



BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA



FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA GENERAL

TESIS:

**“ACTIVIDAD INHIBIDORA DEL
NANOMATERIAL DE ÓXIDO DE
SILICIO CON RESINA DE *PINUS*
SPP., CONTRA EL ESCARBAJO
DESCORTEZADOR”**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE
LICENCIATURA EN QUÍMICO FARMACOBIOLOGO**

PRESENTA

DANIELA ASENCIÓN MÁRCIAL

DIRECTOR DE TESIS.

Ph. D. JOSÉ ALBINO MORENO RODRIGUEZ
Depto. de Quím. Gral. FCQ. BUAP

CODIRECTOR DE TESIS.

Dr. Efraín Rubio Rosas
Área de Recursos Tecnológicos DITCo

ABRIL 2023

AGRADECIMIENTOS

A la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, especialmente a la Facultad de Ciencias Químicas que me ha brindado la oportunidad de conocer y trabajar con notables profesores expertos en su campo.

Al director de tesis, el Doctor Albino Moreno Rodríguez por su apoyo, guía y asesorías en este proyecto de investigación.

Al codirector de tesis, el Doctor Efraín Rubio Rosas por su apoyo y disposición para caracterizar el producto de síntesis.

Al Doctor Agustín Aragón García por su apoyo, guía, asesorías en el campo de la entomología forestal y disposición para poder obtener imágenes en los estereoscopios su laboratorio.

A la M. en C. Alicia Martínez Lozada por su disposición para poder obtener imágenes en los estereoscopios del laboratorio de parasitología.

A mi padre y a mi buen amigo Daniel por su ayuda en el trabajo de campo correspondiente a este trabajo de investigación.

A todos mis maestros de la Facultad de Ciencias Químicas, especialmente a la Maestra Hilda Alicia Carrasco Peral por su acompañamiento y motivación a lo largo de la carrera y a la Doctora Marta Lobo Sánchez por compartirnos sus conocimientos a través de sus clases de microbiología ambiental.

A todos y cada uno de ustedes: *infinitas gracias*.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por esta vida.

A mis padres, Andrea y Amado por todo su esfuerzo, apoyo inconmensurable para otorgarme la mejor educación posible. Por su cariño e inspiración para forjar en mí el valor del amor y respeto hacia la naturaleza. Por animarme siempre en los momentos difíciles. Por todo lo que han hecho por mí.

¡Miek tlazocamati noh Nantzin!, ¡Miek tlazocamati noh Tatzin!

A mis hermanos, María y Ernesto por la hermandad y cariño que han profesado de mil maneras, agradezco su acompañamiento incondicional.

A mis abuelitos maternos, Margarita y Eugenio por su motivación, cariño y por enseñarme que siempre se debe seguir hacia adelante.

A mis abuelitos paternos Francisca y Abraham, desde donde estén agradezco su compañía, motivación y cariño.

A mis amigos, por recorrer hombro a hombro no solo este magnífico camino estudiantil sino también por su amistad, los momentos memorables y el inicio de una restauración de nuestros bosques plantando arbolitos.

A todos y cada uno de ustedes que sembraron en mi la esperanza, la motivación y la superación...

¡Gracias Totales!

A mis padres.

Con amor, este trabajo es dedicado a ustedes.

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Diferentes tipos de material..... | 2 |
| Figura 2. Algunas aplicaciones científicas de los materiales..... | 3 |
| Figura 3. Azul egipcio (colorante)..... | 3 |
| Figura 4. Nanomateriales en la escala métrica. | 4 |
| Figura 5. Algunas potenciales ventajas de los nanomateriales. | 4 |
| Figura 6. Área de contacto: material y nanomaterial. | 5 |
| Figura 7. Sílice con porosidad ordenada de forma cúbica en el rango de los nanómetros conocida como MCM48 (nanoestructura 3D) (García et al., 2005). | 6 |
| Figura 8. Molécula de tetraetoxisilano..... | 8 |
| Figura 9. Molécula de tetrametilortosilicato. | 9 |
| Figura 10. Molécula de polivinilpirrolidona. | 9 |
| Figura 11. Rutas biosintéticas de terpenos y su compartimentación subcelular en plantas..... | 11 |
| Figura 12. Tipos de canales resiníferos presentes en los pinos..... | 12 |
| Figura 13. Vista lateral y frontal de <i>Dendroctonus</i> adultos (Armendáriz et al., 2018). | 14 |
| Figura 14. Galerías de <i>Dendroctonus mexicanus</i> | 15 |
| Figura 15. Galerías de <i>Dendroctonus frontalis</i> | 16 |
| Figura 16. Orificios de entrada del escarabajo descortezador. | 16 |
| Figura 17. Brote de escarabajos descortezadores en la ex Hacienda Guadalupe Xaltelulco, San Pablo del Monte, Tlaxcala. | 16 |
| Figura 18. Distribución geográfica potencial de <i>Dendroctonus mexicanus</i> | 19 |
| Figura 19. Distribución geográfica potencial de <i>Dendroctonus frontalis</i> | 19 |
| Figura 20. Recolección de resina provenientes de pino sanos. | 22 |
| Figura 21. Equipo utilizado en la síntesis de los nanomateriales de SiO ₂ -70 y SiO ₂ /resina-20-70..... | 25 |
| Figura 22. Síntesis del nanocatalizador de SiO ₂ -70. | 25 |
| Figura 23. Eliminación del solvente..... | 26 |
| Figura 24. Metodología de la síntesis de los nanomateriales de SiO ₂ /resina-20-70. | 27 |

| | |
|--|----|
| Figura 25. Síntesis del nanomaterial SiO ₂ /resina-20-70..... | 28 |
| Figura 26. Metodología para evaluar la actividad inhibidora del nanomaterial SiO ₂ /resina-20-70 contra el escarabajo descortezador (<i>Dendroctonus mexicanus</i>) en microambientes. | 29 |
| Figura 27. A ejemplares de escarabajos. B corteza retirada..... | 30 |
| Figura 28. Microambientes adaptados en frascos de vidrio. | 30 |
| Figura 29. Microambiente control..... | 30 |
| Figura 30. Metodología de aplicación del SiO ₂ /resina-20-70 en campo..... | 31 |
| Figura 31. Aplicación de SiO ₂ /resina-20-70 en el árbol 1 (A), árbol 2 (B) y árbol 3 (C). | 33 |
| Figura 32. Espectros de infrarrojo de la resina de pino y de los nanomateriales de SiO ₂ -70 y SiO ₂ /resina-70-20..... | 35 |
| Figura 33. Micrografía nanomaterial de SiO ₂ -70, a x100 000..... | 37 |
| Figura 34. Micrografía de la resina de pino. | 37 |
| Figura 35. Micrografía del nanomaterial del SiO ₂ /resina-20-70..... | 38 |
| Figura 36. Actividad inhibidora de SiO ₂ /resina-20-70 contra descortezadores en microambientes. Frasco 1(A y B), Frasco 2(C y D), Frasco 3(E y F), Frasco 4(G y H) y Frasco 5 (I y J)..... | 41 |
| Figura 37. Descortezadores observados bajo el estereoscopio 36-A con mayor cantidad y 36-B con menor cantidad de SiO ₂ /resina-20-70..... | 42 |
| Figura 38. Descortezador en contacto con SiO ₂ /resina-20-70 que logró penetrar a través de un orificio de entrada. | 42 |
| Figura 39. Escarabajos descortezadores vivos en microambiente control..... | 43 |
| Figura 40. A primer monitoreo y B segundo monitoreo del árbol 1..... | 44 |
| Figura 41. A primer monitoreo y B segundo monitoreo del árbol 2. | 44 |
| Figura 42. A primero monitoreo y B segundo monitoreo del árbol 3. | 45 |
| Figura 43. Monitoreo final del árbol 1. | 46 |
| Figura 44 . Monitoreo final del árbol 2. La flecha verde señala el pino tratado con SiO ₂ /resina-20-70 y con una flecha naranja el pino sin nanomaterial (A). B muestra nuevos brotes del pino. | 46 |
| Figura 45. Monitoreo final del árbol 3. | 47 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Descripción general de los pinos tratados con SiO ₂ /resina-20-70..... | 32 |
| Tabla 2. DES del nanocatalizador SiO ₂ -70°C..... | 39 |
| Tabla 3. DES de la resina de pino..... | 39 |
| Tabla 4. DES del nanomaterial SiO ₂ /resina-70. | 39 |

SIMBOLOGÍA Y ABREVIATURAS

| | |
|-----|--------------------------------------|
| CAP | Circunferencia a la altura del pecho |
| cm | Centímetros |
| DAP | Diámetro a la altura del pecho |
| Ha | Hectáreas |
| KeV | Kiloelectronvoltio |
| Nm | Nanómetros |
| m | Metros |

RESUMEN

La inhibición de la actividad biológica de organismos causantes de plagas de interés ambiental que afectan a bosques de pino y pino-encino, como lo es la plaga por el escarabajo descortezador (*Dendroctonus mexicanus*) empleando nanomateriales que encapsulan sustancias de origen natural suponen un menor riesgo a la salud en contrapeso a la utilización de plaguicidas sintéticos, así como una contribución a la disminución de la emisión de sustancias contaminantes de agua, suelo y aire.

El óxido de silicio como nanomatriz de la resina de pino, la cual es secretada como defensa natural de los pinos se caracterizan por los métodos espectroscópicos de infrarrojo, espectroscopia electrónica de barrido y de energía dispersiva donde se demuestra un cambio en las propiedades físicas y químicas de ambos compuestos: resina de pino y óxido de silicio.

El nanomaterial etiquetado como SiO₂/resina-20-70 demuestra inhibir la actividad biológica de los coleópteros *Dendroctonus mexicanus* en microambientes, además su aplicación preliminar en campo arroja resultados positivos para llevar a cabo un plan de aplicación del nanomaterial en una o varias muestras de pinos cercanos a zonas infestadas por estos coleópteros.

Palabras clave: sol-gel, bioinorgánico, silica, bosques, pinos, plaga.

ÍNDICE GENERAL

| | |
|---|-----------|
| Índice de figuras..... | i |
| Índice de tablas..... | iii |
| Simbología y abreviaturas..... | vi |
| Resumen..... | v |
| I. INTRODUCCIÓN. | 1 |
| II ANTECEDENTES..... | 2 |
| 2.1 Materiales. | 2 |
| 2.2 Nanomateriales | 3 |
| 2.3 Clasificación de nanomateriales..... | 5 |
| 2.3.1 Por su origen. | 5 |
| 2.3.2 Por su estado..... | 5 |
| 2.3.3 Por su dimensión. | 6 |
| 2.3.4 Por su morfología..... | 6 |
| 2.3.5 Por su composición química. | 7 |
| 2.4 Síntesis de nanomateriales vía sol-gel | 7 |
| 2.4.1 Alcóxidos utilizados en la síntesis de SiO ₂ | 8 |
| 2.4.2 Agente gelificante utilizado en la síntesis de SiO ₂ | 9 |
| 2.5 Silicio como elemento | 10 |
| 2.5.1 Silicio en el medio ambiente | 10 |
| 2.5.2 Aplicaciones del silicio. | 10 |
| 2.6 Resina de árboles. | 10 |
| 2.6.1 Resina de pinos | 11 |
| 2.6.2 Síntesis de resina en pinos..... | 11 |
| 2.6.3 Mecanismo de secreción | 12 |
| 2.6.4 Función ecológica de la resina de pino..... | 13 |
| 2.7 Escarabajos descortezadores..... | 13 |

| | |
|--|-----------|
| 2.7.1 Mecanismo de daño de los escarabajos descortezadores..... | 15 |
| 2.7.2 Escarabajos descortezadores en México | 17 |
| 2.7.3 Reportes de plaga del escarabajo descortezador en México | 18 |
| 2.7.4 Reportes de la plaga del escarabajo descortezador en los bosques de pino y pino-encino del eje Neovolcánico transversal de México | 18 |
| III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA..... | 20 |
| IV. JUSTIFICACIÓN. | 20 |
| V. HIPOTESIS..... | 21 |
| VI. OBJETIVOS. | 21 |
| 6.1 Objetivo general..... | 21 |
| 6.2 Objetivos particulares. | 21 |
| VII. PARTE EXPERIMENTAL..... | 22 |
| 7.1 Recolección de la resina de pino..... | 22 |
| 7.2 Síntesis de los nanomateriales SiO ₂ -70 y SiO ₂ /resina-20-70..... | 23 |
| 7.2.1 Síntesis del nanocatalizador de SiO ₂ -70..... | 25 |
| 7.2.2 Síntesis del nanocatalizador de SiO ₂ /resina-20-70..... | 26 |
| 7.3 Técnicas de caracterización espectroscópica | 28 |
| 7.4 Aplicación del nanomaterial SiO ₂ /resina-20-70 para evaluar su actividad inhibidora contra el escarabajo descortezador (<i>Dendroctonus mexicanus</i>) en microambientes. | 28 |
| 7.4.1 Aplicación del nanomaterial SiO ₂ /resina-20-70 en campo | 31 |
| VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 33 |
| 8.1 Espectroscopia infrarroja..... | 33 |
| 8.2 Espectroscopia electrónica de barrido (SEM)..... | 36 |
| 8.3 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) | 38 |
| 8.4 Actividad inhibidora del SiO ₂ /resina-20-70 contra los descortezadores en microambientes | 40 |

| | |
|---|-----------|
| 8.4.1 Monitoreo de la aplicación del nanomaterial SiO ₂ /resina-20-70 en campo | 43 |
| | 43 |
| X. CONCLUSIONES..... | 47 |
| PERSPECTIVAS..... | 49 |
| REFERENCIAS..... | 49 |

I. INTRODUCCIÓN.

La síntesis de nanomateriales empleando sustancias de origen natural para su posterior aplicación en el área biomédica, ambiental u alguna otra área representa una alternativa para contribuir a las soluciones de las problemáticas existentes en dichas áreas.

El óxido de silicio nanométrico, sintetizado por la vía sol-gel permite la encapsulación de sustancias naturales permitiendo un rendimiento superior al 80%, además permite las moléculas sean homogéneas a escalas nanométricas.

Dentro del proceso se puede recurrir a la hidrólisis y condensación de un alcóxido para la formación de un sol; es decir, una solución con partículas de 1 nm a 100 nm, seguido de su gelificación y finalmente evaporación del solvente.

En el presente proyecto de investigación, el óxido de silicio nanométrico se sintetiza a partir de la hidroxilación del alcóxido denominado tetraetilortosilicato al 98% (TEOS), en gel.

El óxido de silicio es un óxido muy frecuente en la corteza terrestre sobre todo en arena y rocas volcánicas. El silicio es el segundo elemento más abundante en nuestro planeta, por lo que su aplicación en el sector ambiental supone un impacto mínimo sobre éste.

Por otro lado, la resina de los pinos es una sustancia natural secretada por los canales resiníferos. Entre sus principales funciones se destaca el papel de defensa de los pinos ante insectos, hongos, bacterias patógenas, etc.

La importancia de la elección de resina de pino como sustancia natural radica en su papel como defensa natural de algunas especies de árboles, por ejemplo: las

coníferas. Particularmente las coníferas del género “*Pinus*” que actualmente están siendo atacados por escarabajos descortezadores.

La resina puede ser recolectada “artesanalmente” a través de orificios por daños mecánicos mínimos como el desprendimiento de ramas. Evitando así daños mecánicos que implican el desprendimiento de la corteza del árbol y que a la larga resulta en el debilitamiento y una muerte temprana del pino.

II ANTECEDENTES.

2.1 Materiales.

Un material se entiende como algo necesario para la construcción de estructuras, unión de estructuras o incluso para mantener estructuras. La materia es todo aquello que nos rodea y nos conforma Figura 1.



Figura 1. Diferentes tipos de material.

En el campo de las ciencias el uso de materiales se remota a los inicios de la evolución del hombre con el descubrimiento del fuego, caza de animales, domesticación de plantas entre otros hechos históricos que a la actualidad nos han conducido hacia el estudio de los materiales sobre su origen, composición, utilidades, así como sus propiedades físicas, químicas, biológicas y su aplicación en diversas ramas de la ciencia, algunos ejemplos de ello se observan en la figura 2.

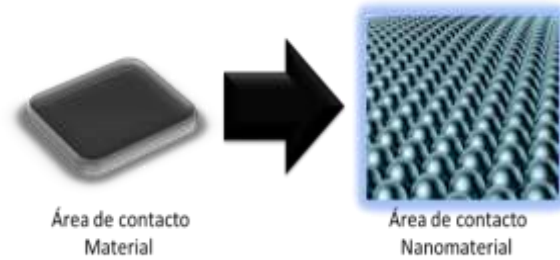


Figura 6. Área de contacto: material y nanomaterial.

2.3 Clasificación de nanomateriales

Dependiendo de la propiedad en cuestión los nanomateriales pueden clasificarse de alguna manera. Una misma nanopartícula puede caer en una o más clasificaciones. Si se habla de su origen estas pueden ser: de origen natural o sintético. Siendo más específicos podemos clasificarlos según su estado, dimensión, morfología, o composición química.

Los nanomateriales se clasifican por:

2.3.1 Por su origen.

- a) Natural: que está presente en la corteza terrestre, como algunas formas de arcilla que conforman nano placas o en seres vivos como lo es el caso de la hidroxiapatita de calcio presente en nuestros huesos.
- b) Sintético: aquellas que son obtenidas por diferentes vías de síntesis orgánica e inorgánica o combinación de éstas.

2.3.2 Por su estado.

- a) Isométrica: los que conservan la misma distancia entre los puntos de su estructura como pueden ser los nanotubos de carbono.

- b) Inhomogéneo: aquellos que poseen propiedades diferentes según su localización, aunque estos tengan una composición homogénea.
- c) Disperso: incluyen un medio homogéneo que puede ser vacío, gas, líquido o sólido. Pueden estar separadas desde 10 nm hasta fracciones de nanómetro.
- d) Aglomerado: nanomateriales magnéticos como dióxido y trióxido de hierro.

2.3.3 Por su dimensión.

Según la dimensión o combinación de estas (Berlanga, 2013):

- a) 0D: generalmente se usa esta clasificación para partículas amorfas.
- b) 1D: el alto y ancho se conserva en su estructura, pero no así su longitud, por ejemplo, los nanohilos o los nanotubos.
- c) 2D: conformadas por capas nanométricas de un área indefinida sin rebasar un espesor de 100 nm.
- d) 3D: una combinación de las 3 anteriores y aquellas que suelen tener una forma cubica, un ejemplo esquematizado se presenta en la figura 7.

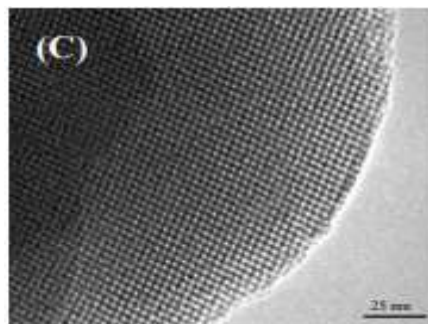


Figura 7. Sílice con porosidad ordenada de forma cúbica en el rango de los nanómetros conocida como MCM48 (nanoestructura 3D) (García *et al.*, 2005).

2.3.4 Por su morfología.

- a) Relación de aspecto: si estos poseen una forma predominante, plana, esférica o cubica.
- b) Esfericidad: como lo son los fullerenos o los nanomateriales 0D

- c) Planitud: de películas o capas nanométricas como las 2D

2.3.5 Por su composición química.

Carbonosos: derivados del carbono o que en su mayoría se constituyen por carbono (Khajeh, et. al., 2013).

- a) Por sus propiedades adsorbentes.
- b) Fullerenos.
- c) Grafenos.
- d) Nanotubos de carbono CNT.

Metálicos.

- a) Zinc.
- b) Alúmina.
- c) Sílice.
- d) Titania.
- e) Hierro.
- f) Zirconia.
- g) Óxidos metálicos.
- h) Cobre.
- i) Plata.

Nanocompuestos: Mezclas de nanomateriales sobre una matriz de algún material estándar, esta mezcla se realiza con el fin de mejorar propiedades físicas o químicas.

2.4 Síntesis de nanomateriales vía sol-gel

El proceso de síntesis sol-gel genera productos de óxidos de metales como: zinc, titanio, zirconio, silicio entre otros. Consta de 4 etapas: hidrólisis, policondensación, secado y descomposición térmica (Gupta y Tripathi, 2012). Estas etapas pueden sufrir modificaciones según el producto a obtener.

La hidrólisis puede llevarse a cabo en condiciones ácidas, básicas o neutras.

En las etapas de hidrólisis y condensación es fundamental el uso de alcóxidos, para conseguir la formación de un sol: una solución que contiene partículas de 1 nm a 100 nm.

El uso de alcoholes aumenta la solubilidad y miscibilidad de los alcóxidos en el medio de reacción y por lo tanto de la homogeneidad del sol. Los alcoholes utilizados en la síntesis deben poseer radicales orgánicos similares al alcóxido precursor para evitar o disminuir reacciones que cambien los grupos orgánicos ligados al metal.

La gelificación del sol se realiza con agentes gelificantes, por ejemplo, la polivinilpirrolidona (PVP). Entre las ventajas de esta vía de síntesis se encuentran:

- a) Su capacidad de rendimiento que supera el 80%.
- b) Temperaturas de reacción relativamente bajas, alrededor de 70° C.
- c) Homogeneidad de los materiales obtenidos.

2.4.1 Alcóxidos utilizados en la síntesis de SiO₂

Entre los alcóxidos más utilizados para la síntesis de nanomateriales de SiO₂ se encuentran:

- a) Tetraetoxisilano o tetraetilortosilicato Figura 8:

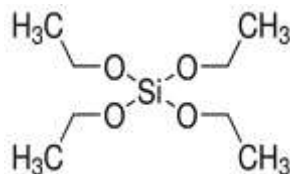


Figura 8. Molécula de tetraetoxisilano.

Fórmula lineal: $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$

Peso molecular: 208.33 g/mol

Densidad: 0.94 g/cm³ (20 °C)

Punto de ebullición 168.0 °C (1013 hPa)

Punto de fusión: - 82.5 °C

b) Tetrametilortosilicato Figura 9:

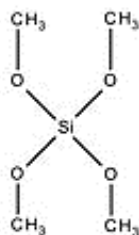


Figura 9. Molécula de tetrametilortosilicato.

Fórmula lineal: $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

Peso molecular: 152.22 g/mol

Densidad: 1.03 g/cm³ (20 °C)

Punto de ebullición: 122 °C (1013 hPa)

Punto de fusión: 3 °C

2.4.2 Agente gelificante utilizado en la síntesis de SiO_2 Figura 10

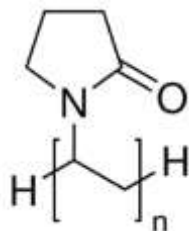


Figura 10. Molécula de polivinilpirrolidona.

Fórmula lineal: $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$

Peso molecular: 111.14 g/mol

2.5 Silicio como elemento

Con un número atómico de 14 y un peso atómico de 28.086 Da, pertenece a la familia 14A dentro de la tabla periódica de elementos químicos. Clasificado como un metaloide tetravalente con alta afinidad por el oxígeno.

El silicio puro y cristalino es de color gris con lustre metálico y quebradizo (Palacios, 2020).

2.5.1 Silicio en el medio ambiente

Ocupa el segundo elemento más abundante en la tierra y el octavo en el universo. El silicio no aparece de forma pura en el medio ambiente, sin embargo, aparece en forma de silicatos con el 90% de la corteza terrestre (Palacios, 2020).

Ejemplos de ello, se puede encontrar en arena, rocas volcánicas, incluso en el recubrimiento de las gramíneas como maíz y frijol. Las plantas usan al silicio para reforzar las paredes celulares, además de nutrir a los vegetales.

2.5.2 Aplicaciones del silicio.

Se utiliza tanto en la tecnología electrónica, para la construcción de semiconductores, en la industria química para la fabricación de silicones, pinturas, impermeabilizantes, en la medicina para la fabricación de lentes de contacto, en la agricultura en forma de mineral, etc.

2.6 Resina de árboles.

La resina de los árboles se define como un exudado vegetal con fines de protección y defensa. Esta se produce y se transporta en los canales resiníferos de los árboles.

Los árboles que producen resina corresponden a la familia Pinaceae, en su mayoría a los del género *Pinus*, *Abies*, *Cupressus*, e incluso del género *Taxodium* y *Bursera* mismos que pertenecen a las familias Cupressaceae y Burseraceae respectivamente (Gifford citado por Trapp, 2001).

2.6.1 Resina de pinos

La resina de los pinos o coníferas se constituye principalmente por trementina, una mezcla compleja de monoterpenos, sesquiterpenos, y diterpenos no volátiles (Rodríguez citado por García *et al.*, 2021).

El nivel de producción de resina con la disponibilidad de agua y temperatura ambiental en la que se encuentren los pinos (FA Neis *et al.*, 2018).

2.6.2 Síntesis de resina en pinos

En la figura 11 se muestra la vía del metileritritol 4-fosfato (MEP) y la vía de mevalonato por la cual se sintetizan monoterpenos, sesquiterpenos, y diterpenos de la resina de pino (Pazouki y Niinemets, 2016).

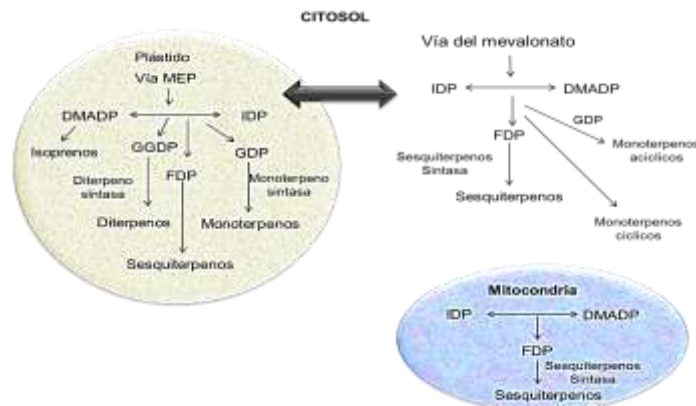


Figura 11. Rutas biosintéticas de terpenos y su compartimentación subcelular en plantas.

La síntesis de resina puede ocurrir tanto en tricomas, idioblastos (células de resina) y células secretoras que rodean los espacios intercelulares que forman los conductos.

Las células de los conductos resiníferos son típicamente alargadas en la dirección axial del conducto y tienen muchas vacuolas, un núcleo prominente, mayor número de plástidos y alta concentración de proteínas, lípidos y carbohidratos, que reflejan su función principal de síntesis y secreción de resina. Se involucra sobre todo a los plástidos, el retículo endoplásmico y el citosol de las células antes mencionadas (Pazouki y Niinemets, 2016).

2.6.3 Mecanismo de secreción

La figura 12 muestra un esquema de los tipos de canales resiníferos para la secreción de resina del pino (Trapp y Croteau, 2001).



Figura 12. Tipos de canales resiníferos presentes en los pinos.

Los pinos poseen la red más compleja de los conductos de resina. De manera que después de sus síntesis originadas en las células de los conductos resiníferos, las vesículas que contienen resina se fusionarán con el plasmalema liberándola por exocitosis hacia la luz del conducto con propiedades anisotrópicas y de un fluido newtoniano homogéneo.

Se ha propuesto que la exudación de la resina ocurre a través de un flujo viscoso y muy lento; flujo de Stokes (Cabrita, 2019).

Al contacto con el aire, la resina se solidifica y disminuye su flujo con el fin de cubrir el daño presente en el pino.

2.6.4 Función ecológica de la resina de pino.

Cumple un papel importante en la defensa del pino contra artrópodos, hongos bacterias y parásitos patógenos en general. Así como aislar tejidos vegetales dañados (Celedon, 2019).

2.7 Escarabajos descortezadores.

Los escarabajos descortezadores son insectos que pertenecen al orden Coleoptera, de la subfamilia Scolytidae si estos se alimentan del floema de los árboles o bien dentro de la subfamilia Paltipodinae si estos al perforar la corteza cultivan hongos para después alimentarse de ellos (Farrel *et al.*, 2001).

Ambas subfamilias son descortezadores endófitos, es decir que se desarrollan dentro de plantas o árboles, y también en ambos casos los escarabajos adultos realizan orificios de entrada en la corteza del árbol, posteriormente depositan sus huevos debajo de la corteza con la distancia necesaria para que no haya interferencia de alimentación de las larvas. En algunas especies tanto la hembra como el macho participan en el proceso de ovoposición mientras que en otras especies únicamente lo realiza la hembra (Wood, citado por del Val, 2017).

El árbol taxonómico de los escarabajos descortezadores que se alimentan del floema es el siguiente (Enciclovida. CONABIO):

Dominio: Eucariota

Reino: Animalia
Filo: Arthropoda
Subfilo: Uniramia
Clase: Insecta
Orden: Coleoptera
Familia: Curculionidae
Subfamilia: Scolytidae
Género: *Dendroctonus*
Especie: *mexicanus*

En cuanto a sus principales características físicas: su tamaño va desde 0.1 y hasta 0.6 cm. Un patrón de coloración: cabeza negra; protórax y élitros café claro a negro. Esto puede variar según la edad del coleóptero.

La figura 13, muestra la identificación de las especies del género *Dendroctonus* presentes en México y Centroamérica.

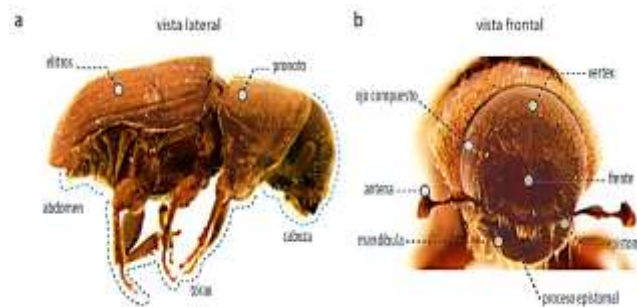


Figura 13. Vista lateral y frontal de *Dendroctonus* adultos (Armendáriz *et al.*, 2018).

En la figura 13 se observa la presencia de élitros, estructura imprescindible para su migración hacia otro árbol hospedero. Los élitros se caracterizan por estar fuertemente esclerosadas (conformada por quitina, por ende, más duras) y servir de protección al segundo par de alas, que son membranosas.

Las estructuras presentes en la cabeza como la frente y el epistoma que se observan en la imagen 13 se utilizan frecuentemente para la identificación de las especies dimorfismo sexual del género *Dendroctonus* (Armendáriz *et al.*, 2018).

2.7.1 Mecanismo de daño de los escarabajos descortezadores

La relación ecológica parasitaria pino-descortezador depende en buena medida de la proporción presente de los compuestos volátiles de la resina así como de los terpenos presentes en las acículas de estos pinos (García Hernández *et al.*, 2022).

Una vez en la corteza del pino su mecanismo de sobrevivencia debajo de las cortezas de los árboles y el posterior daño causado al árbol hospedero. Después de eclosionar, las larvas de los coleópteros comienzan a alimentarse de la parte interna del floema y a su vez se van alejando de las galerías parentales para formar las galerías larvales. Cada especie de coleópteros descortezadores posee un patrón específico de galerías larvales.

La figura 14, muestra las galerías larvales características de *D. mexicanus*. Mientras que en la figura 15, se muestran las galerías larvales características de *Dendroctonus frontalis* (Armendáriz *et al.*, 2018).



Figura 14. Galerías de *Dendroctonus mexicanus*.



Figura 15. Galerías de *Dendroctonus frontalis*.

En la figura 16 se aprecia que la resinación a causa de los orificios de entrada de los escarabajos descortezadores es opaca, rojiza y grumosa.



Figura 16. Orificios de entrada del escarabajo descortezador.

La figura 17, muestra un brote de escarabajos descortezadores.



Figura 17. Brote de escarabajos descortezadores en la ex Hacienda Guadalupe Xaltelulco, San Pablo del Monte, Tlaxcala.

En la figura 16-A y 16-B se aprecia que la resinación a causa de los orificios de entrada de los descortezadores a lo largo del tronco, en 16-C se aprecian mejor

las características físicas de la resina que indica presencia de descortezadores, es opaca, rojiza y grumosa.

En la figura 17 se observa los daños letales hacia los pinos a causa de un brote de descortezadores. Esta zona de infestación es la más cerca a los pinos que se mencionan en la parte experimental.

Es importante hacer hincapié que como especies nativas en los bosque de pino y pino-encino, los descortezadores son uno de los principales factores de renovación y saneamiento natural de las comunidades forestales (De La Cruz *et al.*, 2022).

Entendiendo por saneamiento natural a aquellos árboles senescentes, con estrés hídrico, daños por incendio o incluso aquellos árboles con limitación extrema de suelo. Actualmente los pinos susceptibles a este saneamiento natural pueden o no contar con las características anteriores.

En resumen, el papel ecológico de los descortezadores corresponde a contribuir a la renovación natural de los bosques, actualmente instancias como CONAFOR y SEMARNAT han reportado la presencia de estos coleópteros bajo el término antropocéntrico de “plaga”.

Si bien el término “plaga” no existe en la ecología, se utiliza para referirse a la presencia desmedida de algún organismo vivo que afecte a intereses sociales, económicos, de salud y por supuesto de conservación de los ecosistemas.

2.7.2 Escarabajos descortezadores en México

Los escarabajos descortezadores en México se encuentran distribuidos filogeográficamente en los bosques de pino y pino encino de México. Es decir que su presencia e interacción con los bosques se debe a los procesos geológicos y climáticos de la Tierra a través del tiempo (Anduchoreyes *et al.*, 2008).

En México los bosques de pino y pino-encino se encuentran distribuidos principalmente en cuatro zonas montañosas: la Sierra Madre Occidental, la Sierra Madre Oriental, la Sierra Madre del Sur y la Faja Volcánica Transmexicana. Por lo tanto, encontraremos escarabajos descortezadores en estos sistemas montañosos.

2.7.3 Reportes de plaga del escarabajo descortezador en México

De acuerdo con el sistema nacional de información ambiental en 2013, 12% de los bosques de México presentaban brotes de escarabajos descortezadores, hasta ese momento el estado de Durango fue el estado con mayor incidencia de brotes pues 25% de sus bosques de pino presentaron afectaciones.

En la parte sur, el estado de Michoacán sigue reportando la presencia de coleópteros descortezadores en sus bosques de Oyamel. Una problemática más para la pérdida la reserva de la Biosfera Mariposa Monarca (CONAFOR, 2021).

2.7.4 Reportes de la plaga del escarabajo descortezador en los bosques de pino y pino-encino del eje Neovolcánico transversal de México

En el sitio oficial de CONAFOR también se reportan antecedentes (2010) de la presencia de brotes de escarabajos descortezadores en el parque nacional La Malinche, el cual está ubicado en los estados de Tlaxcala y Puebla, que a su vez forma parte del eje Neovolcánico Transversal.

La especie con mayor incidencia en el eje Neovolcánico Transversal es *D. mexicanus*, (figura 18), aunque hay más especies que pueden coexistir como *D. frontalis* (figura 19) (Armendáriz, *et al.*, 2018).

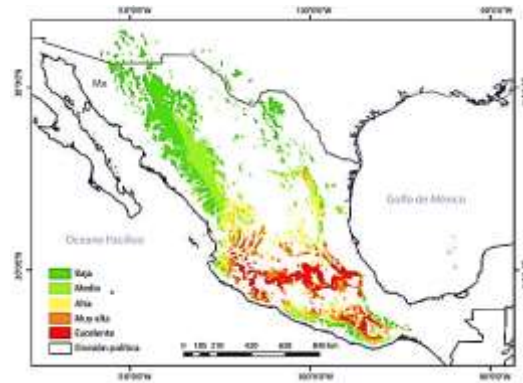


Figura 18. Distribución geográfica potencial de *Dendroctonus mexicanus*.

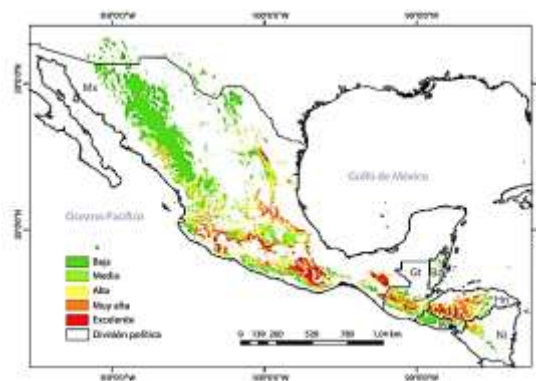


Figura 19. Distribución geográfica potencial de *Dendroctonus frontalis*.

En Puebla y Tlaxcala durante el periodo comprendido entre 2009 y 2018 se registró una superficie de infestación por *Dendroctonus mexicanus* de 155.2 Ha y 328.3 Ha respectivamente (Pérez et al., 2012).

La obtención de ejemplares de coleópteros descortezadores presentes en las cortezas de los pinos ubicados en uno de los bosques de pino encino a las faldas de la Malinche permitió identificar a *Dendroctonus mexicanus* como la “plaga” primaria de los pinos dañados en la zona de “Xaltelulco”, San Pablo del Monte, Tlaxcala (Ascención y Aragón, 2022).

III. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

De acuerdo con la revista Proceso la plaga por el escarabajo descortezador hasta el 2020 había infestado 1600 hectáreas de bosques de pino dentro del Parque Nacional La Malinche, pero se hace énfasis en que esa cifra dista de la realidad pues solo contemplaba reportes atendidos por la CONAFOR (Hernández, 2021). Actualmente no se ha tenido un control efectivo de los brotes de descortezadores y por ende la cifra de hectáreas afectadas sigue en aumento. La bibliografía sugiere que el aumento poblacional de estos coleópteros se debe principalmente al aumento de la temperatura global; se tiene registrado que esta variable incrementa el número de generaciones de escarabajos descortezadores por año (De La Cruz, 2022).

Aunque se tienen planes de saneamiento forestal como la NOM-019-SEMARNAT-2017, se contempla el uso de plaguicidas como la Bifentrina. Ello conlleva a una contaminación de agua, suelo y aire. Así como riesgos a la salud de las personas que estén expuestas a estos plaguicidas.

IV. JUSTIFICACIÓN.

La aplicación del óxido de silicio como nanoreservorio de la resina de pino puede ser considerada como parte de un proceso integral de prevención de la plaga por el escarabajo descortezador y en consecuencia disminuir la pérdida de biodiversidad que se genera por la tala de pinos que han sido dañados por estos coleópteros.

Una de las ventajas de utilizar un compuesto bioinorgánico para contribuir al control o prevención de plagas que dañan al ecosistema es también la disminución de la emisión de sustancias nocivas a la salud de los seres vivos.

La prevención de la plaga por el escarabajo descortezador coadyuva a la conservación de los bosques de pino y pino-encino los cuales son una fuente importante de captación de carbono presente en el aire, así como captación de agua

pluvial hacia los mantos acuíferos de agua dulce además de la conservación de la biodiversidad presente.

V. HIPOTESIS.

La aplicación del óxido de silicio como nanoreservorio de la resina de pino (sustancia secretada principalmente para la defensa del árbol) puede ser un compuesto preventivo para evitar la infestación de escarabajos descortezadores en los árboles sanos de pino.

VI. OBJETIVOS.

6.1 Objetivo general.

Sintetizar, caracterizar y aplicar el nanomaterial de óxido de silicio con resina de pino para prevenir la infestación de escarabajos descortezadores en pinos (*Pinus* spp).

6.2 Objetivos particulares.

- a) Obtener la resina del pino (*Pinus* spp).
- b) Sintetizar los nanomateriales de óxido de silicio y óxido de silicio que contenga resina de pino por el método de sol-gel.
- c) Caracterizar por métodos espectroscópicos de FTIR, SEM y EDS, la resina de pino y los nanomateriales de SiO₂-70 y SiO₂/resina-20-70.
- d) Evaluar la actividad inhibidora del óxido de silicio con resina de *Pinus* spp contra el escarabajo descortezador *Dendroctonus mexicanus*, tanto en microambientes como en la zona de estudio.

VII. PARTE EXPERIMENTAL

7.1 Recolección de la resina de pino

La recolección de resina de pino se realizó en la zona de la Ex Hacienda de Guadalupe Xaltelulco ubicado en el municipio de San Pablo del Monte del estado de Tlaxcala de México. Mismo que está contemplado dentro del polígono 1 de la Subzona de Uso Tradicional Tlaxcala-Puebla según el acuerdo por el que se da a conocer el resumen del programa de manejo del Parque Nacional la montaña Malinche o Matlalcueyatl.

Esta recolección se realizó en pinos sanos y que presentaron daños mecánicos mínimos como lo es el desprendimiento de ramas.



Figura 20. Recolección de resina provenientes de pino sanos.

Se puede observar en la figuras 20-A y 20-B la resinación cristalina a causa de desprendimientos de ramas. 20-C muestra la recolección manual de la resina secretada por desprendimiento de ramas.

La resina recolectada se etiqueta como resina de (*Pinus* spp), debido a que la ex hacienda de Guadalupe Xaltelulco se ubica a 2482 msnm y los pinos nativos presentes a esta altitud según la “Guía Botánica La Malinche” son *Pinus leiophylla* Schiede ex Schltl. & Cham (distribuida de los 2300 a los 2800 msnm), *Pinus pseudostrobus* Lindl. (distribuida de los 2300 a los 3000 msnm) y *Pinus*

montezumae Lamb. (distribuida de los 2300 a 3600 msnm), aunque los pinos más frecuentes en dicha zona son los dos primeros.

7.2 Síntesis de los nanomateriales SiO₂-70 y SiO₂/resina-20-70

En el proceso de síntesis por la técnica de síntesis fina de los nanomateriales de SiO₂-70 y SiO₂/resina-70, se utilizó el siguiente material de laboratorio.

- a) Matraz (reactor) de tres bocas marca ESEVE tipo balón medida 24/40, con capacidad de 500 mL.
- b) Manta de calentamiento con agitación integrada de 500 mL marca ESEVE-PRENDO MCA 302-5, se utilizó para la activación térmica de los reactantes presentes en el reactor de vidrio de tres bocas (con bala de agitación).
- c) Refrigerante recto LIEBIG de 24/40 de 500 mm³, el cual se usó para condensar los vapores desprendidos por la solución homogénea en forma de gel contenida en el reactor de tres bocas a una temperatura de 70°C y evitar mermas.
- d) Termómetro digital, se empleó para control de temperatura de reacción de 70°C.
- e) Embudo de adición de 500 mL, se destinó para la adición del alcóxido TEOS (98% Sigma Aldrich) sobre la solución homogénea previamente agregada al reactor de tres bocas.
- f) Pipetas, Perillas, Vidrios de reloj, vasos de precipitados de diferente capacidad, espátula, agitadores magnéticos (moscas) y de vidrio, tapones de hule, tapones de vidrio, soportes universales.
- g) Tapones horadados para el termómetro y sin horadar a la medida de las bocas del matraz.
- h) Rotavapor 40RP de ESEVET, acoplado a una bomba de succión EDWARDS modelo E2M1.5 para la extracción del solvente (Etanol).
- i) Recirculador con bomba ESEVE-PRENDO ECO10 para los sistemas de refrigeración.

- j) Horno marca TECNOLAB, modelo 1400
- k) Balanza Analítica marca OHAUS, modelo AP110S.
- l) Cubeta, agua y hielo para baño de enfriamiento.
- m) Mortero Con Pistilo de Ágata.

Los reactivos utilizados en este trabajo de investigación-tesis fueron los siguientes:

- a) Alcóxido: tetraetoxisilano (TEOS) marca Sigma-Aldrich 98%, como precursor del nanomaterial SiO_2 .
- b) Agua Desionizada.
- c) Etanol marca Sigma-Aldrich $\geq 99.5\%$, como solvente.
- d) Polivinilpirrolidona (PVP) como polímero tenso activo que ayudó a la formación de nanoestructuras al aumentar la tensión superficial de la mezcla.
- e) Resina de pino recolectada en el paso anterior.

Los nanomateriales de óxido de silicio (SiO_2 -70) y óxido de silicio con resina de pino (SiO_2 /resina-20-70), se sintetizaron por medio de la técnica de sol-gel a partir del alcóxido tetraetoxisilano como precursor del nanomaterial de óxido de silicio (SiO_2), temperatura de reflujo a 70°C , agitación constante y la muestra de resina de pino.

Las condiciones de síntesis para ambos nanomateriales (SiO_2 y SiO_2 /resina) son las mismas. Manteniendo constante la temperatura, el volumen de agua, el volumen de alcohol, el volumen de TEOS, la masa de polivinilpirrolidona (PVP, 80 000), la agitación de la disolución y la temperatura de reflujo. El sistema o equipo para realizar la síntesis de los nanomateriales por sol-gel, se muestra en la figura 21.



Figura 21. Equipo utilizado en la síntesis de los nanomateriales de SiO_2 -70 y SiO_2 /resina-20-70.

7.2.1 Síntesis del nanomaterial de SiO_2 -70

Para la obtención del óxido de silicio nanométrico sintetizado a una temperatura de reflujo de 70°C , en primer lugar, se elabora una solución acuosa que consta de 230 mL de etanol anhidro ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 99.8%, Sigma-Aldrich), 20 mL de agua desionizada y 2.0 g del polímero polivinilpirrolidona (86 000 M, Sigma-Aldrich). Esta disolución se agrega a un matraz de vidrio de tres bocas. El reactor de vidrio es colocado sobre una manta de calentamiento que tiene integrado un sistema de agitación. Se instala el sistema de reacción por el método sol-gel, con un incremento de temperatura que va desde temperatura ambiente hasta 70°C . Al mantenerse la temperatura a 70°C , en el sistema de síntesis, se agregan 19.0 mL del alcóxido TEOS [97% Sigma-Aldrich], como se muestra en la figura 22.



Figura 22. Síntesis del nanocatalizador de SiO_2 -70.

Terminada la adición del TEOS, se deja envejecer la solución durante 30 minutos y posteriormente, el reactor de tres bocas que contiene la solución del nanomaterial es sumergido en un recipiente con agua fría a 12°C por 25 minutos.

Para obtener el nanomaterial libre de solvente, se utiliza un sistema de destilación a presión reducida con la ayuda de un rotavapor (marca ESELVE). y una bomba de vacío.

Finalmente el aerogel se secó a 50°C por 24 h en una estufa. El nanomaterial sintetizado se etiqueta como SiO₂-70. Figura 23.



Figura 23. Eliminación del solvente.

7.2.2 Síntesis del nanomaterial de SiO₂/resina-20-70

El procedimiento de síntesis del nanomaterial de óxido de silicio con resina de pino es de forma similar a la síntesis del nanomaterial de óxido de silicio. La diferencia radica en la agregación de 20 g de resina de pino en la disolución de etanol, agua desionizada y polímero polivinilpirrolidona. La figura 24, muestra la metodología para la síntesis de lo nanomaterial SiO₂/resina-20-70.

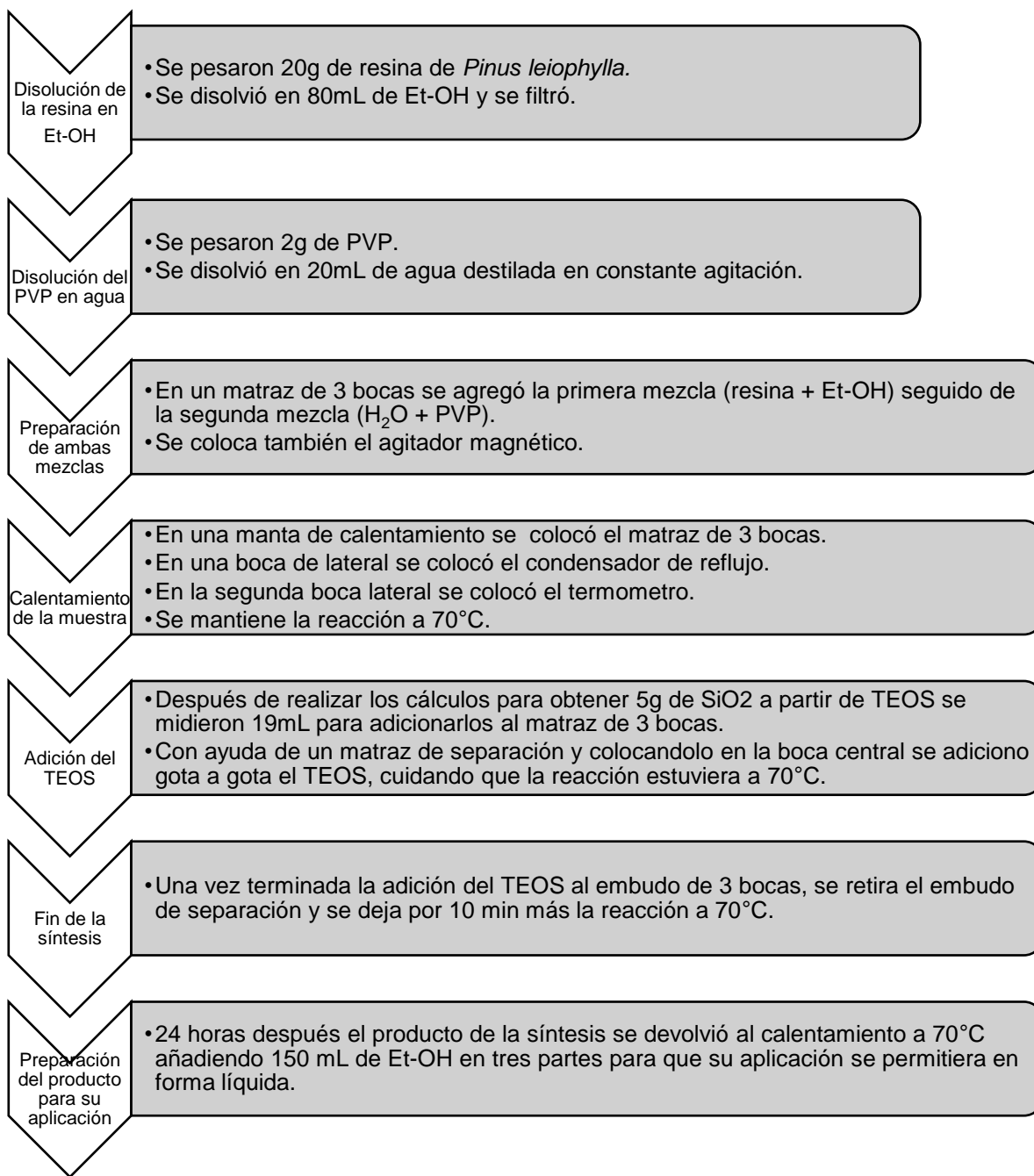


Figura 24. Metodología de la síntesis de los nanomateriales de SiO₂/resina-20-70.

El nanomaterial obtenido se etiqueta como SiO₂/resina-20-70. Figura 25.



Figura 25. Síntesis del nanomaterial SiO₂/resina-20-70.

7.3 Técnicas de caracterización espectroscópica

Se utilizaron los siguientes espectrofotómetros para la caracterización de la resina de pino y de los nanomateriales de SiO₂-70 y SiO₂/resina-20-70.

En la identificación de los grupos funcionales que presenta la resina de pino y de los nanomateriales de SiO₂-70 y SiO₂/resina-20-70, se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con Transformadas de Fourier marca Digilab SCIMITAR Series. El estudio de la textura y el diámetro promedio de la partícula de de la resina de pino y de los nanomateriales de SiO₂-70 y SiO₂/resina-20-70, se utilizó un espectrofotómetro de microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM-6610LV y un aditamento que contiene el SEM tipo JEOL JSM-6610LV.

7.4 Aplicación del nanomaterial SiO₂/resina-20-70 para evaluar su actividad inhibidora contra el escarabajo descortezador (*Dendroctonus mexicanus*) en microambientes.

La metodología utilizada en la aplicación del nanomaterial SiO₂/resina-20-70 sobre cortezas con presencia de descortezadores en microambientes, se explica en la figura 26, es importante resaltar que tanto los fragmentos de corteza como los descortezadores proceden de un mismo pino infestado. Asimismo, se hace mención que al momento de la obtención de la corteza de pino este presentaba mayoritariamente orificios de entrada.

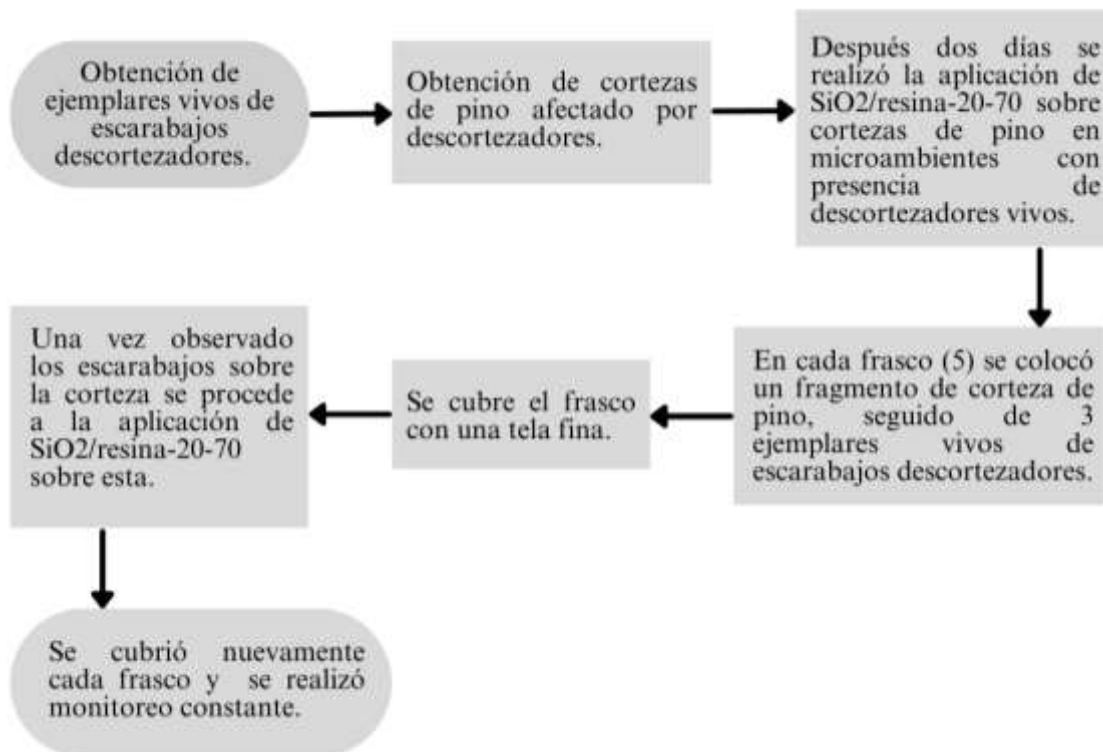


Figura 26. Metodología para evaluar la actividad inhibidora del nanomaterial SiO₂/resina-20-70 contra el escarabajo descortezador (*Dendroctonus mexicanus*) en microambientes.



Figura 27. A ejemplares de escarabajos. B corteza retirada.

En la figura 27-A se muestran algunos de los ejemplares de los escarabajos descortezadores recolectados, la figura 27-B muestra una porción del tronco sin corteza. Dichas cortezas se presentan en la figura 28 ya en los microambientes.



Figura 28. Microambientes adaptados en frascos de vidrio.



Figura 29. Microambiente control

En la figura 29 se muestra un microambiente control en el que no se aplicó SiO_2 /resina-20-70.

7.4.1 Aplicación del nanomaterial SiO₂/resina-20-70 en campo

Se realizó la aplicación del producto de síntesis etiquetado como SiO₂/resina-20-70 en 3 árboles de pino ubicados en el bosque de pino-encino de la Ex Hacienda de Guadalupe Xaltelulco ubicado al noreste del municipio de San Pablo del Monte, Tlaxcala, bajo la siguiente metodología Figura 30.

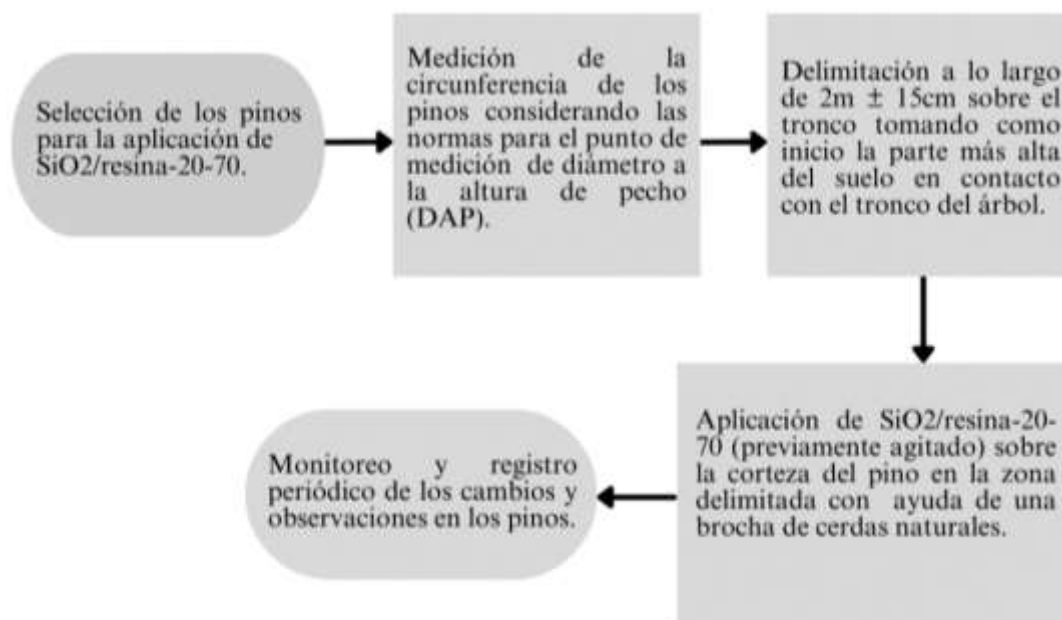


Figura 30. Metodología de aplicación del SiO₂/resina-20-70 en campo.

La localización de los 3 árboles se encuentra a su vez dentro de un paraje forestal no perturbado, es decir que en un radio de 25 metros desde cada pino no hay contaminación de residuos sólidos urbanos, construcciones civiles o terrenos de cultivo. Sin embargo, estos árboles se encuentran relativamente cerca de un foco de infestación por escarabajos descortezadores.

A continuación, en la tabla 1, se hace una breve descripción de estos pinos. Es importante mencionar que al momento de la aplicación (17 de octubre del 2022) no se observaron orificios de entrada o de salida característicos por descortezadores.

Tabla 1. Descripción general de los pinos tratados con SiO₂/resina-20-70.

| Árbol | Distancia aproximada al foco de infestación (m) | Descripción general antes de la aplicación de SiO ₂ /resina-20-70. |
|-------|---|---|
| No. 1 | 300 | Pino joven correspondiente a la especie (<i>P. Leiophylla</i>), de 49 cm de circunferencia del tronco, con copa verde. Resinación presente por daño mecánico. |
| No. 2 | 55 | Pino joven correspondiente a la especie (<i>P. Leiophylla</i>), de 27 cm de circunferencia del tronco y con copa verde. |
| No. 3 | 50 | Pino joven correspondiente a la especie (<i>P. Leiophylla</i>), de 127 cm de circunferencia del tronco y con copa verde. Resinación presente por daño mecánico además de daño por fuego en el pie del árbol |

En la figura 31 se observa la aplicación del nanomaterial a los 3 árboles de pino. La figura 31-A corresponde a la corteza del árbol número uno se observa humedad generada por la presencia de etanol, el cual se evapora después de 5 min. Posterior a la evaporación se observó una capa blanquecina sobre la corteza que se aprecia mejor en la figura 31-B, corteza árbol dos y 31-C corteza árbol tres.



Figura 31. Aplicación de SiO_2 /resina-20-70 en el árbol 1 (A), árbol 2 (B) y árbol 3 (C).

Después de la aplicación del nanomaterial sobre las cortezas de estos pinos se realizó un monitoreo para dar seguimiento al estado fitosanitario de estos pinos.

VIII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los productos de la síntesis de nanomateriales presentaron las siguientes características de acuerdo con los resultados obtenidos por las técnicas de FTIR, SEM y EDS.

8.1 Espectroscopia infrarroja

El estudio de espectroscopia infrarroja con Transformadas de Fourier de los nanomateriales de óxido de silicio a 70°C (SiO_2 -70), resina de (*Pinus* spp) y óxido de silicio con resina de pino SiO_2 /resina-70-20), se muestran en la figura 32.

El espectro de infrarrojo del nanomaterial de SiO_2 -70, muestra los modos de vibración ν_{OH} de tipo alargamiento en 3328.0 cm^{-1} y de tipo flexión en 1645.3 cm^{-1} , que identifican al solvente (H_2O y R-OH), al nanomaterial de SiO_2 hidratado ($[\text{SiO}_2]\text{-H}_2\text{O}$) y el modo de deformación del agua ($\delta_{\text{H}_2\text{O}}$; 1652.3 cm^{-1}). El número de onda localizado en 2949.1 cm^{-1} , corresponde al modo de vibración ($\nu_{\text{C-H}}$,

degenerando), de alcóxido, alcohol y polivinilpirrolidona, de los grupos funcionales metil y etileno.

Los modos de vibración localizados en 1442.7 cm^{-1} y 1291.3 cm^{-1} , corresponden a los modos de vibración de alargamiento asimétrico (ν_{COO^-}) de los carboxilatos del alcóxido; tijera y flexión (δ_{CH_3} ; $\nu_{\text{C-H}}$; $\nu_{\text{C-C}}$; $\nu_{\text{C-O}}$), del alcóxido, polímero y del solvente.

En 559.3 cm^{-1} , se ubica el modo de vibración $\nu_{\text{Si-O}}$ de tipo flexión, de la interacción metal-oxígeno (Si-O).

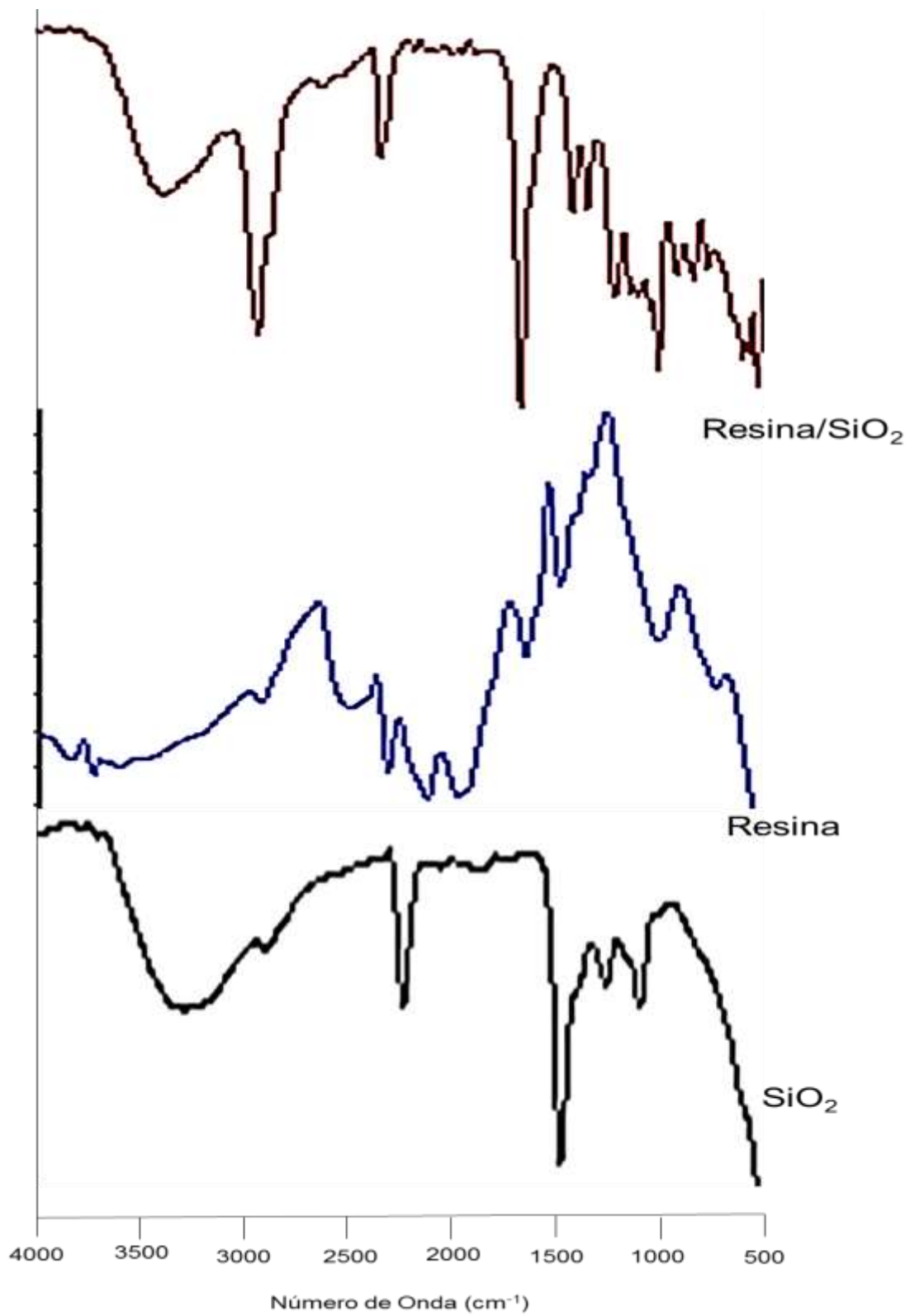


Figura 32. Espectros de infrarrojo de la resina de pino y de los nanomateriales de SiO₂-70 y SiO₂/resina-70-20.

En cuanto a la resina de pino su espectro de infrarrojo presentó los modos de vibración de tipo alargamiento (ν_{OH}) en 3838.2 cm^{-1} , 3739.0 cm^{-1} y 3621.2 cm^{-1} , identificados por los compuestos de ácidos resínicos, que constituyen un 90% de la resina de pino, oleorresinas (capsaicina, capsatina y capsorubina), que constituyen un 75% de la resina del pino.

Las bandas de absorción ubicadas en 2941.0 cm^{-1} , 2534.0 cm^{-1} y 2351.7 cm^{-1} corresponde a los modos de vibración alargamiento: ν_{CH_3} y ν_{CH_2} de los grupos metileno en fase y fuera de fase, de las sustancias no resinosas (oleorresinas, trementina) y de las sustancias neutras (alcoholes de peso molecular grande: isopimaral y pimarinal).

Los modos de vibración de deformación, torsión y de balanceo o rocking (ν_{CH_3} , ν_{CH_2} , δ_{CH_3} y τ_{CH_2}) se ubican en 1388.2 cm^{-1} y en 807.0 cm^{-1} ; identificados como las sustancias que componen a la resina de pino.

Ahora bien, el nanomaterial de SiO_2 /resina-20-70, presenta las bandas de absorción tanto del SiO_2 -70 y de la resina de pino, de acuerdo a la figura 31.

Mostrando los modos de vibración correspondientes a los componentes químicos de la resina (ácidos resínicos, sustancias no resinosas oleorresinas, trementina y de las sustancias neutras), en el número de onda de 1700 cm^{-1} hasta 900 cm^{-1} . Así también se observan las bandas de absorción correspondientes a la interacción metal-oxígeno, correspondiente al nanomaterial de SiO_2 , en la región del número de onda de 800.0 cm^{-1} a 500 cm^{-1} .

8.2 Espectroscopia electrónica de barrido (SEM)

La micrografía del nanomaterial de SiO_2 -70 presenta aglomerados irregulares amorfos con un tamaño promedio del aglomerado de 100 nm ; sin embargo, se

pueden observar partículas aglomeradas amorfas con un tamaño promedio de partícula de 20 nm, de acuerdo con la Figura 33.

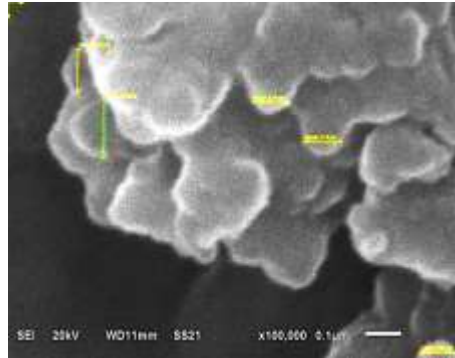


Figura 33. Micrografía nanomaterial de SiO₂-70, a x100 000.

La morfología de la resina de pino de acuerdo al estudio por espectroscopia electrónica de barrido muestra una textura en forma de alambres aglomerados (tipo de cilindros alargados) de una longitud en promedio de 100 micras a 200 micras. Figura 34.

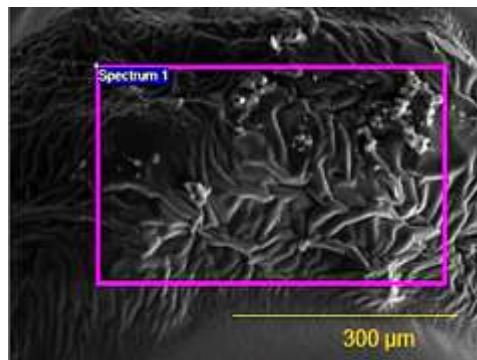


Figura 34. Micrografía de la resina de pino.

La micrografía del nanomaterial de SiO₂/resina-20-70, presentan estructuras ramificadas similares a racimos de uvas, de acuerdo con la figura 35.

Los racimos, en la extremidad del racimo; es decir, las protuberancias esféricas, el nanomaterial presentan un diámetro promedio de partícula de aproximadamente 230 nm.

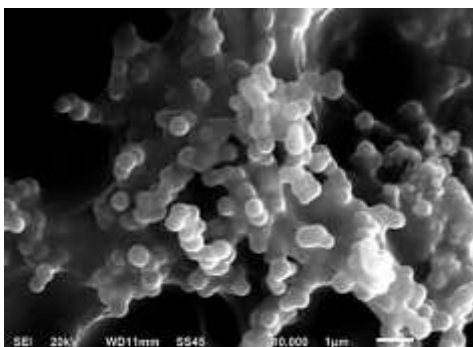


Figura 35. Micrografía del nanomaterial del SiO₂/resina-20-70.

El óxido de silicio, en forma de alcóxido, durante la reacción y síntesis del nanomaterial de SiO₂/resina-20-70, recubre la textura de las formas cilíndricas alargadas de la resina de pino y por tensión superficial, el óxido de silicio crea protuberancias de tipo esférico en el extremo final de la resina de pino.

Estas protuberancias esféricas, hacen que el nanomaterial de SiO₂/resina-20-70, presenta una superficie mayor de contacto con el tronco de pino y de esta forma, la actividad inhibidora del nanomaterial es más eficiente contra la plaga del escarabajo descortezador.

8.3 Espectroscopia de energía dispersiva (EDS)

De acuerdo con el estudio de SEM-EDS, el nanocatalizador de SiO₂-70, presenta un 39.34% en masa de silicio respecto a un 60.66% en masa de oxígeno, proponiendo la fórmula mínima SiO. Esta fórmula respecto a la fórmula teórica del SiO₂ nos indica que en el nanocatalizador de SiO₂ se tiene casi el doble de átomos de oxígeno. Se especula que el doble de oxígenos presentes en la fórmula empírica es porque el nanocatalizador se encuentra hidratado: [SiO₂]-OH. Tabla 2.

Tabla 2. DES del nanocatalizador SiO₂-70.

| Elemento | Porcentaje en Peso |
|--------------|--------------------|
| Oxígeno (O) | 60.66 |
| Silicio (Si) | 39.34 |
| Total | 100.00 |

Los estudios de microscopía de energía dispersiva de la resina de pino, muestra un porcentaje en masa de carbono de 27.29 y un porcentaje de masa para el oxígeno de 72.71. Tabla 3.

Tabla 3. DES de la resina de pino.

| Elemento | Porcentaje en Peso |
|-------------|--------------------|
| Carbono (C) | 27.29 |
| Oxígeno (O) | 72.71 |
| Total | 100.00 |

El nanomaterial de SiO₂/resina, muestra un porcentaje en masa de carbono de 24.34; de oxígeno de 70.60 y de silicio de 5.06. Tabla 4.

Tabla 4. DES del nanomaterial SiO₂/resina-70.

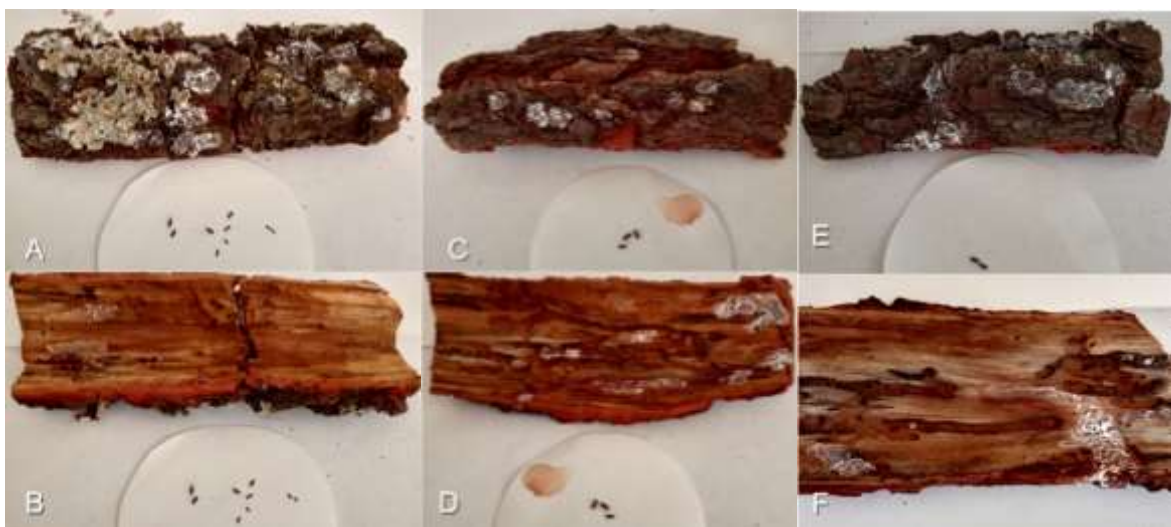
| Elemento | Porcentaje en Peso |
|--------------|--------------------|
| Carbono (C) | 24.34 |
| Oxígeno (O) | 70.60 |
| Silicio (Si) | 5.06 |
| Total | 100.00 |

Se demuestra la presencia del SiO₂ en la resina de pino, de acuerdo con la tabla 4, en donde se muestra un porcentaje en masa de Si del 5.06%.

De acuerdo con los resultados de EDS del nanomaterial de SiO₂-70 respecto a los resultados de EDS del nanomaterial SiO₂/resina-20-70, se observa un aumento en el porcentaje en masa del 10% de oxígeno y una disminución del porcentaje en masa del silicio aproximadamente del 35%, esto se debe a la difusión del nanomaterial de óxido de silicio hacia la parte interna de la resina, posiblemente la resina engloba una parte del nanomaterial de óxido de silicio durante la síntesis y otra cantidad en masa del SiO₂ recubre la superficie de la resina de pino.

8.4 Actividad inhibidora del SiO₂/resina-20-70 contra los descortezadores en microambientes

El reporte de la actividad inhibidora del nanomaterial etiquetado como SiO₂/resina-20-70 sobre los escarabajos descortezadores correspondientes a la especie *Dendroctonus mexicanus* se presenta en la figura 36 con 5 repeticiones, una en cada frasco.



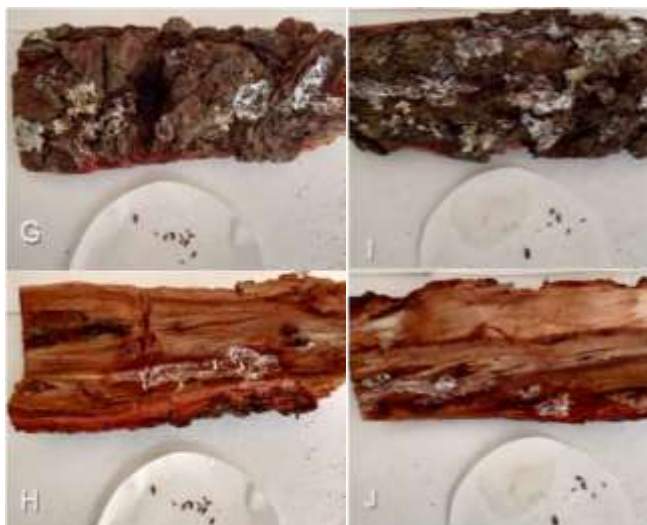


Figura 36. Actividad inhibitoria de SiO₂/resina-20-70 contra descortezadores en microambientes. Frasco 1(A y B), Frasco 2(C y D), Frasco 3(E y F), Frasco 4(G y H) y Frasco 5 (I y J).

Después de aplicar el nanomaterial sobre las cortezas presentes en los microambientes se observó que en un lapso de 2-3 horas los escarabajos comenzaron a depositarse sobre el papel filtro, para posteriormente ser observados bajo un estereoscopio y comprobar su inactividad biológica.

Los resultados de la observación de los escarabajos descortezadores bajo el estereoscopio (figura 37), revelaron la presencia del nanomaterial SiO₂/resina-20-70 en diferentes proporciones y en las diferentes estructuras anatómicas de los descortezadores, ello pudo deberse a su localización sobre la corteza en el momento de la aplicación del nanomaterial SiO₂/resina-20-70 en los microambientes.



Figura 37. Descortezadores observados bajo el estereoscopio 36-A con mayor cantidad y 36-B con menor cantidad de SiO₂/resina-20-70.

En algunas cortezas y debido a la existencia de orificios de salida de estas cortezas el nanomaterial logró penetrar hacia el interior de estas, lo que genera una mayor probabilidad de contacto del nanomaterial y los diferentes estadios de estos descortezadores.



Figura 38. Descortezador en contacto con SiO₂/resina-20-70 que logró penetrar a través de un orificio de entrada.

La figura 38 muestra a dos descortezadores, uno de ellos, alcanzado por el nanomaterial que penetró a través de un orificio de salida existente en la corteza donde se encontraba.



Figura 39. Escarabajos descortezadores vivos en microambiente control

Adicionalmente en la figura 39 se observan escarabajos vivos dentro del microambiente control, los cuales tuvieron actividad biológica después de 14 días en este microambiente.

8.4.1 Monitoreo de la aplicación del nanomaterial SiO_2 /resina-20-70 en campo

El cronograma correspondiente al reporte de los monitoreos del estado fitosanitario de los pinos tratados con el nanomaterial SiO_2 /resina-20-70 fue el siguiente:

- a. Primer monitoreo: 12 de noviembre de 2022
- b. Segundo monitoreo: 08 de enero de 2023
- c. Tercer y último monitoreo: 03 de marzo de 2023

A partir de noviembre los monitoreos se realizaron cada dos meses tomando en cuenta la disminución de temperatura ambiental para la temporada de invierno, así como el ciclo de vida de estos escarabajos descortezadores que va de dos a tres meses según los factores abióticos como temperatura, viento y disponibilidad de luz ultravioleta de la zona.

En la figura 40-A correspondiente al primer monitoreo y 40-B para el segundo monitoreo no se observan orificios de entrada o de salida característicos por descortezadores en estos monitoreos.



Figura 40. A primer monitoreo y B segundo monitoreo del árbol 1

Se reporta que en el primer y segundo monitoreo del árbol dos (Figura 41), no hay presencia de orificios de entrada o salida correspondiente a escarabajos descortezadores y la capa blanquecina correspondiente al nanomaterial se mantiene.



Figura 41. A primer monitoreo y B segundo monitoreo del árbol 2.

En 42-A se reporta en el monitoreo que la copa del pino que se mantiene verde como un importante indicador del estado fitosanitario de los pinos. En 42-B se aprecia la capa del nanomaterial a detalle sobre la corteza del árbol 3 y también sobre sus grietas.



Figura 42. A primero monitoreo y B segundo monitoreo del árbol 3.

A continuación, se presentan las figuras correspondientes al monitoreo final de los tres árboles. En el monitoreo final del árbol 1 (figura 43), 2 (figura 44) y 3 (figura 45) se reporta la inexistencia de orificios de entrada o de salida por escarabajos descortezadores en la superficie cubierta por el nanomaterial $\text{SiO}_2/\text{resina-20-70}$.



Figura 43. Monitoreo final del árbol 1.



Figura 44 . Monitoreo final del árbol 2. La flecha verde señala el pino tratado con SiO_2 /resina-20-70 y con una flecha naranja el pino sin nanomaterial (A). B muestra nuevos brotes del pino.

En la figura 44-A se nota la diferencia de un árbol de similar edad al árbol 2 pero sin aplicación del SiO_2 /resina-20-70. En 44-B se observan nuevos brotes de ramas sobre la corteza del árbol 2 por lo que se infiere que el nanomaterial no afecta al desarrollo natural de los pinos jóvenes.



Figura 45. Monitoreo final del árbol 3.

En la figura 45-A y 45-B la resinación cristalina del árbol 3 presente desde la aplicación del nanomaterial se mantiene, por lo que es posible afirmar que la aplicación de SiO_2 /resina-20-70 no interfiere con la resinación natural del pino.

X. CONCLUSIONES.

La obtención de resina de pino a través de orificios por desprendimiento de ramas permite que los pinos no se expongan a daños mecánicos mayores que los conduzcan a la muerte.

Se obtuvo como producto de síntesis los nanomateriales etiquetados como SiO_2 -70 y SiO_2 /resina-20-70. El primero corresponde a un polvo fino blanquecino. El segundo corresponde a un sol donde el solvente es el etanol y el soluto es el nanomaterial conformado por SiO_2 /resina nanométrico.

La caracterización por FTIR, SEM y EDS del producto de síntesis (SiO_2 /resina-20-70) demuestran la presencia SiO_2 nanométrico en la resina de *Pinus* spp.

Las micrografías demuestran que la presencia de SiO₂ nanométrico otorgó una mayor área de superficie a la resina de *Pinus* spp.

El nanomaterial etiquetado como SiO₂/resina-20-70 demostró la inhibición de la actividad biológica de los descortezadores en los microambientes en un 100 por ciento.

Las observaciones de las cortezas en microambientes permiten asegurar que, si existen orificios de salida de descortezadores, el nanomaterial penetra a través de ellos y así poder inhibir a los escarabajos que se encuentren debajo de la corteza.

De este modo se puede afirmar que el nanomaterial SiO₂/resina-20-70 es un compuesto inhibidor de la actividad biológica de *Dendroctonus mexicanus* en microambientes.

La aplicación del nanomaterial SiO₂/resina-20-70 en los tres pinos demostró no interferir en la resinación normal de los pinos y en el crecimiento de nuevos brotes de acículas cuando este se aplicó sobre su corteza.

La capa blanquecina del nanomaterial sobre la corteza permaneció después de 5 meses, ello indica que por lo menos en este periodo el nanomaterial no ha sido removido por lluvias.

Además de que no se observaron orificios de entrada o de salida durante el periodo de monitoreo, ni en estos árboles, ni los circundantes a ellos en un radio de 15 metros

PERSPECTIVAS

A partir de este proyecto de investigación se busca la obtención de la concentración mínima inhibitoria del SiO₂/resina-20-70 contra escarabajos descortezadores por dos cuestiones:

- a) Costo de producción asequible.
- b) Menor uso de recursos.

Se busca también una metodología que permita la aplicación del nanomaterial en los pinos que se encuentren en áreas prioritarias o de mayor riesgo de infestación.

REFERENCIAS

- Anduchoreyes, M., Cognato, A., Hayes, J., & Zuniga, G. (2008). Phylogeography of the bark beetle *Dendroctonus mexicanus* Hopkins (Coleoptera: Curculionidae: Scolytinae). *Molecular Phylogenetics and Evolution*, 49(3), 930–940. <https://doi.org/10.1016/j.ympev.2008.09.005>
- Armendáriz-Toledano, F., G. Zúñiga, L.J. García-Román, O. Valerio-Mendoza y P. G. García-Navarrete. 2018. Guía ilustrada para identificar a las especies del género *Dendroctonus* presentes en México y Centroamérica. Instituto Politécnico Nacional. CDMX, México. <https://www.researchgate.net/publication/327043016>
- Ascención Marcial D. & Aragón García A. (2022). Diagnóstico de la presencia del escarabajo descortezador *Dendroctonus mexicanus* Hopkins en un paraje forestal perteneciente al municipio de San Pablo del Monte Tlaxcala, denominado “Xaltelulco”. Reporte Final Haciendo Ciencia en la BUAP, verano 2022.
- Berlanga Mora, I. (2013). Síntesis y caracterización de nanomateriales 0D, 1D y 2D [Tesis doctoral]. Universidad Autónoma de Madrid.

https://repositorio.uam.es/bitstream/handle/10486/660464/berlanga_mora_isadora.pdf

Cabrita, P. (2019). A Model for Resin Flow. *Plant Cell and Tissue Differentiation and Secondary Metabolites*, 1–28. doi:10.1007/978-3-030-11253-0_5-1

Celedon, J.M. and Bohlmann, J. (2019), Oleoresin defenses in conifers: chemical diversity, terpene synthases and limitations of oleoresin defense under climate change. *New Phytol*, 224: 1444-1463. <https://doi.org/10.1111/nph.15984>

CONAFOR. (2021). Descortezadores, enemigos de los bosques templados. <https://www.gob.mx/conafor/articulos/descortezadores-enemigos-de-los-bosques-templados>

del-Val, E., & Sáenz-Romero, C. (2017). Insectos descortezadores (coleoptera: curculionidae) y cambio climático: problemática actual y perspectivas en los bosques templados. *Tip revista especializada en ciencias químico-biológicas*, 20(2), 53–60. <https://doi.org/10.1016/j.recqb.2017.04.006>

Diario Oficial de la Federación. (2018). NORMA Oficial Mexicana NOM-019-SEMARNAT-2017, Que establece los lineamientos técnicos para la prevención, combate y control de insectos descortezadores. Recuperado el 17 de marzo de 2023, de https://www.dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5516918&fecha=22/03/208

Diario Oficial de la Federación. (s/f-b). ACUERDO por el que se da a conocer el Resumen del Programa de Manejo del Parque Nacional La Montaña Malinche o Matlalcuéyatl. Recuperado el 17 de marzo de 2023, de https://dof.gob.mx/nota_detalle_popup.php?codigo=5294346

El-Kady, M. M., Ansari, I., Arora, C., Rai, N., Soni, S., Verma, D. K., Singh, P., & Mahmoud, A. E. D. (2023). Nanomaterials: A comprehensive review of applications, toxicity, impact, and fate to environment. *Journal of Molecular Liquids*, 370, 121046. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.121046>

FA Neis , F. de Costa , TN Füller , JC de Lima , KC da Silva Rodrigues-Corrêa , JP Fett , AG Fett-Neto Rendimiento de biomasa de resina en adultos de *Pinus elliotii* Engelm. árboles está regulado diferencialmente por factores

ambientales y efectores bioquímicos Ind. Cultivos Prod. , 118 (2018) , 20 - 25
,10.1016/j.indcrop.2018.03.027

Farrel, B. D., Squeira, A. S., O'Meara, B. C., Normark, B. B., Chung, J. H. & Jordal, B. H. (2001). The evolution of agriculture in beetles (Curculionidae: Scolytinae and Platypodinae). *Evolution*55:2011-2027. DOI: 10.1111/j.0014-3820.2001.tb01318.x

García Hernández, T. de la C., Rodríguez Rivas, A., Contreras Quiñonez , H.J., Andrade Ortega , J. A., Díaz Ramos , S.G., Iñiguez Herrera, G., Velázquez Ordoñez, C. 2022. Efecto de la infestación del escarabajo descortezador de pinos mediante la determinación de compuestos orgánicos volátiles en Área de Protección Flora y Fauna Sierra de Quila (APFFSQ), Jalisco, México. *Ecosistemas* 31(3): 2369. <https://doi.org/10.7818/ECOS.2369>

García Martínez J., Abellán G., Carrillo A. y Linares N. (2005). Nanomateriales para aplicaciones avanzadas. Universidad de Alicante. https://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3857/1/paper_jgarcia.pdf

García-Forner, N., Campelo, F., Carvalho, A., Vieira, J., Rodríguez-Pereiras, A., Ribeiro, M., Salgueiro, A., Silva, M. E., & Louzada, J. L. (2021). Growth-defence trade-offs in tapped pines on anatomical and resin production. *Forest Ecology and Management*, 496, 119406. <https://doi.org/10.1016/j.foreco.2021.119406>

Gupt S., & Tripathi M. (2012). A review on the synthesis of TiO₂ nanoparticles by solution route. *Open Chemistry*, 10(2), 279–294. <https://doi.org/10.2478/s11532-011-0155-y>

Hernández, G. (2021). La Malinche: la plaga como negocio. PROCESO. <https://depredadores.proceso.mx/tlaxcala.html>

Khajeh, M., Laurent, S., & Dastafkan, K. (2013). Nanoadsorbents: Classification, Preparation, and Applications (with Emphasis on Aqueous Media). *Chemical Reviews*, 113(10), 7728–7768. doi:10.1021/cr400086v

- Khajeh, M., Laurent, S., & Dastafkan, K. (2013). Nanoadsorbents: Classification, Preparation, and Applications (with Emphasis on Aqueous Media). *Chemical Reviews*, 113(10), 7728–7768. doi:10.1021/cr400086v
- Morales-Rangel, A., Cambrón-Sandoval, V. H., Soto-Correa, J. C., Jones, R., & Obregón-Zúñiga, J. A. (2018). Efecto de la temperatura en poblaciones de *Dendroctonus frontalis* Zimmerman y *Dendroctonus mexicanus* Hopkins (Coleoptera: Curculionidae: Scolytinae) bajo un escenario de cambio climático en la Sierra Gorda queretana. *Acta Zoológica Mexicana*, 34, 1–8. <https://doi.org/10.21829/azm.2018.3412141>
- Mosquera, E. P. G., Rosas, N., Debut, A., y Guerrero, V. H. (2015). Síntesis y caracterización de nanopartículas de dióxido de titanio obtenidas por el método de sol-gel. *Revista Politécnica*, 36(3), 7. <https://doi.org/10.33333/rp.v36i3.525>
- Palacios Alquisira J. (2020). Elementos Químicos. El silicio (Si) y la Industria Electrónica. *Boletín de la Sociedad Química de México*. http://bsqm.orgq.mx/pdf-boletines/V14/V14N1/BSQM201401_ISilicio.pdf
- Pazouki, L., & Niinemets, L. (2016). Multi-Substrate Terpene Synthases: Their Occurrence and Physiological Significance. *Frontiers in Plant Science*, 7. <https://doi.org/10.3389/fpls.2016.01019>
- Pérez Miranda, R., González Hernández, A., Velasco Bautista, E., Romero Sánchez, M. E., Arriola Padilla, V. J., Acosta Mireles, M., & Carrillo Anzures, F. (2021). Análisis temporal de la distribución de *Dendroctonus mexicanus* Hopkins (1905) en México (2009–2018). *Revista Mexicana de Ciencias Forestales*, 12(67). <https://doi.org/10.29298/rmcf.v12i67.1079>
- Quintili, M. (2012). Nanociencia y Nanotecnología... un mundo pequeño. *Cuadernos del Centro de Estudios en Diseño y Comunicación. Ensayos*, (42), 125-155. http://www.scielo.org.ar/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1853-35232012000400010&lng=es&tlng=es.
- Rivas Ladrón de Guevara, M. D. (2020). *Dendroctonus mexicanus*. Enciclovida. CONABIO. https://enciclovida.mx/explora-por-clasificacion?especie_id=110323&q=Dendroctonus%20mexicanus

Trapp S., Croteau R. (2001). Biosíntesis de resina defensiva en coníferas. *Plant Physiol. Planta Mol. Biol.* 52(1), 689 – 724
<https://10.1146/annurev.arplant.52.1.689>

Vázquez Martínez M. A., Outerelo Domínguez R., Mínguez Martínez M. A., Martínez Ibáñez M. D., Gamarra Hidalgo P., Ruiz Piña E. y Hernández de Miguel J. M. (2003). *Entomología Ambiental y Aplicada. Glosario. Faculta de Biología. Universidad Complutense de Madrid.* Recuperado 18 de febrero de 2023, de <http://web.bioucm.es/cont/eaaglosario.php>

Villers Ruiz, L., Rojas García, F. & Tenorio Lezama, P. (2006). *Guía Botánica del Parque Nacional La Malinche.* ISBN 970-32-1844-X
<https://www.atmosfera.unam.mx/wpcontent/uploads/2021/09/GuiaBotanicaLibro4.pdf>