nm) and the incipient appearance of an absorption edge for those containing Cu. Given the known antimicrobial properties of Ag- and Cu-containing particles, the materials obtained in this work were tested with growth inhibitors of the fungus *Colletotrichum gloeosporoides*.

Keywords: Ag nanoparticles, TiO₂ nanotubes, vapor phase impregnation.

1. Introducción

Las propiedades fisicoquímicas de los nanomateriales se han evidenciado en diversos estudios que están dirigidos a generar nuevas aplicaciones en el campo de la electrónica, la óptica, los procesos catalizados, la biotecnología, entre otras (Kokila et al., 2022). Entre los diferentes tipos de nanomateriales, los nanotubos de TiO₂ presentan un área superficial alta (~300 m²/g), por lo que se han utilizado para

depositar fases metálicas dispersas lo que les confiere mayor reactividad química (Uzio & Berhault, 2010).

Para la incorporación de las nanopartículas metálicas, se han implementado diferentes métodos tanto físicos como químicos, ya sea en fase vapor o en fase líquida, los cuales buscan optimizar su desempeño en algún área de interés tanto científica como industrial. En particular, las técnicas en fase vapor han permitido lograr ventajas en el depósito de nanopartículas metálicas sobre su contraparte en fase líquida, en el control del tamaño de partícula, la alta dispersión, las

*Autor para la correspondencia: cecilia.encarnacion@ujat.mx

Correo electrónico: pedro.2s@hotmail.com (Pedro Sánchez-Sánchez), nelly.aguilar@ujat.mx (Nelly Cristina Aguilar-Sánchez), cangeles@imp.mx (Carlos Ángeles-Chávez), mguadalupe.hernandez@ujat.mx (María Guadalupe Hernández-Cruz), david.garcia@ujat.mx (David Salvador García-Zaleta), cecilia.encarnacion@ujat.mx (Cecilia Encarnación-Gómez).

altas velocidades de depósito y la consecuente disminución en el tiempo de obtención del material. Específicamente, las nanopartículas de metales como Ag, Cu, Mg, Fe, Zn y algunos óxidos metálicos están siendo estudiadas dado su potencial como agentes antibacterianos y antifúngicos (Abou El-Nour et al., 2010). Las nanopartículas de Ag y Cu se han utilizado como inhibidores del crecimiento de diversos hongos fitopatógenos como por ejemplo *Pyricularia sp.*, *Fusarium verticillioides*, *Aspergillus flavus* y *Colletotrichum gloeosporoides* (De Almeida et al., 2021; Robles, R. 2019; Pariona et al., 2021). La acción antifúngica de estas nanopartículas está relacionada con la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS) ya que inducen toxicidad y estrés oxidativo al entrar en contacto con el microorganismo (Slavin et al., 2017). Específicamente, *Colletotrichum gloeosporoides* es el agente causal de la enfermedad conocida como antracnosis que se presenta en plantas y frutos como la papaya, el aguacate, el cacao, entre otros. Por ejemplo, en México se producen 27,844 toneladas de cacao, sin embargo, los daños asociados a enfermedades ocasionadas por hongos como *Colletotrichum gloeosporoides* generan importantes pérdidas económicas (Hernández Gómez, 2014).

Por lo tanto, dadas las propiedades antifúngicas que presentan las nanopartículas como Ag y Cu, en el presente trabajo se reportan las características estructurales, morfológicas y ópticas de nanopartículas de Ag, Cu y Ag-Cu soportadas sobre nanotubos de TiO₂ mediante la técnica de impregnación en fase vapor y su efecto en el crecimiento del hongo *Colletotrichum gloeosporoides*.

2. Materiales y métodos

2.1. Síntesis de materiales nanoestructurados

Los materiales que se evaluaron como inhibidores del crecimiento fúngico están constituidos por nanopartículas de Ag, Cu y Ag-Cu depositadas sobre nanotubos de TiO₂. Se identificaron como M/TiO₂-NT (donde M = Ag, Cu y 50%Ag-50%Cu en concentraciones de 1 y 5% p/p). Por una parte, los nanotubos de TiO₂ se sintetizaron mediante la ruta hidrotermal reportada por Kasuga (Kasuga et al., 1998). El tratamiento térmico de los materiales se llevó a cabo a 400 °C durante 2 horas.

Por otra parte, se depositaron partículas de Ag, Cu y Ag-Cu sobre la superficie de los nanotubos de TiO₂ a través de la técnica de impregnación en fase vapor a partir de acetato de plata CH₃COOAg – 99% y acetilacetato de cobre C₁₀H₁₄CuO₄ – 98% como precursores.

Esta técnica de impregnación consiste en la preparación de una mezcla sólida entre los nanotubos de TiO₂ y los precursores metálicos, los cuales son sometidos a dos etapas secuenciales de calentamiento. En la primera, se lleva a cabo la sublimación del precursor y en la segunda, la descomposición y depósito de las partículas metálicas sobre los nanotubos de TiO₂. Las condiciones de depósito fueron las siguientes; temperatura de impregnación 180 °C, temperatura de depósito 400 °C, flujo 100 cm³/min de N₂ y presión total del sistema 400 Torr.

En la Figura 1, se presenta el esquema del equipo utilizado para la síntesis de las nanopartículas metálicas.

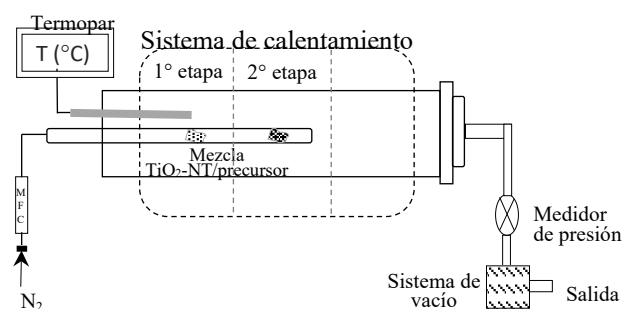


Figura 1. Representación esquemática del sistema de depósito de partículas metálicas por impregnación en fase vapor.

2.2 Caracterización de los sistemas M/TiO₂-NT

2.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases presentes en los materiales M/TiO₂-NT y las características cristalográficas generales se determinaron mediante difracción de rayos X (D2 Phaser Bruker) con detector (Linx Eye) y ánodo de Cu K α (1.54060 Å) operado a 30 kV y 10 mA, con un intervalo de medición $2\theta = 20 - 80^\circ$ y una velocidad de barrido de $2^\circ/\text{min}$.

2.2.2 Microscopía electrónica de transmisión y barrido (HAADF-STEM).

La morfología de los sistemas M/TiO₂-NT se determinó mediante el análisis de las imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión y barrido (HAADF-STEM). El equipo utilizado fue un microscopio JEM-2200FS con un voltaje de aceleración de 200 kV equipado con un cañón de emisión de campo tipo Schottky y una configuración de ultra alta resolución (UHR) (Cs=0.5 mm; Cc=1.1 mm; resolución punto por punto = 0.19 nm) y una columna con filtro de energía tipo omega. Las imágenes de la morfología fueron obtenidas usando un detector anular de gran ángulo (HAADF), el cual colecta electrones provenientes de la dispersión Rutherford. De las imágenes obtenidas mediante HAADF-STEM y el uso del software Digital Micrograph se llevó a cabo el análisis estadístico a partir del conteo de 100 partículas para obtener el tamaño promedio y la desviación estándar de la distribución.

2.2.3 Espectroscopia UV-Vis

Los materiales Ag/TiO₂-NT se analizaron por espectroscopia UV-Vis (2600 Shimadzu) con esfera de integración y un blanco de referencia de sulfato de bario (reflectancia en el visible de ~90%).

2.3 Evaluación del efecto en el crecimiento del fitopatógeno *Colletotrichum gloeosporoides* mediante los materiales M/TiO₂-NT

2.3.1 Obtención de cepas de *Colletotrichum gloeosporoides*

Las cepas de *Colletotrichum gloeosporoides* se obtuvieron a partir de los aislados realizados por Ulín Jiménez (2021) del exocarpio y mesocarpio de mazorcas de cacao (*Theobroma cacao* L.) infestados, quien las identificó como C.761 mediante caracterización morfológica y análisis molecular por la amplificación de la región de ITS1 e ITS4 por PCR.

2.3.2 Evaluación *in vitro* de la actividad antifúngica de materiales M/TiO₂-NT

Se realizó la evaluación de la actividad antifúngica de los materiales M/TiO₂-NT *in vitro*. Cada uno de los nanomateriales fueron adicionados a una concentración de 10,000 ppm en medio PDA. El medio sin nanomateriales se consideró el control. Posteriormente, se realizó la inoculación del hongo *Colletotrichum gloeosporoides* a partir de un cultivo de 8 días de crecimiento, mediante la técnica de punción en el centro de una caja de Petri. La incubación se llevó a cabo a 25 °C ± 2 en oscuridad en la incubadora de baja temperatura (ECOSHEL Model BOD-70), hasta que el crecimiento del micelio de la caja control (PDA inoculado sin nanomateriales) alcanzó el diámetro de la caja. Se determinó el crecimiento radial *in vitro* durante un curso temporal de 2, 4, 6 y 8 dpi (días posteriores a la inoculación). Las mediciones se realizaron con un vernier digital (6 In/150 mm marca Stainless Hardened). Los resultados se expresaron en mm y se utilizaron para calcular el porcentaje de inhibición en el crecimiento del hongo de acuerdo con (1):

$$\%Inhibición = \frac{CMT - CMTT}{CMT} \times 100 \quad (1)$$

Donde: CMT: Crecimiento radial del testigo; CMTT: Crecimiento radial del tratamiento

Cada tratamiento se realizó por triplicado y se calcularon las desviaciones estándar correspondientes. Los resultados se analizaron a través del análisis unidireccional de la varianza y las medias se compararon mediante la prueba de rango múltiple de Tukey ($P < 0.05$).

3. Resultados y discusión

3.1 Caracterización estructural de los materiales Ag, Cu y Ag-Cu/TiO₂-NT.

En la Figura 2 se presentan los difractogramas de rayos X de los sistemas TiO₂-NT y Ag/TiO₂-NT (b). Los nanotubos de TiO₂ presentan reflexiones características de la fase anatasa tetragonal (ICCD 21-1272), en posiciones angulares 2θ de 25.32°, 37.9°, 48.01°, 54.06°, 54.88°, 62.68°, 68.85°, 70.12° y 75.13°. Se denota, asimismo en la Figura 2, los planos cristalográficos atribuidos a cada reflexión. La incorporación de la Ag genera algunos cambios importantes en las características estructurales. A pesar de que la estructura cristalina de la anatasa se conserva, se aprecian picos atribuidos a plata en estado reducido (ICCD 004-0783) en 38.13°, 44.17°, 64.43° y 77.35° correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220) y (311), respectivamente. El incremento en el contenido de Ag aumenta la intensidad de los picos y se aprecian más definidos. Cabe señalar que las reflexiones observadas en 37.9° (anatasa) y 38.13° (Ag⁰) se

traslapan (ver inserto de la Figura 2), lo que genera un incremento aparente en la intensidad total de la reflexión. La predominancia de la estructura de la anatasa después de la incorporación de plata sugiere que las partículas se encuentran dispersas sobre los nanotubos de TiO₂ y en tamaños relativamente pequeños (< 10 nm). No obstante, es necesario corroborarlo por otras técnicas que permitan elucidar la distribución de las partículas y su morfología.

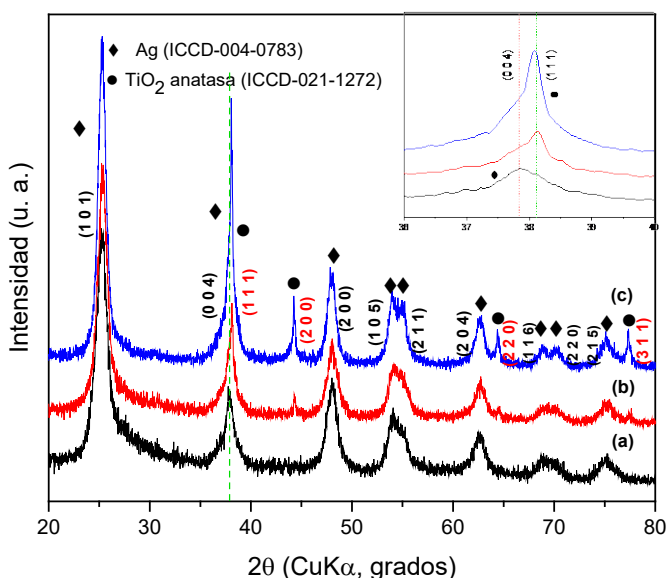


Figura 2. Difractogramas de los materiales (a) TiO₂-NT, (b) 1%Ag/TiO₂-NT, (c) 5%Ag/TiO₂-NT

Del mismo modo, el análisis por DRX de los sistemas con Cu, revelaron cambios poco sustanciales en las características estructurales de la anatasa. En la Figura 3 (a) y (b) se presentan los difractogramas Cu/TiO₂-NT y Ag-Cu/TiO₂-NT. La incorporación del Cu al TiO₂-NT genera un ligero desplazamiento de la reflexión (1 0 1) de la anatasa, hacia ángulos mayores (inserto de la Figura 3 a), lo que sugiere un dopaje de tipo sustitucional dada la similitud en el tamaño de los radios iónicos de 0.68 Å y 0.69 Å, del Ti⁴⁺ y el Cu²⁺, respectivamente. En tanto, el sistema Ag-Cu/TiO₂ presenta características estructurales combinadas de los sistemas con Ag y Cu individuales, tanto en la presencia de algunas reflexiones atribuidas a Ag metálica como al desplazamiento de la reflexión (1 0 1) debido a la inserción de átomos de Cu a la red cristalina de la anatasa. Cabe mencionar que no se observan picos atribuidos a fases con Cu, por ejemplo, óxidos, a pesar de la marcada tendencia de este elemento a la oxidación. Esto puede deberse a las condiciones de síntesis para el depósito de las partículas metálicas, en donde la ausencia de una atmósfera oxidante y la presión de vacío utilizada, favorecen mayormente el dopaje de la anatasa y no la formación de óxidos de cobre (iones). Estos iones de Cu pueden ser capaces de penetrar las barreras celulares de los microorganismos e inhibir su crecimiento, según estudios previos (Pariona et al., 2021).

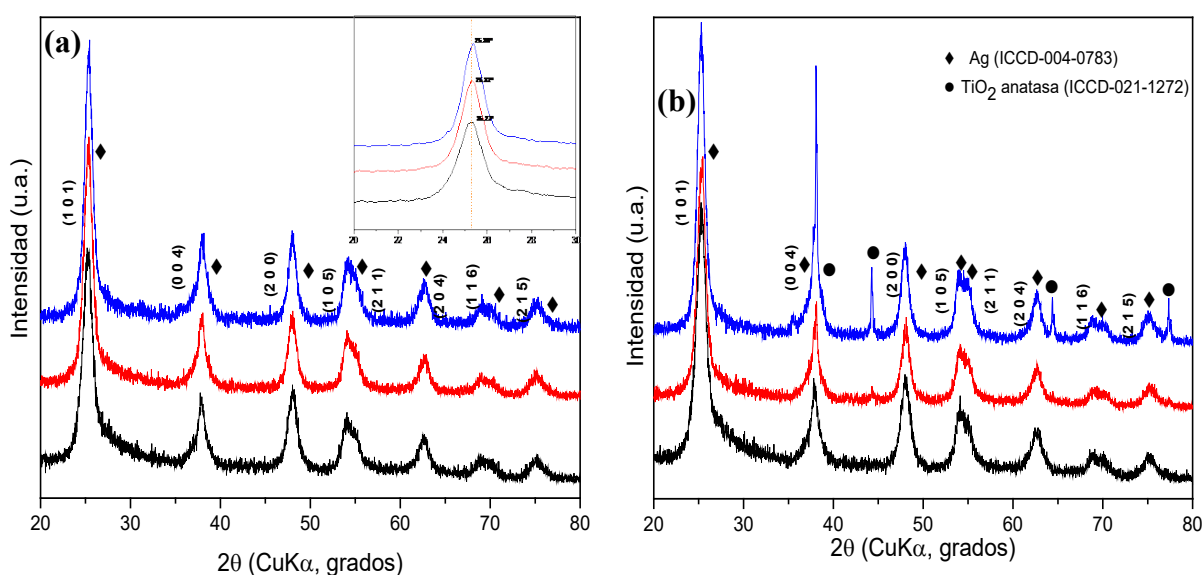


Figura 3. Difractogramas de los materiales (a) Cu/TiO₂-NT y (b) Ag-Cu/TiO₂-NT

3.2 Determinación de la morfología y tamaño de partícula de los materiales M/TiO₂-NT.

Los resultados de la caracterización morfológica realizada mediante microscopía electrónica de transmisión y barrido se presentan en la Figura 4 (a). Únicamente se muestran las imágenes de los sistemas con Ag al 5% p/p, para verificar la presencia de partículas metálicas, así como su dispersión aparente. Como se ha reportado previamente, los nanotubos de TiO₂ están conformados por multiparedes cuya distancia de separación entre las mismas es de ~0.75 nm, diámetro interno de ~5 nm y diámetro externo de ~10 nm (Cortes-Jácome et al., 2007). En la Figura 4 (a) además de la morfología típica del nanotubo, se pueden apreciar algunos puntos oscuros dispersos relacionados con las partículas metálicas depositadas sobre el TiO₂.

Para validar la presencia de Ag, se utilizó la técnica de HAADF-STEM (Figura 4 b), que permite identificar a los elementos de mayor masa atómica a través de la diferencia en contraste. A su vez, la imagen de HAADF-STEM permite medir con mayor precisión el tamaño de partícula promedio. Es importante mencionar, como se ha reportado previamente, que el área superficial específica de los nanotubos de TiO₂ utilizados en este estudio, tienen un área superficial de 300 m²/g (Rendón-Rivera et al., 2011), lo que permite dispersar de manera eficiente metales o fases activas que puedan contribuir a la inhibición del crecimiento de ciertas cepas. Como inserto en la Figura 4 (b) se muestra la distribución de tamaño de partícula con un promedio de ~3 nm. Asimismo, el valor de la desviación estándar es bajo (0.73 nm), lo que denota una dispersión de los tamaños de partícula muy cercanos al valor medio.

3.3 Determinación de las propiedades ópticas de los nanomateriales M/TiO₂-NT

En la Figura 5 se presentan los resultados de la caracterización de los nanomateriales mediante espectrofotometría UV-Vis. Como puede observarse, el inicio de la absorción óptica atribuida al TiO₂ está en 400 nm, aproximadamente. La incorporación de los diferentes metales en el TiO₂ induce un incremento en la absorción óptica y una incipiente aparición de un borde cerca de 550 nm, específicamente para el caso de los materiales con Cu y Ag-Cu. Para el caso de los materiales con Ag, no se aprecia este borde de absorción, únicamente se observa un aumento en la absorbancia. Estas diferencias en la absorción óptica por parte de los materiales con Ag o Cu puede deberse a que, por un lado se obtienen nanopartículas de Ag y por el otro, el Cu se introduce en la red cristalina del TiO₂ en un dopaje sustitucional de acuerdo con los resultados de DRX.

3.4 Inhibición en el crecimiento del fitopatógeno *Colletotrichum gloeosporoides* mediante M/TiO₂-NT

El mayor diámetro de crecimiento de *Colletotrichum gloeosporoides* en los controles se obtuvo a los 8 días posteriores a la inoculación (dpi), en condiciones ideales para el crecimiento del hongo. En la Figura 6 (a-d) se presentan las imágenes comparativas de los cultivos con una concentración 10,000 ppm.

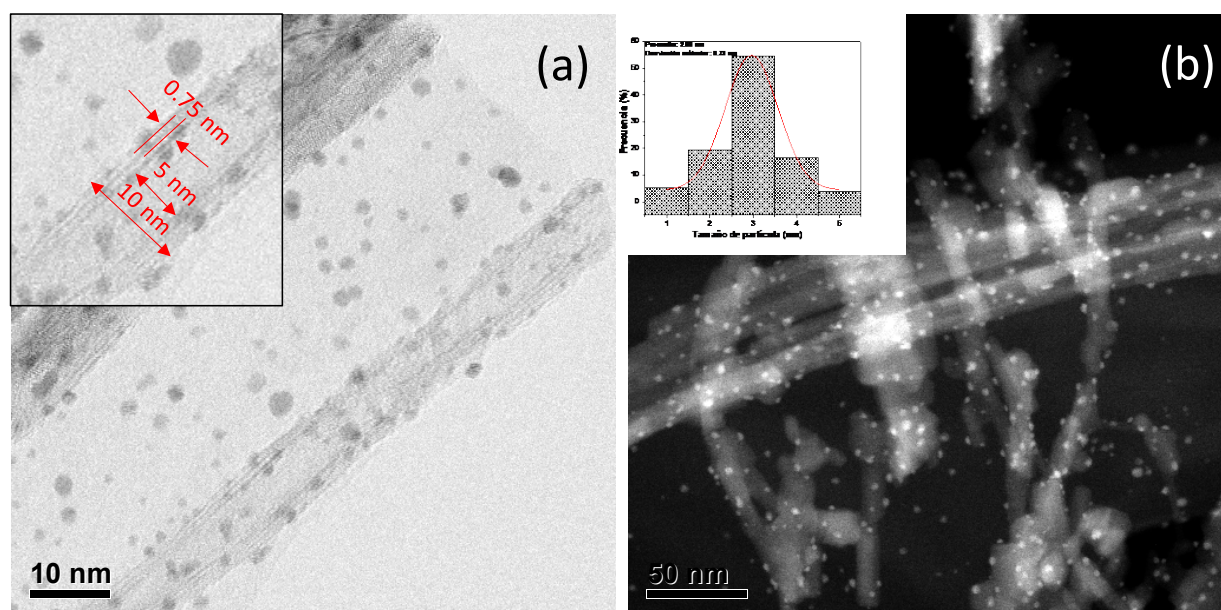


Figura 4. Micrografías del material 5%Ag/TiO₂-NT (a) STEM; (b) HAADF-STEM.

Los nanomateriales con Cu y Ag-Cu con contenido metálico del 1 y 5% p/p (Cu y Ag-Cu) presentaron una baja capacidad de inhibición en el crecimiento del hongo, en comparación con los sistemas con Ag al 1 y 5% p/p. Específicamente, los materiales 1 y 5% Ag/TiO₂-NT tienen la mayor capacidad de inhibición en el crecimiento del hongo en 21.8 y 54.6%, respectivamente. No obstante, aunque la inhibición para los materiales con Cu (5% Cu y 5% Ag-Cu) no fue significativa, se aprecian cambios en la morfología del crecimiento radial del hongo, posiblemente debido al estrés generado por la interacción con los nanomateriales.

Tabla 1. Inhibición fúngica comparativa (promedio de los tres aislamientos de *Colletotrichum gloeosporoides* obtenidos de la confrontación con los nanomateriales evaluados.

Tratamiento	Crecimiento radial promedio (mm)	Inhibición fúngica* (%)
5%Ag/TiO ₂ -NT	33.7±1.49	54.6 ^a
5%Cu/TiO ₂ -NT	64.52±1.2	13.17 ^b
5%Ag-Cu/TiO ₂ -NT	73.8±1.92	0.68 ^c

En la Tabla 1 se presentan los valores del porcentaje de inhibición para los materiales con un contenido metálico del 5%.

*Valores estimados a partir de los datos de crecimiento fúngico del control para el bioensayo correspondiente. Letra minúscula en superíndice distinto son significativamente diferentes ($p < 0.05$).

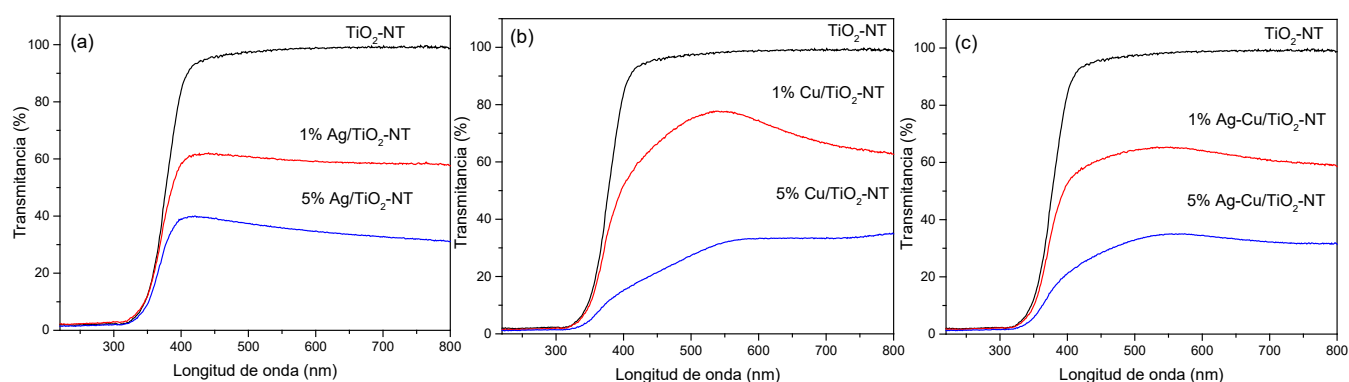


Figura 5. Espectros UV-vis de los nanomateriales (a) Ag, (b) Cu y (c) Ag-Cu/TiO₂-NT.

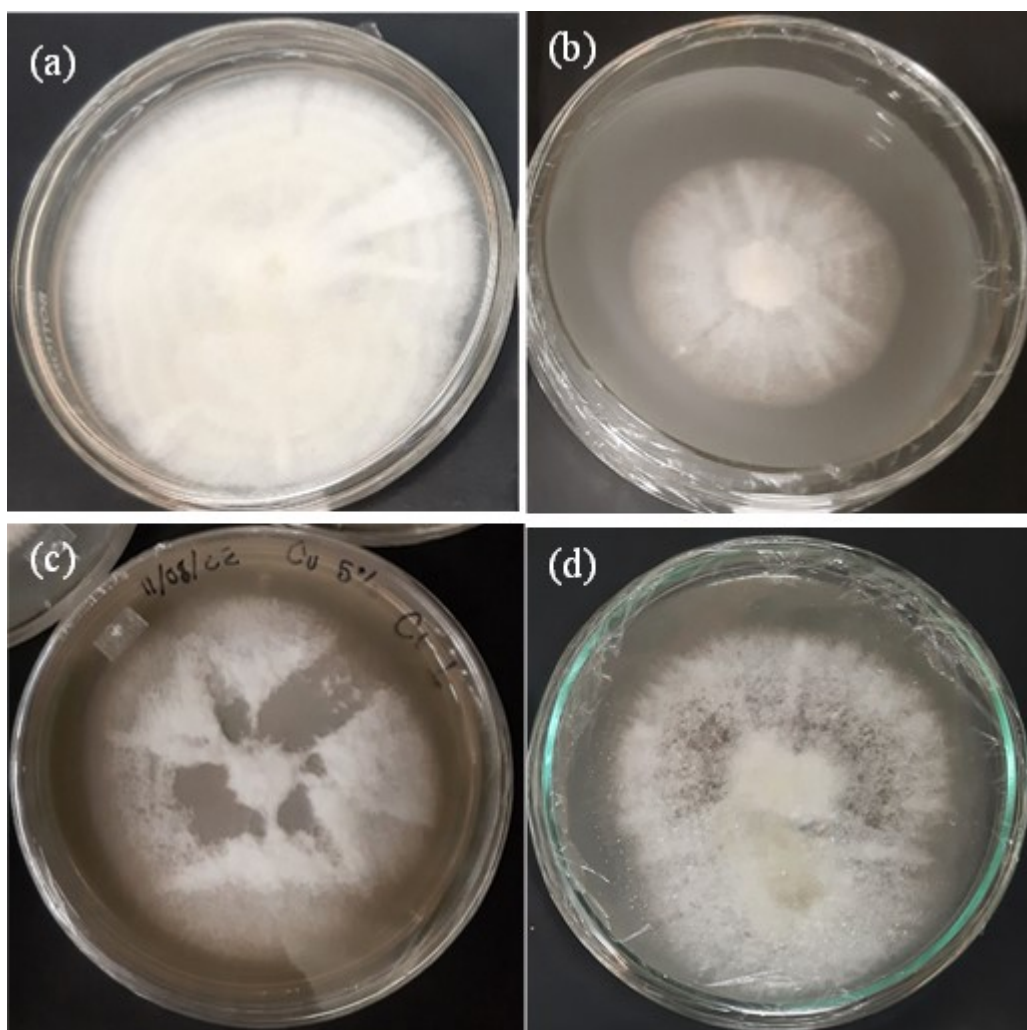


Figura 6. Fotografías del crecimiento radial del hongo *Colletotrichum gloeosporoides* a 8dpi. (a) Control; (b) 5% Ag/TiO₂-NT; (c) 5% Cu/TiO₂-NT; (d) 5% Ag-Cu/TiO₂-NT

4. Conclusiones

Es evidente que la mayor concentración de Ag promueve una mayor interacción con el hongo, lo que induce una disminución en su crecimiento. Aunque la capacidad de inhibición en el crecimiento de ciertos fitopatógenos mediante la aplicación de nanopartículas de Cu ha sido evidenciada en diversos estudios (Raffi et al., 2010; Paszkiewicz et al., 2016), en el presente trabajo no se aprecia un efecto sinérgico con las nanopartículas de Ag, posiblemente debido a que el Cu se integra a la red del TiO₂ y no contribuye con la Ag a la formación de iones que puedan interactuar de manera efectiva y penetrar en las paredes celulares de los microorganismos. En un estudio reportado por (Lamsal et al., 2011), se observa un porcentaje de inhibición en el crecimiento del hongo *Colletotrichum gloeosporoides* del 84.56%. Aunque en el presente trabajo no se alcanza un porcentaje de inhibición tan alto, si hay un efecto de las nanopartículas de Ag, dadas las propiedades fisicoquímicas evidenciadas, por lo que es de interés su estudio.

Los nanomateriales sintetizados mediante la técnica de impregnación en fase vapor presentan propiedades estructurales, morfológicas y ópticas que pueden favorecer la inhibición del crecimiento de ciertos fitopatógenos como el *Colletotrichum gloeosporoides*. No obstante, es necesario modificar algunos parámetros de síntesis para obtener nanopartículas con una composición química y morfología adecuadas que puedan generar un efecto sinérgico entre Ag y Cu, dada las propiedades antifúngicas que estos materiales poseen. Asimismo, se deben realizar otros estudios para determinar la concentración mínima necesaria de las nanopartículas, así como el mecanismo mediante el cual estas son capaces de inhibir el crecimiento del hongo *Colletotrichum gloeosporoides* en conjunto con un análisis más profundo de los factores que inciden en esta actividad.

Referencias

- Abou El-Nour, K. M. M., Eftaiha, A., Al-Warthan, A., & Ammar, R. A. A. (2010). Synthesis and applications of silver nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 3(3), 135–140.
- Cortes-Jácome, M. A., Morales, M., Angeles Chavez, C., Ramírez-Verduzco, L. F., López-Salinas, E., & Toledo-Antonio, J. A. (2007). WO_x/TiO₂ catalysts via titania nanotubes for the oxidation of dibenzothiophene. *Chemistry of Materials*, 19(26), 6605–6614.
- De Almeida, A. S. F., Corrêa Junior, A., & Bentes, J. L. da S. (2021). Synthesis of silver nanoparticles (AgNPs) by *Fusarium concolor* and inhibition of plant pathogens. *Summa Phytopathologica*, 47(1), 9–15.
- Kasuga, T., Hiramatsu, M., Hoson, A., Sekino, T., & Niihara, K. (1998). Formation of titanium oxide nanotube. *Langmuir*, 14(12), 3160–3163.
- Kokila, G. N., Mallikarjunaswamy, C., & Ranganatha, V. L. (2022). A review on synthesis and applications of versatile nanomaterials. In *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*.
- amsal, K., Kim, S. W., Jung, J. H., Kim, Y. S., Kim, K. S., & Lee, Y. S. (2011). Application of silver nanoparticles for the control of *Colletotrichum* species in vitro and pepper anthracnose disease in field. *Mycobiology*, 39(3), 194–199.
- Olea, A. F., Bravo, A., Martínez, R., Thomas, M., Sedan, C., Espinoza, L., Zambrano, E., Carvajal, D., Silva-Moreno, E., & Carrasco, H. (2019). Antifungal activity of eugenol derivatives against *Botrytis cinerea*. *Molecules*.
- Pariona, N., Basurto Cereceda, S., Mondaca, F., Carrión, G., & Mtz-Enriquez, A. I. (2021). Antifungal activity and degradation of methylene blue by ZnO, Cu, and Cu₂O/Cu nanoparticles, a comparative study. *Materials Letters*, 301, 130182.
- Paszkiwicz, M., Gołębiewska, A., Rajski, Ł., Kowal, E., Sajdak, A., & Zaleska-Medynska, A. (2016). Synthesis and characterization of monometallic (Ag, Cu) and bimetallic Ag-Cu particles for antibacterial and antifungal applications. *Journal of Nanomaterials*, 2016.
- Raffi, M., Mehrwan, S., Bhatti, T. M., Akhter, J. I., Hameed, A., Yawar, W., & Ul Hasan, M. M. (2010). Investigations into the antibacterial behavior of copper nanoparticles against *Escherichia coli*. *Annals of Microbiology*, 60(1), 75–80.
- Rendón-Rivera, A., Toledo-Antonio, J. A., Cortés-Jácome, M. A., & Angeles-Chávez, C. (2011). Generation of highly reactive OH groups at the surface of TiO₂ nanotubes. *Catalysis Today*, 166(1), 18–24.
- Slavin, Y. N., Asnis, J., Häfeli, U. O., & Bach, H. (2017). Metal nanoparticles: Understanding the mechanisms behind antibacterial activity. *Journal of Nanobiotechnology*, 15(1), 1–20.
- Tapia Rodríguez, A., Ramírez Dávila, J. F., Salgado Siclán, M. L., Castañeda Vildózola, Á., Maldonado Zamora, F. I., & Lara Díaz, A. V. (2020). Distribución espacial de antracnosis (*Colletotrichum gloeosporioides* Penz) en aguacate en el Estado de México, México. *Revista Argentina de Microbiología*, 52(1), 72–81.
- Uzio, D., & Berhault, G. (2010). Factors governing the catalytic reactivity of metallic nanoparticles. *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 52(1), 106–131.