

Biosynthesis of FeO nanoparticles through the reducing action of *Mangifera indica* peel extract and its application in the removal of heavy metals

Asmat-Campos, D.^{1,2*}, Bautista-Guzman, J.³, Gomez-Morales, R.³

¹ Universidad Privada del Norte, Dirección de Investigación y Desarrollo, Trujillo, Perú, * ([david.asmat@upn.edu.pe](mailto: david.asmat@upn.edu.pe))

² Universidad Privada del Norte, Grupo de Investigación en Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías, Trujillo, Perú

³ Universidad Privada del Norte, Facultad de Ingeniería, Programa de Ingeniería Ambiental, Trujillo, Perú

Abstract- *The research provides a new and sustainable methodology for the synthesis of iron oxide nanoparticles (NP FeO) using the potential reducing action of Mangifera indica residues, specifically the peel, by means of an extract in 96% alcoholic solvent. The results preliminarily indicate the formation of nanostructures due to the surface plasmon resonance peak (RPS) located at 390.4 nm typical of this type of nanomaterial, also the colloidal stability was evaluated for 39 days, showing that a collective variation was not generated in the size of NP FeO. The formation mechanism was evaluated by FTIR, which has partially verified that metabolites present in the aromatic and aliphatic groups would be involved in the reduction of the precursor. The nanoparticles obtained have been applied to samples of agricultural soil contaminated with heavy metals (Cr, Cd and Pb) in order to evaluate the potential removal effect of metallic pollutants, this evaluation was carried out by atomic absorption, resulting highly efficient in removal chromium (100%), cadmium (81.48%) and slightly for lead (5.90%).*

Keywords: FeO nanoparticles, green synthesis, heavy metal removal, chromium, cadmium, lead.

Digital Object Identifier (DOI):
<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.22>
ISBN: 978-958-52071-8-9 ISSN: 2414-6390

Biosynthesis of FeO nanoparticles through the reducing action of *Mangifera indica* peel extract and its application in the removal of heavy metals

Biosíntesis de nanopartículas de FeO mediante la acción reductora del extracto de cáscara de *Mangifera indica* y su aplicación en la remoción de metales pesados

Asmat-Campos, D.^{1,2*}, Bautista-Guzman, J.³, Gomez-Morales, R.³

¹ Universidad Privada del Norte, Dirección de Investigación y Desarrollo, Trujillo, Perú, * (david.asmat@upn.edu.pe)

² Universidad Privada del Norte, Grupo de Investigación en Ciencias Aplicadas y Nuevas Tecnologías, Trujillo, Perú

³ Universidad Privada del Norte, Facultad de Ingeniería, Programa de Ingeniería Ambiental, Trujillo, Perú

Resumen- La investigación aporta una nueva y sostenible metodología de síntesis de nanopartículas de óxido de hierro (NP FeO) usando la potencial acción reductora de residuos de *Mangifera indica*, específicamente la cáscara, mediante un extracto en solvente alcohólico 96%. Los resultados indican preliminarmente la formación de nanoestructuras debido al pico de resonancia del plasmón superficial (RPS) ubicado en 390.4 nm típico de este tipo de nanomaterial, asimismo se evaluó la estabilidad coloidal por 39 días, demostrando no generarse una variación colectiva en el tamaño de la NP FeO. El mecanismo de formación se evaluó mediante FTIR lo que ha permitido verificar parcialmente que metabolitos presentes en los grupos aromático y alifático estarían implicados en la reducción del precursor. Las nanopartículas obtenidas se han aplicado a muestras de suelo agrícola contaminadas con metales pesados (Cr, Cd y Pb) con el objetivo de evaluar el potencial efecto de remoción de contaminantes metálicos, esta evaluación se realizó por absorción atómica, resultando altamente eficiente en la remoción de cromo (100%), cadmio (81.48%) y levemente para el plomo (5.90%).

Palabras Clave: Nanopartículas FeO, síntesis verde, remoción de metales pesados, cromo, cadmio, plomo.

Abstract- The research provides a new and sustainable methodology for the synthesis of iron oxide nanoparticles (NP FeO) using the potential reducing action of *Mangifera indica* residues, specifically the peel, by means of an extract in 96% alcoholic solvent. The results preliminarily indicate the formation of nanostructures due to the surface plasmon resonance peak (RPS) located at 390.4 nm typical of this type of nanomaterial, also the colloidal stability was evaluated for 39 days, showing that a collective variation was not generated in the size of NP FeO. The formation mechanism was evaluated by FTIR, which has partially verified that metabolites present in the aromatic and aliphatic groups would be involved in the

reduction of the precursor. The nanoparticles obtained have been applied to samples of agricultural soil contaminated with heavy metals (Cr, Cd and Pb) in order to evaluate the potential removal effect of metallic pollutants, this evaluation was carried out by atomic absorption, resulting highly efficient in removal chromium (100%), cadmium (81.48%) and slightly for lead (5.90%).

Keywords: FeO nanoparticles, green synthesis, heavy metal removal, chromium, cadmium, lead.

I. INTRODUCCIÓN

Actualmente, la síntesis de nanopartículas por métodos físicos, químicos o biológicos han experimentado un gran avance. Sin embargo, el uso de estos métodos implica alto consumo de energía, costos elevados, empleo de sustancia corrosiva e inflamables y daños ambientales al utilizar agentes reductores agresivos como el NaBH₄ [1], [2]. Ante esta problemática, el método de síntesis verde se muestra como una alternativa rentable, sencilla y ecológica con el medio ambiente porque emplea agentes reductores naturales, como extractos de plantas. Además, investigaciones reportaron síntesis de nanopartículas con diferentes elementos inorgánicos como plata [3], [4], zinc [5], titanio [6] y hierro [7]. Aunque para la gran mayoría de síntesis de NP de Fe se han usado extractos de hojas de plantas incluyendo *Rosa damascene*, *Thymus vulgaris* y *Urtica dioica* [8], *Mentha pulegium* [9], Té verde [10], *Nephrolepis auriculata* [11],

también algunas investigaciones han sintetizado NP usando cáscara de frutas [12], [13], logrando así el aprovechamiento de residuos del sector industrial para darles un valor agregado.

Muchas investigaciones giran en torno a la síntesis de nanopartículas de hierro debido a su alta reactividad y grandes áreas superficiales [14]. Estas características han sido validadas mediante diversos análisis como: UV-Vis, SEM, FTIR, etc [15]. El tamaño de una nanopartícula, se considera entre 5-100 nm y tiene un área aproximada de 25 m²/g [16]; la longitud de onda del Fe se encuentra en un rango de 250-420 nm, esto varía según la metodología usada en cada investigación [17], [18]. Además, diversos informes indican que las NP FeO muestran una naturaleza de tipo cristalino, pero otras también pueden ser de tipo amorfo [14], [19], [20]. La concentración de grupos funcionales determina la reducción y la estabilización de las NP de Fe. En su investigación, [21] concluye que la reducción de las sales de hierro se debe a los compuestos polifenólicos presentes en los extractos, obteniendo nanopartículas en el rango de 96 a 129 nm.

Su efectividad ha sido puesta a prueba mediante su aplicación para la transformación y desintoxicación de una amplia variedad de contaminantes ambientales comunes, como solventes orgánicos clorados, PCB, colorantes textiles, aguas residuales, nitratos, bacterias, hidrocarburos, metales pesados, etc. [13], [21]–[24]. Entre las más relevantes podemos considerar la remoción de contaminantes inorgánicos contenidos en distintos tipos de suelo y agua [25]. Para las nanopartículas de hierro resulta más fácil esta acción debido a la fuerte adsorción innata de iones metálicos en los óxidos de hierro [26]. Algunos trabajos utilizan metales como: Pb (II), Cu (II) [27], Cr (IV) [28], As (III), Cd (II) [25], entre muchos más. Su poder reductor llega a ser mayor de 85% y tiene relación con el aumento de la concentración y la disminución del pH. Se puede identificar disminución a partir de 2-3 horas, y hasta algunas semanas, en un plazo máximo [29].

Un ejemplo es el estudio realizado por [26] que busca remoción de Cr (VI), 10 mg/L⁻¹ en solución acuosa, a partir de nanopartículas de Fe sintetizadas con extracto de piel de maní rojo, usando un solvente etanólico al 75%. Las NPs de Fe tuvieron diferentes condiciones de secado, donde el secado al vacío a 60°C obtuvo 100% de eliminación en un minuto. La eliminación mínima de 90% en 4.5 horas, se observó cuando los NPs se secaron a temperatura ambiente. Esto probablemente debido a la formación de Fe₃O₄, cuando los NP Fe recién preparados se oxidaron por reacción con oxígeno en el aire, que actuó como una capa de pasivación reduciendo la reactividad con Cr (VI). También, a medida del aumento de la temperatura en secado al vacío, el radio de partículas de Fe disminuye debido a que la materia orgánica en la superficie se volatiliza. En la investigación de [30] las nanopartículas de óxido de hierro (IONP) sintetizadas a partir del extracto de *Excoecaria cochinchinensis Lour*, las hojas se modificaron por calcinación a baja temperatura y se usaron para eliminar Cd (II). El proceso de adsorción de Cd (II) por IONPs pertenece a

la adsorción química monocapa. El -COOH, -COH, el electrón C π y el $\equiv\text{FeOH}$ pueden ser los sitios de unión para Cd (II) en la superficie de los IONP. En general, los IONP pueden usarse para eliminar Cd (II) de manera efectiva de una solución acuosa en una amplia gama de condiciones.

La nanotecnología verde no solo está iniciando la próxima revolución científica industrial, sino que también está facilitando soluciones tecnológicas mediante el desarrollo de nuevas metodologías industriales y químicas. Estas nuevas metodologías desarrollarán materiales de reemplazo alternativos para procesos y componentes peligrosos, ofreciendo mejores soluciones a estos problemas, [31]. En este estudio se sintetizó NP de FeO utilizando cáscara de mango como extracto para la reducción de sal inorgánica de hierro el cual es usado como precursor, las características de las NP de FeO serán evaluadas a través de análisis UV-Vis y FTIR. Así mismo, se evaluará la eficiencia de la NP FeO en la remoción de Cr, Cd y Pb en suelos agrícolas contaminados.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

La muestra de mango maduro (*Mangifera indica var. Edward*) fue adquirida del supermercado local de la ciudad de Trujillo (provincia de Trujillo, Departamento de La Libertad, Perú).

A. Tratamiento de hojas y preparación del extracto

La fruta fue lavada con agua destilada y luego pelada; del peso total de 6 unidades de mango (2.08 kg) se obtuvo 307.7 g de cáscara húmeda, que fue secada en una estufa de convección forzada (Memmert GmbH Co. KG. Alemania) a 75°C por 15 horas; luego de este proceso la masa fue de 35.95 g que finalmente fue molida, recolectándose 34.11 g de cáscara en polvo que se refrigeró (4°C) para su posterior uso. Con el producto seco y molido se preparó el extracto en solvente alcohólico 96% G.L. bajo la relación 1:10 (1 de deshidratado y 10 de solvente); posteriormente la mezcla fue llevada al agitador magnético (CAT-M6) por 30 minutos a 300 rpm y al centrifugador (Hettich Zentrifugen, EBA 20C) a 300 rpm por 15 minutos. Finalmente, se extrajo el sobrenadante y se filtró.

B. Biosíntesis de nanopartículas FeO (NP FeO)

Se utilizó el método de síntesis verde, empleando como precursor el nitrato de hierro (Fe (NO₃)₃ 9H₂O) (CAS: 7782-61-8, Merck, Alemania) de concentración 0.1 M. Para su preparación se tomaron 3.95 g de precursor mezclado con 100 mL de agua ultrapura, seguidamente se sometió la muestra a agitación magnética 400 rpm por 20 min a temperatura ambiente. Del precursor previamente preparado, se tomó 20 mL el mismo que fue llevado a agitación magnética 400 rpm a temperatura ambiente, para seguidamente añadir gota a gota 6

mL de extracto de piel de mango. Al culminar la síntesis se procedió al secado de la solución en estufa UNPA – MEMMERT modelo UM55 plus (Memmert GmbH Co. KG, Alemania), para ello se colocó el vaso de precipitación (que contiene la mezcla) dentro de un vaso de precipitación más grande con agua hasta la mitad con el fin de evitar que la muestra orgánica se quemara por contacto directo con la fuente de calor, posteriormente se retiró el vaso de mezcla cuando el contenido líquido fue consumido a fin de obtener nanopartículas sólidas.

C. Caracterización de nanopartículas de óxido de hierro

Las muestras coloidales fueron caracterizadas por espectrofotometría UV-Vis (Hewlett Packard, 8452, CA, USA) con el fin de determinar el pico de resonancia del plasmón superficial (RPS) para nanoestructuras de hierro, así mismo, evaluó la estabilidad de los coloides en el tiempo. Además, se realizó el análisis por FTIR (Thermo Scientific, Nicolet iS50, Alemania) en el rango de longitud de onda 450-4000 cm^{-1} , con el objetivo de evaluar preliminarmente el mecanismo de reducción – formación de NP FeO.

D. Remoción de Cr, Cd y Pb presentes en suelo agrícola

En tres muestras con 125 gr de tierra y 250 ml de agua ultrapura, se agregaron coloides de 15mL, 10mL y 5mL de NP FeO; a las cuales, se le adicionó 45 ml, 40 ml y 35 ml de agua desionizada a cada coloide respectivamente. Posteriormente, las muestras fueron llevadas al agitador magnético a 250 RPM por 30 min. Luego, se tomó una alícuota de 5 ml de cada una de las muestras; a las cuales se les agregó 10 ml de agua regia ($\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$ al 1M) y se las aforó con agua desionizada hasta llegar a un volumen de 50 ml respectivamente. Seguidamente, fueron sometidas al método de digestión, hasta reducir el volumen a 10 ml, por un tiempo aproximado de 50 min.

Finalmente, se aforaron las muestras con agua ultrapura, hasta el volumen inicial (50 ml), y fueron filtradas mediante bomba de vacío de diafragma, hasta obtenerlas libres de impurezas. Además, fueron llevadas al Espectrofotómetro de Absorción Atómica (Agilent Technologies, 200 series AA) para su lectura.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La metodología de síntesis verde implica el uso de diversos extractos con el objetivo de aprovechar algunos metabolitos los cuales cumplen funciones de reductor y estabilizador de iones metálicos. En el caso específico de esta investigación se está aprovechando el potencial que tienen los residuos agroindustriales como producto de la transformación

de frutas para darle algún tipo de valor agregado, es así como se ha usado la cáscara de mango (*Mangifera indica*) al cual se le ha extraído los metabolitos mediante un procedimiento que tiene como solvente al alcohol de 96%. En ese sentido, este extracto orgánico se ha usado como reemplazo de diversidad de agentes reductores muy comúnmente usado en típicas síntesis químicas de NP FeO, tales como borohidruro de sodio, citrato de sodio, entre otros, los cuales resultan altamente contaminantes.

Para poder considerar en una primera instancia una correcta síntesis de nanopartículas, es necesario realizar una caracterización espectrofotométrica UV-Vis. En la Fig. 1 se muestra el espectro obtenido del coloide NP FeO realizado por ruta verde, en el mismo se señala el pico de RPS ubicado en 390.4 nm, valor típico para este tipo de nanomaterial, asimismo se considera la proyección relacionado a la absorbancia que representa la producción del material nanoestructurado presente en un determinado volumen obteniéndose un valor de 0.76 u.a. El espectro en mención también sugiere en función al ancho de banda, el grado de homogeneidad de tamaños, lo que garantiza un comportamiento de tipo leptocúrtico, es decir de tamaños uniformes y por ende con una alta monodispersidad.

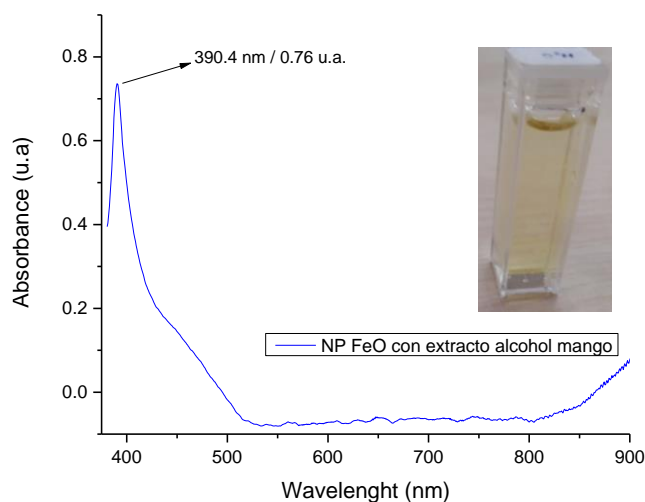


Fig. 1. Espectrofotometría UV Vis de coloide NP FeO obtenidas por ruta verde.

Otra característica importante en una síntesis de nanopartículas, y en especial en el coloide es la estabilidad de tamaño en el tiempo, para ello en la Fig. 2 se presenta espectros resultado de la evaluación temporal desde el día 1 al día 39 de las NP FeO, los resultados sugieren un comportamiento estable en la proyección del pico RPS en el eje de la longitud de onda, lo que lleva a considerar que es altamente estable, sin embargo hay actividad dinámica en su absorbancia, pues los valores aumentan en base al tiempo transcurrido, lo que se traduce como un proceso de formación de más nanopartículas, eso posiblemente debido a que la

metodología de síntesis verde no suele tener una eficiencia de reducción total del precursor, implicando procesos de reacción con el transcurrir de los días, lo que genera una mayor producción de nanoestructuras y por ende un crecimiento de la absorbancia.

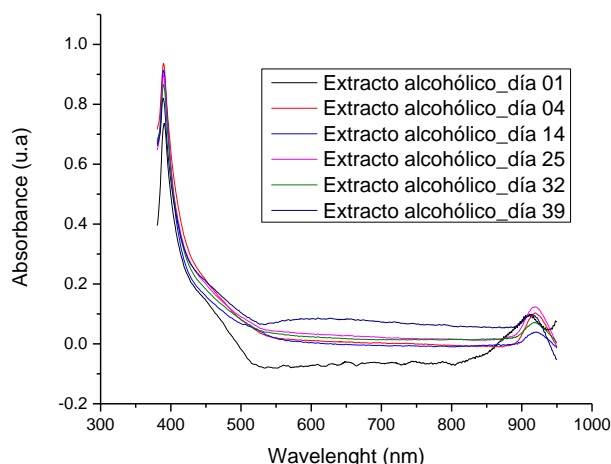


Fig. 2. Evaluación en de la estabilidad coloidal en NP FeO

Tal y como se mencionó en el primer párrafo de este apartado, el mecanismo de formación de nanoestructuras está íntimamente vinculado con la presencia de metabolitos que reaccionan con el precursor trayendo consigo la formación de material a nanoescala. En ese sentido, en la Fig. 3 se presenta el espectro de FTIR en donde se evalúa el agente inicial orgánico (cáscara de mango), el extracto en solvente alcohólico y finalmente las nanopartículas de óxido de hierro obtenidas.

Existe un notable comportamiento entre el espectro del extracto y las NP FeO, es así como se observa de la presencia de bandas en 1044 cm^{-1} en el extracto, la misma que desaparece cuando se logra llevar a cabo el proceso de formación de nanopartículas; la banda antes mencionada es el indicativo de un alcohol como grupo funcional, debido al solvente con la cual se ha extraído los metabolitos.

Las bandas a 2833 cm^{-1} y 2863 cm^{-1} presentes en el espectro del extracto en medio alcohólico se deben al estiramiento C-H aromático y alifático que sugiere la presencia de trazas de aceite, esto muy posiblemente debido a que el alcohol fue determinante para extraer metabolitos relacionados a lo mencionado, estos picos desaparecen cuando se da el proceso de reducción del precursor el que a su vez genera la formación de nanoestructuras, asimismo se observa una ligera vibración en 810 cm^{-1} el cual posiblemente corresponda al estiramiento de Fe-O-H, lo que implicaría una posible formación de óxidos. En el espectro del coloide NP hay la presencia de una banda a 3422 cm^{-1} que surge debido al estiramiento O-H de las moléculas de agua absorbidas en la superficie.

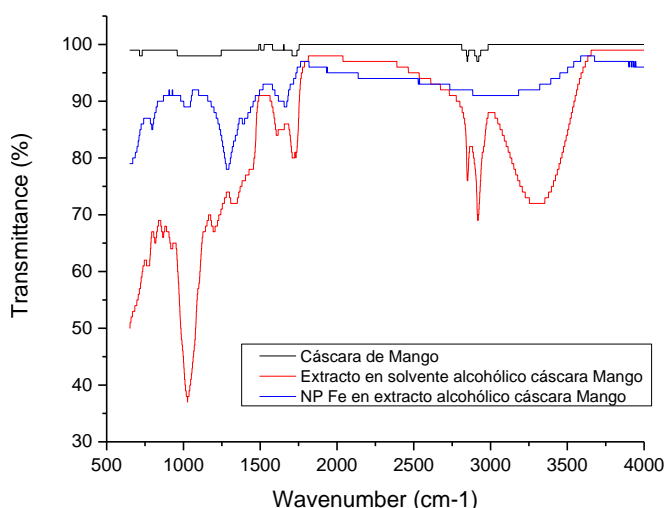


Fig. 3. Espectro FTIR de medio orgánico, extracto en solvente alcohólico 96% y el coloide NP FeO.

Las nanopartículas de FeO obtenidas fueron aplicadas a muestras de suelo agrícola ubicado en el distrito de Moche, provincia de Trujillo – La Libertad en Perú, para ello previamente se evaluó por absorción atómica los contenidos iniciales de metales como el cromo (Cr), cadmio (Cd) y plomo (Pb)

En la Tabla 1 se muestra los resultados como producto de la evaluación de suelo destacando el elevado contenido inicial de cromo, con un valor de 734.07 ppm, resultado que está muy por encima de lo permitido en los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) previstos por el gobierno peruano para suelo agrícola [32], el mismo que plantea una concentración máxima permitida de 0.4 ppm. En base a ello se procedió a evaluar la muestra de suelo aplicándole diferentes volúmenes de coloide NP FeO, considerándose tres casos puntuales en esta investigación, siendo los siguientes: A1 (15 mL), B2 (10 mL) y C3 (5mL). Los resultados muestran una eficiencia de remoción por encima del 99.47% cuando se aplica más de 10 mL de NP FeO; valores de coloide por debajo de lo mencionado no permiten llevar la remoción.

Muestra	Abs.	Cromo		
		ppm inicial	ppm final	% Remoción
A1	0.0046	734.07	3.87	99.47
B2	0.0045	734.07	3.815	99.48
C3	1.17	734.07	734.07	0

Tabla 1. Resultados por absorción atómica en muestras de suelo agrícola para el cromo y su influencia en función a las NP FeO.

De forma análoga se evaluó el potencial de remoción de cadmio, el mismo que presentó como concentración inicial 0.251 ppm, valor que está dentro de lo permitido por la ECA (1.4 ppm valor máximo), sin embargo también se evaluó la eficiencia del nanomaterial añadiéndose los mismos volúmenes que el caso anterior a la muestra de suelo agrícola; es así como en la Tabla 2 se presentan los resultados de la remoción de este metal, observándose una tendencia de que a mayor volumen de NP FeO el porcentaje de eficiencia aumenta, siendo el valor máximo obtenido de 81.48% de remoción de cadmio para 15 mL de NP FeO.

Cadmio				
Muestra	Abs.	Ppm inicial	ppm final	% Remoción
A1	0.008	0.2511	0.0465	81.48
B2	0.0010	0.2511	0.1488	40.74
C3	0.013	0.2511	0.3023	0

Tabla 2. Resultados por absorción atómica en muestras de suelo agrícola para el cadmio y su influencia en función a las NP FeO.

Las muestras de suelo agrícola también presentaron niveles bastante elevados de plomo (Pb), un elemento muy usual en la industria minera, y cuyo contenido en el afluente hídrico que bordea los campos de cultivo de donde se ha obtenido la muestra es elevado debido a la presencia de relave minero, diversas investigaciones muestran este alto contenido [33], lo que se ve reflejado finalmente en el suelo, es así como la muestra presentó una concentración inicial de 497.27 ppm, valor excesivamente elevado respecto al máximo de la ECA que sugiere como valor permitido 70 ppm. En la Tabla 3 se muestra un comportamiento interesante, en donde al disminuir el volumen de coloide NP FeO la tendencia a remover el plomo aumenta, siendo únicamente eficiente para cuando se le añade 15 mL, logrando una leve disminución de plomo y eficiencia del 5.90%; para los demás casos el comportamiento es lo contrario, debido al incremento de la concentración en ppm del plomo, este posiblemente a causa de una sobresaturación.

Plomo				
Muestra	Abs.	Ppm inicial	ppm final	% Remoción
A1	0.16	497.27	467.91	5.90
B2	0.18	497.17	526.63	0
C3	0.18	497.17	526.63	0

Tabla 3. Resultados por absorción atómica en muestras de suelo agrícola para el plomo y su influencia en función a las NP FeO.

El hierro tiene una gran efectividad en la eliminación de una diversidad de contaminantes orgánicos e inorgánicos, sin embargo, su reactividad está limitada por las características del medio, el tipo de contaminante y del material. El hierro a tamaño nanométrico tiende a incrementar su reactividad por el aumento de su área superficial, pues esto está dentro de las más significativas variables experimentales que afectan a la velocidad de reducción de contaminantes.

IV. CONCLUSIONES

La metodología de síntesis verde usando como agente reductor el extracto de cáscara de mango resultó bastante eficiente, pues los resultados por espectrofotometría muestran el pico de RPS típico para este tipo de nanoestructura, asimismo, el grado de estabilidad temporal es bastante elevado, esto evaluado por alrededor de 39 días, no obstante hay una ligera variación en su absorbancia lo que podría definir una leve agregación de nanopartículas, esto posiblemente motivado por una reacción incompleta, la misma que logra concretarse con el transcurrir de los días. La aplicación de este nanomaterial a muestras de suelo agrícola altamente contaminado con metales pesado resultó ser bastante prometedor en la remoción de cromo con una eficiencia máxima del 99.47% y cadmio 81.48%; para el caso del plomo se obtuvo una remoción del 5.9% con tendencia de ir aumentando el volumen de NP FeO por encima de los 15 mL para así aumentar la eficiencia de remoción de este metal.

AGRADECIMIENTOS

Los investigadores agradecen al Dr. Raúl Siche, investigador de la Universidad Nacional de Trujillo, por el apoyo brindado con las caracterizaciones por FTIR. Asimismo, agradecemos a la Dirección de Investigación y Desarrollo de la Universidad Privada del Norte por el apoyo brindado. Un especial agradecimiento a los revisores por sus aportes y sugerencias.

REFERENCIAS

- [1] T. Zhang *et al.*, "Unconventional route to encapsulated ultrasmall gold nanoparticles for high-temperature catalysis," *ACS Nano*, vol. 8, no. 7, pp. 7297–7304, Jul. 2014, doi: 10.1021/nn502349k.
- [2] M. Stefaniuk, P. Oleszczuk, and Y. S. Ok, "Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications," *Chemical Engineering Journal*, vol. 287, Elsevier, pp. 618–632, Mar. 01, 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.11.046.

- [3] L. Hernández-Morales *et al.*, "Study of the green synthesis of silver nanoparticles using a natural extract of dark or white *Salvia hispanica* L. seeds and their antibacterial application," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 489, pp. 952–961, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.06.031.
- [4] R. Nishanthi, S. Malathi, J. P. S., and P. Palani, "Green synthesis and characterization of bioinspired silver, gold and platinum nanoparticles and evaluation of their synergistic antibacterial activity after combining with different classes of antibiotics," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 96, pp. 693–707, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.msec.2018.11.050.
- [5] A. K. Chauhan, N. Kataria, and V. K. Garg, "Green fabrication of ZnO nanoparticles using *Eucalyptus* spp. leaves extract and their application in wastewater remediation," *Chemosphere*, vol. 247, p. 125803, May 2020, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.125803.
- [6] S. P. Goutam, G. Saxena, V. Singh, A. K. Yadav, R. N. Bharagava, and K. B. Thapa, "Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using leaf extract of *Jatropha curcas* L. for photocatalytic degradation of tannery wastewater," *Chem. Eng. J.*, vol. 336, pp. 386–396, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.ccej.2017.12.029.
- [7] J. Arenas-Alatorre *et al.*, "Synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles grown via a non-conventional chemical method using an external magnetic field," *Mater. Lett.*, vol. 242, pp. 13–16, May 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.01.098.
- [8] M. Fazlzadeh, K. Rahmani, A. Zarei, H. Abdoallahzadeh, F. Nasiri, and R. Khosravi, "A novel green synthesis of zero valent iron nanoparticles (NZVI) using three plant extracts and their efficient application for removal of Cr(VI) from aqueous solutions," *Adv. Powder Technol.*, vol. 28, no. 1, pp. 122–130, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.apt.2016.09.003.
- [9] A. Bouafia and S. E. Laouini, "Green synthesis of iron oxide nanoparticles by aqueous leaves extract of *Mentha Pulegium* L.: Effect of ferric chloride concentration on the type of product," *Mater. Lett.*, vol. 265, p. 127364, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2020.127364.
- [10] Z. Markova *et al.*, "Iron(II,III)-polyphenol complex nanoparticles derived from green tea with remarkable ecotoxicological impact," in *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, Jul. 2014, vol. 2, no. 7, pp. 1674–1680, doi: 10.1021/sc5001435.
- [11] Y. Yi, G. Tu, P. E. Tsang, S. Xiao, and Z. Fang, "Green synthesis of iron-based nanoparticles from extracts of *Nephrolepis auriculata* and applications for Cr(VI) removal," *Mater. Lett.*, vol. 234, pp. 388–391, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2018.09.137.
- [12] Y. Wei, Z. Fang, L. Zheng, L. Tan, and E. P. Tsang, "Green synthesis of Fe nanoparticles using *Citrus maxima* peels aqueous extracts," *Mater. Lett.*, vol. 185, pp. 384–386, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.09.029.
- [13] B. Desalegn, M. Megharaj, Z. Chen, and R. Naidu, "Green mango peel-nanozerovalent iron activated persulfate oxidation of petroleum hydrocarbons in oil sludge contaminated soil," *Environ. Technol. Innov.*, vol. 11, pp. 142–152, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.eti.2018.05.007.
- [14] T. Wang, X. Jin, Z. Chen, M. Megharaj, and R. Naidu, "Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater," *Sci. Total Environ.*, vol. 466–467, pp. 210–213, Jan. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.07.022.
- [15] J. T. Nurmi *et al.*, "Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: Spectroscopy, electrochemistry, and kinetics," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no. 5, pp. 1221–1230, Mar. 2005, doi: 10.1021/es049190u.
- [16] T. Shahwan *et al.*, "Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes," *Chem. Eng. J.*, vol. 172, no. 1, pp. 258–266, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.ccej.2011.05.103.
- [17] L. Huang, F. Luo, Z. Chen, M. Megharaj, and R. Naidu, "Green synthesized conditions impacting on the reactivity of Fe NPs for the degradation of malachite green," *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 137, pp. 154–159, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.saa.2014.08.116.
- [18] S. Afsheen, M. B. Tahir, T. Iqbal, A. Liaqat, and M. Abrar, "Green synthesis and characterization of novel iron particles by using different extracts," *J. Alloys Compd.*, vol. 732, pp. 935–944, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.10.137.
- [19] G. E. Hoag, J. B. Collins, J. L. Holcomb, J. R. Hoag, M. N. Nadagouda, and R. S. Varma, "Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols," *J. Mater. Chem.*, vol. 19, no. 45, pp. 8671–8677, Nov. 2009, doi: 10.1039/b909148c.
- [20] E. C. Njagi *et al.*, "Biosynthesis of iron and silver nanoparticles at room temperature using aqueous sorghum bran extracts," *Langmuir*, vol. 27, no. 1, pp. 264–271, Jan. 2011, doi: 10.1021/la103190n.
- [21] C. P. Devatha, A. K. Thalla, and S. Y. Katte, "Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water," *J. Clean. Prod.*, vol. 139, pp. 1425–1435, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.09.019.
- [22] L. Katata-Seru, T. Moremedi, O. S. Aremu, and I. Bahadur, "Green synthesis of iron nanoparticles using *Moringa oleifera* extracts and their applications: Removal of nitrate from water and antibacterial activity against *Escherichia coli*," *J. Mol. Liq.*, vol. 256, pp. 296–304, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.molliq.2017.11.093.
- [23] V. Smuleac, R. Varma, S. Sikdar, and D. Bhattacharyya, "Green synthesis of Fe and Fe/Pd bimetallic nanoparticles in membranes for reductive degradation of chlorinated

organics,” *J. Memb. Sci.*, vol. 379, no. 1–2, pp. 131–137, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.memsci.2011.05.054.

- [24] I. Bibi *et al.*, “Green synthesis of iron oxide nanoparticles using pomegranate seeds extract and photocatalytic activity evaluation for the degradation of textile dye,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 6, pp. 6115–6124, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.jmrt.2019.10.006.
- [25] Z. Li *et al.*, “Zeolite-supported nanoscale zero-valent iron: New findings on simultaneous adsorption of Cd(II), Pb(II), and As(III) in aqueous solution and soil,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 344, pp. 1–11, 2018, doi: 10.1016/j.jhazmat.2017.09.036.
- [26] Z. Pan, Y. Lin, B. Sarkar, G. Owens, and Z. Chen, “Green synthesis of iron nanoparticles using red peanut skin extract: Synthesis mechanism, characterization and effect of conditions on chromium removal,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 558, pp. 106–114, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.09.106.
- [27] Y. Xie *et al.*, “Adsorption behavior and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxide with Fe₃O₄-carbon spheres on the removal of Pb(II) and Cu(II),” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 536, pp. 440–455, Feb. 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2018.10.066.
- [28] Y. Wei, Z. Fang, L. Zheng, and E. P. Tsang, “Biosynthesized iron nanoparticles in aqueous extracts of *Eichhornia crassipes* and its mechanism in the hexavalent chromium removal,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 399, pp. 322–329, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.090.
- [29] B. Calderon and A. Fullana, “Heavy metal release due to aging effect during zero valent iron nanoparticles remediation,” *Water Res.*, vol. 83, pp. 1–9, Oct. 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.06.004.
- [30] J. Lin, B. Su, M. Sun, B. Chen, and Z. Chen, “Biosynthesized iron oxide nanoparticles used for optimized removal of cadmium with response surface methodology,” *Sci. Total Environ.*, vol. 627, pp. 314–321, Jun. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.01.170.
- [31] M. Al-Sid-Cheikh *et al.*, “Robust Method Using Online Steric Exclusion Chromatography-Ultraviolet-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry to Investigate Nanoparticle Fate and Behavior in Environmental Samples,” *Anal. Chem.*, vol. 87, no. 20, pp. 10346–10353, Oct. 2015, doi: 10.1021/acs.analchem.5b02413.
- [32] Presidencia del Consejo Ministros, “Aprueban estándares de calidad ambiental (ECA) para suelo,” Lima, 2013. Accessed: Jan. 13, 2021. [Online]. Available: www.ana.gob.pe.
- [33] E. Galán, A. J. Romero-Baena, P. Aparicio, and I. González, “A methodological approach for the evaluation of soil pollution by potentially toxic trace elements,” *J. Geochemical Explor.*, vol. 203, pp. 96–107, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.gexplo.2019.04.005.