

## BIOSÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE HIERRO (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) EN LA REMEDIACIÓN DE AGUAS CONTAMINADAS

Marcel Oswaldo Méndez Mantuano<sup>1</sup>, Keyla Ximena Boderó Jiménez<sup>1</sup>, Soraya Francisca Alvarado Fiallo<sup>1</sup>, Ángel Raúl Huayamave Rosado<sup>1</sup>, Darwin Vicente Apolo Robles<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Superior Tecnológico Juan Bautista Aguirre, ciudad de Daule, Ecuador.

marcelxc6768@hotmail.com (<https://orcid.org/0000-0001-7451-8994>)

keylaboderoj@gmail.com

lupy\_22\_sory@hotmail.es

angelhuayamave10@hotmail.com

dar\_apolo@hotmail.com

Recibido (02/12/19), Aceptado (18/12)

**Resumen:** En este documento se describe el proceso de diseño de un prototipo de prótesis transradial con cinco grados de libertad, el cual consta de cinco servomotores lineales, dos sensores mioeléctricos y diseño de mano basado en la 2° parte de la Norma DIN 33 402. Esta prótesis de mano y antebrazo posee semejanza dimensional a una mano y brazo en condiciones normales, además, el movimiento de las falanges de los dedos cumple las proporciones y movilidad similar a los dedos de una mano humana. Para el control del dispositivo se emplea sensores mioeléctricos proporcionando un uso sencillo para el usuario. El diseño desarrollado ha considerado todos los requerimientos de funcionalidad a fin de plantear una alternativa para la recuperación de la movilidad mejorando la calidad de vida del usuario. En los próximos años será de mucha relevancia el diseño de nuevas tecnologías que contribuyan en la reducción de contaminantes, ya que la humanidad surge a través de nuevas pesquisas sociales, económicas y ambientales, que buscan el crecimiento económico, orientado al bienestar social, pero sin alterar significativamente el medio ambiente y los ecosistemas. Aquí es donde toma importancia campos científicos como la nanotecnología, la misma que manipula materiales a escalas nanométricas, con el objetivo de que estos realicen funciones especializadas y definitivas en un determinado medio o lugar. Dado que en la actualidad, existe un mayor índice de contaminación de los medios acuosos, es de imperiosa necesidad buscar alternativas verdes que contribuyan a disminuir o inactivar los compuestos nocivos, los mismos que proceden de procesos industriales previos, es decir, son el precio de la industrialización de nuestros sistemas productivos en la época moderna. El presente trabajo de investigación es de carácter bibliográfico, en donde se detalla el proceso de síntesis y de biosíntesis de las nanopartículas de hierro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), las cuales hipotéticamente ayudan en la reducción de elementos nocivos en el agua. Este apartado contribuye en la exploración en este nuevo campo científico, para que otros investigadores pueden basarse en estos postulados, y obtener premisas que aporten sustancialmente al desarrollo de nanomoléculas estables, que eliminen compuestos no deseados, y probablemente otros se sientan desafiados a desarrollar teorías físicas que expliquen el comportamiento de estas nanopartículas.

**Palabras Clave:** Aguas contaminadas, biosíntesis, magnetita, nanopartículas de hierro, nanotecnología.

## BIOSYNTHESIS OF IRON NANOPARTICLES (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) IN THE REMEDIATION OF POLLUTED WATERS

**Abstract:** In the coming years, the design of new technologies that contribute to the reduction of pollutants will be of great relevance, since humanity furrows through new social, economic and environmental research, seeking economic growth, oriented towards social welfare, but without significantly alter the environment and ecosystems. This is where scientific fields such as nanotechnology, which manipulates materials at nanometric scales, are important, with the objective that they perform specialized and definitive functions in a certain medium or place. Since there is currently a higher rate of contamination of aqueous media, it is imperative to look for green alternatives that contribute to reduce or inactivate harmful compounds, which come from previous industrial processes, that is, they are the price of the industrialization of our production systems in the modern era. This research work is of a bibliographic nature, where the process of synthesis and biosynthesis of iron nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), which hypothetically help in the reduction of harmful elements in water, is detailed. This section contributes to the exploration in this new scientific field, so that other researchers can rely on these postulates, and obtain premises that contribute substantially to the development of stable nanomolecules, which eliminate unwanted compounds, and probably others feel challenged to develop physical theories that explain the behavior of these nanoparticles.

**Keywords:** Contaminated water, biosynthesis, magnetite, iron nanoparticles, nanotechnology.

## I. INTRODUCCIÓN

El premio Nobel de Física Richard Feynman [1], fue el primero en vislumbrar la posibilidad de la manipulación de “átomo por átomo” (en el célebre discurso realizado en CALTECH), con el objetivo de manipular la materia a nivel atómico, y de comprender de mejor forma las leyes físicas que rigen al universo. Esta novedosa idea abrió nuevas fronteras del pensamiento, demostrándose en la actualidad que dichas hipótesis eran correctas, por estas razones se le considera a Feynman el padre de la nanotecnología moderna. Sin embargo, el mismo físico expresaba los límites tecnológicos existentes en esa época, para permitir el desarrollo de estas prometedoras técnicas, dado que no existían equipos especializados que acompañen las teorías que se estaban desplegando [1], [2].

Con estos postulados, en el año 1974 el investigador de la Universidad de Tokio, Norio Taniguchi, acuñó el término “Nanotecnología”, para referirse al estudio de las moléculas en tamaños extremadamente pequeños. No obstante, los aportes significativos vinieron acompañados con la invención del Microscopio de Túnel de Barrido (Scanning Tunneling Microscope o STM), diseñado por la empresa IBM en el año de 1981; el cual permitió ver las estructuras atómicas para posteriormente agruparlas de una manera específica [2], [3].

La era dorada de la nanotecnología comenzó en la década de los 80, cuando Kroto, Smalley y Curl descubrieron los fullerenos, posteriormente Eric Drexler del Instituto de Tecnología de Massachusetts (MIT), utilizando las ideas derivadas de Feynman y el término de Taniguchi, titula su libro “Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology” en 1986, donde Drexler propuso la idea de un “ensamblador” a nanoescala que podría construir una copia de sí mismo y de otros elementos de complejidad arbitraria. La visión de Drexler de la nanotecnología a menudo se denomina “nanotecnología molecular”. La ciencia de la nanotecnología avanzó aún más cuando el japonés Iijima (1991), desarrolló los nanotubos de carbono [4].

La nanotecnología es el estudio, síntesis, desarrollo y aplicación de sistemas o estructuras a escala denominadas como nanométricas. La síntesis de los nanomateriales es un campo que se está explorando en la actualidad, y que despierta interés entre los investigadores a nivel mundial, ya que gradualmente, se van descubriendo que a estas escalas de tamaño, una amplia variedad de materiales mejoran algunas de sus propiedades físicas, adicionalmente estos materiales pueden llegar a adquirir características innovadoras y presentar nuevas aplicaciones [5].

La nanotecnología (deriva del griego *nanno* que sig-

nifica enano) es el control de la materia a escalas de entre 1 y 100 nanómetros (nm). Es la posibilidad de manejar los objetos a escala molecular, atómica y subatómica, lo que ayudaría al desarrollo de la tecnología en campos pocos explorados hasta la actualidad. Entre sus campos de aplicación se incluyen: medioambiente, exploración espacial, tecnologías de la comunicación e informática, sector energético, textil, construcción, arquitectura, agricultura, ganadería, electrónica, cosmética, industria militar, automovilística, seguridad personal y vial, higiene y salud pública, deportes, espionaje y reducción de la brecha digital, entre otras [6].

La nanotecnología es un área que agrupa a varias disciplinas, como biología, química y física, la misma que diseña nuevos materiales (clúster, nanopartículas, nanovarillas, nanocables, nanotubos) a tamaños extremadamente pequeños. Estos materiales sintéticos presentan diferentes propiedades físico-químicas, las cuales son significativamente diferentes a las propiedades en tamaños macrométricos. Es por ello, que desde la década de los 90, existe un marcado interés en estudiar las aplicaciones potenciales en ámbitos como la medicina o la ingeniería de materiales [7].

Se denomina nanopartícula a todo elemento microscópico que posea una dimensión menor a 100 nm, también se suele designar como nanopulvos, nanoracimos, o nanocristales. En la actualidad, existen amplias investigaciones sobre el análisis que presentan estas estructuras, con el objetivo de encontrar aplicaciones funcionales en campos como la biomedicina, electrónica, y agricultura [8].

Las nanopartículas están clasificadas por su diámetro, y son: nanopartículas gruesas, las cuales están entre un rango de 10000 a 2500 nm; nanopartículas finas, con un diámetro aproximado de 2500 a 100 nm; y las nanopartículas, con un diámetro comprendido entre 100 a 1 nm. Estas micropartículas pueden estar dispersas ya sea en medios sólidos, líquidos o gases [9]. Las nanopartículas tienen dimensiones entre 1 y 100 nm, poseen tamaños a nivel de pequeñas proteínas, de virus, y de moléculas orgánicas e inorgánicas elementales. Estos imperceptibles tamaños (a nivel humano), consienten la interacción celular y molecular de las estructuras nanométricas, de ahí la importancia en la aplicabilidad con ramas científicas afines a la biología, las cuales buscan la interrelación submolecular (casi atómico). Este término engloba diversos nanoobjetos: dendrímeros (moléculas poliméricas, versátiles y tridimensionales de síntesis química), quantum dots o punto cuántico (nanoestructura semiconductor que confina el movimiento en las tres direcciones espaciales de los electrones en la banda de conducción y los huecos de la banda de

valencia o excitones), nanotubos de carbono (estructuras tubulares cilíndricas, cuyo diámetro es del tamaño del nanómetro), nanopartículas de sílice (ordenamiento molecular a base del sílice), nanopartículas magnéticas (molécula de la magnetita) y todo tipo de nanopartículas de metales de transición [7], [10], [11], [12].

Por otro lado, la ONU en el 2016, estimó que en el 2025 el 50 % de la población mundial vivirá en áreas con estrés hídrico, en el 2015 únicamente el 20 % de las aguas residuales en el mundo se trataban de manera adecuada. En los países en desarrollo, aproximadamente el 70 % de las aguas residuales provenientes de los procesos industriales, son descargadas sin los tratamientos adecuados de purificación. En la actualidad, no existe la suficiente infraestructura para darle un correcto manejo a estas aguas residuales, sin embargo, la demanda de aguas de alta calidad va en constante aumento en los países desarrollados y en vías de desarrollo. Por lo tanto, las nuevas tecnologías para los tratamientos de aguas, presentan ser una alternativa con alta eficiencia y bajo costo, además, son requeridas con notable urgencia [13].

Existe un acelerado crecimiento poblacional, esto se traduce en una mayor demanda de los recursos disponibles, entre ellos el agua; esta situación insta al desarrollo de medidas que ayuden a recuperar afluentes y darles un uso sustentable y sostenible para la vida terrestre [14]. La conservación de las fuentes hídricas es una prioridad mundialmente reconocida, con el crecimiento demográfico actual y la demanda de este recurso en aumento, es indispensable crear diferentes estrategias que garanticen su disponibilidad. Diversos tratamientos físicos, químicos y biológicos han sido desarrollados a lo largo de los años, con el fin de ajustar las propiedades del agua a ciertos estándares preestablecidos, ya sea para su consumo o para su reintegración a los ecosistemas.

Entre los principales ejes causantes de la contaminación que se pueden identificar están: la industria, la minería y la extracción de combustibles fósiles; ya que estos causan la acumulación de metales pesados y otros contaminantes en el medio ambiente, principalmente en el suelo y el agua. En este último factor, se sabe que la eliminación de contaminantes en el agua, se ha llevado a cabo mediante técnicas tales como precipitación, oxidación-reducción, separación sólido-líquido, procesos de intercambio iónico, etc. Estas tecnologías muestran una alta eficiencia para altas concentraciones de contaminantes; sin embargo, estas técnicas no son eficaces para la eliminación de especies contaminantes a niveles de trazas, por lo que se han desarrollado métodos de bajo costo para eliminarlos, como la adsorción o el método de Fenton [15]

Numerosos estudios han demostrado que los nanomateriales derivados de la nanotecnología tienen gran capacidad y potencial en el tratamiento de las aguas contaminadas o residuales, en particular, en el área de la adsorción [16], de aplicación de membrana [17], oxidación catalítica [18], desinfección y detección [19]. Una de las nanotecnologías disponibles comercialmente, son las nanopartículas de hierro cero valentes, las cuales son aplicadas mediante la inyección de las nanopartículas en las aguas subterráneas [20], [21].

Otro factor considerable, es que el costo de los nanomateriales está disminuyendo, y se han vuelto considerablemente competitivos para el tratamiento de aguas contaminadas. Las nanopartículas magnéticas, ofrecen posibilidades atractivas en biotecnología para tratar aguas contaminadas por metales pesados. Entre los factores que se destacan para suponer que pueden mitigar el problema en el agua están los siguientes:

- Tienen tamaños que los colocan en dimensiones comparables a las de un virus (20-500 nm), una proteína (5-50 nm) o un gen (2 nm de ancho y 10-100 nm de largo) permitiendo la movilidad en los sistemas acuosos

- Las nanopartículas son magnéticas, lo que significa que obedecen la ley de Coulomb, y pueden ser manipuladas por un gradiente de campo magnético externo, esto permite una fácil manipulación de las partículas en el agua

- Las nanopartículas tienen una gran superficie específica, la misma que puede modificarse adecuadamente, para unir agentes orgánicos e inorgánicos, lo que ayuda a una “inactivación” de esos compuestos peligrosos, ya que los encapsula bajo su estructura y los hace inertes

Los métodos tradicionales para la obtención de las nanopartículas metálicas, consisten en la reacción de una sal o complejo del metal en disolución, con un reductor como el borohidruro sódico (NaBH<sub>4</sub>), el amoníaco (NH<sub>3</sub>) u otros complejos inorgánicos, en presencia de algún agente estabilizante o dispersante (polímero, coloide, surfactante o agente complejante), que evite la aglomeración del metal [5].

El proceso de síntesis de nanopartículas es muy complejo y en la mayoría de los casos tiene un alto consumo de reactivos químicos, los mismos que al ser compuestos inorgánicos, son potencialmente dañinos al ambiente. Una alternativa para minimizar el uso de reductores inorgánicos, está la biosíntesis (o síntesis verde) de las nanopartículas, que consiste en el uso de compuestos de origen vegetal, con un alto poder antioxidante como polifenoles, azúcares reducidos, bases nitrogenadas y aminoácidos; que son capaces de reducir cationes en una disolución de sales metálicas [15].

Al reducirse los iones metálicos, se forman los cen-

tros de nucleación, los mismos que secuestran otros iones metálicos libres y también incorporan lugares vecinos de nucleación, que en algunos casos permiten la formación de las nanopartículas; adicionalmente la biosíntesis otorga la posibilidad de controlar el tamaño de las nanopartículas que se formen, con solo alterar la concentración de los extractos vegetales [22].

Dado estos antecedentes, nace la necesidad de establecer nuevos protocolos, que sean menos contaminantes y que muestren ser una alternativa para la síntesis de elementos que ayuden a la descontaminación del agua; es por ello, que el presente trabajo de investigación, aborda la posibilidad de usar nanopartículas magnéticas de óxido de hierro (obtenidas a través de biosíntesis), para eliminar o neutralizar compuestos contaminantes presentes en un sistema acuoso.

## II. METODOLOGÍA

La presente investigación aborda cuestiones hipotéticas (principalmente en la fundamentación teórica) que no han sido comprobadas en su totalidad (carácter exploratorio), es decir, se realiza un acercamiento conceptual de las actuales hipótesis que explican el comportamiento de la materia a nivel cuántico (sub atómico). El objetivo de estas aproximaciones, es que otros investigadores analicen y discutan los postulados mostrados, y así tener resultados próximos que aporten de manera significativa a las nuevas conjeturas que se desarrollan en la física teórica y en el área ambiental.

Las investigaciones de tipo descriptiva, consisten en la determinación de un fenómeno, con el fin de establecer su estructura o conducta (sin llegar a las pesquisas que lo originan). Por ello, entre los objetivos planteados en esta investigación están: analizar los conceptos más relevantes de la nanotecnología con especial énfasis en las características de las nanopartículas de hierro (magnetita), detallar los principales protocolos para la síntesis y la biosíntesis de las nanopartículas de hierro, y determinar como la biosíntesis representa una opción ambientalmente amigable para eliminar compuestos contaminantes en el agua.

## III. DESARROLLO

### 3.1. Característica de las nanopartículas de hierro (magnetita)

En la actualidad existen dos combinaciones atómicas que son consideradas como nanopartículas de hierro, y se trata de la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), como de maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Mineralógicamente la magnetita es una mena (mineral del que se puede extraer un elemento, un metal generalmente) común de hierro, estas conformaciones

poseen 25 % de hierro en forma de magnetita [23].

La magnetita Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (o también FeFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), es un óxido de hierro, donde el 27,6 % de los átomos corresponden al elemento oxígeno (O) y el 72,4 % pertenecen a átomos de hierro (Fe). La proporción de los cationes puede expresarse de la siguiente manera: Fe<sup>3+</sup> (Fe<sup>2+</sup>. Fe<sup>3+</sup>) O<sub>4</sub>, los mismos que al cristalizarse forman un sistema cúbico centrado en la cara (FCC de oxígenos, a = 8,40 Å), donde se tiene un punto de red definido en las caras de los vértices y un punto definido en el centro geométrico de la caras (ver figura 1). La estructura atómica molecular consta de 56 átomos en total, de los cuales 32 son de O y 24 son cationes (ión con carga eléctrica positiva, es decir, que ha perdido electrones) de Fe, de estos últimos 16 se encuentran en forma férrica (Fe<sup>3+</sup>) y 8 están en su forma ferrosa (Fe<sup>2+</sup>). Todas estas distribuciones atómicas permiten capas octaédricas y tetraédricas de hierro [24], [25].

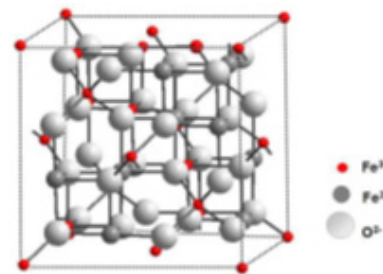
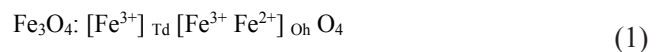


Figura 1. Estructura espínela de la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). Fuente: Noval et al., 2016 [25]

La estructura de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) se caracteriza por un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras de oxígenos (o estructura cristalina de espínela), donde los espacios tetraédricos (Td) y octaédricos (Oh) están parcialmente ocupados. En esta organización, los cationes de Fe<sup>2+</sup> se colocan en los espacios Oh, mientras que los cationes Fe<sup>3+</sup> lo hacen en los espacios Td y Oh, de la siguiente manera [26]:



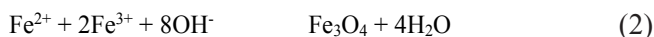
### 3.2. Síntesis de las nanopartículas de hierro

Existe un creciente interés en la síntesis de las nanopartículas de hierro, debido a las propiedades físico-químicas que presentan las mismas, cuyas particularidades dependerá del tamaño (efecto cuántico y alta superficie específica), morfología (esféricas, cilíndricas, elípticas, etc.) y forma ingenieril (película, nanocristales autoensamblados, ferrofluidos, etc.).

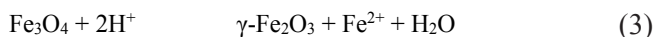
Existen varias técnicas para sintetizar las nanopartículas, entre las principales se encuentran: co-precipi-

tación, hidrotérmico, sol-gel, microemulsión, inyección de flujo, entre otras [27], [28].

El método de co-precipitación química se basa en la utilización de precursores metálicos inorgánicos (cloruros, nitratos, sulfatos) en una solución de agua, también se la considera como la ruta química húmeda más directa y eficiente para sintetizar nanopartículas magnéticas. Los óxidos de hierro (FeOOH, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) normalmente se precipitan de una solución acuosa de sales de Fe<sup>2+</sup> y otra de Fe<sup>3+</sup> con álcali junto con un tiempo de reducción adecuado. La formación de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se puede realizar bajo la siguiente reacción química [25]:



La reacción para la obtención de la magnetita es posible cuando el pH se encuentra entre 8 y 14, junto con la relación Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> igual a 2:1 en condiciones no oxidantes. Sin embargo, la magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) es muy sensible a la presencia de oxígeno y tiende a oxidarse y transformarse en maghemita ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), como lo representa la siguiente ecuación [25]:



La magnetita no es el único compuesto que sufre la oxidación en presencia de aire; diferentes electrones o iones también se transfieren por cambios en el pH de la suspensión. Según la ecuación anterior, los iones de hierro se separan de la superficie de magnetita, creando vacantes catiónicas y, por lo tanto, conducen a la formación de maghemita para mantener el equilibrio de la carga de la estructura. Por lo tanto, en condiciones básicas, la oxidación de la magnetita consiste en la oxidación-reducción de la superficie de la misma. La magnetita difiere de la maghemita en términos de distribución de iones de Fe en los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura espinela. A diferencia de la magnetita, la maghemita tiene vacantes catiónicas en el sitio octaédrico. El orden de las vacantes está asociado al método de síntesis y da como resultado una reducción de la simetría y, posiblemente, superestructuras. Las vacantes pueden ser total o parcialmente aleatorias o definitivamente ordenadas. Es necesario mencionar que el pedido de vacantes se realiza solo para partículas que superan los 5 nm, de acuerdo con los resultados de espectroscopía FTIR y de difracción de rayos X [25].

Con la técnica de co-precipitación se pueden fabricar gran cantidad de nanopartículas. El mecanismo del proceso de co-precipitación se puede dividir en dos fases, las primeras nucleaciones cortas iniciales ocurren cuando la concentración del reactante se acerca a

la supersaturación crítica, y la segunda, el crecimiento gradual de los núcleos por difusión de los solutos a la superficie del cristal [29]. Para tener nanopartículas de óxido de hierro monodispersas, se deben distinguir los dos pasos mencionados; se recomienda que no se produzca ninguna nucleación cuando se esté procesando el crecimiento del cristal. Además, el control del tamaño de las partículas monodispersadas generalmente se debe realizar durante la primera etapa, ya que el número final de partículas se determina al final de la nucleación y no cambia durante la etapa de crecimiento. Se pueden modificar muchos parámetros en la generación de nanopartículas de óxido de hierro para controlar el tamaño, las propiedades magnéticas y de la superficie. El tamaño y la forma de las nanopartículas de óxido de hierro se pueden personalizar ajustando el pH, la fuerza iónica, la temperatura, los tipos de sales (sulfatos, nitratos, cloruros o acetatos) o la proporción de Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>. Varios estudios han investigado el efecto de factores importantes en la generación de nanopartículas de óxido de hierro por el método de co-precipitación. Se ha investigado la influencia de la relación Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> en la morfología, el tamaño y las propiedades magnéticas de las partículas de nanoescala co-precipitadas. En las conclusiones obtenidas, está que al aumentar la relación molar de Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> provoca un aumento en el tamaño medio de las partículas y disminuye el rendimiento de la preparación. Además, según los informes de la literatura, el tamaño medio de las partículas magnéticas también depende de la acidez y la fuerza iónica del agente de precipitación [25], [30], [28].

El método hidrotérmico se encuentra entre las técnicas más conocidas de generación de magnetita, donde los precursores de hierro en solución acuosa pueden calentarse a alta temperatura y con presión autógena. En detalle, las reacciones se llevan a cabo en medios acuosos en autoclaves de acero inoxidable con alta presión y temperatura. La temperatura y la presión pueden estar por encima de 200 oC y 2000 psi, respectivamente. Esta técnica puede procesarse mediante hidrólisis y oxidación o neutralización de hidróxidos de metales mixtos, que pueden conducir a la formación de ferrita. Durante este proceso, los parámetros como la temperatura, el solvente y el tiempo de reacción normalmente juegan un papel clave en la formación de productos finales [31].

La ruta sol-gel es generalmente un método químico apropiado (húmedo), para la generación de nanoestructuras de óxidos metálicos. Este proceso incluye la hidroxilación y la condensación del precursor en solución, originando un "sol" de partículas nanométricas. La condensación adicional y la polimerización inor-

gánica hacen que se forme una red de óxido de metal 3D denominada gel húmedo. Dado que las reacciones se realizan a temperatura ambiente, se requieren tratamientos térmicos adicionales para obtener el estado cristalino final [32], [33]. Debe tenerse en cuenta que las propiedades del gel, dependen en gran medida de la estructura formada dentro de la etapa sol. Los factores clave que afectan la cinética, la hidrólisis, las reacciones de crecimiento, la condensación y, por lo tanto, la estructura y las características del gel son la temperatura, el disolvente, la concentración de los precursores, el pH, la agitación y la naturaleza de la sal [34].

El método de microemulsión se compone de tres fases: de aceite, agua y surfactante. Las microemulsiones son soluciones transparentes que poseen pequeñas gotas de una fase inmiscible, no polar o polar, dispersas en una fase continua (aceite). La presencia de surfactantes lleva a disminuir la tensión superficial entre las fases continua e inmiscible y mantiene las gotas estables. En otras palabras, son responsables de la micelización que puede dispersar las nanopartículas de óxido de hierro obtenidas. Las microemulsiones pueden ser un sistema de aceite en agua o agua en aceite, que está sujeto a la concentración de los diferentes componentes. Varias concentraciones del surfactante y la fase dispersa, es capaz de modificar las gotas con tamaños de 1 a 100 nm, aproximadamente. Se pueden fabricar diferentes formas y estructuras autoensambladas, tales como fases esféricas (invertidas), laminares, micelas cilíndricas y microemulsiones bicontinuas, que pueden acompañar principalmente fases acuosas u oleosas [35].

La técnica de inyección de flujo, involucra la mezcla continua o separada de reactivos bajo un régimen de flujo laminar dentro de un reactor capilar. El método goza de varios beneficios, como una alta homogeneidad de mezcla, una alta reproducibilidad debido a las condiciones laminares y los enchufes, y la posibilidad de un control externo preciso del proceso. Las nanopartículas de magnetita sintetizadas con esta técnica, muestran una distribución de tamaño pequeño que oscila entre 2 y 7 nm [31].

### 3.3. Biosíntesis de las nanopartículas de hierro

La síntesis verde o también denominada biosíntesis, consiste en la utilización de plantas que aporten con extractos orgánicos con un alto poder reductor, los mismos que permiten reducir cationes en una disolución de sales metálicas, entre los principales compuestos reductores están: polifenoles, azúcares reducidos, bases nitrogenadas y aminoácidos [15].

Esta biosíntesis produce extractos vegetales (u orgánicos), los cuales son la combinación variada de com-

puestos químicos (principalmente a base de moléculas de carbono), y se los puede obtener mediante la aplicación de procesos físicos, químicos, microbiológicos o la interacción combinada de ellos, y cuyo origen son todas las especies vegetales del planeta.

Una de las principales características que poseen los extractos vegetales, es que a partir de una misma planta se obtienen diferentes compuestos activos, para ello, se debe realizar la diferenciación de los protocolos de síntesis, y así esclarecer las propiedades anheladas. Las propiedades de los extractos se diferencian por el protocolo utilizado y por los solventes empleados, siendo este último, el que determinada de manera preponderante las cualidades del mismo. El uso de los solventes primarios, proporciona un “extracto bruto” que consecuentemente debe ser tratado para eliminar impurezas u otros elementos indeseados, por ello, se debe purificar mediante procesos que permitan la eliminación de partes fotoquímicas específicas no requeridas, o bien, mediante la agrupación de los principios activos importantes deseados [36].

Se denomina extracto orgánico, a la acumulación de compuestos químicos deseados, de una determinada especie vegetal, ya sean sólidos o líquidos. Dependiendo de la variedad, los extractos tendrán una determinada cantidad de agentes reductores (aminoácidos, ácido cítrico, flavonoides, compuestos fenólicos, terpenos, compuestos policíclicos, enzimas, péptidos, polisacáridos, etc.). Los extractos pueden obtenerse mediante procedimientos como: fluido supercrítico (operaciones mecánicas, bajo condiciones de presión y temperatura), extracción por solución (uso de agentes reductores externos), extracción por centrifugación, destilación, entre otros [37].

En los extractos vegetales se encuentran carbohidratos, flavonoides, esteroides, glucósidos, saponinas, triterpenoides, fenoles y compuestos aromáticos, los mismos que ayudan en la separación de otras macromoléculas presentes en determinados compuestos, también cumplen la función de estabilizadores de iones [38].

En algunos de los procesos de biosíntesis se emplean materiales inocuos para el medio ambiente, como son las hojas o la corteza de árboles y plantas [39]. Los extractos obtenidos a partir de esta biomasa contienen antioxidantes, entre los más importantes destacan los compuestos polifenólicos, y en menor medida azúcares reductores, bases nitrogenadas y aminoácidos [40]. Las nanopartículas se forman por contacto directo extracto-disolución del metal, produciéndose la reducción de los cationes metálicos en disolución, actuando el extracto con capacidad antioxidante como un sustituto del N<sub>a</sub>BH<sub>4</sub> que se emplea en el método de reducción con-

vencional bottom-up.

Esta alternativa de síntesis, presenta varias ventajas con respecto a los métodos convencionales. Cabe resaltar, que este proceso presenta niveles de toxicidad mucho menores, no emplean reactivos agresivos, ni genera subproductos nocivos para el medioambiente y constituyen una alternativa de bajo coste. Por otro lado, la matriz de los extractos actúa en ocasiones como estabilizante, que disminuye la agregación de las partículas metálicas formadas, sin la necesidad de añadir algún otro agente dispersante. Otra ventaja a destacar, es la posible valorización de la biomasa, ya que en la mayoría de los casos es considerada material de desecho.

Estudios recientes [41], evalúan la viabilidad de este procedimiento a la hora de sintetizar nanopartículas de varios metales con diferentes extractos.

### 3.4. Compuestos polifenólicos

Pertenecen al grupo de los polifenoles o compuestos polifenólicos, son compuestos en cuya estructura posee al menos un anillo aromático sustituido con uno o más grupos hidroxilo, y se encuentran principalmente en la naturaleza en forma de biomasa como frutas, vegetales, semillas y productos derivados [42].

Desde la estructura más simple hasta largas cadenas de anillos aromáticos, los polifenoles constituyen un amplio grupo de fitoquímicos con diversas propiedades y funciones implicadas en el crecimiento y desarrollo de las plantas. Algunos de estos compuestos aportan pigmentación y otros son antioxidantes que intervienen en la protección de los tejidos, ya sea frente a la radiación UV como a determinados patógenos o al envejecimiento celular [42].

Existen muchos tipos de compuestos polifenólicos, pero los más importantes se dividen en los siguientes grupos [43]:

-**Flavonoides:** son compuestos de bajo peso molecular, constituidos por dos ciclos aromáticos enlazados entre sí por un puente de carbono, normalmente en la forma de anillo heterocíclico (C). Los diferentes tipos de flavonoides, se dan según los patrones de sustitución del anillo puente, mientras que las sustituciones en el resto de anillos determinan cada compuesto concreto. Los flavonoides son compuestos con alta capacidad antioxidante y bajos potenciales redox [44], que actúan como donadores de protones produciéndose su oxidación, inhibiendo así otros procesos oxidativos. Los bajos potenciales redox de estos antioxidantes, hacen termodinámicamente favorable la reducción de la gran mayoría de radicales libres ( $\bullet\text{O}_2$ ,  $\text{ROO}\bullet$ ,  $\text{RO}\bullet$ ,  $\bullet\text{OH}$ ,  $\text{NO}\bullet$ ) y de algunos metales

-**Ácidos fenólicos:** comprenden un tercio de los polifenoles incluidos en la dieta y están presentes como ácidos libres o enlazados. Presentan dos tipos de estructuras que permiten discriminarlos en 2 subgrupos: ácidos hidroxibenzoicos e hidroxicinámicos. Los ácidos hidroxibenzoicos son compuestos con un anillo aromático sustituido por un grupo carboxilo, e hidroxilos como sustituyentes en las diferentes posiciones libres. Los ácidos hidroxicinámicos son derivados del ácido cinámico, y presentan la cadena de 3 carbonos correspondiente a la estructura de este precursor

-**Taninos:** son polifenoles de alto peso molecular, los cuales se pueden subdividir en dos grupos: condensados e hidrolizables. Los taninos condensados están constituidos por polimerización de flavonoides y los taninos hidrolizables son derivados del ácido gálico, también antioxidante

-**Estilbenos y lignanos:** los estilbenos presentan estructuras de varios anillos fenólicos enlazados mediante una cadena de carbono con un doble enlace, por lo que pueden presentarse en forma E o Z, mientras que los lignanos son compuestos de estructura similar al lignano, dos anillos fenólicos enlazados mediante una cadena de enlaces simples. Tanto estilbenos como lignanos se presentan en una proporción muy baja con respecto a los compuestos polifenólicos antes mencionados

Todos estos compuestos tienen en común la presencia de hidroxilos dadores de protones, los cuales actúan como agentes reductores. La clave del proceso de biosíntesis de nanopartículas mencionado anteriormente, parece ser la riqueza en polifenoles de los extractos [39], ya que son los componentes que aportan la mayor parte de su capacidad antioxidante o reductora. Se puede considerar que las nanopartículas se forman como consecuencia de la reacción redox, que se produce entre los cationes metálicos con el alto contenido en compuestos polifenólicos de los extractos y en menor medida con otros posibles componentes orgánicos reductores.

### 3.5. Nanopartículas de hierro en la remediación de contaminantes

Las nanopartículas de óxido de hierro se pueden utilizar para eliminar residuos tóxicos, ya que el óxido de hierro a granel puede actuar como agente reductor y descomponer varios productos químicos tóxicos y compuestos en soluciones acuosas. Como se mencionó anteriormente, debido a la gran área de superficie, las nanopartículas son más eficientes en los tratamientos de aguas residuales.



**Figura 2. Nanopartículas de magnetita**

La adsorción es el mecanismo que las nanopartículas utilizan para eliminar una sustancia (adsorbato), que se encuentre presente en un determinado compuesto líquido (de manera preferencial), esto se produce por el efecto de adhesión superficial del adsorbente (o sustrato), el cual, es el producto de las interacciones débiles de Van der Waals (fisorción) o de la formación de enlaces químicos (quimisorción) entre dos compuestos presentes (adsorbato y adsorbente).

La adsorción no debe confundirse con la absorción, ya que la segunda produce la asimilación de la sustancia en el interior de la fase absorbente, mientras que en la adsorción, el adsorbato se fija únicamente en la superficie del adsorbente o sustrato, estableciéndose un equilibrio adsorción-desorción, de la siguiente manera:



El uso de nanopartículas para la eliminación de elementos contaminantes presentes en medios acuosos mediante la adsorción, es de marcado interés en los últimos años, dado que estas partículas a nanoescalas, presentan una mayor superficie específica y un aumento de las características magnéticas, por lo tanto, la eficacia para capturar elementos indeseados es relativamente mayor. Otras características también se ven afectadas por el aumento de la superficie específica, como por ejemplo, la transformación de iones de alta toxicidad por reducción, dado que existe mayor área de contacto para los iones suspendidos [5].

Para la reducción es necesario la utilización del hierro cero-valente (ZVI), ya que el mismo tiene un elevado poder reductor, presentando un potencial redox estándar (25 °C, presión 1 atm, concentración 1 M) de

$E^\circ \text{ Fe (II)/Fe}^\circ = -0,440 \text{ V}$ , siendo capaz de reducir a la mayoría de los metales de transición. Con el Fe (II), únicamente se pueden reducir los metales con un potencial redox mayor a + 0,771 V, ya que las reacciones termodinámicas con elementos inferiores a este potencial, no resultarían factibles. La precipitación es otro mecanismo de eliminación que usan las nanopartículas, el mismo que consiste en la conversión de sustancias complejas a otras que sean reducidas (menos complejas) solubles o insolubles; también es posible la mineralización de un compuesto orgánico o inorgánico [45], [46], [47], [48].

El mecanismo o combinación de mecanismos implicados en la eliminación de contaminantes, depende de las características y naturaleza del contaminante en concreto.

Las nanopartículas basadas en óxidos o hidróxidos de hierro, utilizan predominantemente el mecanismo de adsorción para atrapar a otras moléculas dentro de un soluto estable, ya que los cationes metálicos son adsorbidos por la sustitución de los metales o por complejación o complejación (reacciones en las que un metal o ión del mismo, se asocia o compleja con sustancias denominadas ligandos, formando complejos o compuestos de coordinación), también es posible la interacción del adsorbato con los grupos hidroxilos que se encuentran en la disolución. Por otro lado, la adsorción de los grupos químicos aniónicos, es realizada por el reemplazo de los grupos hidroxilos y la complejación de los grupos aniónicos con los metales presentes en la solución. En los medios acidificados, los compuestos aniónicos se fijan electrostáticamente a la superficie positiva del Fe (OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> (Hidróxido de Hierro II), esta adsorción está relacionada con el equilibrio presente entre el potencial de hidrogeno (pH) y la fuerza de las moléculas al disociarse (pKa), el cual se modifica entre los compuestos químicos [49].

Los compuestos a base de nanopartículas de hierro, son ampliamente utilizados para la remediación de compuestos contaminantes en los ecosistemas, por su baja toxicidad, relativa facilidad de obtención y abundancia en todo el planeta. Sin embargo, el hierro cero-valente (principalmente) puede tener efectos adversos en los sistemas acuosos o de suelo, ya que el mismo tiene alta reactividad con la mayoría de los elementos químicos que se encuentran de manera regular. La problemática radica, en que el hierro retira las moléculas de oxígeno para oxidarse, lo cual, se traduce en menor oxígeno para el metabolismo de las especies animales y vegetales. Esta puede subsanarse, si se realiza la inmovilización temprana de las nanopartículas, después de ser usadas para los propósitos requeridos, mediante técnicas que



minimicen los impactos indeseados [50], [51].

#### IV. CONCLUSIONES

La estructura de las nanopartículas de hierro o magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) se caracterizan por encontrarse en un empaquetamiento cúbico compacto centrado en las caras de oxígenos, también denominado estructura cristalina de espinela, las cuales potencian las características magnéticas propias de dichas moléculas.

La síntesis verde o también denominada biosíntesis, consiste en la utilización de plantas que aporten con extractos orgánicos con un alto poder reductor. Esta alternativa de síntesis ecoamigable, presenta varias ventajas con respecto a los métodos convencionales, entre las que destacan los menores niveles de toxicidad para producir las nanopartículas, no se emplean reactivos agresivos, ni se generan subproductos nocivos para el medioambiente, además constituyen una alternativa de bajo coste.

Las nanopartículas de hierro se emplean en la eliminación de residuos tóxicos, ya que el óxido de hierro actúa como agente reductor sobre varios productos químicos tóxicos en soluciones acuosas. Los compuestos a base de nanopartículas de hierro, son ampliamente utilizados en la remediación de los ecosistemas, por su baja toxicidad, relativa facilidad de obtención y abundancia en todo el planeta.

#### REFERENCIAS

- [1]G. Calle, “Nanotecnología Conceptos Generales”, *Revista de Información, Tecnología y Sociedad*, 5, pp. 7-9, 2010.
- [2]G. Mendoza, J. Rodríguez, “La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso”, *Perfiles latinoamericanos*, 14 (29), pp. 161-186, 2007.
- [3]F. Britto, G. Castro, “Nanotecnología, hacia un nuevo portal científico-tecnológico”, *Química Viva*, 11 (3), pp. 171-183, 2012.
- [4]J. Hulla, S. Sahu, A. Hayes, “Nanotechnology: History and future”, *Human and Experimental Toxicology*, 34 (12), pp. 1318-1321, 2015.
- [5]P. Casal, “Síntesis de Nanopartículas con Propiedades Adsorbentes Mediante Métodos de Química Sostenible”, Tesis de pregrado, Universidade da Coruña, Facultad de Ciencias Departamento de Química Física e Enxeñaría Química, La Coruña, España, 2015.
- [6]Y. Mejías, N. Cabrera, A. Toledo, O. Duany, “La nanotecnología y sus posibilidades de aplicación en el campo científico-tecnológico”, *Revista Cubana de Salud Pública*, 35 (3), pp. 1-9, 2009.
- [7]B. Vega, M. Zazo, V. Raposo, M. Arco, C. Martín, “Nanopartículas Magnéticas de óxido de Hierro como matrices de liberación controlada”, *FarmaJournal*, 1 (1), pp. 101-108, 2016.
- [8]C. Lárez, S. Koteich, F. López, “Nanopartículas: Fundamentos y Aplicaciones”, Universidad de Los Andes, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Mérida, Venezuela, 2015.
- [9]B. Cedano, “Evaluación de las propiedades antibacterianas de nanopartículas de cobre sintetizadas a partir de CuSO<sub>4</sub> y extracto de eucalipto”, Tesis de pregrado, Universidad Nacional de San Agustín, Facultad de Ingeniería de Procesos, Perú, 2018.
- [10]I. Bravo, R. Herrero, “Potencial de dendrímeros como vehículos de fármacos en Oftalmología”, *Archivos de la Sociedad Española de Oftalmología*, 82 (2), pp. 69-70, 2007.
- [11]M. Andrade, L. López, A. Sáenz, “Nanotubos de carbono: funcionalización y aplicaciones biológicas”, *Revista mexicana de ciencias farmacéuticas*, 43 (3), pp. 9-18, 2012.
- [12]H. Caicedo, S. Pérez, E. Santiago, “Modelando un punto cuántico: una aproximación pedagógica”, *Revista mexicana de física*, 61 (1), pp. 35-40, 2015.
- [13]Y. Zhang, B. Wu, H. Xu, H. Liu, M. Wang, Y. He, B. Pan, “Nanomaterials-enabled water and wastewater treatment”, *NanoImpact*, 3, pp. 22-39, 2016.
- [14]L. Lara, “Las Aguas Residuales del Camal Municipal del Cantón Baños y su incidencia en la contaminación del río Pastaza en la Provincia de Tungurahua”, Tesis de pregrado, Universidad Técnica de Ambato, Ambato, Ecuador, 2011.
- [15]I. Neira, “Síntesis verde de nanopartículas para a eliminación de colorantes en medios acuosos”, Trabajo de grado, Universidade da Coruña, La Coruña, España, 2015.
- [16]L. Ai, J. Jiang, “Removal of methylene blue from aqueous solution with self-assembled cylindrical graphene-carbon nanotube hybrid”, *Chemical Engineering Journal*, 192 (2), pp. 156-163, 2012.
- [17]M. Pendergast, E. Hoek, “A review of water treatment membrane nanotechnologies”, *Energy Environ. Sci*, 4 (6), pp. 1946-1971, 2011.
- [18]A. Ayati, A. Ahmadpour, F. Bamoharram, B. Tanhaei, M. Manttari, M. Sillanpaa, “A review on catalytic applications of Au/TiO<sub>2</sub> nanoparticles in the removal of water pollutant”, *Chemosphere*, 107, pp. 163-174, 2014.
- [19]S. Das, B. Sen, N. Debnath, “Recent trends in nanomaterials applications in environmental monitoring and remediation”, *Environmental Science and Pollution Research*, 22 (23), pp. 18333-18344, 2015.
- [20]B. Karn, T. Kuiken, M. Otto, “Nanotechnology and in situ remediation: a review of the benefits and po-

- tential risks”, *Cien. Saude Colet.*, 16 (1), pp. 165-178, 2011.
- [21] S. Tesh, T. Scott, “Nano-composites for water remediation: a review”, *Advanced Materials*, 26 (35), pp. 6056-6068, 2014.
- [22] D. Hebbalalu, J. Lalley, M. Nadagouda, R. Varma, “Greener Techniques for the Synthesis of Silver Nanoparticles Using Plant Extracts, Enzymes, Bacteria, Biodegradable Polymers, and Microwaves”, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 1 (7), pp. 703-712, 2013.
- [23] C. Klein, C. Hurlburt, *Manuel de mineralogía*, Barcelona, España: Editorial Reverté, 2003.
- [24] C. Yang, J. Wub, Y. Hou, “Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications”, *Chem Commun*, 47, pp. 5130-5141, 2011.
- [25] Noval, E.; Ochoa, C.; Carriazo, J. (2016). Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Revista Colombiana de Química*, 46 (1), 42-59, 2016.
- [26] C. Del Rio, “Aplicación de nanopartículas magnéticas de hierro a la eliminación de mercurio del agua”, Tesis de grado, Universitat de las Illes Balears, España, 2014.
- [27] J. Corredor, F. Echeverria, “Síntesis de óxidos de hierro nanoparticulados”, *Scientia et Technica*, 1 (36), pp. 993-998, 2007.
- [28] D. Ramimoghadam, S. Bagheri, S. Abd Hamid, “Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 368, pp. 207-229, 2014.
- [29] H. Schwarzer, W. Peukert, “Combined experimental/numerical study on the precipitation of nanoparticles”, *AIChE*, 50 (12), pp. 3234-3247, 2004.
- [30] W. Jiang, H. Yang, S. Yang, H. Horng, J. Hung, Y. Chen, C. Hong, “Preparation and properties of superparamagnetic nanoparticles with narrow size distribution and biocompatible”, *Magnetism and Magnetic Materials*, 283, pp. 210-214, 2004.
- [31] M. Mahmoudi, A. Simchi, A. Milani, P. Stroeve, “Cell toxicity of superparamagnetic iron oxide nanoparticles”, *Colloid Interface*, 336 (2), pp. 510-518, 2009.
- [32] J. McCarthy, R. Weissleder, “Multifunctional magnetic nanoparticles for targeted imaging and therapy”, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 60 (11), pp. 1241-1251, 2008.
- [33] J. McCarthy, K. Kelly, E. Sun, R. Weissleder, “Targeted delivery of multifunctional magnetic nanoparticles”, *Nanomedicine*, 2 (2), pp. 153-167, 2007.
- [34] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, V. Elst, R. Muller, “Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization, Physicochemical Characterizations, and Biological Applications”, *Chem. Rev.*, 108 (6), pp. 2064-2110, 2008.
- [35] T. Maliar, J. Bozenko, H. Cesiulis, I. Prosycevas, “Electrochemical Aspects of the Synthesis of Iron Particles”, *Mater. Sci.*, 18 (3), 2012.
- [36] A. Caldas, “Optimización, Escalamiento y Diseño de una Planta Piloto de Extracción Sólido Líquido”, Tesis de pregrado, Universidad de Cuenca Ecuador, Cuenca, Ecuador, 2012.
- [37] A. Huánuco, “Estudio de la recuperación de metales mediante la síntesis de nanopartículas metálicas”, Tesis de grado, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España, 2015.
- [38] P. Falcaro, R. Ricco, A. Yazdi, I. Imaz, S. Furukawa, D. Maspoch, R. Ameloot, J. Evans, C. Doonan, “Application of metal and metal oxide nanoparticles@MOFs”, *Coordination Chemistry Reviews*, 307 (2), pp. 237-254, 2015.
- [39] S. Machado, S. Pinto, J. Grosso, H. Nouws, J. Albergaria, “Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts”, *Science of the total Environment*, 445, pp. 1-8, 2013.
- [40] V. Makarov, S. Makarova, A. Love, O. Sinitsyn, A. Dudnik, I. Yaminsky, M. Taliansky, N. Kalinina, “Biosynthesis of Stable Iron Oxide Nanoparticles in Aqueous Extracts of Hordeum vulgare and Rumex acetosa Plants”, *Langmuir*, 30 (20), pp. 5982-5988, 2014.
- [41] O. Kharissova, D. Rasika, B. Kharisov, P. Olvera, P. Jiménez, “The greener synthesis of nanoparticles”, *Trends Biotechnol.*, 31 (4), pp. 240-248, 2013.
- [42] M. Naczek, F. Shahidi, “Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis”, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 41 (5), pp. 1523-1542, 2006.
- [43] I. Ignat, I. Volf, V. Popa, “A critical review of methods for characterisation of polyphenolic compounds in fruits and vegetables”, *Food Chemistry*, 126 (4), pp. 1821-1835, 2011.
- [44] R. Han, J. Zhang, L. Skibsted, “Reaction Dynamics of Flavonoids and Carotenoids as Antioxidants”, *Molecules*, 17 (2), pp. 2140-2160, 2012.
- [45] C. Wang, W. Zhang, “Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs”, *Environ. Sci. Technol.*, 31 (7), pp. 2154-2156, 1997.
- [46] J. Cao, L. Wei, Q. Huang, L. Wang, “Reducing degradation of azo dye by zerovalent iron in aqueous solution”, *Chemosphere*, 38 (3), pp. 565-571, 1999.
- [47] F. Fan, Y. Guo, J. Wang, M. Fan, “Rapid decolorization of azo dye methyl orange in aqueous solution by nanoscale zerovalent iron particles”, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2), pp. 904-910, 2009.

[48]W. Yan, A. Herzing, C. Kiely, W. Zang, “Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water”, *Journal of Contaminant Hydrology*, 118 (3), pp. 96-104, 2010.

[49]R. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence, and uses*, New York, EEUU, 2004.

[50]P. Chen, C. Su, C. Tseng, S. Tan, C. Cheng, “Toxicity assessments of nanoscale zerovalent iron and its oxidation products in medaka (*Oryzias latipes*) fish”, *Marine Pollution Bulletin*, 63 (5), pp. 339-346, 2011.

[51]Y. El-Temsah, E. Joner, “Ecotoxicological effects on earthworms of fresh and aged nano-sized zero-valent iron (nZVI) in soil”, *Chemosphere*, 89 (1), pp. 76-82, 2012.