

Síntesis verde de nanopartículas de magnetita (NPs- Fe_3O_4): factores y limitaciones

Green synthesis of magnetite nanoparticles (NPs- Fe_3O_4): factors and limitations

Hiram Martín Valenzuela-Amaro,* Perla Guadalupe Vázquez-Ortega,*[†]
David Enrique Zazueta-Alvarez,** Javier López-Miranda,* Juan Antonio Rojas-Contreras*

ABSTRACT: Nanotechnology is considered the industrial revolution of the 21st century, for this reason obtaining and applying nanoparticles (NPs) is of vital interest to many areas of science and industry. The use of NPs- Fe_3O_4 obtained by green synthesis extends from cosmetics, medicine, environmental remediation, electrical and electronics, due to their thermal, optical and magnetic characteristics, not to mention low production cost. In this review, the factors with the greatest effect during the synthesis of NPs- Fe_3O_4 were analyzed, such as pH, temperature, time, the amount of metal precursors and the concentration of secondary metabolites; variables that arise directly from the size, shape and morphology of NPs- NPs- Fe_3O_4 .

KEYWORDS: green synthesis, NPs- Fe_3O_4 , pH, synthesis conditions.

RESUMEN: La nanotecnología es considerada como la revolución industrial del siglo XXI, por esto la obtención y aplicación de nanopartículas (NPs) es de vital interés para muchos rubros de la ciencia e industria. El uso de las NPs- Fe_3O_4 obtenidas por síntesis verde se extiende desde la cosmética, medicina, remediación ambiental, eléctrica y electrónica, debido a sus características térmicas, ópticas y magnéticas, sin mencionar el bajo costo de producción. En esta revisión se analizan los factores con mayor efecto durante la síntesis de NPs- Fe_3O_4 como lo son el pH, la temperatura, el tiempo, la cantidad de precursores metálicos y cantidad de metabolitos secundarios; variables que afectan de manera directa el tamaño, forma y morfología de las NPs- Fe_3O_4 .

PALABRAS CLAVE: síntesis verde, NPs- Fe_3O_4 , pH, condiciones de síntesis.

Introducción

La nanotecnología es una ciencia multidisciplinaria que relaciona física, química, biología y ciencia de los materiales para la creación y construcción de nanomateriales, esta ciencia consta del entendimiento, manipulación y control de la materia. Las nanopartículas (NPs) son un tipo de nanomaterial cuyas dimensiones abarcan hasta los 100 nanómetros (nm) y sus características únicas y específicas, las hacen aplicables a muchos rubros de la industria y ciencia en comparación con los materiales a granel. (Fahmy *et al.*, 2018; Shamaila *et al.*, 2016). Las NPs son catalogadas por la base del material o sustancia que se utiliza para su formación, como se observa en la tabla 1 (Khan *et al.*, 2019).

Recibido: 9 de marzo, 2022. Aceptado: 16 de agosto, 2022. Publicado: 13 de octubre, 2022.

* Tecnológico Nacional de México. Instituto Tecnológico de Durango.

** Universidad Politécnica de Durango. Departamento de Ingeniería en Tecnología Ambiental.

[†] Autora de correspondencia: pvazquez@itduran.edu.mx



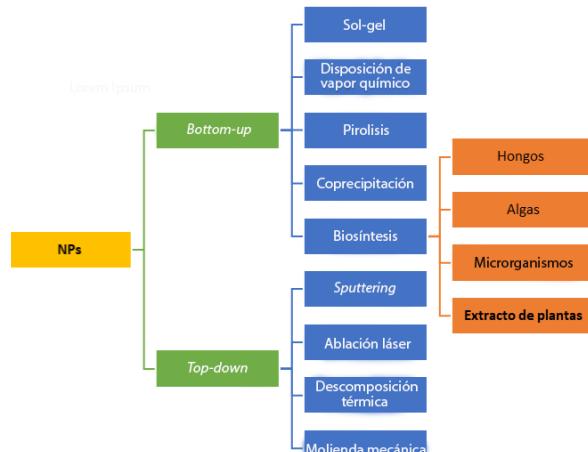
Tabla 1. Clasificación y aplicación de las NPs.

Base de las NPs	Aplicación	Autores
Metal (Ag, Au, Fe y Cu)	Adsorbentes de metales pesados en medio acuoso, catalizadores.	Kanichi y Ahmed (2018)
Carbón	Adsorbentes de gases y soporte para catalizadores.	Han <i>et al.</i> (2019)
Poliméricas	Medicina y microbiología.	Urrejola <i>et al.</i> (2018)
Semiconductoras	Electrónicas, optoelectrónicas, termoeléctricas y sensores.	Ali <i>et al.</i> (2017)
Cerámicos	Aplicación de fármacos.	Thomas <i>et al.</i> (2015)
Lípidos	Portadores y administradores de fármacos.	García-Pinel <i>et al.</i> (2019)

Fuente: Elaboración de los autores.

La nanotecnología posee aplicaciones en muchos rubros de la ciencia, desde la medicina, farmacéutica, cosmética, electrónica, eléctrica y remediación ambiental, entre muchos otros campos (Nasrollahzadeh *et al.*, 2019). En la actualidad, existen diversas técnicas físicas, químicas, biológicas y multidisciplinarias utilizadas para la obtención de NPs (figura 1) y se suelen condensar en rutas llamadas *top-down* (arriba-abajo) y *bottom-up* (abajo-arriba). Los métodos *top-down* son conocidos por la reducción de un material hasta su escala nanométrica por medio de técnicas destructivas y los métodos *bottom-up* o constructivos tienen como principio la acumulación y agregación del material desde los átomos para la producción de un material (Ealias y Saravanakumar, 2017). Sin embargo, las técnicas físicas son costosas y las técnicas químicas resultan ser dañinas para la salud y el medio ambiente, por eso, se ha optado por

Figura 1. Rutas de síntesis de NPs.



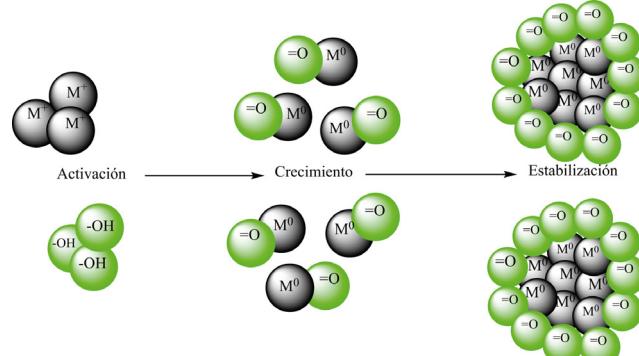
Fuente: Elaboración de los autores.



procesos más económicos y amigables con el medio ambiente llamadas rutas verdes pertenecientes a los métodos *bottom-up* que constan de 4 pilares: algas, hongos, microrganismos y extractos de plantas (Kanichi. y Ahmed, 2018). Las NPs sintetizadas por extractos de plantas presentan ventajas frente a sus homólogas como: la variación en tamaños, formas, la reducción de los tiempos de síntesis y bajo costo de operación (Iravani, 2011).

La variación de los tamaños y formas se debe al control de los parámetros durante la síntesis, es decir, el efecto del tiempo de reacción, cantidad de metabolitos secundarios presentes en los extractos de plantas, el pH, la temperatura y la concentración de los precursores metálicos (Bandeira *et al.*, 2020). El proceso de reacción para la obtención de las NPs metálicas (NPs-MTC) aún no se ha comprobado (Kanichi. y Ahmed, 2018), por ende, solo se plantea por medio de suposiciones. El proceso de síntesis de NPs utilizando extractos de plantas se puede resumir de manera teórica en tres etapas de reacción (figura 2): etapa de activación, etapa de crecimiento y etapa de estabilización o de terminación (Malik *et al.*, 2014). La etapa de activación es donde los iones metálicos son recuperados de los percusores salinos y reducidos por los metabolitos secundarios presentes en los extractos vegetales, posteriormente se desarrolla un proceso de nucleación en el cual la energía libre de Gibbs aumenta, permitiendo la formación de las NPs. En la segunda etapa de crecimiento, las NPs de pequeños tamaños se aglomeran entre sí por fuerzas electromagnéticas y de Van der Waals para formar un sinfín de NPs en tamaños y formas, este proceso es conocido de igual manera como la maduración de Ostwald, en donde incrementa la estabilidad termodinámica de las NPs. La fase de terminación o estabilización es donde los metabolitos secundarios presentes en el extracto se encargan de la estabilización de las NPs, reduciendo la energía termodinámica desfavorable en la superficie impiéndiendo que estas se aglomeren y crezcan de tal forma que rebasen la escala de los 100 nm, en dicha fase se determina la forma y el tamaño de las NPs obtenidas (Singh *et al.*, 2018; Kanichi. y Ahmed 2018; Shamaila *et al.*, 2016).

Figura 2. Rutas de síntesis de NPs.



Fuente: Elaboración de los autores.

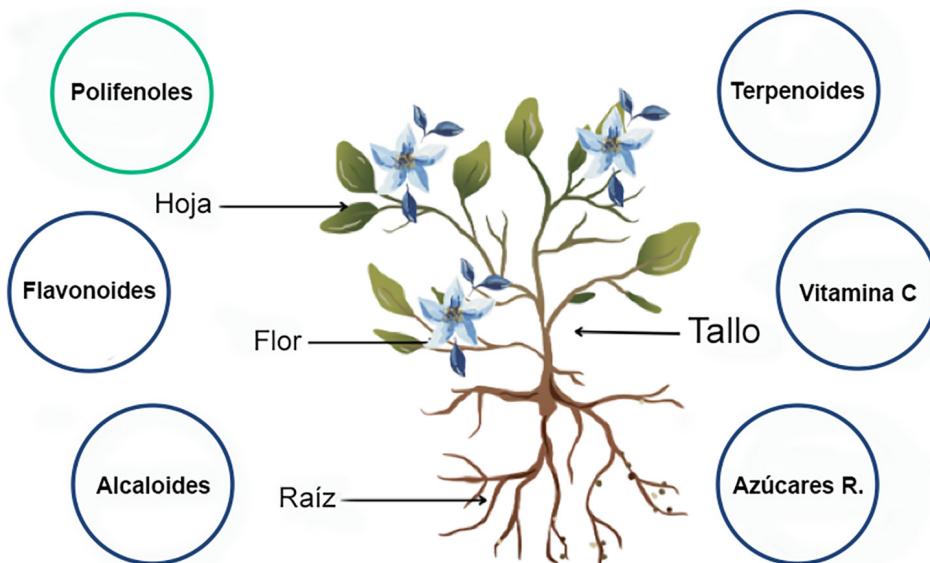
Las NPs-MTC sintetizadas por extractos de plantas presentan diversas ventajas como: baja toxicidad, bajo costo, biocompatibles con células humanas y también pueden exhibir propiedades antibacterianas, antivirales y anticancerígenas (Rajan *et al.*, 2015).

Metabolitos secundarios como agentes reductores

Los metabolitos secundarios son considerados como los “elementos clave” en la síntesis verde de NPs, al jugar estos el papel de agentes reductores y estabilizantes, esto se debe a las estructuras químicas de los metabolitos, lo cual confiere un mayor potencial reductor, estabilizador y protector (Marslin *et al.*, 2018). La tabla 2 muestra los principales extractos vegetales, así como los metabolitos encontrados en ellos, las condiciones de síntesis y los principales resultados obtenidos para las nanopartículas sintetizadas.

Se ha encontrado que las plantas poseen una capacidad para hiper-acumular y reducir los iones metálicos inorgánicos presentes en el medio de interacción (Song y Kim, 2009) la reducción de dichos iones metálicos inorgánicos se debe a la presencia de biomoléculas o metabolitos secundarios (figura 3) que en su mayoría son polifenoles que actúan como agentes reductores y estabilizadores en la síntesis de NPs, dichos metabolitos secundarios se pueden encontrar en diferentes partes de la planta como: flor, hoja y raíz (Bolade *et al.*, 2020).

Figura 3. Metabolitos secundarios implicados en la síntesis.



Fuente: Elaboración de los autores.

Tabla 2. Extractos, metabolitos y condiciones utilizadas para la síntesis de NPs.

Autores	Extracto	Metabolitos secundarios	Condiciones	Caracterización	Tamaño de partícula (nm)	Morfología	Magnetización (emu/g)	Aplicación
Das et al. (2020)	<i>Jatropha curcas</i>	Amidas, aminas secundarias y proteínas.	pH = 9-14 T = 25 °C t = 60 min	DLS, UV-vis, FTIR, XRD, SEM	20-42	Forma esférica.	–	Tratamiento de aguas residuales.
Das et al. (2020)	<i>Cinnamomum tamala</i>	Eugenol (polifenol) y carbonilos.	pH = 9-14 T = 25 °C t = 50 min	DLS, UV-vis, FTIR, XRD, SEM	26-35	Forma esférica.	–	Tratamiento de aguas residuales.
Parajuli, Sah y Paudyal (2020)	<i>Azadirachta indica</i>	Fenoles.	pH = 10-11 T = 80 °C t = 60 min	FTIR, XRD, SEM	8.4	Forma esférica.	–	Remoción de arsénico (As) en agua.
Azadi, Karimi-Jashni y Zerafat (2018)	<i>Persicaria bistorta</i>	Fenoles.	pH = 11 T = 70 °C t = 120 min	XRD, TEM, FTIR, MVS	45.5	Semi esférica.	62.5	Tratamiento de aguas residuales.
Pan et al. (2019)	<i>Red peanut skin</i>	Polifenoles y aminas alifáticas.	pH = 9-14 T = 25-60 °C t = 30 min	SEM, XRD, UV-vis, FTIR	10.5	Forma esférica.	–	Remoción de cromo.
Khalilzadeh et al. (2020)	<i>Hoja Hybrida</i>	Flavonoides y polifenoles.	T = 50 °C t = 150 min	XRD, SEM, TEM, MVS, TGA, FTIR	25	Forma esférica.	10.66	Actividad catalítica.
Abdullah et al. (2018)	<i>A. pseudocatula</i>	Terpenoides y polifenoles.	pH = 10 T = 25 °C t = 60 min	FTIR, XRD, DLS, TGA DSG ,TEM, MVS	308-505	Forma esférica.	51.2-57.6	Colectores de derrames de petróleo.
Clarina et al. (2018)	<i>Polpata Flower</i>	Alcoholes, aldehídos y aminas.	T = 60 °C t = 150 min	FTIR, XRD, UV-vis, SEM	38	Esférica irregular.	–	–
Sirdeshpande et al. (2018)	<i>Calliandra haematocephala</i>	Polifenoles, ac.carboxílicos, proteínas.	pH = 11 T = 90 °C t = 60 min	UV-vis, XRD, FTIR, SEM, Bet	85-87	Esférica con forma de perla.	–	Degradoación de colorante.
Weng et al. (2018)	<i>Euphorbia cochininchensis</i>	Grupos carboxilos e hidroxilos.	T = 69-85 °C t = 120 min	TEM, FTIR, BET, XRD	10-30	Forma esférica.	35.9	Eliminación de doxorubicina.

Fuente: Elaboración de los autores.

Estos metabolitos secundarios son conocidos por sus cualidades antioxidantes, y son utilizados contra el estrés oxidativo el cual es producido por radicales libres (Prakash y Kumar, 2011). Se han estudiado ampliamente estos compuestos presentes en los extractos de plantas, pues por su poder antioxidante estos metabolitos pueden neutralizar a los radicales libres (Burlacu *et al.*, 2019) son grupos de átomos que poseen un electrón despareado libre. Por lo cual estos compuestos resultan ser sumamente reactivos, los metabolitos secundarios tienden a atraer a los electrones que completan las moléculas estables, esto con el fin de alcanzar un equilibrio electroquímico, la molécula que pierde el electrón se convierte en un nuevo radical libre, generando una reacción en cadena (Ndiaye *et al.*, 2021). Los metabolitos secundarios y sus propiedades antioxidantes neutralizan los radicales libres pues estos bio-compuestos donan sus átomos y electrones de hidrógeno, propiciando una reacción de tipo redox (Burlacu *et al.*, 2019). Diversos autores han mencionado que la selección del extracto vegetal se determina considerando plantas con un alto contenido del grupo funcional -OH (polifenoles), que generalmente se correlaciona con propiedades antioxidantes e indica un potente agente reductor. Kanagasubbulakshmi y Kadivelu (2017) sintetizaron NPs- Fe_3O_4 utilizando *Lagenaria siceraria* encontrando que los grupos funcionales -OH (polifenoles) y C = O (aminoácidos) tienen una fuerte capacidad para unirse con los iones metálicos, y reducirlos generando las NPs-Magnetita, de igual forma Nnadozie y Ajibade 2020 obtuvieron NPs- Fe_3O_4 empleando los fitoquímicos presentes en los extractos de *Chromolaena odorata* como agentes reductores y estabilizantes. Encotraron en sus espectroscopías infrarrojas por la transformada de Fourier (FT-IR) espectros pertenecientes a los compuestos polifenólicos (con grupos -OH) y compuestos aromáticos (C = O). Moran *et al.* (1997) demostraron que los anillos aromáticos de los compuestos fenólicos son altamente nucleofílicos, lo cual genera los quelantes de fitoquímico-Ion reducido. Mandloi, Jain, y Sharma (2021) detectaron la interacción de flavonoides como agentes reductores y estabilizantes en la síntesis de NPs.

Efecto de los metabolitos secundarios obtenidos de extractos de plantas en la síntesis de NPs- Fe_3O_4

El uso de extractos de plantas con un alto contenido de metabolitos secundarios en la síntesis de NPs-MTC es eficiente por su bajo costo y toxicidad (Kanichi. y Ahmed, 2018). La reducción y estabilización de iones metálicos se puede lograr con una combinación de biomoléculas, como enzimas, polisacáridos, taninos, compuestos fenólicos, saponinas, terpenoides, entre otros, los cuales generan una estabilización que puede ser electrostática o estérica (Burlacu *et al.*, 2019). Muchos de estos bio-compuestos se han encontrado en las síntesis de NPs gracias a los estudios de FT-IR (Huang *et al.*, 2014)

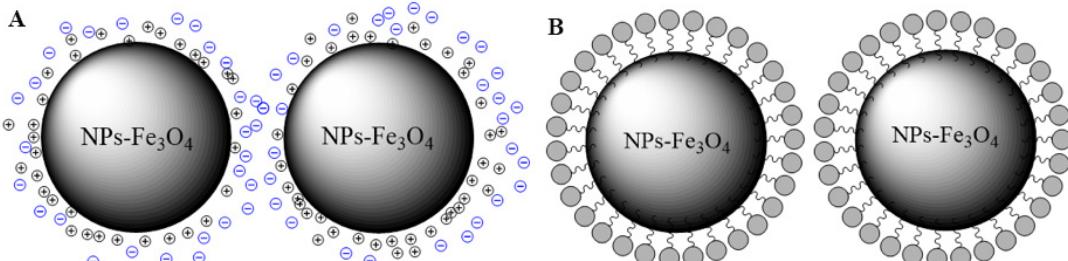
Las NP-MTC estables tienen una propiedad repulsiva contra las fuerzas termodinámicas de atracción ya sean fuerzas de Van der Waals o atracciones



electrostáticas. Esta propiedad se logra a través de: estabilizaciones electrostáticas, estabilizaciones estéricas y la combinación de estas dos, mejor llamada como la estabilización electro-estérica (figura 2) (Astruc, 2008; Cao, 2004).

La estabilización electrostática es sensible al electrolito agregado, mientras que la repulsión estérica es sensible a cambios en la solvencia y masa molar de la capa adsorbida de polímero. En muchos casos, la estabilidad se ve afectada por una combinación de mecanismos. Este es el caso de la estabilización electrostática, un régimen intermedio en el que tanto los efectos electrostáticos como los estéricos contribuyen a la estabilidad de la dispersión. En este caso, el componente electrostático puede originarse a partir de la carga superficial de la partícula y/o sitios cargados en el polímero adsorbido (Finch, 1983). La estabilización electrostática funciona mediante una doble capa eléctrica que resulta de la presencia de fuerzas termodinámicas repulsivas entre las NPs por la intervención de un compuesto iónico, usualmente es por la adición de contra iones que permiten la estabilización de las NPs. Las repulsiones electrostáticas evitan la aparición de agregación en la fase de solución y están influenciadas por algunas variables sustanciales como la concentración de los metabolitos secundarios, pH, tiempo de reacción y temperatura, (Raveendran, Fu y Wallen, 2003; Marslin *et al.*, 2018) en cambio, la estabilización estérica en soluciones coloidales, también llamada estabilización polimérica, implica la adición de moléculas de algún tipo de polímero con el fin de impedir la agregación de las NPs. Las moléculas poliméricas unidas a la superficie de la nanopartícula evitan que las dos nanopartículas se acerquen entre sí, creando un obstáculo estérico que evita que las nanopartículas se aglomeren (Chakraborty y Panigrahi, 2020). En la síntesis verde de NPs-MTC se suele dar la interacción de estas dos formas de estabilización (figura 4) formando una estabilización electro-estérica, esta combinación de estabilizaciones genera un tensoactivo iónico con extremos de cadena larga y grupo de cabeza polar generando una doble capa eléctrica alrededor de las NPs y proporcionando repulsión estérica dentro de las NPs, lo que conduce a un sistema de estabilización mutua (Stankus *et al.*, 2011).

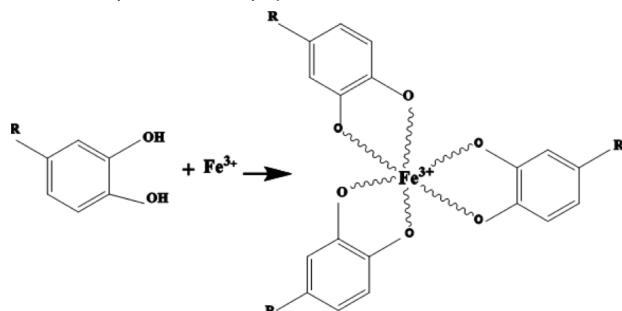
Figura 4. Tipos de estabilizaciones: (a) estabilización electrostática; (b) estabilización estérica.



Fuente: Elaboración de los autores.

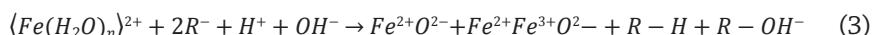
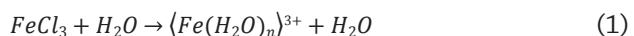
La complejidad de esta estabilización estérica está dada por el fenómeno que ocurre con la interacción de la NPs-MTC y los fitoquímicos implicados en la síntesis, un ejemplo de esto sería el proceso estudiado por Wang, Fang y Mallavarapu (2015) el cual propone una estructura de hierro-polifenoles; en dicho estudio los polifenoles tienen el papel reductor y estabilizador en la síntesis de NPs, ya que estos compuestos permiten la reducción del Fe^{+3} en Fe^{+2} . Sin embargo, este proceso no reduce el Fe^{+2} en Fe^0 en su totalidad ya que el Fe^{+2} se estabiliza fuertemente por los ligandos generados con los polifenoles (figura 3), no obstante, este complejo de NPs-polifenol se oxida rápidamente con la presencia de O_2 disuelto en la solución de reacción, este proceso es conocido como autoxidación. Por este proceso es que se da el característico color negro en la reacción de NPs- Fe_3O_4 (Wang, 2013).

Figura 5. Posible estructura química del complejo NPs-Polifenol.



Fuente: Elaboración de los autores.

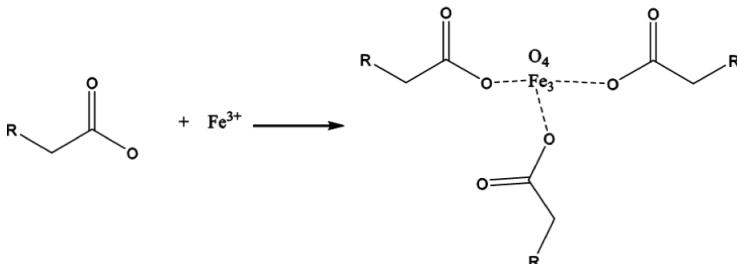
En otro estudio, Herrera-Becerra *et al.* (2008) utilizaron un grupo de taninos pertenecientes a la alfalfa, según lo propuesto, usaron los taninos del extracto de alfalfa como el ácido gálico “R”, los cuales provocan la reducción de los iones metálicos en donde dicha reacción se ve directamente influenciada por el pH de la reacción. El posible proceso de reducción y estabilización se resume de la siguiente forma:



Veisi *et al.* (2019) sintetizaron NPs- Fe_3O_4 a partir de *Rubia tinctorum*. Los autores reportan que este extracto presenta abundancia de grupos funcionales carbonilos e hidróxidos fenólicos. Determinaron las capacidades de NPs- Fe_3O_4 para adsorber en su superficie NPs-Ag. En dicho estudio se pro-

pone el siguiente proceso de reducción de los iones de Fe^{3+} donde los fitoquímicos de polifenoles y grupos carbonilos funcionan como recubrimiento en la NPs- Fe_3O_4 .

Figura 6. Posible complejo de NPs-Carbonilo.



Fuente: Elaboración de los autores.

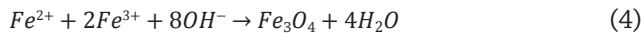
No solo los metabolitos secundarios actúan como agentes estabilizantes estéricos, también pueden funcionar como estabilizadores electrostáticos, dependiendo de la termodinámica de la reacción pueden agregar los contraiones necesarios para estabilizar a las NPs-MTC generando un sinfín de NPs- Fe_3O_4 en tamaños y formas (Kanichi. y Ahmed 2018).

Efecto del pH en la síntesis de NPs- Fe_3O_4

La nucleación esta influenciada por la variación del pH (Alvear *et al.*, 2017). Diversos estudios han concluido que en condiciones ácidas (1-6 upH) se llegan a producir NPs, pero con poca estabilización y son propensas a la aglomeración, en condiciones alcalinas (8-12 upH) (Shou *et al.*, 2011) las NPs son más estables, y de tamaños variados que se repelen entre sí, sin mencionar que se reduce el tiempo de obtención (Devatha y Thalla, 2018).

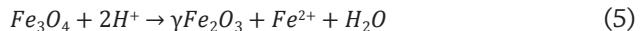
El pH del medio de reacción puede ser utilizado como estabilizador en la síntesis de NPs, además de tener un efecto importante en la nucleación y crecimiento de las NPs. Las concentraciones presentes en la reacción de iones de hidrógeno dan lugar a diferencias en el tamaño y forma de las NPs (Pal, Rai y Pandey, 2019).

Existe una serie de reacciones químicas que se deben cumplir para la obtención de las NPs- Fe_3O_4 tal como se muestra en la siguiente ecuación (4).



De acuerdo con la termodinámica que obedece esta reacción, la generación de Fe_3O_4 se consigue con pH de 8 a 14, con una relación estequiométrica de 1:2 con respecto a $Fe^{2+}/2Fe^{3+}$ (Pabón-Guerrero *et al.*, 2021). La Fe_3O_4 es un com-

puesto el cual reacciona con el O_2 disuelto en la solución generando la autoxidación, por ello, en presencia de O_2 la Fe_3O_4 se convierte en maghemita ($\gamma-Fe_2O_3$) (EC. 5) que es otro estado de oxidación de los Fe (Pabón-Guerrero *et al.*, 2021)



Suponiendo una reacción en condiciones ácidas y anaerobias, los iones Fe^{2+} llegan a formar complejos de Hexa-aqua, mientras que, en condiciones básicas, la formación de la magnetita involucra reacciones tipo óxido-reducción. A través de la variación en el pH se puede controlar relativamente el tamaño y la distribución, sin embargo, estos siguen siendo factores cinéticos responsables de la nucleación (Pabón-Guerrero *et al.*, 2021).

Varios estudios que revelan la importancia del pH en la síntesis de NPs- Fe_3O_4 . El trabajo de Alvear *et al.* (2017) menciona que el proceso de nucleación para la obtención de las NPs- Fe_3O_4 se ve influenciado por el pH, las NPs sintetizadas se aglomeran para reducir la energía termodinámica desfavorable (Van der Waals o fuerzas de carácter magnético) presente en la superficie de la NP. Una variación en el pH puede beneficiar para que las NPs- Fe_3O_4 puedan crear cargas en las reacciones tanto de protonación ($Fe - OH + H^+ \rightarrow Fe - OH^{+2}$) como de deprotonación ($Fe - OH \rightarrow Fe - O + H^+$) en el área superficial de las NPs. Las cargas que se crean alrededor de esta área superficial en condiciones ácidas o básicas apartadas de la carga neutra de la magnetita propician una estabilización electrostática impidiendo la agregación de estas mismas, esto es gracias a la repulsión conveniente de las cargas iguales en la superficie de las NPs, no obstante, esta estabilización no es suficiente para impedir todas las aglomeraciones de todas las NPs sintetizadas. Por esto es necesario recubrir la superficie de las NPs con algún polímero (Alvear *et al.*, 2017), es en este paso donde intervienen los metabolitos secundarios en el proceso de síntesis para minimizar la diferencia de tamaños de las NPs obtenidas mediante una estabilización estérica fijándose en la superficie de las NPs- Fe_3O_4 tal como se muestran en las figuras 5-6.

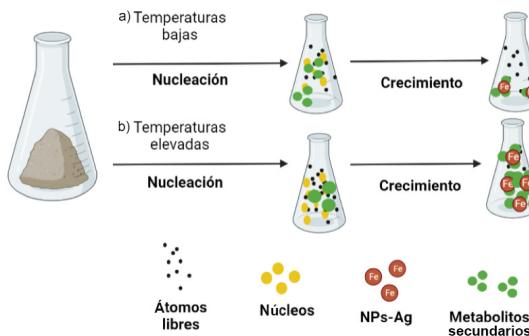
En otro estudio realizado por Azadi, Karimi-Jashni y Zerafat (2018), se evaluaron diferentes parámetros como: la temperatura, el tiempo, la concentración de los precursores metálicos y el pH en diferentes niveles para conocer la interacción y la significancia de cada uno de estos, encontrando que en el proceso de coprecipitación por síntesis verde las NPs- Fe_3O_4 a pH alcalinos, se genera una completa precipitación de las especies de hierro. Por lo tanto, generan núcleos más grandes y estables. El tamaño de las partículas también se ve influenciado por las condiciones de síntesis, pues parámetros tales como: la velocidad de agitación, los precursores de hierro usados, concentración de la solución alcalina, temperatura, tiempo y cantidad de metabolitos secundarios presentes, pueden afectar el tamaño de las partículas producidas.

Efecto de la temperatura en la síntesis de NPs- Fe_3O_4

Si bien se conoce que la temperatura de reacción es un factor importante en cualquier proceso que tenga como fin la generación de una especie química reactiva se ha descubierto que la temperatura en el caso de la síntesis de NPs-*MTC* es importante para la determinación del tamaño, forma y rendimiento en la síntesis de NPs-*MTC* (Shah *et al.*, 2015; Pal, Rai y Pandey 2019).

Las temperaturas altas favorecen la creación de núcleos, mientras que las temperaturas bajas favorecen el crecimiento de estas (figura 7a). Esto es debido a que el tamaño de las partículas es reducido con el aumento de la temperatura de reacción (Liu *et al.*, 2020). Esto también está mediado por la cantidad de percusores metálicos existentes, pues sin una cantidad mínima, las NPs tienden a nuclearse y crecer mejor en temperaturas elevadas (figura 7b) donde k1 es la nucleación de las NPs y k2 es el crecimiento

Figura 7. Comparación del crecimiento y nucleación de las NPs-Ag en temperaturas altas y temperaturas bajas.



Fuente: Elaboración de los autores.

En el caso de las NPs- Fe_3O_4 se ha reportado que a temperaturas altas ($> 90^{\circ}\text{C}$) se propicia una mayor generación y formación de NPs- Fe_3O_4 . También se ha observado que la velocidad de formación de las sales de hierro a NPs- Fe_3O_4 puede volverse más rápida cuando se aumenta la temperatura de reacción, lo cual resulta en NPs- Fe_3O_4 más pequeñas ($< 10 \text{ nm}$) (Azadi, Karimi-Jashni y Zerafat 2018).

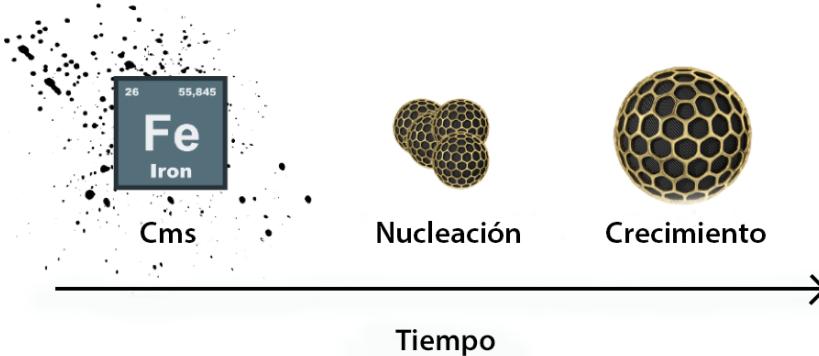
En la síntesis de NPs- Fe_3O_4 realizada por Gnanaprakash *et al.* (2007), encontraron que, con temperaturas de reacción superiores a 90°C , los tiempos de reacción disminuían, presentando así una mayor velocidad de reacción en comparación a temperaturas más bajas. Para nanopartículas de 9 nm el tiempo requerido con una temperatura de 80°C fue de 3 h , mientras que con una temperatura de 25°C tomó alrededor de 3 meses . Estos hallazgos muestran que la velocidad de reacción para la obtención de Fe_3O_4 es fuertemente dependiente de la temperatura.

Efecto del tiempo de reacción y las concentraciones de sales de hierro en la síntesis de NPs- Fe_3O_4

En el proceso de síntesis, la nucleación da comienzo con una concentración específica de precursores hasta que estos se terminen en el proceso de nucleación. Los precursores sobrantes se precipitan sobre la superficie de los núcleos contribuyendo al crecimiento de las NPs. En consecuencia, al aumentar las concentraciones de los precursores se genera más material para la precipitación de los núcleos dando paso al crecimiento de las NPs (Vega-Chacón *et al.*, 2016).

Las concentraciones de sales de hierro y el tiempo de reacción van de la mano en la síntesis de NPs- Fe_3O_4 , ya que estas se relacionan con la nucleación y el crecimiento, como se muestra en la figura 8. Se requiere una concentración mínima de saturación que ayude a superar las barreras de energía que requiere para que dé comienzo la nucleación en ese lapso donde se alcanza la concentración mínima de saturación empieza la agregación y creación de núcleos de los átomos de hierro reducidos. Al producirse núcleos dispersos en la solución coloidal estos empiezan el proceso de agregación el cual reduce la energía termodinámica desfavorable estabilizando las NPs, así, entre mayor sea el lapso de reacción mayor serán los diámetros de las NPs sintetizadas (Cao y Wang, 2004).

Figura 8. Relación de la nucleación y crecimiento con el tiempo de reacción y concentraciones de los precursores metálicos.



Fuente: Elaboración de los autores.

Karade *et al.* (2018) comprobaron que las NPs magnéticas en tiempos de síntesis prolongados (> 8 h) los tamaños de cristales aumentan de 7.5-12 nm, incrementando el tamaño conforme aumenta el tiempo de reacción, de aquí que se obtuvieran mayores propiedades magnéticas en aquellas NPs que tenían un tamaño superior a 7.5 nm, esto se comprueba por la teoría de Stoner Wohlfarth donde mencionan que al incrementar el tamaño de cristal se incrementan de la misma manera las propiedades magnéticas de las NPs.



En otro estudio realizado por Azadi *et al.*, (2018), sintetizaron NPs- Fe_3O_4 utilizando extractos de la planta *Persicaria bistorta* como agente reductor y estabilizante y reportaron que al aumentar las concentraciones de 0.1-0.2 M, se genera la concentración mínima de saturación que propicia la precipitación de los núcleos permitiendo el crecimiento de estos, también se encontró que la magnetización de las nanopartículas de Fe_3O_4 aumenta, al incrementar la concentración de Fe_3Cl_2 de 0.1-0.2 M, En consecuencia, el aumento de las sales de hierro Fe_3Cl_2 , induce a un incremento del tamaño de los cristales presentes en la síntesis, lo que da como resultado una mejora en la variable de la magnetización.

Conclusión

En la actualidad, se ha logrado sintetizar NPs a partir de procesos, físicos, químicos y biológicos. La mayoría de estos métodos aún presentan deficiencias en la producción de NPs como puede ser la estabilidad, la agregación, el control en tamaño, formas y distribución de las mismas, sin mencionar que muchas de estas rutas de producir NPs generan costos elevados por materiales, equipos, reactivos y gastos en pretratamientos; además de que los residuos en algunos tipo de síntesis son dañinos, tanto para la salud como para el medio ambiente, es por esto que las rutas verdes se presentan como una estrategia prometedora para dar solución a las problemáticas que conlleva sintetizar NPs.

Además, diversos autores mencionan que las NPs-MTC producidas utilizando extractos de plantas son más estables en comparación de sus homólogas y presentan más variedad en tamaños y formas. Las NPs sintetizadas por extractos de plantas pueden reducir los iones metálicos de una forma más eficiente que por otro tipo de rutas verdes, siendo más eficiente y económica para la producción a escala industrial. La capacidad de reducción de los iones metálicos y la estabilización de las NPs es gracias a los biocompuestos pertenecientes de las plantas que proporcionan los agentes reductores (OH) y estabilizantes durante la síntesis, como pueden ser polifenoles, aminoácidos, polisacáridos, alcaloides, taninos, enzimas/proteínas y algunos tipos de vitaminas. Aunque, en la síntesis verde también se depende de otros factores para lograr una óptima producción de NPs- Fe_3O_4 como: la temperatura, el tiempo, el pH y la cantidad de biocompuestos disponibles en los extractos, ya que cuentan con diversas funciones en la producción de las NPs, en el caso de la temperatura aumenta la velocidad de reacción y con esto la producción de núcleos de NPs, por otro lado la manipulación del tiempo en la síntesis genera un mayor crecimiento de las NPs por aglomeración de los núcleos en tiempos prolongados. Diversos estudios demuestran que el pH es de vital importancia en la síntesis de NPs- Fe_3O_4 , ayudando no solo a la estabilización de las NPs- Fe_3O_4 agregando contra iones, sino también en la termodinámica de reacción proporcionando el ambiente idóneo para la síntesis de NPs- Fe_3O_4 . Es por esto por lo que se debe centrar la atención en comprender los procesos biológicos, químicos y físicos en la síntesis verde por extracto de plantas en la producción de NPs.

Referencias

- Abdullah, Mahmood, Ayman Atta, Hamad Allohedan, Hamad Alkhathlan, M. Khan y Abdelrahman Ezzat. (2018). Green synthesis of hydrophobic magnetite nanoparticles coated with plant extract and their application as petroleum oil spill collectors. *Nanomaterials* 8 (10): 855. <https://doi.org/10.3390/nano8100855>.
- Alvear, David, Salomé Gales, Víctor Hugo Guerrero y Alexis Debut. (2017). Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita. *Revista Politecnica*, 39(2): 220-226, Escuela Politécnica del Ecuador. https://revistapolitecnica.epn.edu.ec/ojs2/index.php/revista_politecnica2/article/view/545.
- Astruc, Didier. (2008). *Nanoparticles and Catalysis*, 1. John Wiley & Sons.
- Azadi, Fatemeh, Ayoub Karimi-Jashni, y Mohammad Mahdi Zerafat. 2018. Green synthesis and optimization of nano-magnetite using *Persicaria bistorta* root extract and its application for rosewater distillation wastewater treatment. *Ecotoxicology and Environmental Safety*.
- Bandeira, Marina, Marcelo Giovanela, Mariana Roesch-Ely, Declan M. Devine y Janaina da Silva Crespo. (2020). Green synthesis of zinc oxide nanoparticles: a review of the synthesis methodology and mechanism of formation. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 15(marzo): 100223. <https://doi.org/10.1016/j.scp.2020.100223>.
- Bolade, Oladotun P., Akan B. Williams, y Nsikak U. Benson. (2020). Green synthesis of ironbased nanomaterials for environmental remediation: a review. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 13(mayo): 100279. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100279>.
- Burlacu, Ema, Cornelius Tanase, Năstacă-Alina Coman y Lavinia Berta. (2019). A review of bark-extract-mediated green synthesis of metallic nanoparticles and their applications. *Molecules* 24(23): 4354. <https://doi.org/10.3390/molecules24234354>.
- Cao, Guozhong y Ying Wang. (2004). *Nanostructures & Nanomaterials: Synthesis, Properties & Applications*. Seattle Washington: Imperial College Press.
- Chakraborty, Samarshi, y Pradipta Kumar Panigrahi. (2020). Stability of nanofluid: a review. *Applied Thermal Engineering*, 174(junio): 115259. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2020.115259>.
- Clarina, T., P. Joice Flomina, P. Thangeswari y V. Rama. (2018). Polpala flower extract mediated one step green synthesis and characterization of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles. *Asian Journal of Research in Chemistry*, 11(2): 459. <https://doi.org/10.5958/0974-4150.2018.00083.4>.
- Das, Chanchal, Subhadeep Sen, Tejinder Singh, Tanmoy Ghosh, Subha Sankar Paul, Tae Wan Kim, Seob Jeon, Dilip K. Maiti, Jungkyun Im y Goutam Biswas. (2020). Green synthesis, characterization and application of natural product coated magnetite nanoparticles for wastewater treatment. *Nanomaterials*, 10(8): 1615. <https://doi.org/10.3390/nano10081615>.
- Devatha, Chella Purushothaman y Arun K. Thalla. (2018). Green synthesis of nanomaterials. *Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, 169-84. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00007-5>.

- Ealias, Anu Mary y M. P. Saravanakumar. (2017). A review on the classification, characterisation, synthesis of nanoparticles and their application. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 263 (3): 0-15. <https://doi.org/10.1088/1757899X/263/3/032019>.
- Fahmy, Heba Mohamed, Fatma Mahmoud Mohamed, Mariam Hisham Marzouq, Amira Bahaa El Din Mustafa, Asmaa M. Alsoudi, Omnia Ashoor Ali, Maha A. Mohamed y Faten Ahmed Mahmoud. (2018). Review of green methods of iron nanoparticles synthesis and applications. *BioNanoScience*, 8(2): 491-503. <https://doi.org/10.1007/s12668-0180516-5>.
- Finch, C. A., ed. (1983). *Chemistry and technology of water-soluble polymers*. Boston, MA: Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9661-2>.
- Gnanaprakash, G., S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, John Philip y Baldev Raj. (2007). Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 103(1): 168-75. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2007.02.011>.
- Herrera-Becerra, R., C. Zorrilla, J. L. Rius y J. A. Ascencio. (2008). Electron microscopy characterization of biosynthesized iron oxide nanoparticles. *Applied Physics A*, 91(2): 241-46. <https://doi.org/10.1007/s00339-008-4420-7>.
- Huang, Lanlan, Xiulan Weng, Zuliang Chen, Mallavarapu Megharaj y Ravendra Naidu. (2014). Synthesis of iron-based nanoparticles using oolong tea extract for the degradation of malachite green. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 117(enero): 801-4. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.09.054>.
- Iravani, Siavash. (2011). Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10): 2638. <https://doi.org/10.1039/C1GC15386B>.
- Kanagashubbulakshmi, S. y K. Kadirvelu. (2017). Green synthesis of iron oxide nanoparticles using lagenaria siceraria and evaluation of its antimicrobial activity. *Defence Life Science Journal*, 2(4): 422. <https://doi.org/10.14429/dlsj.2.12277>.
- Kanichi, y Ahmed. (2018). *Green metal nanoparticles, characterization and applications of nanoparticles. green synthesis, characterization and applications of nanoparticles*. <https://doi.org/10.1016/c2017-0-02526-0>.
- Karade, V. C., T. D. Dongale, Subasa C. Sahoo, P. Kollu, A. D. Chougale, P. S. Patil y P. B. Patil. (2018). Effect of reaction time on structural and magnetic properties of green synthesized magnetic nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 120(septiembre): 161-66. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.04.040>.
- Khalilzadeh, Mohammad A., Somayeh Tajik, Hadi Beitollahi y Richard A. Venditti. (2020). Green synthesis of magnetic nanocomposite with iron oxide deposited on cellulose nanocrystals with copper ($Fe_3O_4@CNC/Cu$): Investigation of catalytic activity for the development of a venlafaxine electrochemical sensor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 59(10): 4219-28. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06214>.
- Khan, Ibrahim, Khalid Saeed y Idrees Khan. (2019). Nanoparticles: properties, applications and toxicities. *Arabian Journal of Chemistry*, 12(7): 908-31. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>.
- Liu, Hongyu, Huan Zhang, Jie Wang y Junfu Wei. (2020). Effect of temperature on

the size of biosynthesized silver nanoparticles: deep insight into microscopic kinetics analysis. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1): 1011-19. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.09.004>.

Malik, Parth, Ravi Shankar, Vibhuti Malik, Nitin Sharma y Tapan Kumar Mukherjee. (2014). Green chemistry based benign routes for nanoparticle synthesis. *Journal of Nanoparticles*, 2014: 1-14. <https://doi.org/10.1155/2014/302429>.

Mandloi, Rakhi, Anamika Jain y Bindiya Sharma. (2021). Green synthesis of iron oxide (Fe_2O_3) nanoparticles using *Neolamarckia cadamba* leaves extract and photocatalytic degradation of malachite green. *International Journal of Innovative Science and Research Technology*.

Marslin, Gregory, Karthik Siram, Qaisar Maqbool, Rajendran Selvakesavan, Dariusz Kruszka, Piotr Kachlicki y Gregory Franklin. (2018). Secondary metabolites in the green synthesis of metallic nanoparticles. *Materials*, 11(6): 940. <https://doi.org/10.3390/ma11060940>.

Moran, Jose F., Robert V. Klucas, Renée J. Grayer, Joaquin Abian y Manuel Becana. (1997). Complexes of iron with phenolic compounds from soybean nodules and other legume tissues: prooxidant and antioxidant properties. *Free Radical Biology and Medicine*, 22(5): 861-70. [https://doi.org/10.1016/S0891-5849\(96\)00426-1](https://doi.org/10.1016/S0891-5849(96)00426-1).

Nasrollahzadeh, Mahmoud, S. Mohammad Sajadi, Mohaddeseh Sajjadi y Zahra Is-saabadi. (2019). Applications of nanotechnology in daily life. *Interface Science and Technology*, 28: 113-43. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00004-3>.

Ndiaye, Edouard Mbarick, Y. El Idrissi Yousra, Sow Alioune, Nicolas Cyrille Ayessou, Hicham Harhar, Mady Cisse y Mohamed Tabyaoui. (2021). Secondary metabolites and antioxidant activity of different parts of the baobab fruit (<I>Adansonia Digitata</I> L.). *Food and Nutrition Sciences*, 12(07): 732-41. <https://doi.org/10.4236/fns.2021.127055>.

Nnadozie, Ebenezer C. y Peter A. Ajibade. (2020). Green synthesis and characterization of magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles using *Chromolaena odorata* root extract for smart nanocomposite. *Materials Letters*, 263(marzo): 127145. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.127145>.

Pabón-Guerrero, Santiago Eduardo, Ricardo Benítez-Benítez, Rodrigo Andrés Sarría-Villa y José Antonio. (2021). Synthesis of iron oxide nanoparticles using aqueous extract de *Eucalyptus grandis*. *DYNA*, 8(0), 16220-226. Universidad Nacional de Colombia. <https://doi.org/10.15446/dyna.v88n216.89031>.

Pal, Gaurav, Priya Rai y Anjana Pandey. (2019). Green synthesis of nanoparticles: a greener approach for a cleaner future. *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles*, 1-26. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00001-0>.

Pan, Zibin, Yuman Lin, Binoy Sarkar, Gary Owens y Zuliang Chen. (2019). Green synthesis of iron nanoparticles using red peanut skin extract: synthesis mechanism, characterization and effect of conditions on chromium removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 558 (noviembre): 106-14. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.09.106>.

- Parajuli, Kshama, Aravind Kumar Sah y Hari Paudyal. (2020). Green synthesis of magnetite nanoparticles using aqueous leaves extracts of *Azadirachta indica* and its application for the removal of As(V) from water. *Green and Sustainable Chemistry*, 16.
- Prakash, Dhan y Neeraj Kumar. (2011). Cost effective natural antioxidants. En Joe K. Gerald, Ronald Ross Watson y Victor R. Preedy (eds.), *Nutrients, dietary supplements, and nutriceuticals*. Totowa, N. J.: Humana Press, 163-87. https://doi.org/10.1007/978-1-60761-308-4_12.
- Rajan, Ramachandran, Krishnaraj Chandran, Stacey L. Harper, Soon-Il Yun y P. Thangavel Kalaichelvan. (2015). Plant extract synthesized silver nanoparticles: an ongoing source of novel biocompatible materials. *Industrial Crops and Products*, 70(agosto): 356-73. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.015>.
- Raveendran, Poovathinthodiyil, Jie Fu y Scott L. Wallen. (2003). Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 125(46): 13940-41. <https://doi.org/10.1021/ja029267j>.
- Shah, Monaliben, Derek Fawcett, Shashi Sharma, Suraj Tripathy y Gérrard Poinern. (2015). Green synthesis of metallic nanoparticles via biological entities. *Materials*, 8(11): 7278-7308. <https://doi.org/10.3390/ma8115377>.
- Shamaila, Sajjad, Ahmed Khan Leghari Sajjad, Najam ul Athar Ryma, Sidra Anis Farooqi, Nyla Jabeen, Sania Majeed y Iqra Farooq. (2016). Advancements in nanoparticle fabrication by hazard free eco-friendly green routes. *Applied Materials Today*, 5: 150-99. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.09.009>.
- Shou, Qinghui, Chen Guo, Liangrong Yang, Lianwei Jia, Chunzhao Liu y Huizhou Liu. (2011). Effect of PH on the single-step synthesis of gold nanoparticles using PEO-PPO-PEO triblock copolymers in aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science*, 363(2): 481-89. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.07.021>.
- Singh, Jagpreet, Tanushree Dutta, Ki Hyun Kim, Mohit Rawat, Pallabi Samddar y Pawan Kumar. (2018). “Green” synthesis of metals and their oxide nanoparticles: Applications for environmental remediation. *Journal of Nanobiotechnology*, 16(1): 1-24. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0408-4>.
- Sirdeshpande, Karthikey Devadatta, Anushka Sridhar, Kedar Mohan Cholkar y Raja Selvaraj. (2018). Structural characterization of mesoporous magnetite nanoparticles synthesized using the leaf extract of *Calliandra haematocephala* and Their photocatalytic degradation of malachite green dye. *Applied Nanoscience*, 8(4): 675-83. <https://doi.org/10.1007/s13204-018-0698-8>.
- Song, Jae Yong y Beom Soo Kim. (2009). Rapid biological synthesis of silver nanoparticles using plant leaf extracts. *Bioprocess and Biosystems Engineering*, 32(1): 79-84. <https://doi.org/10.1007/s00449-008-0224-6>.
- Stankus, Dylan P., Samuel E. Lohse, James E. Hutchison y Jeffrey A. Nason. (2011). Interactions between natural organic matter and gold nanoparticles stabilized with different organic capping agents. *Environmental Science & Technology*, 45(8): 323844. <https://doi.org/10.1021/es102603p>.
- Vega-Chacón, Jaime, Gino Picasso, Luis Avilés-Félix y Miguel Jafelicci. (2016). Influence of synthesis experimental parameters on the formation of magnetite

nanoparticles prepared by polyol method. *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 7(1): 015014. <https://doi.org/10.1088/2043-6262/7/1/015014>.

Veisi, Hojat, Lida Mohammadi, Saba Hemmati, Taiebeh Tamoradi y Pourya Mohammadi. (2019). *In situ* immobilized silver nanoparticles on *Rubia tinctorum* extract-coated ultrasmall iron oxide nanoparticles: an efficient nanocatalyst with magnetic recyclability for synthesis of propargylamines by A^3 coupling reaction. *ACS Omega*, 4(9): 13991-3. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01720>.

Wang, Zhiqiang. (2013). Iron complex nanoparticles synthesized by eucalyptus leaves. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 1(12): 1551-54. <https://doi.org/10.1021/sc400174a>.

Wang, Zhiqiang, Cheng Fang y Megharaj Mallavarapu. (2015). Characterization of iron– polyphenol complex nanoparticles synthesized by sage (*Salvia officinalis*) leaves. *Environmental Technology & Innovation*, 4(octubre): 92-97. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2015.05.004>.

Weng, Xiulan, Li Ma, Mengyu Guo, Yaying Su, Rajarathnam Dharmarajan y Zuliang Chen. (2018). Removal of doxorubicin hydrochloride using Fe_3O_4 nanoparticles synthesized by *Euphorbia cochininchinensis* extract. *Chemical Engineering Journal*, 353(diciembre): 482-89. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.07.162>.