

Chemical propulsion and light-powered motion of active colloids and Janus particles

MOVIMIENTO PROPULSADO POR REACCIONES QUÍMICAS Y MEDIANTE LUZ EN PARTÍCULAS JANUS Y COLOIDES ACTIVOS

Katherinne I. Requejo ^{1,a}, Cristhian Cañari-Chumpitaz ^{1,2,b}

A diferencia de los materiales inertes en equilibrio, la materia activa como los organismos biológicos se encuentran fuera del equilibrio generando movimiento y ensamblajes a partir de interacciones moleculares y reacciones químicas en la nano- y microescala. Anteriormente, estas propiedades se consideraban exclusivas de organismos vivos; sin embargo, los avances en la ciencia de coloides han permitido generar análogos sintéticos conocidos como coloides activos que emulan dichas propiedades. En este artículo, se realiza primero una introducción a los coloides activos y a las partículas Janus, los ejemplos más resaltantes de esta área emergente. Se presentan brevemente los métodos de síntesis de coloides activos y los principales mecanismos de propulsión a nivel de coloide individual. Se describe también cómo dichas partículas pueden generar un comportamiento colectivo y ensamblarse en condiciones de no equilibrio. Finalmente, se detallan las características más importantes de estos coloides activos para su aplicación en las áreas de biomedicina y remediación ambiental.

Palabras clave: coloides activos, partículas Janus, autopropulsión, comportamiento colectivo, biomedicina, remediación ambiental.

Unlike inert matter in equilibrium, active matter such as biological organisms are out of equilibrium generating motion and assemblies from molecular interactions and chemical reactions in the nano and micro-scale. In the past, such properties were considered to be exclusive of living systems, however, developments in colloidal science have enabled to produce synthetic analogues known as active colloids capable of emulating these properties. In this article, we first introduce active colloids and Janus particles, the most well studied examples of this scientific field. Then, we briefly present the common methods to synthesize these particles and the description of the mechanism of propulsion at the single colloid level. Besides, we describe how these particles generate collective behavior and assemblies in conditions out of equilibrium. Finally, we describe important characteristics of these active colloids for their application in areas such as biomedicine and environmental remediation.

Keywords: active colloids, Janus particles, self-propulsion, collective behavior, biomedicine, environmental remediation.

Recibido: 12 de mayo de 2024

Aceptado en forma final: 04 de junio de 2024

Cómo citar este artículo:

Requejo, K. I.; Cañari-Chumpitaz, C.: "Movimiento propulsado por reacciones químicas y mediante luz en partículas Janus y coloides activos". *Revista de Química*, 2024, 38 (1) 15-27.

DOI: <https://doi.org/10.18800/quimica.202401.002>

¹ Howard Hughes Medical Institute, University of California, Berkeley, California 94720, United States

² Afiliación actual: Stanford University, Stanford, California 94025, United States

^a  <https://orcid.org/0000-0002-9858-7422>

kirequejo@berkeley.edu

^b  <https://orcid.org/0000-0002-9838-0069>

ccanari@stanford.edu



INTRODUCCIÓN

El movimiento de los microorganismos y su capacidad de nadar y propulsarse en busca de alimento químico, observado por primera vez al microscopio por Van Leeuwenhoek (1675), ha intrigado siempre a los científicos, quienes llevan años intentando conseguirlo en sistemas no vivos. Los sistemas biológicos aprovechan los procesos disipativos de energía tales como las reacciones químicas, el transporte de masa, y el flujo de fluidos para desarrollar funciones que promueven su supervivencia. Estas funciones inician con su desplazamiento: los microorganismos hacen uso de un complejo sistema que involucra la conversión de alimento químico, que almacena energía en la forma de enlaces químicos, a energía mecánica para desplazarse. Esta conversión de energía química en movimiento es conocida como acoplamiento mecano-químico y tiene su base molecular en la nanoescala, en los motores moleculares como la enzima ATPasa F_0F_1 que son capaces de generar movimiento rotatorio al hidrolizar moléculas de ATP y viceversa. Estas y otras funciones dinámicas no pueden ser alcanzadas en el equilibrio termodinámico, sino que requieren flujos de energía y materia que son necesarios para mantener la organización en el espacio y en el tiempo en los organismos vivos. En la búsqueda de entender el funcionamiento de estos organismos, así como también para crear materiales sintéticos que mimeticen estas funciones, debemos por tanto avanzar nuestra habilidad para entender, diseñar y controlar sistemas de no equilibrio en los cuales los flujos disipativos actúan de tal manera que se animan materiales inertes.

Una de las principales cualidades de los organismos vivos es que son dinámicos y activos. Su composición no sólo es compleja, sino que principalmente se encuentra fuera del equilibrio debido a reacciones químicas que constantemente disipan energía. Es esta dinámica fuera del equilibrio la que genera no solo su movimiento y actividad, sino también la formación de ensamblajes complejos que serían muy difíciles de alcanzar en condiciones de equilibrio. Estos sistemas son lo que los físicos denominan materia activa, un término acuñado para describir a estas estructuras compuestas por muchos elementos biológicos o artificiales, donde cada individuo tiene la capacidad de extraer energía del ambiente para generar movimiento o autopropulsarse. ¿Pero qué tan específico es esta dinámica de un sistema vivo? ¿Pueden darse condiciones artificiales mínimas donde se genere una dinámica similar en materia inerte que pueda disipar energía por reacciones químicas? Los coloides activos son un ejemplo de materiales sintetizados por el hombre capaces de generar asimetría y dinámica de no equilibrio con actividad que antes se pensaba como una propiedad exclusiva de la materia viva. Estos sistemas mínimos son capaces de emular muchas facetas de la física de no equilibrio por lo que son un prototipo perfecto para construir y probar modelos de cómo emerge la

complejidad en sistemas biológicos.

Un coloide es una mezcla que consiste en partículas microscópicas insolubles dispersas en un medio continuo. Debido a su tamaño que varía desde 1 nm hasta las pocas μm , estas partículas son solo visibles bajo el microscopio. Su descubrimiento fue importante para entender el movimiento en la microescala en la que las constantes colisiones con moléculas de solvente son suficientes para hacer aleatorio el movimiento de estas partículas en lo que ahora se conoce como movimiento Browniano. Lo que hace especial a un coloide activo es su capacidad de poder autopropulsarse haciendo uso de reacciones químicas o de luz, entre otros agentes, para alcanzar velocidades similares a las que se observan en microorganismos (**Figura 1A**). Por otro lado, los flujos y cambios locales que producen estos coloides a nivel individual pueden afectar también su interacción con otros coloides y, de esta forma, dar lugar a una agrupación de coloides (ensamblajes complejos) en su comportamiento colectivo (**Figura 1B**).

SÍNTESIS DE COLOIDES ACTIVOS O PARTICULAS JANUS

El control de la geometría y tamaño en la síntesis de nano- y micropartículas de diferentes materiales se ha logrado por medio de la creación de métodos como nucleación/ crecimiento y crecimiento por semillas, entre otros. Sin embargo, estos métodos permiten en la mayoría de los casos generar partículas de una única composición y de superficie homogénea. ¿Cómo se pueden generar partículas con bifuncionalidad capaces de generar asimetría en la superficie que de lugar a diferente reactividad y comportamiento del coloide? Los coloides activos se caracterizan por ser asimétricos en su mayoría, exhibiendo diferente naturaleza química en función de sus superficies y geometrías. Por ejemplo, en una partícula esférica una hemiesfera puede exhibir una superficie metálica reactiva, mientras la otra hemiesfera puede estar compuesta por un polímero inerte. En general, esta asimetría y funcionalidad múltiple en la superficie de estos coloides se logra por métodos ingeniosos en los que se bloquea un lado del coloide y sólo se permite el crecimiento o funcionalización del otro lado de forma selectiva. Los métodos de síntesis que han sido reportados son los de separación de fases, inmovilización, nucleación y crecimiento controlado por superficie, autoensamblaje, microfluídica y emulsión por polimerización.¹⁻³ Entre los coloides activos resaltan las partículas Janus cuya denominación hace referencia al Dios romano de los comienzos y finales conocido como Jano (en latín Janus), que posee dos caras en lados opuestos (**Figura 1C**). Uno de los primeros científicos que utilizó el término Janus fue el físico Pierre-Gilles De Gennes en su lectura durante la ceremonia de su premio Nobel en 1991. En dicha

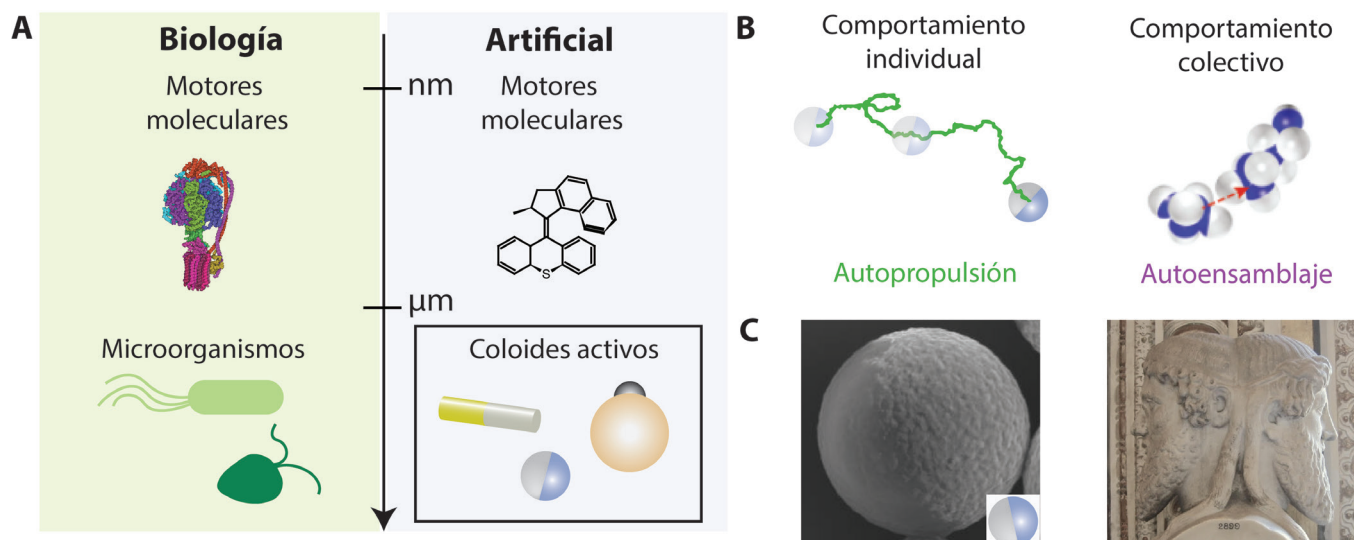


Figura 1. Coloides activos y partículas Janus. **(A)** Comparación de la dinámica entre sistemas biológicos y artificiales en la nano y microescala. Los motores sintéticos capaces de movimiento en la nanoescala se comparan de manera similar a los motores biológicos encargados de mantener la actividad biológica en las células. Los coloides activos en la microescala generan dinámica y comportamiento similar a los microorganismos biológicos como las bacterias. **(B)** Dinámica individual y comportamiento colectivo de coloides activos. **(C)** Las partículas Janus caracterizadas por dos caras diferentes (izquierda) son el arquetipo sintético más simple de coloides activos. Dichas partículas hacen referencia al Dios romano de los inicios y los fines, Jano (Janus en latín), mostrado a la derecha. Elaboración propia, excepto la imagen del Busto del Dios Janus (Museo del Vaticano, por Fubar Obfusco – [puesta en dominio público](#))

presentación, se hizo la comparación con partículas cuyas superficies de ambos hemisferios son distintas desde un punto de vista químico.⁴

Los primeros coloides activos reportados fueron las varillas bi-metálicas compuestas por Pt-Au cuya preparación se reportó en el 2004 por Paxton *et al.* por medio de la síntesis electroquímica asistida por molde (**Figura 2A**).^{5,6} En este método se realiza una electrodeposición consecutiva de ambos metales (Pt y Au) en membranas anódicas de alúmina sobre soporte de Ag. Las membranas de alúmina contienen poros cilíndricos (200 nm en diámetro) y actúan como el molde para el crecimiento del nanoalambre (**Figura 2A**).^{7,8} La adición de una solución de ácido nítrico sirve para remover las varillas bimetálicas del molde dando como resultado varillas de 2 μm de largo que se mueven autónomamente en una solución de peróxido de hidrógeno (2-6% H₂O₂) a velocidades de hasta 20 μm/s, valor que es muy similar a las velocidades generadas por las bacterias multiflagelares.⁵

Un método más convencional para sintetizar partículas Janus, en particular semiesferas con doble funcionalidad, es la modificación selectiva de la superficie expuesta de coloides adheridos a una superficie (**Figura 2B**). Un ejemplo destacado y ampliamente investigado usando este método son las partículas de poliestireno (PS) cubiertas a la mitad con Pt como ha sido reportado por Howse *et al.* en 2007.⁹ Para la fabricación de estas partículas, primero se deposita una suspensión de partículas de PS dispersas en un

solvente acuoso u orgánico sobre un sustrato con superficie plana como el vidrio. La evaporación del solvente permite la formación de una monocapa de partículas de PS.¹⁰ Dado que sólo el hemisferio superior de estas partículas es accesible, la deposición de Pt por medio de un evaporador a base de haz de electrones produce una capa metálica homogénea usualmente en el rango de 2 a 50 nm solo en la semiesfera expuesta de la partícula (**Figura 2B**). Las partículas Janus se separan del sustrato por medio de sonicación o con el uso de una pipeta y se suspenden en agua para su caracterización y uso. Estos coloides activos de Pt-PS necesitan solo de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) como medio de propulsión y presentan velocidades desde 0.5 μm/s hasta 3.5 μm/s en función de la concentración de H₂O₂ en el rango de 1% al 10%.⁹

La deposición sobre superficie inmovilizada se ha convertido en el método más convencional para la obtención de coloides activos esféricos ya que permite la deposición de distintos materiales en partículas de diversos tamaños y suele ser uno de los métodos más reproducibles. Con este método se han funcionalizado nanoesferas y microesferas de sílica o titanía con capas metálicas de Au, Ag o Pd, entre otros materiales. Dentro de estas partículas destacan los coloides activados por luz de longitud de onda específica al material. La activación por luz produce reacciones químicas ocasionando gradientes electrolíticos en la superficie de las partículas. Una de las primeras síntesis de estas partículas Janus se reportaron en los años 2009 y 2010 por el laboratorio de

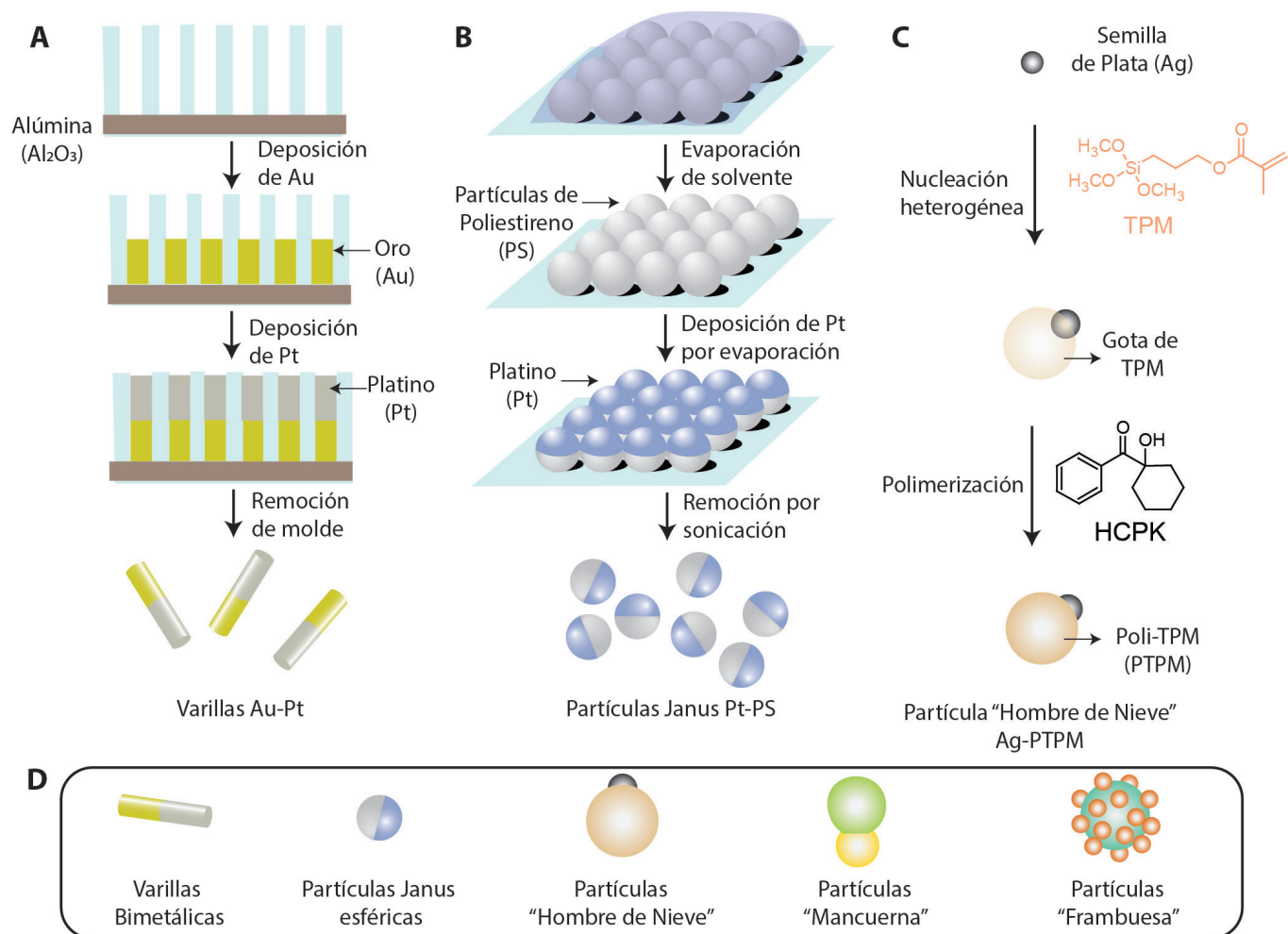


Figura 2. Diferentes métodos de síntesis de partículas Janus. **(A)** Síntesis de varillas bimetales por deposición metálica en moldes. **(B)** Síntesis de partículas Janus por medio de evaporación y deposición metálica. **(C)** Síntesis de coloides asimétricos por emulsificación controlada. **(D)** Diferentes partículas Janus con variedad química y morfológica que han sido sintetizadas.

Ayusman Sen en Estados Unidos que produjo micropartículas esféricas de AgCl y micromotores de TiO₂ en forma de bote que se propulsan en medio acuoso bajo iluminación UV en ausencia de combustible como H₂O₂.^{11,12} Otro ejemplo reciente de partículas Janus que son activadas por luz consiste en partículas semiconductoras de dióxido de titanio (TiO₂) con medio hemisferio recubierto de oro.¹³ La fotoactividad se inicia en la cara de TiO₂ debido a la generación del par electrón hueco por la luz UV incidente cuya energía es igual o mayor a la brecha entre bandas de TiO₂. En la **Figura 2B** se muestra el esquema de preparación de coloides activos esféricos teniendo en cuenta los parámetros de composición y tamaño de partícula, así como del material a depositar como media capa.

Otro método ampliamente utilizado para sintetizar coloides activos es la emulsión por polimerización a base de monómeros en fases insolubles para generar dos subregiones distintas con una interfase definida (**Figura 2C**). Las morfologías que permite obtener este método varían

desde geometrías como "hombre de nieve" (*Snowman*, en inglés, **Figura 2D**) a tipo "mancuerna" (*dumbbell*, en inglés, **Figura 2D**) por medio del control de la composición de la emulsión mediante la magnitud de la agitación. Este método permite generar coloides de tamaños variados desde 150 μm hasta 500 nm a través del cambio de la energía de emulsificación.^{14,15} Asimismo, se ha reportado la síntesis de partículas Janus en forma de frambuesa mediante el uso de copolímeros en bloque que forman primero partículas cuyas superficies no son totalmente cubiertas exhibiendo orificios ("patchy particles" o partículas con parche) y luego se desensamblan para producir su geometría final (**Figura 2D**).¹⁶

MECANISMOS DE PROPULSIÓN

Desarrollar sistemas inorgánicos que se comporten como máquinas microscópicas o nanoscópicas capaces de convertir la energía química o de la luz en trabajo mecánico o energía cinética es una tarea atractiva y desafiante en la

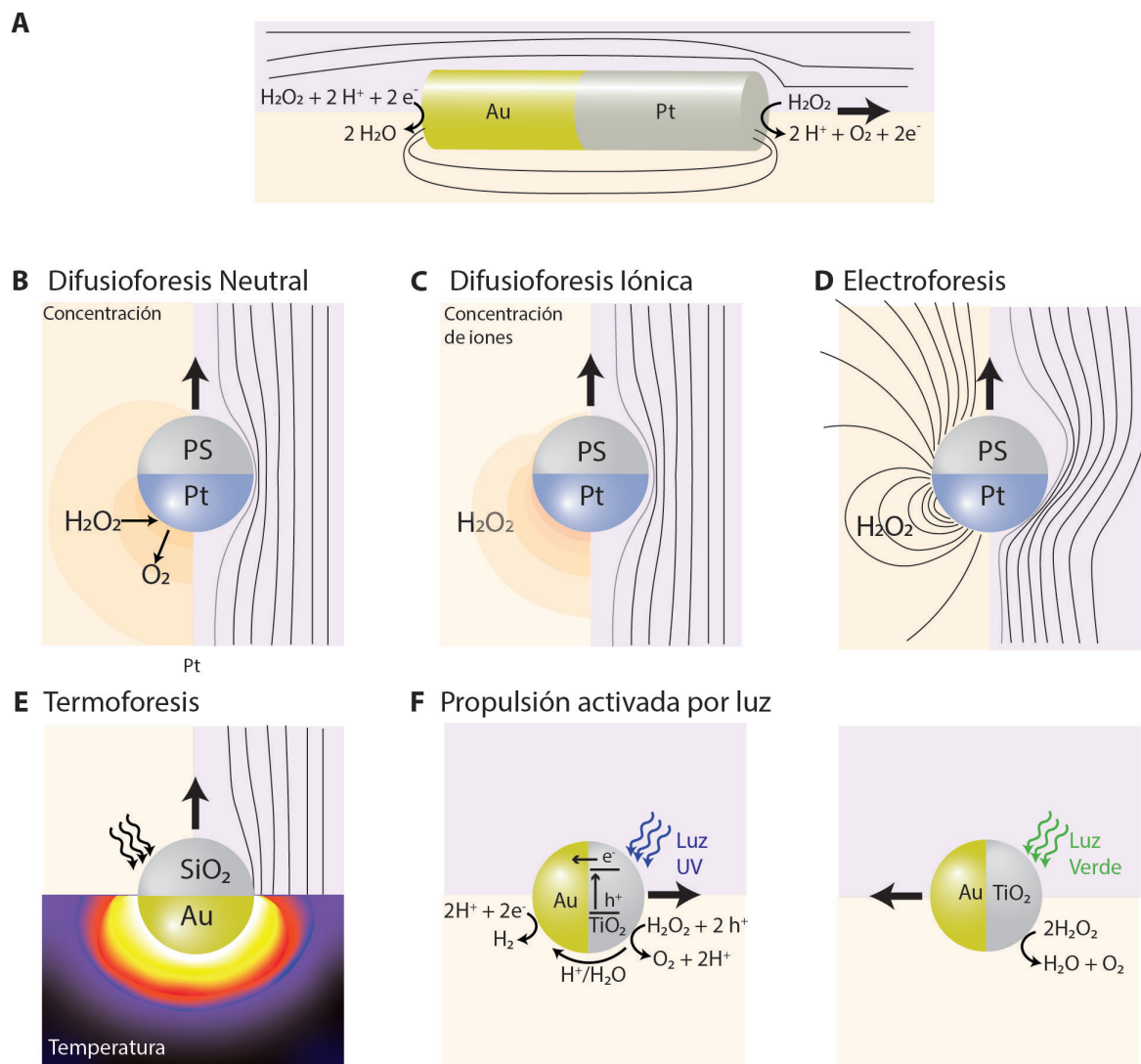


Figura 3. Mecanismos de autopropulsión de coloides activos. **(A)** Propulsión química de varillas bimetálicas de oro-platino Au-Pt. **(B)** Difusioforesis neutral, **(C)** Difusioforesis iónica y **(D)** Electroforesis de partículas Janus esféricas platino-poliestireno Pt-PS. **(E)** Termoforesis de partículas Janus esféricas oro-silica Au-SiO₂. **(F)** Propulsión activada por luz ultravioleta (UV) y verde de partículas Janus oro-titanio Au-TiO₂. **(B, C, D)** Adaptado de Bishop, K. J. M.; Biswal, S. L.; Bharti, B. *Active Colloids as Models, Materials, and Machines. Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2023**, *14*, 1-30. bajo la licencia CC. BY. 4.0

interfase de la química, física y la nanotecnología. Para poder generar coloides activos se requiere no solo la presencia de asimetría en la forma y la naturaleza química tal y como se observa en las partículas Janus, sino que es también necesario que estos “micromotores” puedan escapar del equilibrio mediante la generación de flujos y disipación de energía provenientes de un agente externo como las reacciones químicas, la luz, campos eléctricos y/o magnéticos, entre otros. Los mecanismos por los cuales se genera la propulsión de coloides activos dependen bastante del tipo de coloide, así como del agente usado para activarlo. Dichos mecanismos están siendo activamente investigados.¹⁷

Los coloides activos propulsados por reacciones químicas han sido ampliamente estudiados en esta área ya

que permiten observar y analizar diferentes mecanismos de autopropulsión. Una reacción química puede generar gradientes químicos locales debido al consumo de reactivos, así como la generación de nuevos productos en la superficie del coloide activo (**Figuras 3A, 3B**). Estos gradientes de potencial químico generan el movimiento de solutos y del coloide activo en procesos denominados difusio-ósmosis y difusioforesis, respectivamente. Por ejemplo, para partículas Janus de platino-poliestireno (Pt-PS) en cuya superficie se descompone el peróxido de hidrógeno (H₂O₂) se predice que la difusioforesis en soluciones de 10% H₂O₂ pueden alcanzar valores de ~0.07 μm/s.^{17,18} Este valor se encuentra muy por debajo de la velocidad observada en dichos coloides activos (~20 μm/s) por lo que se considera que la difusioforesis no es suficiente para explicar la propulsión en dichos coloides.

Si los solutos que se consumen o generan durante la reacción química en la superficie del coloide activo son especies iónicas, se deben considerar también los efectos electrocinéticos que se generan debido al flujo de dichas especies y su interacción con la superficie eléctricamente cargada del coloide. En este modelo de difusioforesis iónica, la superficie de la partícula y su carga iónica afectan el movimiento de solutos iónicos incrementando el flujo responsable de la autopropulsión. En la **Figura 3C** se ilustra el mecanismo propuesto de difusioforesis iónica para partículas Pt-PS donde se generan iones H^+ y OH^- en presencia de H_2O_2 . Comparado con la difusioforesis neutral (**Figura 3B**) para partículas Pt-PS se producen flujos mayores y se predicen velocidades de propulsión comparables con los valores medidos experimentalmente.¹⁷

El H_2O_2 y otros combustibles químicos pueden también participar en reacciones electroquímicas en la superficie catalítica de los coloides activos. Tales reacciones generan corrientes eléctricas por el movimiento de electrolitos del ánodo al cátodo en la superficie de la partícula. El campo eléctrico resultante de este proceso genera una migración constante de partículas cargadas en un proceso denominado electroforesis. La **Figura 3D** ilustra este mecanismo para la propulsión de partículas Pt-PS, en donde las corrientes anódicas se encuentran en el ecuador de la esfera Janus mientras que las corrientes catódicas se concentran en el polo. El flujo electro-osmótico en la superficie de la partícula propulsa su movimiento y se estima que puede alcanzar velocidades cercanas de $10 \mu\text{m/s}$ para corrientes electroquímicas del orden de 1 mA/cm^2 , que representan una fracción mínima del consumo total del H_2O_2 .¹⁷

Otro mecanismo por el cual se puede generar la autopropulsión en coloides activos es mediante un gradiente de temperatura (**Figura 3E**). Las superficies metálicas de partículas Janus pueden absorber energía al ser irradiadas con la luz en el infrarrojo cercano, ocasionando así un incremento asimétrico en la temperatura. A este mecanismo se le denomina termoforesis, termodifusión o efecto Soret. Para coloides cargados es de signo positivo y genera un movimiento desde zonas de mayor temperatura a zonas de menor temperatura ("termofobicidad"), lo que se atribuye al menor apantallamiento iónico en soluciones acuosas a mayores temperaturas.¹⁹ Este gradiente local en la temperatura genera así flujos capaces de propulsar partículas de oro-silica ($Au-SiO_2$) (**Figura 3E**)²⁰ a velocidades de $6 \mu\text{m/s}$ con diferencias de temperaturas del orden de 2 K .²¹

Por último, la luz puede también actuar como un agente para generar dinámica en los coloides activos. La versatilidad en la manipulación de la luz puede conferir beneficios únicos que permitan controlar la actividad de micromotores por medio del control de la intensidad, longitud

de onda, polarización y la modulación temporal de la fuente lumínica.²² La alta intensidad de luz puede proveer un número suficiente de fotones que permita impulsar directamente micropartículas por la transferencia de momento de los fotones en un efecto conocido como "empuje por fotones" (*photon nudging* en inglés).²³ Este efecto en conjunto con la modulación espacio-temporal han sido recientemente utilizados para controlar la trayectoria de coloides activos mediante la implementación de algoritmos de aprendizaje automático.²⁴ Por otro lado, los efectos secundarios como el efecto fototérmico o las reacciones fotoquímicas han sido particularmente explotados para generar dinámica en coloides activos. Un ejemplo reciente¹³ en partículas Janus de oro-titanía ($Au-TiO_2$) demuestra el control de la dirección de movimiento de este coloide al ser irradiado por luz UV o luz verde (**Figura 3F**).

DINÁMICA Y PROPULSIÓN DE COLOIDES INDIVIDUALES

A pesar de su diversidad estructural y funcional, los coloides activos en la nano y microescala encuentran un desafío común al autopropulsarse. En esta escala, el movimiento molecular aleatorio del solvente introduce fluctuaciones en la posición y en la orientación de los coloides haciendo su movimiento aleatorio y reduciendo así su desplazamiento efectivo.⁹ Por tanto, estos micromotores deben exhibir fuerzas de propulsión que predominen sobre el movimiento Browniano (**Figura 4A, izquierda**) para poder obtener desplazamientos considerables en la misma escala de tiempo (**Figura 4A, derecha**). Por otro lado, en la microescala y a un bajo número de Reynolds, régimen en el cual las fuerzas de inercia se convierten en despreciables mientras las fuerzas viscosas dominan, un coloide activo se detiene automáticamente una vez que la propulsión cesa. La escala de tiempo en la que cesa esta propulsión depende del tamaño del coloide y se estima en el orden de microsegundos para una partícula de $1 \mu\text{m}$, y picosegundos para una partícula de 1 nm .²⁵ En la sección anterior vimos como las reacciones químicas en los coloides activos son capaces de generar flujos que permiten la propulsión de estas partículas. Ahora evaluaremos cómo esas fuerzas de propulsión generan trayectorias con desplazamientos mayores comparados con el movimiento Browniano usando a las partículas Janus de platino-poliestireno (Pt-PS) como ejemplo.

Al observar las trayectorias $r(t)=(x(t), y(t))$ (usualmente proyectadas en dos dimensiones), se muestra que, para un mismo intervalo tiempo, el desplazamiento que realiza una partícula Pt-PS en ausencia de combustible es significativamente más corto comparada con trayectorias de autopropulsión (**Figura 4A**). Al aumentar la concentración de H_2O_2 , estas partículas exhiben trayectorias más direccionadas

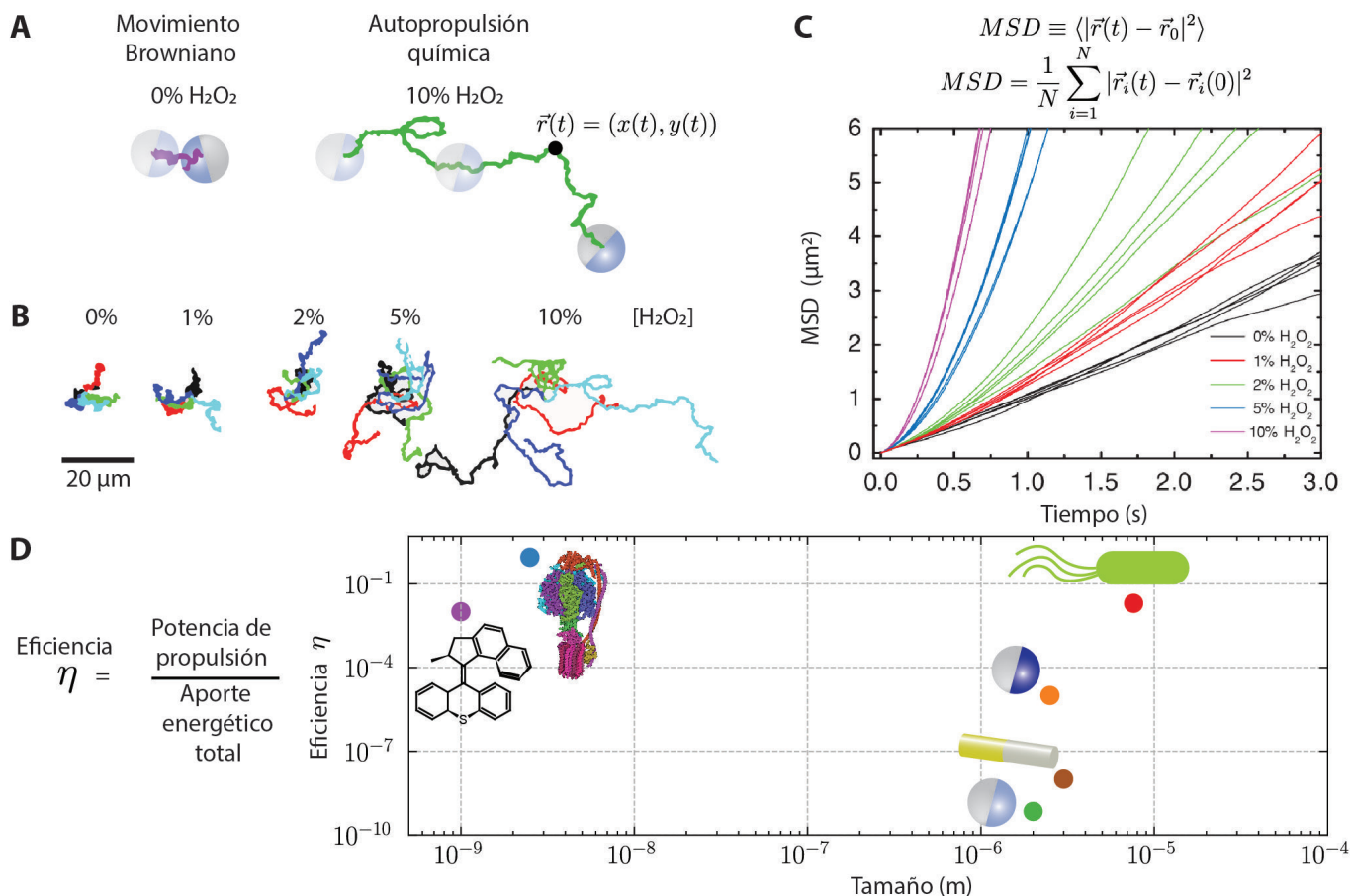


Figura 4. Dinámica de autopropulsión de coloides activos. **A)** Comparación entre trayectorias de partículas Janus de platino poliestireno Pt-PS durante movimiento Browniano en ausencia de H₂O₂ y autopropulsión química en presencia de 10% H₂O₂. **B)** Trayectorias de partículas Pt-PS a diferentes concentraciones de H₂O₂. **C)** Desplazamiento cuadrático promedio (MSD, *Mean Square Displacement* por sus siglas en inglés) de trayectorias de movimiento de partículas Pt-PS. **D)** Eficiencia de conversión en energía mecánica de motores moleculares y coloides activos. Las Figuras 4B y 4C son adaptaciones con permiso de Howse, J. R.; Jones, R. A. L.; Ryan, A. J.; Gough, T.; Vafabakhsh, R.; Golestanian, R. *Self-Motile Colloidal Particles: From Directed Propulsion to Random Walk. Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 1-4. Copyright 2007, American Physical Society

y menos aleatorias debido a la propulsión producida por la descomposición de H₂O₂ en la superficie del Pt (**Figura 4B**). Un análisis del desplazamiento cuadrático promedio ($\langle x^2 \rangle$ o *mean-square displacement* o MSD, por sus siglas en inglés) permite evaluar las trayectorias con movimiento activo comparadas con las del movimiento Browniano. En ausencia de H₂O₂, las partículas Pt-PS exhiben movimiento Browniano y su MSD tiene relación lineal con el intervalo de tiempo, Δt , en una proporción dada por la constante de difusión D_0 :

$$\langle x^2 \rangle = 4D_0\Delta t \quad (1)$$

Por otro lado, en presencia de H₂O₂, estas partículas Janus exhiben autopropulsión la cual puede ser modelada por una fuerza no conservativa que lleva al movimiento de la partícula a una velocidad constante v a lo largo de una dirección que fluctúa debido al movimiento rotacional τ_r . Este

modelo predice la siguiente ecuación para el MSD de esta partícula con movimiento browniano activo:

$$\langle x^2 \rangle = 4D_0\Delta t + \frac{v^2\tau_r^2}{2} \left[\frac{2\Delta t}{\tau_r} + e^{-\frac{2\Delta t}{\tau_r}} - 1 \right] \quad (2)$$

Cuando $\Delta t \ll \tau_r$, esta ecuación se simplifica a:

$$\langle x^2 \rangle = 4D_0\Delta t + v^2\Delta t^2 \quad (3)$$

En el caso opuesto, cuando $\Delta t \gg \tau_r$

$$\langle x^2 \rangle = (4D_0 + v^2\tau_r)\Delta t \quad (4)$$

Según estas ecuaciones, el MSD de una partícula autopropulsada escala de manera cuadrática en intervalos Δt cortos y, finalmente escala de manera lineal con proporcionalidad mayor a la difusión D_0 a Δt mayores que el tiempo de relajación rotacional de la partícula (**Figura 4C**). Este tipo de análisis permite caracterizar la actividad y autopropulsión de coloides activos donde se busca que las curvas de MSD exhiban desviaciones significativas comparadas con el movimiento Browniano, lo cual usualmente se logra cuando la velocidad resultante de la autopropulsión excede la proporción entre el radio de la partícula y su tiempo de relajación rotacional.²⁵

Si bien se han logrado sintetizar coloides activos con velocidades similares, y en algunos casos superiores a los análogos biológicos de tamaño similar, la eficiencia de conversión energética (la proporción de la energía mecánica producida por el consumo de energía química) está muy lejos de sus contrapartes biológicas (**Figura 4D**).²⁶ En la nanoescala, los motores moleculares biológicos como el rotor ATPasa F_0F_1 pueden alcanzar eficiencias mayores al 80%,²⁷ muy superiores a su análogo motor molecular basado en alqueno que rota al ser irradiado con luz con una eficiencia del 0.5%. En la microescala, la diferencia entre motores biológicos y sintéticos son más marcadas y alcanzan órdenes de magnitud superiores. Mientras que organismos biológicos como la bacteria *Escherichia coli* pueden nadar y propulsarse al rotar sus filamentos flagelares con una eficiencia del 2%,²⁸ nadadores sintéticos como las varillas de Au-Pt²⁹ y partículas Janus de plata³⁰ tienen eficiencia estimada en el orden de 10^{-9} y 10^{-5} , respectivamente. Sin duda, esta baja eficiencia de conversión energética en motores sintéticos limita sus aplicaciones ya que se requiere una gran concentración de combustible químico para poder observar desplazamientos considerables. Mejorar la eficiencia de estos micromotores es de importancia para desarrollar la siguiente generación de motores sintéticos que puedan funcionar en ambientes fisiológicos a concentraciones razonables de combustibles potenciales como glucosa, oxígeno y protones.

COMPORTAMIENTO COLECTIVO

La asimetría y dinámica de no equilibrio de los coloides activos tienen influencia más allá de su dinámica individual afectando también en la forma en la que interactúan con otros coloides. Este comportamiento colectivo emerge de los flujos y fuerzas que se producen por la actividad generada de estos coloides, que a su vez, permite lograr ensamblajes que en condiciones de equilibrio serían difíciles de alcanzar. Durante mucho tiempo estos autoensamblajes se han considerado como propiedades solo posibles en sistemas vivos. Sin embargo, el concepto de ensamblaje es bastante común en la química en donde por años se han

estudiado conceptos como la formación y propiedades de monocapas, cristales y estructuras supramoleculares. ¿Cuál es la diferencia entre estos ensamblajes con los de la materia activa? Las principales diferencias de los autoensamblajes en materia activa se centran en su constante disipación de energía que los mantiene fuera del equilibrio termodinámico y, por otro lado, la naturaleza dinámica de estas estructuras que les permiten adaptarse y reconfigurarse en respuesta a diferentes estímulos.³¹

Para poder apreciar mejor las diferencias entre los ensamblajes en el equilibrio termodinámico y aquellos de la materia activa, revisaremos brevemente cómo se logran de manera convencional los ensamblajes a nivel molecular en sistemas químicos. El ensamblaje químico requiere un control preciso de la estequiometría, el arreglo espacial y la orientación relativa de los átomos en una molécula o las moléculas en una estructura supramolecular. Este nivel de control se logra por medio de interacciones bien definidas y sobre todo direccionadas como es el caso de los enlaces covalentes entre átomos. Asimismo, los enlaces no covalentes pueden también formar interacciones con un alto grado de direccionalidad en el espacio como es el caso de los enlaces de hidrógeno en estructuras basadas en ADN como los ADN origamis.³² Sin embargo, lograr este tipo de control a nivel de coloides en la nano y microescala es todo un desafío ya que a estas escalas se carece de direccionalidad y propiedades de enlace tan definidas como a nivel molecular. Una estrategia para poder resolver este problema en nanopartículas fue la funcionalización de la superficie de dichas partículas con oligonucleótidos de ADN. Los extremos cohesivos de hebra única de ADN (*DNA sticky ends*, en inglés) permiten la interacción específica y programable por medio del apareamiento de bases del ADN. De esta manera, el ADN en estos coloides cumple un rol de enlazador que direcciona el ensamblaje de coloides en estructuras finitas o extendidas.³³

Otra alternativa para poder controlar las interacciones entre coloides es el control de la funcionalidad química de sus superficies. Las partículas Janus permiten introducir heterogeneidad química en sus dos superficies con características ambivalentes, una atractiva y otra repulsiva. La **Figura 5A** muestra un ejemplo de partícula Janus con dos zonas definidas: una hidrofóbica conformada por poliestireno (PS) y otro hidrofílica a base de polietilenglicol (PEG). La diferente proporción de superficie hidrofóbica vs. superficie hidrofílica (**Figura 5A, panel b**) permite generar diferentes estructuras que se ensamblan formando trímeros triangulares planares, tetraedros y ensamblajes del tipo cadenas lineales en el tiempo (**Figura 5A, paneles c y d**).³⁴

A diferencia de los ensamblajes de partículas Janus anfífilas cuyas estructuras se logran en condiciones de equilibrio termodinámico, los ensamblajes de coloides activos

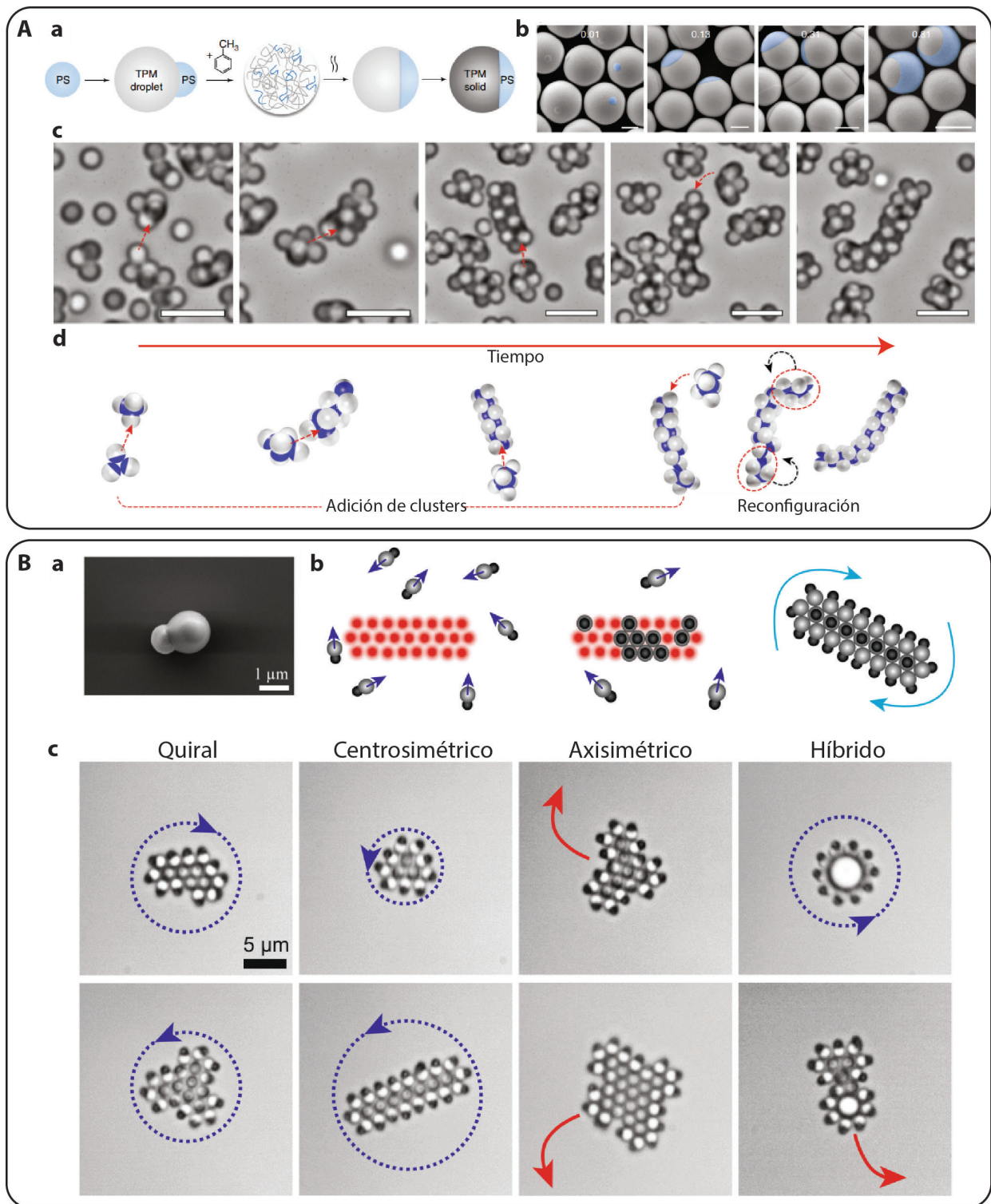


Figura 5. Comportamiento colectivo y ensamblaje de coloides activos. **A)** Autoensamblaje de partículas Janus. **a)** Síntesis por emulsificación controlada de partículas Janus. **b)** Caracterización por TEM. **c)** Imágenes de microscopía de campo claro que muestran el ensamblaje de coloides activos. **B)** Metamáquinas coloidales. **a)** Microscopía electrónica de barrido de heterodímero de TPM-hematita. **b)** Ensamblaje óptico de una metamáquina. **c)** Imágenes de campo claro de metamáquinas coloidales que muestran los distintos tipos de rotación o movimiento translacional incluyendo máquinas híbridas. Las flechas azules indican la dirección de rotación y las flechas rojas corresponden a la dirección de propulsión. Las imágenes en la **Figura 5A** y **5B** son adaptaciones de Oh, J.S.; Lee, S.; Glotzer, S.C.; Yi, G.R.; Pine, D.J. Colloidal fibers and rings by cooperative assembly. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1-10. y Aubret, A.; Martinet, Q.; Palacci, J. Metamachines of pluripotent colloids. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1-9, respectivamente bajo la licencia CC. BY. 4.0

poseen una característica adicional a la asimetría de sus superficies. Esta diferencia importante se centra en que el ensamblaje de coloides activos se logra fuera del equilibrio termodinámico e involucra a su vez disipación de energía. Esta disipación energética sigue mecanismos similares a aquellos responsables de la movilidad y autopropulsión en coloides individuales. La actividad y flujos generados por reacciones químicas o la propulsión generan una asimetría adicional que facilita orientaciones poco probables en el equilibrio. A su vez, la disipación de energía le otorga dinámica a estas estructuras y les da la capacidad de reconfigurarse de acuerdo con las condiciones ambientales. La **Figura 5B** muestra un ejemplo de autoensamblaje de coloides activos basados en heterodímeros de 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato TPM y hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (TPM-hematita, **Figura 5B panel a**). Estas partículas presentan actividad fotocatalítica y propulsión al ser irradiadas con luz azul ($\lambda=425\text{-}500\text{ nm}$) en soluciones de H_2O_2 . El uso de trampas ópticas con luz roja ($\lambda=639\text{ nm}$) permite posicionar partículas de TPM-hematita en una configuración inicial. Dicha configuración es estabilizada y puede obtener a su vez dinámica rotacional al estimular la actividad fotocatalítica por irradiación con luz azul (**Figura 5B panel b**). Estas estructuras complejas mantienen su dinámica y variedad de configuraciones (quiral, centrosimétrico, entre otras) en ausencia de las trampas ópticas (**Figura 5B panel c**).³⁵

APLICACIONES

Si bien los coloides activos han sido ampliamente estudiados como un modelo sintético con propiedades fuera del equilibrio, la mayor movilidad de estos coloides y la respuesta a estímulos que estos coloides exhiben encuentran también aplicaciones importantes en áreas como el transporte de fármacos en biomedicina y la remediación ambiental (**Figura 6A**). Habiendo transcurrido dos décadas desde una de las primeras síntesis de coloides activos, algunas de estas aplicaciones se han hecho realidad y otras siguen en fase de desarrollo como se detallará a continuación.

Una de las principales limitaciones en el transporte de fármacos en biomedicina es su limitada efectividad si este fármaco es administrado de manera directa. Dentro del organismo vivo, estos fármacos se transportan usualmente de forma pasiva y se distribuyen en diferentes células con poca selectividad. Por tanto, usualmente se requiere que dichos fármacos se apliquen en dosis elevadas para tener un efecto en el sitio de interés con el riesgo de tener efectos adversos en otras áreas del cuerpo. La capacidad de autopropulsión, la posibilidad de funcionalización múltiple y diferenciada debido a sus composiciones variadas en la superficie y la respuesta ante estímulos como luz o campos magnéticos hacen que los coloides activos sean candidatos adecuados

para mejorar el transporte de fármacos. Estos coloides actúan en este contexto como “micromotores” o “microrobots” cuya composición varía de acuerdo con la aplicación, el medio y el agente que se usen para su actividad. Uno de los agentes con mayor biocompatibilidad son los campos magnéticos por lo que las partículas Janus con componentes magnéticos como Ni pueden ser usados para dirigir el movimiento de las mismas. Recientemente, partículas Janus a base de sílica cubiertas con capas de 120 nm de Ni (que provee las propiedades magnéticas) y con 50 nm de Au (que ayuda a la absorción en el infrarrojo), y funcionalizadas con liposomas que contienen sondas fluorescentes, han sido utilizadas para el escaneo optoacústico (**Figura 6B**).³⁶

Los coloides activos que se propulsan mediante reacciones químicas también encuentran aplicación en sistemas biológicos. Para que dicha aplicación sea factible, el combustible químico que propulsa el coloide debe ser biocompatible a concentraciones fisiológicas y de preferencia debe tener biodisponibilidad en el organismo vivo. Dentro de estos coloides encontramos a los micromotores de zinc que muestran propulsión eficiente en medios con pH bastante ácidos (pH 1.2) y no necesitan de combustible adicional pues el zinc se oxida en el medio ácido presente en el jugo gástrico produciendo burbujas de hidrógeno que pueden transportar carga a altas velocidades (60 $\mu\text{m/s}$).³⁷ Otro de los metales que han sido considerados para aplicaciones en medio ácido como en los jugos gástricos son los micromotores esféricos de Mg (diámetro 20 μm) con cubierta polimérica dependiente de pH que lleva carga encapsulada, probados en estómagos de ratón a través de la administración oral.³⁸ Uno de los primeros reportes de entrega activa de fármacos como el antibiótico claritromicina se realizó usando micromotores esféricos de Mg *in vivo* para tratar infecciones bacterianas gástricas en estómago de ratón (**Figura 6C**). Para realizar la carga del fármaco en las micropartículas Janus, se mezcla el polímero de ácido poli(láctico-co-glicólico) (PLGA por sus siglas en inglés) con el antibiótico y se deposita sobre las micropartículas para formar una capa delgada que luego se recubre con quitosano (100 nm de espesor). Estos coloides activos se propulsan en medio gástrico con velocidades promedio de 120 $\mu\text{m/s}$ y el Mg se disuelve sin formar residuos tóxicos.³⁹

Además de las aplicaciones de partículas Janus en biomedicina, también se han reportado estudios sobre el uso de coloides activos en remediación medioambiental. En 2016, Zhang *et al.* demostraron la síntesis de un nuevo tipo de partículas Janus denominadas esferas huecas que inicialmente consisten en partículas de poliestireno recubiertas con polidopamina. Estas partículas reaccionan con precursores de platino y titanio para formar nanopartículas de platino y una capa delgada de titanio, respectivamente. Luego, las nanopartículas de oro se depositan sobre estas microestructuras antes de la calcinación, lo que finalmente

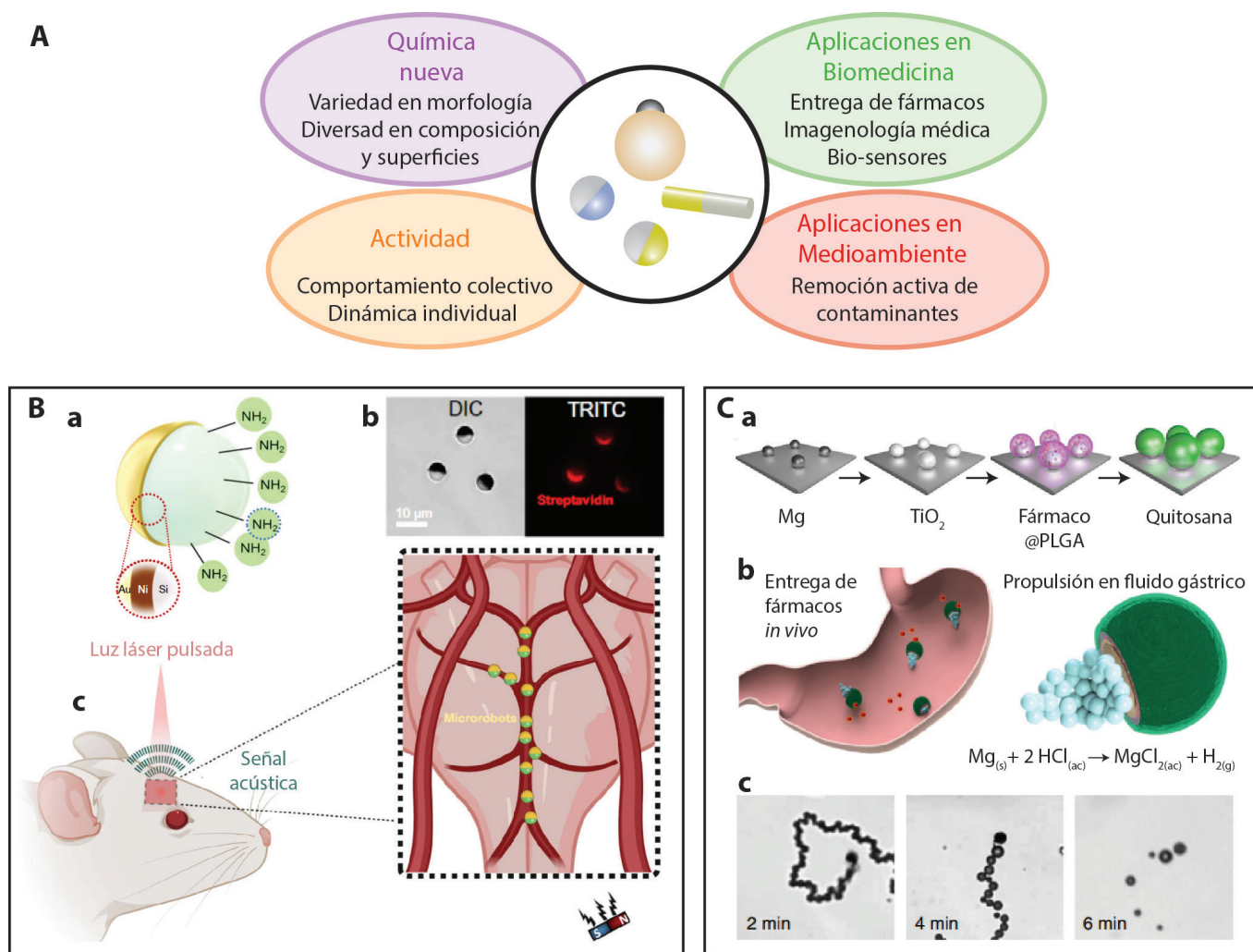


Figura 6. Aplicaciones de coloides activos. **A)** Los avances en química sintética y el entendimiento de los mecanismos de propulsión y ensamblaje de coloides activos han encontrado aplicaciones en biomedicina y en la remoción de contaminantes en el medio ambiente. **B)** Diseño del microbot para monitoreo optoacústico y manipulación magnética. **a)** Esquema de composición de los microrobots magnéticos. **b)** Imagen de microscopía de campo claro con contraste que muestra también la funcionalización con estreptavidina y la sonda fluorescente. **c)** Representación de los robots magnéticos dentro de la vasculatura cerebral en ratón para su tratamiento no invasivo con escaneo optoacústico. **C)** Síntesis y caracterización de micromotores de Mg **a)** Esquema de preparación de los micromotores de Mg cargados con fármaco y cubiertos con quitosano. **b)** Propulsión in vivo en el jugo gástrico y liberación del fármaco en estómago de ratón. **c)** Imágenes de microscopía que muestran la propulsión de los micromotores en jugo gástrico simulado pH 1.3. Las imágenes en la **Figura 6B y 6C** son adaptaciones de Wrede, P.; Degtyaruk, O.; Kumar Kalva, S.; Dean-Ben, X. L.; Bozuyuk, U.; Aghakhani, A.; Akolpoglu, B.; Sitti, M.; Razansky, D. Real-time 3D optoacoustic tracking of cell-sized magnetic microrobots circulating in the mouse brain vasculature. *Sci. Adv.* **2022**, *8*, 1-13 y Esteban-Fernández de Ávila, B.; Angsantikul, P.; Li, J.; Lopez-Ramirez, M. A.; Ramirez-Herrera, D. E.; Thamphiwatana, S.; Chen, C.; Delezuk, J.; Samakapiruk, R.; Ramez, V.; Obonyo, M.; Zhang, L.; Wang, J. Micromotors-enabled active drug delivery for in vivo treatment of stomach infection. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1-9 bajo la licencia CC. BY. 4.0

produce motores con propiedades fotocatalíticas y plasmónicas. En condiciones anaeróbicas, en presencia de peróxido de hidrógeno, estos motores se propulsan debido a la catálisis del platino que forma burbujas de oxígeno a partir de la descomposición del combustible. Siguiendo este procedimiento se pueden degradar contaminantes orgánicos como el azul de metileno, el naranja de metilo y la rodamina B, al ser irradiados con luz solar en presencia de los fotocatalizadores plasmónicos y peróxido de hidrógeno.⁴⁰ Otro estudio ha reportado el uso de nanorobots

magnéticos termosensibles a base de nanopartículas de óxido de hierro (Fe_3O_4) funcionalizadas con un copolímero en tribloque (Pluronic) que funciona como removedor de contaminantes para tratamiento de aguas. El autoensamblaje de los nanorobots magnéticos ocurre cuando la temperatura se incrementa de 5 °C a 25 °C y durante este proceso contaminantes como el arsénico y la atrazina son capturados por los nanorobots. Estos contaminantes son liberados de los nanorobots mediante el enfriamiento de la muestra y permite el reciclaje de las nanorobots termomagnéticos para futuro uso.⁴¹

CONCLUSIONES

En la búsqueda de entender cómo los organismos biológicos pueden transformar de manera eficiente la energía química en energía mecánica y como emergen estructuras de alta complejidad a partir del autoensamblaje, los científicos han encontrado un modelo mínimo sintético capaz de reproducir la actividad de sistemas biológicos. Los coloides activos y en particular, las partículas Janus han permitido explorar cómo partículas en la microescala pueden desplazarse con velocidades similares a las de microorganismos como las bacterias venciendo las limitaciones del movimiento Browniano. Si bien el área de la materia activa se ha desarrollado en las últimas décadas aún se necesitan de más estudios que permitan evaluar los materiales usados para la fabricación de coloides activos que logren alcanzar eficiencias de propulsión similares a los organismos vivos. Entre los materiales con propiedades catalíticas que favorecen la autopropulsión se encuentran los semiconductores como dióxido de titanio o los metales como la plata que pueden ser activados con luz de longitud de onda específica. Sin embargo, para aplicar estos coloides activos en biomedicina, se requiere que estas partículas Janus no sean tóxicas y que se propulsen usando combustibles que sean compatibles con el organismo. Esta área de la materia activa se encuentra en continuo crecimiento y se espera el desarrollo de nuevos materiales, así como el descubrimiento de nuevos mecanismos del control de la actividad en la microescala.

REFERENCIAS

- Zhang, J.; Grzybowski, B. A.; Granick, S. Janus Particle Synthesis, Assembly, and Application. *Langmuir* **2017**, *33*, 6964-6977.
- Su, H.; Hurd Price, C. -A.; Jing, L.; Tian, Q.; Liu, J.; Qian, K. Janus particles: design, preparation, and biomedical applications. *Mater. Today Bio* **2019**, *4*, 1-19.
- Safaie, N.; Ferrier, Jr., R. C. Janus nanoparticle synthesis: Overview, recent developments, and applications. *J. Appl. Phys.* **2020**, *127*, 1-13.
- De Gennes, P. G. *Soft Matter*. *Angew. Chem. int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 842-845.
- Paxton, W. F.; Kistler, K. C.; Olmeda, C. C.; Sen, A.; Angelo, S. K. St.; Cao, Y.; Mallouk, T. E.; Lammert, P. E.; Crespi, V. H. Catalytic Nanomotors: Autonomous Movement of Striped Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13424-13431.
- Martin, B. R.; Dermody, D. J.; Reiss, B. D.; Fang, M.; Lyon, L. A.; Natan, M. J.; Mallouk, T. E. Orthogonal Self-Assembly on Colloidal Gold-Platinum Nanorods. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 1021-1025.
- Wang, Y.; Hernandez, R. M.; Bartlett, Jr., D. J.; Bingham, J. M.; Kline, T. R.; Sen, A.; Mallouk, T. E. Bipolar Electrochemical Mechanism for the Propulsion of Catalytic Nanomotors in Hydrogen Peroxide Solutions. *Langmuir* **2006**, *22*, 10451-10456.
- Paxton, W. F.; Baker, P. T.; Kline, T. R.; Wang, Y.; Mallouk, T. E.; Sen, A. Catalytically Induced Electrokinetics for Motors and Micropumps. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14881-14888.
- Howse, J. R.; Jones, R. A. L.; Ryan, A. J.; Gough, T.; Vafabakhsh, R.; Golestanian, R. Self-Motile Colloidal Particles: From Directed Propulsion to Random Walk. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 1-4.
- Zong, Y.; Liu, J.; Liu, R.; Guo, H.; Yang, M.; Li, Z.; Chen, K. An Optically Driven Bistable Janus Rotor with Patterned Metal Coatings. *ACS Nano* **2015**, *9*, 10844-10851.
- Ibele, M.; Mallouk, T. E.; Sen, A. Schooling behavior of light-powered autonomous micromotors in water. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3308-3312.
- Hong, Y.; Diaz, M.; Cordova-Figueroa, U. M.; Sen, A. Light-Driven Titanium-Dioxide-Based Reversible Microfireworks and Micromotor/Micropump Systems. *Adv. Funct. Mater.* **2010**, *20*, 1568-1576.
- Vutukuri, H. R.; Lisicki, M.; Lauga, E.; Vermant, J. Light-switchable propulsion of active particles with reversible interactions. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 1-9.
- Ge, L.; Shao, W.; Lu, S.; Guo, R. Droplet topology control of Janus emulsion prepared in one-step high energy mixing. *Soft Matter* **2014**, *10*, 4498-4505.
- Wei, D.; Ge, L.; Lu, S.; Li, J.; Guo, R. Janus Particles Templated by Janus Emulsions and Application as a Pickering Emulsifier. *Langmuir* **2017**, *33*, 5819-5828.
- Deng, R.; Liang, F.; Qu, X.; Wang, Q.; Zhu, J.; Yang, Z. Diblock copolymer based Janus nanoparticles. *Macromolecules* **2015**, *48*, 750-755.
- Bishop, K. J. M.; Biswal, S. L.; Bharti, B. Active Colloids as Models, Materials, and Machines. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2023**, *14*, 1-30.
- Brown, A.; Poon, W. Ionic effects in self-propelled Pt-coated Janus swimmers. *Soft Matter* **2014**, *10*, 4016-4027.
- Duhr, S.; Braun, D. Why molecules move along a temperature gradient. *PNAS* **2006**, *103*, 19678-1968.
- Xuan, M.; Wu, Z.; Shao, J.; Dai, L.; Si, T.; He, Q. Near Infrared Light-Powered Janus Mesoporous Silica Nanoparticle Motors. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6492-6497.
- Jiang, H.-R.; Yoshinaga, N.; Sano, M. Active Motion of a Janus Particle by Self-Thermophoresis in a Defocused Laser Beam. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 1-4.
- Rey, M.; Volpe, G.; Volpe, G. Light, Matter, Action: Shining Light on Active Matter. *ACS Photonics* **2023**, *10*, 1188-1201.
- Bregulla, A.P.; Yang, H.; Cichos, F. Stochastic Localization of Microswimmers by Photon Nudging. *ACS Nano* **2014**, *8*, 6542-6550.
- Muñíos-Landín, S.; Fischer, A.; Holubec, V.; Cichos, F. Reinforcement learning with artificial microswimmers. *Sci. Robot.* **2021**, *6*, 1-8.
- Zhang, Y.; Hess, H. Chemically-powered swimming and diffusion in the microscopic world. *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5*, 500-510.
- Wang, W.; Chiang, T. -Y.; Velegol, D.; Mallouk, T. E. Understanding the Efficiency of Autonomous Nano- and Microscale Motors. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10557-10565.
- Kinosita Jr., K.; Yasuda, R.; Noji, H.; Adachi, K. A rotatory molecular motor that can work at near 100% efficiency. *Phil. Trans. R. Soc. Lond. B* **2000**, *355*, 473-489.
- Chattopadhyay, S.; Moldovan, R.; Yeung, C.; Wu, X. L. Swimming efficiency of bacterium *Escherichia coli*. *PNAS* **2006**, *103*, 13712-13717.
- Paxton, W. F.; Sen, A.; Mallouk, T. E. Motility of Catalytic Nanoparticles through self-generated forces. *Chem. Eur. J.* **2005**,

- 11, 6462-6470.
30. Shah, Z. H.; Wang, S.; Xian, L.; Zhou, X.; Chen, Y.; Lin, G.; Gao, Y. Highly efficient chemically-driven micromotors with controlled snowman-like morphology. *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 15301-15304.
 31. Wang, W.; Duan, W.; Ahmed, S.; Sen, A.; Mallouk, T.E. From One to Many: Dynamic Assembly and Collective Behavior of Self-Propelled Colloidal Motors. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 7, 1938-1946.
 32. Jones, M.R.; Seeman, N.C.; Mirkin, C.A. Programmable materials and the nature of the DNA bond. *Science* **2015**, *347*, 1-11.
 33. Jiang, S.; Zhang, F.; Yan, H. Complex assemblies and crystals guided by DNA. *Nat. Mater* **2020**, *19*, 694-700.
 34. Oh, J.S.; Lee, S.; Glotzer, S.C.; Yi, G.R.; Pine, D.J. Colloidal fibers and rings by cooperative assembly. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1-10.
 35. Aubret, A.; Martinet, Q.; Palacci, J. Metamachines of pluripotent colloids. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 1-9.
 36. Wrede, P.; Degtyaruk, O.; Kumar Kalva, S.; Dean-Ben, X. L.; Bozuyuk, U.; Aghakhani, A.; Akolpoglu, B.; Sitti, M.; Razansky, D. Real-time 3D optoacoustic tracking of cell-sized magnetic microrobots circulating in the mouse brain vasculature. *Sci. Adv.* **2022**, *8*, 1-13.
 37. Gao, W.; Dong, R.; Thamphiwatana, S.; Li, J.; Gao, W.; Zhang, L.; Wang, J. Artificial micromotors in the mouse's stomach: A step toward in vivo use of synthetic motors. *ACS Nano* **2015**, *9*, 117-123.
 38. Li, J.; Angsantikul, P.; Liu, W.; Esteban-Fernández de Ávila, B.; Thamphiwatana, S.; Xu, M.; Sandraz, E.; Wang, X.; Delezuk, J.; Gao, W.; Zhang, L.; Wang, J. Micromotors spontaneously neutralize gastric acid for pH-responsive payload release. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2156-2161.
 39. Esteban-Fernández de Ávila, B.; Angsantikul, P.; Li, J.; Lopez-Ramirez, M. A.; Ramirez-Herrera, D. E.; Thamphiwatana, S.; Chen, C.; Delezuk, J.; Samakapiruk, R.; Ramez, V.; Obonyo, M.; Zhang, L.; Wang, J. Micromotors-enabled active drug delivery for in vivo treatment of stomach infection. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1-9.
 40. Zhang, Z.; Zhao, A.; Wang, F.; Ren, J.; Qu, X. Design of a plasmonic micromotor for enhanced photo-remediation of polluted anaerobic stagnant waters. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 5550-5553.
 41. Vaghasiya, J. V.; Mayorga-Martinez, C. C.; Matějková, S.; Pumera, M. Pick up and dispose of pollutants from water via temperature-responsive micellar copolymers on magnetite nanorobots. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1-10.

BIBLIOGRAFÍA ESENCIAL

Bishop, K. J. M.; Biswal, S. L.; Bharti, B. Active Colloids as Models, Materials, and Machines. *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2023**, *14*, 1-30.

Su, H.; Hurd Price, C. -A.; Jing, L.; Tian, Q.; Liu, J.; Qian, K. Janus particles: design, preparation, and biomedical applications. *Mater. Today Bio* **2019**, *4*, 1-19.

Zhang, Y.; Hess, H. Chemically-powered swimming and diffusion in the microscopic world. *Nat. Rev. Chem.* **2021**, *5*, 500-510.

Needleman, D.; Dogic, Z. Active matter at the interface between materials science and cell biology. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2*, 1-14.

Nsamela, A.; Garcia Zintzun, A. I.; Montenegro-Johnson, T. D.; Simmchen, J. Colloidal Active Matter Mimics the Behavior of Biological Microorganisms- An Overview. *Small* **2023**, *19*, 1-13.

Wang, J.; Xiong, Z.; Zheng, J.; Zhan, X.; Tang, J. Light-Driven Micro/Nanomotor for Promising Biomedical Tools: Principle, Challenge, and Prospect. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 1957-1965.

Safdar, M.; Simmchen, J.; Jänis, J. Light-driven micro- and nanomotors for environmental remediation. *Environ. Sci.: Nano* **2017**, *4*, 1602-1616.