

# Evaluación cuantitativa de fenómenos triboeléctricos en modelos biológicos: Estudio de los mecanismos biofísicos responsables del efecto insecticida de nanomateriales

Quantitative evaluation of triboelectric phenomena in biological models: A study of the biophysical mechanisms responsible for the insecticidal effect of nanomaterials

Presentación: 6-7/10/2020

Doctorando:

**Javier Gustavo Gitto**

Investigación y de Desarrollo en Electrónica Aplicada (INDEA), Centro Regional de Investigación y Desarrollo en Computación y Neuroingeniería (CeReCoN), Laboratorio de Electrostatica y Materiales Dieléctricos, Facultad Regional Mendoza, Universidad Tecnológica Nacional - Argentina  
jgitto@frm.utn.edu.ar

Director:

**Teodoro Stadler**

Co-directores:

**Mauricio D. Pérez, Carlos Puliafito**

## Resumen

Los nanomateriales son considerados “*las herramientas del futuro*” debido a su amplia gama de aplicaciones tecnológicas. Recientemente, la alúmina microparticulada nano-diseñada (NSA/NAIP), un material que tiene propiedades insecticidas ha ganado importancia debido a su uso potencial para el control de plagas en el agro. Las nanopartículas de alúmina se sintetizan a través del método de combustión, en el que el reactivo y la metodología de síntesis son las variables que determinan las características de las partículas resultantes, el tamaño, la estructura, efectos cuánticos, así como las propiedades dieléctricas y magnéticas. La actividad insecticida de la NSA también depende de su contraparte, la carga eléctrica del cuerpo del insecto, cuya magnitud varía con la especie, su movilidad y sustrato sobre el cual se desplaza. Los primeros trabajos sobre el nanoinsecticida NSA describen su mecanismo de acción como secuestro de las ceras cuticulares de los insectos; sin embargo, aún es necesario determinar y cuantificar el mecanismo a través del cual las partículas de NSA se adhieren al cuerpo de los insectos antes de ejercer su actividad insecticida. Con la finalidad de comprender en detalle el fenómeno de adherencia de las partículas a superficies biológicas, en esta tesis, se estudia la actividad triboeléctrica del cuerpo de los insectos, la carga electrostática de las nanopartículas de la NSA y su correlación

con la actividad insecticida, utilizando como modelo biológico a dos especies de insectos plaga del grano almacenado (*Sitophilus oryzae* y *Oryzaephilus surinamensis*), y una especie de control (*Tenebrio molitor*) para ajustes y validación del método de medición que se expone aquí. Esta investigación se ofrece como un avance de tesis.

**Palabras clave:** nanoinsecticidas, triboelectrificación, mediciones electrostáticas, modo de acción

## Abstract

Nanomaterials are considered "the tools of the future" due to their wide range of technological applications. Recently, microparticulate nano-engineered alumina insecticide powders (NSA/NAIP), a material that has insecticidal properties, has gained importance due to its potential use for pest control in agriculture. Alumina nanoparticles are synthesized through the combustion method, in which the reagent and the synthesis methodology are the variables that determine the characteristics of the resulting particles, the size, the structure, quantum effects, as well as the dielectric and magnetic properties. The insecticidal activity of NSA also depends on its counterpart, the electrical charge of the insect's body, whose magnitude varies according to the species, mobility, and the substrate on which its displacement. The first works on the nanoinsecticide NSA describe its mechanism of action as a sequester of cuticular waxes from insects; however, it is still necessary to determine and quantify the mechanism through which NSA particles adhere to the body of insects before exerting their insecticidal activity. In order to understand in detail, the phenomenon of adherence of the particles to biological surfaces, this thesis study, the triboelectric activity of insects body, the NSA's nanoparticles electrostatic charge as well as their correlation with the insecticidal activity by using two species of insects pest of stored grain (*Sitophilus oryzae* y *Oryzaephilus surinamensis*), and a control specimen (*Tenebrio molitor*) for adjustments and the measurement method validation that is exposed here. This research is offered as a thesis advance.

**Keywords:** nanoinsecticides, triboelectrification, electrostatic measurements, mode of action

## Introducción

En el mundo se reconoce una marcada tendencia hacia la reducción del uso de insecticidas de síntesis orgánica y su reemplazo por sustancias selectivas y de baja toxicidad para mamíferos. Esta tendencia surge, en parte, de la necesidad de encontrar nuevas alternativas a los insecticidas convencionales, debido al desarrollo de resistencia por parte de los insectos (Picollo de Villar et al., 1992), así como de la preocupación de los consumidores y entes reguladores sobre los residuos de pesticidas en los alimentos. Entre las alternativas posibles a los insecticidas de síntesis orgánica, se encuentran los extractos vegetales y aceites esenciales (Ogendo et al., 2008), así como los polvos inertes (PIs), tales como la tierra de diatomeas (DE), el caolín y los nanoinsecticidas en polvo (Vardeman et al., 2007; Stadler et al., 2010 a,b). Los polvos inertes (PIs) con propiedades insecticidas, son productos que reúnen muchas de las características del insecticida ideal tales como baja toxicidad para el hombre y el ambiente, bajo costo y baja probabilidad de causar resistencia en los insectos. Los primeros casos documentados del uso de PIs datan de 2000 a.C. y se relacionan con el empleo de tierras de diatomeas (DE) para el control de plagas en China (Allen, 1972). Las cenizas y el carbonato de sodio fueron utilizados en el antiguo Egipto (1500 a.C.) y documentados (Panagiotakopulu et al., 1995). La utilización de polvos insecticidas inorgánicos como DE y cenizas para el control de plagas en granos almacenados constituyen una estrategia amigable para la salud del hombre y del ambiente (Bridgeman, 2000), en contraste con los pesticidas convencionales como la fosfina y bromuro de metilo entre otros, que requieren medidas de protección especiales.

El reciente hallazgo de un nanomaterial (NSA/NAIP) con propiedades insecticidas, de baja toxicidad para el hombre y para el ambiente (Stadler et al., 2010 a, b, c), ofrece una excelente alternativa para la sustitución de pesticidas peligrosos por los Nano insecticidas, una tecnología innovadora y de bajo riesgo, con un alto potencial para optimizar el control de plagas en el agro, la industria y en programas para la protección de la salud humana y animal. El Nano insecticida NSA es un producto avanzado con propiedades especiales, en cuanto al tamaño de partícula, estado de agregación, área específica, efectos cuánticos y carga eléctrica, que tienen su origen en una tecnología de síntesis específica. Tratándose de un producto reciente, el mecanismo de acción de la NSA ha sido poco estudiado hasta el momento, por lo que resulta prioritario el análisis en profundidad de los procesos involucrados en la eficacia del insecticida, con la finalidad de mejorar y ampliar el uso de este nuevo tipo de producto.

## Desarrollo

El Nano insecticida NSA actúa sobre la base de cargas electrostáticas de las partículas que componen su agregados, ya que en los nanomateriales obtenidos a partir de síntesis por oxidación de metales (Vollath, 2007), las partículas resultantes son dipolos permanentes con cargas eléctricas fijas, donde la interacción dipolo-dipolo promueve la formación de agregados con resistencia a las fuerzas de disociación. En aquellos insectos que exhiben cargas eléctricas propias, generadas por triboelectrificación, los agregados de nanopartículas se adhieren firmemente a la superficie corporal y la capa de cera de la cutícula es “secuestrada” por el Nano insecticida, a través de fenómenos de absorción, debido a su alta superficie específica ( $14\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Este proceso conduce finalmente a la muerte del insecto por deshidratación, como consecuencia de la pérdida de las ceras cuticulares.

Considerando que, por una parte, la carga eléctrica de los agregados de nanopartículas es una de las variables de las que depende la eficacia del Nano insecticida NSA, y que ésta depende a su vez del proceso de síntesis (Karasev et al., 2004), la relación entre las diferentes variantes en el proceso de fabricación y la carga eléctrica de la NSA resultante necesitan ser estudiadas en detalle. Por otra parte, las propiedades triboeléctricas del cuerpo de los insectos varían de especie en especie y con el sustrato sobre el cual éstos se desplazan (McGonigle et al., 2002; Jackson & McGonigle, 2005; Hunt et al., 2005), de modo que el estudio de la carga eléctrica de los insectos permitirá elucidar el mecanismo de acción de la NSA. El estudio de ambos parámetros y la correlación de éstos con los datos de actividad insecticida del producto permitirá disponer de información para la reingeniería de la NSA y para el diseño de nuevas variantes, más eficaces y específicas en el control de plagas.

## Configuración experimental

Se midió la carga triboeléctrica en insectos, la carga electrostática de polvos insecticidas y la carga eléctrica en granos de trigo. El método de evaluación de carga triboeléctrica fue validado desde Greason (2000) mediante el uso de una esfera de acero inoxidable ( $\varnothing$  2 mm) que se desliza a lo largo de una rampa de cartón ligeramente curvada hacia adentro (400 mm de largo y 50 mm de ancho) recubierta con una capa suave ( $1,5 \pm 0,5$  mm) de pasta de trigo seca (harina de trigo y agua). Para la calibración del aparato, la rampa se fijó con inclinación  $\Phi$  a  $30^\circ$  haciendo que la esfera de acero inoxidable se deslice hacia la Copa Faraday colocada al final de la rampa. Todos los experimentos de mediciones de carga electrostática se llevaron a cabo dentro de una jaula de Faraday conectada a un sistema de tierra aislada de  $8,5\Omega$  conformada por un arreglo de electrodos múltiples concentrados en un único en punto de aterramiento para evitar perturbaciones de fuentes externas de electricidad inducida presentes en las conexiones de tierra estándar de edificios.

La Figura 1 muestra el despliegue conceptual del experimento en su configuración de medición de insectos. Durante el proceso de mediciones, la jaula de Faraday, el experimentador, plataformas de apoyo y soportes se conectaron a tierra. La temperatura y la humedad dentro de la jaula de Faraday se mantuvieron a  $25 \text{ }^\circ \pm 2 \text{ }^\circ$  y  $100 \text{ y } 35\% \pm 5\%$  de HR, se monitorearon constantemente durante los experimentos.

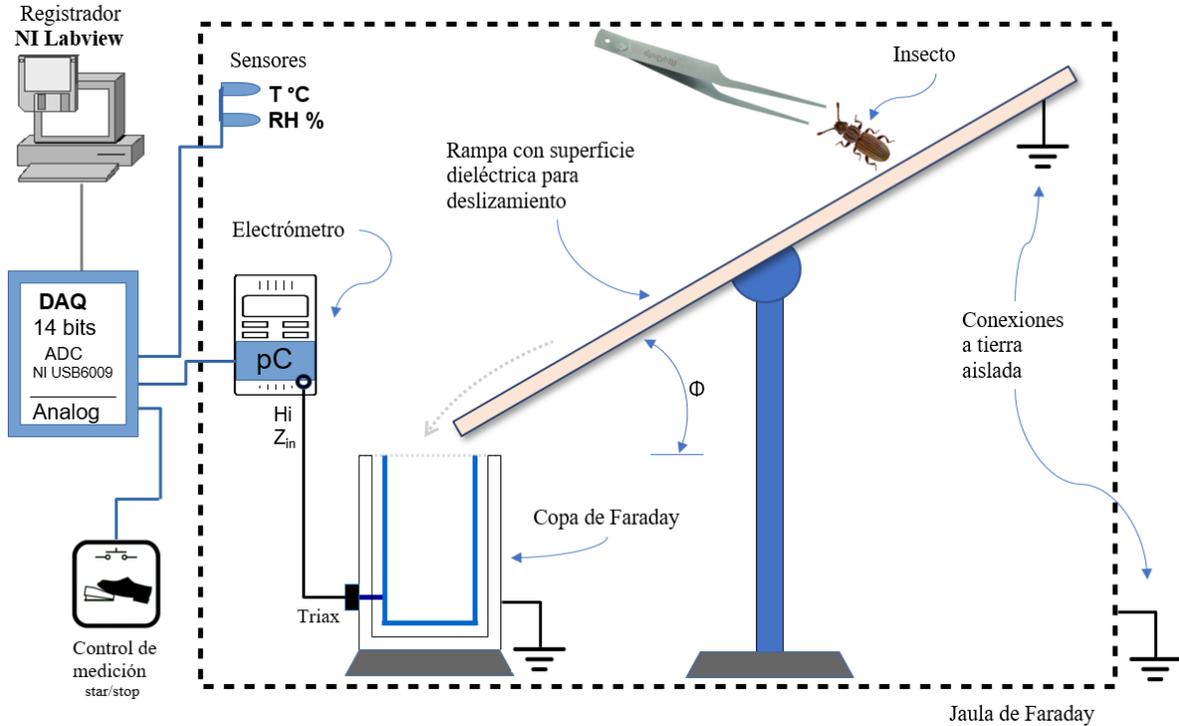


Figura 1: Despliegue conceptual experimento de medición de la carga triboeléctrica en insectos. El conjunto medidor EFC (Electrómetro, copa de Faraday y DAQ), Jaula de Faraday y aparato de rampa inclinable  $\Phi$  de superficies intercambiables.

La carga triboeléctrica en los insectos *T. molitor* se midieron utilizando el conjunto de rampa con superficie de pasta de trigo seca antes nombrada e instrumento EFC. Los experimentos de carga por fricción se desarrollaron utilizando insectos adultos vivos anestesiados con  $\text{CO}_2$  que se deslizaban suavemente al soltarlos desde diferentes distancias en la rampa (5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 25,0; 30,0; 35,0 y 40,0 cm). Los insectos se deslizan a una velocidad casi constante bajo la acción de la gravedad, cayendo en la Copa Faraday cuando llegan al final de la rampa. Los datos de la medición de la carga del insecto detectada por el EFC, se registraron y almacenaron automáticamente en una computadora con software NI Labview mediante comando de un accionador de pie conectado al sistema de adquisición de datos y control (DAQ). El proceso se repitió 12 veces para cada distancia tarada en la rampa utilizando diferentes insectos.

## Resultados

**Carga electrostática en insectos:** la Figura 2 muestra la carga adquirida por un *T. molitor*, los datos experimentales se grafican junto con una curva modelada (línea roja), donde la tasa de carga de saturación muestra cierta proporcionalidad con la distancia recorrida. El insecto pierde electrones en la medida en que se alcanza la carga máxima de saturación cuando las afinidades electrónicas alcanzan el equilibrio.

La parte de la superficie de la rampa cargada por paso de un insecto no tiene influencia sobre su afinidad electrónica particular, ya que el insecto durante sucesivos deslizamientos frota secuencialmente diferentes secciones descargadas de la superficie de la rampa. No obstante, la superficie de la rampa se neutralizo cada 4 mediciones, en coincidencia con el periodo de anestesiado de los insectos.

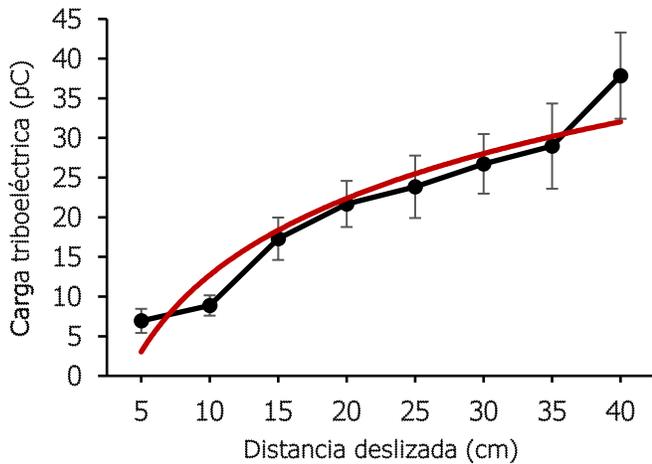


Figura 2: Carga media (pC) generada por un T. Molitor adulto anestesiado después de deslizarse a lo largo de diferentes secciones de la rampa de harina de trigo (5 to 40.0cm).

Distancia (cm)	Carga (pC)	SD
5	6,930	± 1,521
10	8,873	± 1,283
15	17,286	± 2,673
20	21,675	± 2,906
25	23,837	± 3,938
30	26,733	± 3,761
35	28,965	± 5,377
40	37,851	± 5,438

Tabla 1: Resultados registrados de la carga generada por triboelectrificación de un T. Molitor, utilizada para calibrar y validar el método

Como se muestra en la Figura 2, la magnitud de la carga eléctrica adquirida por T. molitor fue aproximadamente proporcional a la distancia que se movió (d5cm = +6.936 (± 1.521) pC/insecto a d40.0cm = +37,851 (± 5.438) pC/insecto).

**Carga electrostática en polvos insecticidas:** La magnitud y el signo de la densidad de carga electrostática promedio neto medida fue -93,91 (± 2,62) pC/g para NSA y -11,554 (± 2,342) pC/g para DE (tierra de diatomeas). Por lo tanto, ambas sustancias están cargadas negativamente y, en consecuencia, se adhieren a las superficies del cuerpo de insectos electropositivos.

**Carga electrostática en granos de trigo:** La carga electrostática medida en granos de trigo var. Baguette-NIDERA fue débilmente negativo, con un promedio de -0,191 (± -7,15x10<sup>-2</sup>) pC/grano.

## Conclusiones

La medición de las cargas triboeléctricas de diferentes especies de insectos podría arrojar luz sobre las diferencias en la toxicidad observada entre las especies expuestas a la NSA, que pueden estar relacionadas con su composición química, así como con su estructura física, dando lugar a cargas eléctricas de diferente signo y magnitud. Los estudios futuros deberían centrarse en determinar las características físicas y químicas de los insectos que están implicadas en la toxicidad de los polvos inertes como el NSA para los insectos en los cuales los estudios in vitro necesarios, deben integrarse en cualquier estudio toxicológico para evitar experimentos con animales innecesarios. Los resultados de estas investigaciones contribuirán tanto con información básica acerca del funcionamiento de los nanoinsecticidas, como también al diseño y síntesis de insecticidas más eficaces y de bajo impacto sobre la salud y el ambiente. El presente trabajo constituye un avance de resultados de tesis doctoral.

## Referencias

- Allen F. 1972. A natural earth that controls insects. *Organic gardening and Farming*, 19: 50-56.
- Bridgeman B. W. 2000. Application technology and usage patterns of diatomaceous earth in stored product protection. In *Proceedings of the 7th International Working Conference on Stored-product Protection*, Beijing, China, Sichuan Publishing house of science and technology, Chengdu, Sichuan Province, Peoples Republic of China (pp. 785-789).
- Greason WD. Investigation of a test methodology for triboelectrification. *Journal of Electrostatics*. 2000; 49 (3): 344–351. DOI: 10.1109/EOSESD.1999.819082
- Hunt, Edmund P., Chris W. Jackson, Philip and L. Newland, 2005.- “Electrorepellancy” behaviour of *Periplaneta americana* exposed to friction charged dielectric surfaces. *Journal of Electrostatics* 63: 853–859.
- Jackson, Chris & Daniel McGonigle, 2005.- Direct monitoring of the electrostatic charge of house-flies (*Musca domestica* L.) as they walk on a dielectric surface. *Journal of Electrostatics* 63: 803–808.
- Karasev, V.V., A.A.Onischuk, O.G. Glotov , A.M. Baklanova, A.G. Maryasov, V.E. Zarkoa, V.N. Panfilova, A.I. Levykin, K.K. Sabelfeld, 2004.- Formation of charged aggregates of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles by combustion of aluminum droplets in air. *Combustion and Flame* 138: 40–54.
- Ogendo O., Kostyukovsky M., Ravid U., Matasyoh J., Deng A., Omolo E., Kariuki S. & Shaaya E. 2008. Bioactivity of *Ocimum gratissimum* L. oil and two of its constituents against five insect pests attacking stored food products. *Journal of Stored Products Research*, 44 (4): 328-334.
- McGonigle, Daniel F., Chris W. Jackson, John L. Davidson, 2002.- Triboelectrification of houseflies (*Musca domestica* L.) walking on synthetic dielectric surfaces. *Journal of Electrostatics* 54: 167–177.
- Panagiotakopulu E., Buckland P. C. Day P. M. & Doulas C. 1995. Natural insecticides and insect repellents in antiquity: a review of the evidence. *Journal of Archaeological Science*, 22 (5): 705-710.
- Picollo de Villar M., Ferrero A., Seccacini E. & Zerba E. 1992. Perfil de toxicidad de insecticidas en cepas susceptibles y resistentes al malatión en *Tribolium castaneum* (Coleoptera: Tenebrionidae). *Revista de la Sociedad Entomológica Argentina*, 51:71-78.
- Stadler, T., Buteler, M., Weaver, D. K., 2010(a). Novel use of nanostructured alumina as an insecticide. *Pest Man Sci* 66, 577-579. <https://doi.org/10.1002/ps.1915>.
- Stadler, T., M. Buteler y D. K. Weaver, 2010(b).- Nanoinsecticidas: Nuevas perspectivas para el control de plagas. *Rev. Soc. Entomol. Argent.* 69 (3-4): 149-156.
- Stadler, T., M. Buteler, D. Weaver & S. Sofie, 2012(c). - Comparative Toxicity of Nanostructured Alumina and a Commercial Inert Dust for *Sitophilus oryzae* (L.) and *Rhyzopertha dominica* (F.) at varying ambient humidity levels. *J. Stored Prod. Res.* 48:81-90.
- Vardeman E. A., Arthur F. H., Nechols J. R. & Campbell J. F. 2007. Efficacy of surface applications with diatomaceous earth to control *Rhyzopertha dominica* (F.) (Coleoptera: Bostrichidae) in stored wheat. *Journal of Stored Products Research*, 43 (4): 335-341.
- Vollath, Dieter, 2007.- Plasma Synthesis of Nanoparticles. *KONA* No.25: 39-55.