

FACULTAD DE INGENIERÍA

Carrera de **INGENIERÍA AMBIENTAL**

“INFLUENCIA DEL EXTRACTO
ALCOHÓLICO/ETANÓLICO DE RESIDUOS DE
Mangifera indica EN LA SÍNTESIS VERDE DE
NANOPARTÍCULAS DE FeO Y SU APLICACIÓN PARA
LA REMEDIACIÓN DE SUELOS AGRÍCOLAS”

Tesis para optar el título profesional de:

INGENIERO AMBIENTAL

Forma: Artículo científico

Autores:

Jhordi Ivan Bautista Guzman
Rosa del Pilar Gomez Morales

Asesores:

Dr. Lic. David Angel Asmat Campos
<https://orcid.org/0000-0003-1144-1322>

Dra. Mg. Noemi Raquel Checca Huaman
<https://orcid.org/0000-0002-8898-2584>

Trujillo - Perú

JURADO EVALUADOR

Jurado 1 Presidente(a)	Wilberto Effio Quezada	42298402
	Nombre y Apellidos	Nº DNI

Jurado 2	Renato Miñano Mera	18130961
	Nombre y Apellidos	Nº DNI

Jurado 3	Liana Cardenas Gutierrez	40221041
	Nombre y Apellidos	Nº DNI

INFORME DE SIMILITUD

Tesis Ing. Ambiental_01

INFORME DE ORIGINALIDAD

2%

INDICE DE SIMILITUD

2%

FUENTES DE INTERNET

3%

PUBLICACIONES

3%

TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1

repositorio.ual.es

Fuente de Internet

2%

Excluir citas

Apagado

Excluir coincidencias < 2%

Excluir bibliografía

Apagado

DEDICATORIA

A mi familia, particularmente mi hermano quien es una inspiración en mí;

a mis amigos, y seres queridos, especialmente a ti por tu apoyo.

Por la constancia, me dedico también este logro.

Jhordi Bautista

A mi familia por su apoyo, la confianza

puesta en mí y el esfuerzo para darme lo mejor.

Rosa Gomez

AGRADECIMIENTO

Agradecemos a nuestro asesor, el Dr. David Asmat Campos,
por su continuo esfuerzo y apoyo en la realización de esta investigación.

Al Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF – Río de Janeiro, Brasil),
LABNANO, y la Dra. Raquel Checca, investigadora de CBPF,
por equipamiento y apoyo en las caracterizaciones de las nanopartículas.

A la Universidad Privada del Norte,
por el soporte brindado durante este proceso y hacer
posible la culminación de nuestra etapa como estudiantes.

Tabla de contenido

INFORME DE SIMILITUD	3
DEDICATORIA	4
AGRADECIMIENTO	5
TABLA DE CONTENIDO	6
ÍNDICE DE TABLAS	7
ÍNDICE DE FIGURAS	8
RESUMEN	9
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	10
CAPÍTULO II: METODOLOGÍA	14
CAPÍTULO III: RESULTADOS	18
CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	29
REFERENCIAS	36

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	34
----------------------	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	15
Figura 2	19
Figura 3	20
Figura 4	21
Figura 5	22
Figura 6	23
Figura 7	25
Figura 8	28
Figura 9	28

RESUMEN

Se ha investigado la síntesis verde de nanopartículas de óxido de hierro (NP FeO) utilizando el extracto en solventes etanólico absoluto y alcohólico 96° de la cáscara del fruto de mango (*Mangifera indica*) evaluándose de esta forma la influencia del tipo de solvente en la extracción de metabolitos reductores. Se ha dirigido un amplio enfoque de caracterización inicialmente controlado mediante espectrofotometría UV-vis, el mecanismo de formación se evaluó por FTIR, las propiedades magnéticas mediante caracterización por Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPSM), además de una gran cantidad de técnicas como Espectroscopia de Rayos X de Dispersión de Energía (EDX), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Transmisión con Unidad de Barrido (SEM/STEM) y Z potencial para confirmar la formación de las NP FeO. Los resultados sugieren mejores características para las NP FeO sintetizadas utilizando extracto en solvente alcohólico 96°. La síntesis exitosa fue probada directamente en la remoción de Cromo hexavalente (Cr-VI), Cadmio (Cd) y Plomo (Pb) como potencial alternativo en la remediación de suelos agrícolas.

PALABRAS CLAVES: Nanopartículas FeO, síntesis verde, *Mangifera indica*, remediación de suelos, remoción metales.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

En los últimos años el uso de nanopartículas (NP) ha llamado la atención de la comunidad científica debido a su rentabilidad (Samadi et al., 2021), eficiencia (Patiño-Ruiz et al., 2020) y variedad de características fisicoquímicas (Shaker Ardakani et al., 2021) tales como nanopartículas coloidales que tienen poros para el uso integral de la superficie y el volumen con el fin de llevar a cabo actividades biológicas, físicas y químicas (González-Jiménez et al., 2016). Asimismo, poseen un amplio campo de aplicación tales como; la industria textil (Bibi et al., 2019), nanomedicina (Waris et al., 2021), remediación de suelos, agua (Devatha et al., 2016), y la transformación y desintoxicación de una amplia variedad de contaminantes ambientales como solventes orgánicos clorados, bifenilos policlorados (PCB), nitratos, bacterias, hidrocarburos, metales pesados (Zhu et al., 2018), etc.

La metodología de síntesis de nanopartículas de óxido de hierro (NP FeO) puede darse a partir de diferentes materiales, pero muchos de los efectos adversos de la síntesis han sido asociados con la toxicidad de los métodos físicos y químicos, debido a la presencia de sustancias tóxicas absorbidas en la superficie de la NP (Brinch et al., 2016; Calderón-Jiménez et al., 2017; Ramos et al., 2017); en estos casos algunos trabajos utilizan nuevos mecanismos como las nanopartículas de hierro ‘nano cerovalente’ (nZVI) que son almacenadas en nitrógeno gaseoso para evitar la oxidación durante la síntesis o el secado (Fazlzadeh et al., 2017; Rong et al., 2020; Wei et al., 2017), por el contrario, una atmósfera oxigénica favorece la generación de NP Fe magnéticas; Magnetita (Fe₃O₄) y Óxido de hierro (III) (Fe₂O₃); las cuales se destacan por su alta superficie específica, capacidad absorbente y debido a su magnetismo posibilita la extracción de las partículas por medio de campos

magnéticos externos (Carneiro & Ward, 2018; Yang et al., 2018) y nanopartículas con propiedad superparamagnéticas (Khatami et al., 2019; Periakaruppan et al., 2021).

Es así que una alternativa ecoamigable son los métodos utilizando microorganismos, enzimas, hongos y extractos de plantas o frutas. Sobre estos últimos existen investigaciones utilizando *Parthenocissus quinquefolia* (Zhang et al., 2018), Té verde (Plachtová et al., 2018), Cáscara de Coco (Sebastian et al., 2018), Eucalipto (Yi et al., 2019), *Moringa oleifera* (Gautam et al., 2020), *Bauhinia tomentosa* (Lakshminarayanan et al., 2021). El desarrollo de estos métodos respetuosos con el ecosistema para la síntesis de nanopartículas se ha convertido en una importante rama de la nanotecnología: "síntesis verde" (Makarov et al., 2014; Sundeep et al., 2017). Los extractos de plantas o frutas contienen fitoquímicos y metabolitos que les otorgan propiedades únicas, las cuales pueden ser utilizadas como agentes reductores para la síntesis y estabilización de nanopartículas (Koshti et al., 2021; Rong et al., 2020).

Según (Soliemanzadeh & Fekri, 2017) la síntesis de nanopartículas de hierro soportado con bentonita le permitió obtener tamaños entre 40-80 nm, el análisis del nanomaterial evidencia la presencia Carbono (C), Oxígeno (O) y Hierro (Fe) atribuyendo los primeros a moléculas y polifenoles del extracto de té verde. La absorción de Cr (VI) en suelo franco arenoso fue estable hasta la concentración de 100 mg/L, posteriormente disminuyó producto de la disponibilidad de sitios activos para la adsorción del Cr, deduciendo un aumento en la dosis de partículas para concentraciones mayores de contaminante. El pH estimado para lograr buenos resultados está entre 2-6 de la escala de ácidos, (Francy et al., 2020) obtuvo nanopartículas de hierro y realizó un análisis comparativo de nanopartículas sintetizadas químicamente, con extractos de hojas de Neem y Menta; la remoción de plomo y níquel a una concentración de 0.1 g NP/Kg suelo evidencia

que las NP por Borohidruro de Sodio (NaBH_4) removieron 21.6% Pb y 18.5% Níquel (Ni); mientras que con extracto de Neem 26.9 % Pb y 33.2% Ni. La baja eficiencia de eliminación es producto de la aglomeración y exposición a la atmosfera, mostrándose como la oxidación de la superficie de las partículas.

Para el caso de hojas de menta la concentración de 0.2 g NP/Kg suelo eliminó 66.1% Pb y 56.1% Ni, la mejora en el rendimiento se debe a la poca aglomeración entre el nanomaterial a diferencia de las otras, aumentando el área de reacción (Su et al., 2020). En el caso (J. Lin et al., 2018) sintetizó nanopartículas de óxido de hierro con extracto de *Excoecaria cochinchinensis* las cuales fueron aplicadas para eliminar arsénico en suelos, la caracterización SEM-EDS evidenció nanopartículas entre 50 y 100 nm con compuestos de Fe, O, C producto del mecanismo de reducción. El área de superficie BET (Brunauer, Emmett y Teller) fue de $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ y 12 nm de diámetro medio de poros, indicando alta capacidad de adsorción. La adsorción de Arsénico (As) ocurrió en la capa de FeO amorfo y cristalino, debido a su carga positiva que pudo adsorber tanto arseniato y arsenito simultáneamente. Se obtuvo NP FeO usando extracto de *Excoecaria cochinchinensis Lour* con tamaños entre 5 a 20 nm con diferentes grupos funcionales carbono-oxígeno en la superficie de las esferas de Magnetita (Fe_3O_4), los cuales contribuyen a la adsorción de Cd, y en la superficie de las partículas por atracción electrostática. La tasa de adsorción fue de 93.69% a los 30 min. El cambio de pH ejerce variación en la remoción de Cd (II); a pH bajo, la eliminación de Cd (II) disminuye aumentando la temperatura, indicando que el proceso de adsorción es un proceso exotérmico. Además, un aumento dosis de nanopartículas y temperaturas bajas aumenta la tasa de adsorción (Rana et al., 2018).

Las nanopartículas tienen un tamaño entre 38-47 nm y se demostró que pueden oxidar el As (III) a As (V) casi completamente a las 24 horas, con valores de pH 3 y 7. Por el

contrario (Wu et al., 2021), investigó la eliminación de As (V) con nanopartículas sintetizadas con extracto de té verde las cuales presentan un tamaño entre 50 y 100 nm, irregulares y amorfas, durante la adsorción del As (V) la cantidad de sitios activos se redujeron.

Esta investigación tiene por objetivo evaluar la influencia del solvente (alcohol 96° y etanol absoluto) en la extracción de metabolitos de los residuos (cáscara) de *Mangifera indica* para su aplicación como reductor orgánico en la síntesis de NP FeO; asimismo, el material nanoparticulado será aplicado en la remoción de metales presentes en suelo agrícola tales como cromo hexavalente (Cr-VI), cadmio (Cd) y plomo (Pb).

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA

a) *Materiales*

El nitrato de hierro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) (CAS: 7782-61-8, Merck, Alemania) y el etanol absoluto (CAS 64-17-5), se adquirieron de Merck Millipore, mientras que el alcohol 96% G.L. de la cadena nacional de farmacias 'MiFarma', en Perú. Las muestras de mango maduro (*M. indica* var. Edward) fueron adquiridas de un supermercado local de la ciudad de Trujillo, Perú. Durante toda la investigación se utilizó agua ultrapura (Thermo Scientific, Barnstead Smart2Pure, MA, EE. UU.).

b) *Tratamiento de la cáscara de M. indica*

Se lavaron los frutos de *M. indica* con agua ultrapura para eliminar impurezas. Posteriormente, se procedió a pelar y separar la cáscara. De un total de seis unidades de mango (2.08 kg) se obtuvo 307.7 g de cáscara húmeda que se llevó a secado en una estufa de convección forzada UNPA - MEMMERT modelo UM 55 plus (Memmert GmbH Co. KG, Alemania) durante 15 horas a temperatura de 75 °C para eliminar la humedad presente. Pasado el tiempo establecido se procede a triturar, obteniéndose finalmente 34.11 g de cáscara en polvo. La muestra se conservó a 4 °C en un refrigerador para su uso en posteriores procedimientos.

c) *Obtención de extracto alcohólico 96°/etanólico absoluto*

Con lo obtenido anteriormente, se tomó una alícuota de 5 g. de *M. indica* molido diluyéndose en dos vasos de precipitación con 50 mL de alcohol a 96° G.L. y 50 mL de etanol absoluto. Posteriormente, se sometió a agitación magnética (CAT-M6) en bakera a 300 RPM durante 30 minutos cada muestra. Las mezclas se colocaron en tubos de ensayo y se sometieron a una centrífuga eléctrica (Hettich Zentrifugen, EBA 20C) a 3000 RPM por

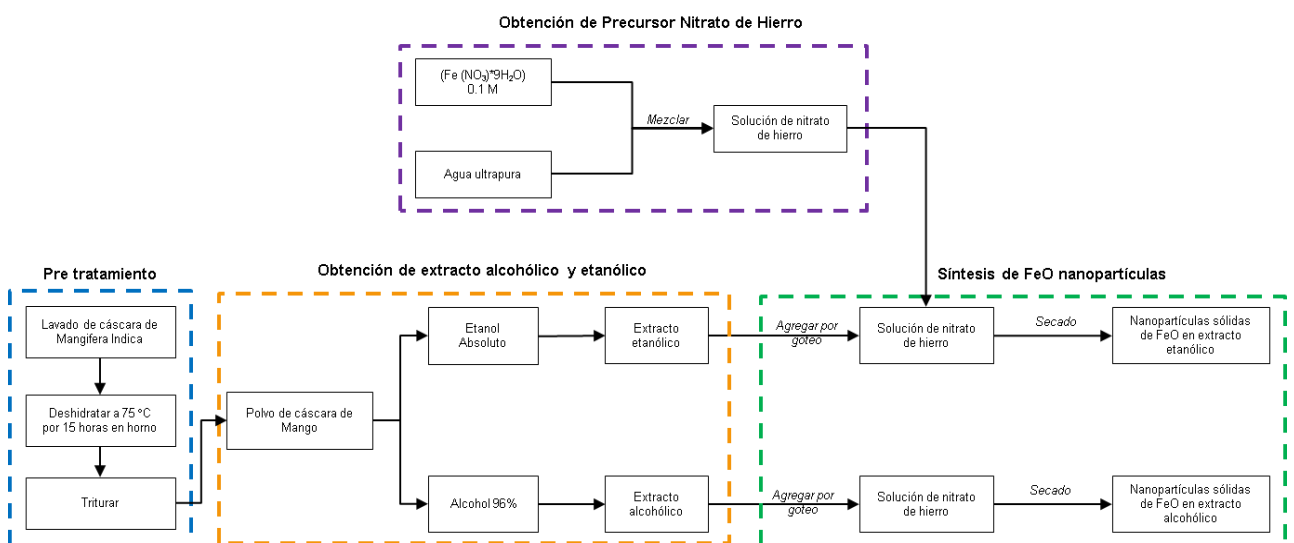
15 minutos. Luego, se filtraron los sobrenadantes con una bomba de vacío de diafragma (GAST DOA-P704-AA); finalmente lo obtenido se almacenó a 4°C cubierto con papel aluminio para evitar reacciones indeseables y su posterior uso de las NP FeO.

d) Síntesis verde de nanopartículas de óxido de hierro con extractos en solventes alcohólico 96° y etanólico absoluto

Para la síntesis en ruta verde (Figura 1), se prepararon 100 mL del precursor nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 0.1 M, el mismo que fue distribuido en volúmenes de 50 mL para cada síntesis. Seguidamente, se agregó gota a gota 6 mL de cada extracto en solventes alcohólico 96° y etanólico absoluto respectivamente, y se mantuvo en agitación constante (400 RPM) a temperatura ambiente (23 °C). Posteriormente, las soluciones obtenidas fueron sometidas a calor en una cocina eléctrica hasta alcanzar 120 °C, para ello se colocó el vaso de precipitado con la mezcla dentro de un vaso baker más grande con agua hasta la mitad. Finalmente, se retiró el vaso de mezcla cuando el contenido líquido fue consumido a fin de obtener nanopartículas sólidas.

Figura 1

Diagrama de bloques del proceso de síntesis verde de NP FeO mediado por extracto de *M. indica*



e) *Caracterización de nanopartículas de óxido de hierro (NP FeO)*

Los espectros de absorbancia de las NP FeO se obtuvieron mediante espectrofotometría UV-vis (Hewlett Packard, 8452, CA, USA) en el rango de 300 a 900 nm., con el fin de hallar la longitud de onda típica de la resonancia de excitón de superficie (RES) en las nanoestructuras de óxido de hierro; así como también, evaluar la estabilidad de las nanopartículas en el tiempo. Adicionalmente, las muestras fueron analizadas utilizando un espectrómetro infrarrojo Nicolet iS50 FTIR (Thermo Fischer Scientific) para evaluar los agentes orgánicos presentes en los extractos y NP FeO, para con ello responder a posibles mecanismos implicados en la formación de nanoestructuras. Los análisis de microscopía electrónica se realizaron mediante microscopio electrónico de transmisión (TEM) en los modos: TEM de alta resolución (HRTEM), TEM de barrido (STEM) y espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) para caracterizar la morfología y composición elemental de las nanopartículas de FeO. Los estudios se realizaron en un equipo JEOL 2100F, operando a un voltaje de aceleración de 200 kV / corriente 130 μ A y equipado con una cámara CCD (Una vista). Las imágenes STEM se obtuvieron utilizando un detector de campo oscuro anular (ADF). La composición elemental fue investigada por EDS usando el modo SMET-DF y un espectrómetro de energía de Oxford (Xplore).

Para la observación por MET, las nanopartículas se colocaron dentro de un tubo de 1,5 mL con acetona y se sometieron a ultrasonidos durante 30 min. La solución en acetona se vertió luego sobre rejillas de MET cubiertas de carbón. Los patrones de difracción de rayos X de las nanopartículas se obtuvieron en un difractorómetro Empyrean (Panalytical) con radiación Cu-K α ($\lambda=1.54056$ Å) a 45 kV y 40 mA. Los datos se recolectaron en el rango de $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ en la geometría de Bragg Brentano, en modo de giro, con un tamaño de paso de 0.026° . La estabilidad de las NP FeO fue caracterizada por Potencial Zeta utilizando el

equipo Zeta plus – Zeta potencial Analyzer de la Brookhaven Instrument Corporation, a partir de su movilidad electroforética, estos datos se informan como una desviación estándar y promedio de 10 mediciones diferentes.

Las propiedades magnéticas se midieron utilizando un sistema de medición de propiedades físicas (PPMS) DynaCool de Quantum Design en CBPF. Las medidas de magnetización versus temperatura se realizaron en condiciones de enfriamiento de campo cero (ZFC) y de campo enfriado (FC) con un campo de sonda de 200 Oe. Los bucles de histéresis se midieron en un rango de 5 K y 300 K con un campo aplicado de hasta 9 T.

f) Remoción de Cr, Cd y Pb presentes en suelo agrícola

Se trabajaron muestras de 125 g de tierra (proveniente de zonas de cultivo del distrito de Moche, Trujillo en Perú) diluido en 250 mL de agua ultrapura, cada una. Con el objetivo de evaluar la influencia del volumen de NP FeO en la remoción de metales, se consideraron un total de tres muestras C1 = 5 mL, C2 = 10 mL y C3 = 15 mL, las mismas que fueron aforados con agua ultrapura hasta un valor de 50 mL. Posteriormente, las muestras fueron llevadas al agitador magnético a 250 RPM por 30 minutos para obtener una correcta homogenización entre las NP FeO y el suelo contaminado. 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 (HNO₃ + 3HCl) 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 durante aproximadamente 50 minutos.

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

CAPÍTULO III: RESULTADOS

Análisis por Espectrofotometría UV-vis

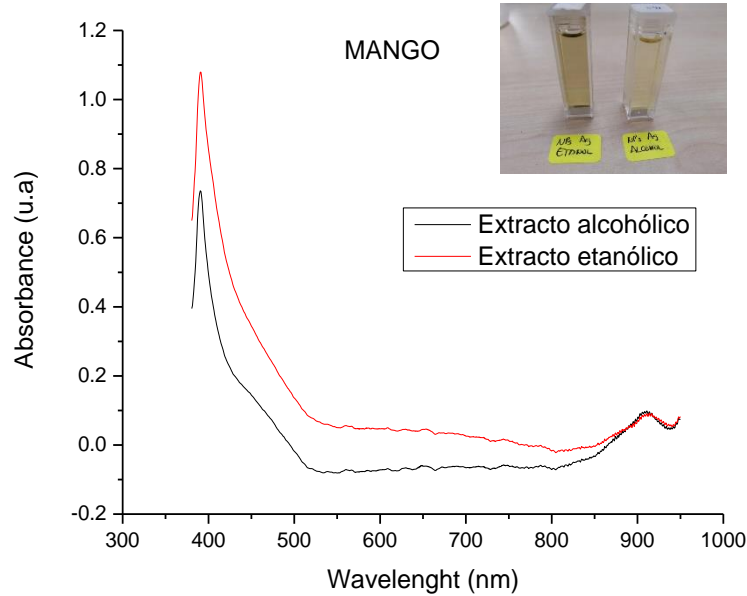
Se consideró la caracterización por espectrometría UV-vis como un análisis preliminar para evidenciar la síntesis de nanopartículas.

La reducción del agente precursor ante la exposición a los extractos en los solventes mencionados va seguida de la caracterización por espectrofotometría UV-vis, cuyos espectros se muestran en Figura 2.

Los resultados indican la presencia del pico RPS en 390.4 y 391.2 nm para las síntesis NP FeO usando extractos en solventes alcohólico 96° y etanólico absoluto respectivamente, típico para este tipo de nanoestructura. También se evidencia una diferencia entre los anchos de banda y la absorbancia, siendo predominante la muestra NP FeO obtenida con extracto en solvente etanólico absoluto, lo que demuestra una mayor producción de nanopartículas, pero a su vez una alta polidispersidad de tamaños. Estos resultados certifican la percepción visual del cambio de color de la solución de marrón claro a negro y describe la formación de NP FeO utilizando extracto de *M. indica*, siendo esto consistente con los espectros UV-vis de las nanopartículas en estudio.

Figura 2

Espectro UV-vis de las NP FeO obtenidas por ruta verde, usando extractos de *M. indica* en diferentes solventes. El recuadro muestra los coloides obtenidos.



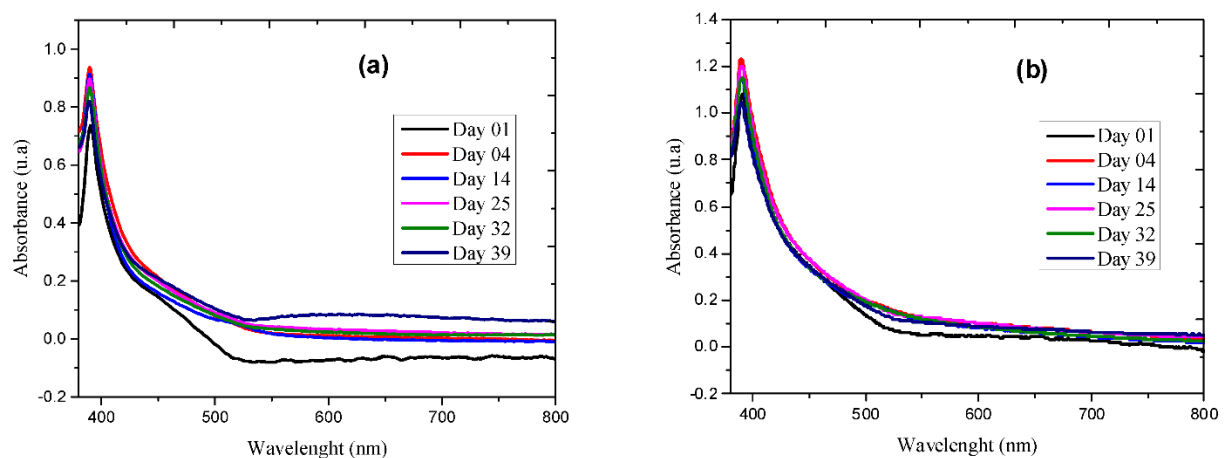
Evaluar la estabilidad en el tiempo es un factor importante para identificar la viabilidad de la síntesis de las nanoestructuras.

En la Figura 3 (a) y (b), se presentan espectros como resultado de la evaluación secuencial desde el día 1 de la síntesis al día 39 de las NP FeO. Los resultados sugieren un buen comportamiento en la proyección del pico RPS en el eje de la longitud de onda, lo que lleva a considerar que es altamente estable en ambos extractos, pero con una ligera mejora por parte del solvente alcohólico 96°. Sin embargo, hay actividad dinámica en las absorbancias pues los valores incrementan en comparación al primer día, lo que significa que existe un proceso de formación de más nanopartículas; posiblemente debido a que la metodología de síntesis verde no suele tener una eficiencia de reducción total del precursor, lo que genera una mayor producción de nanoestructuras y por ende un crecimiento de la absorbancia. Para este caso, la Figura 3(b) evidencia un mayor valor de la absorbancia.

Generalmente, se cree que los polifenoles son responsables de la síntesis y estabilización de nanopartículas de óxido de hierro y se produce mediante la formación del complejo con la sal de hierro (Fe) y la reducción simultánea de Fe (III) con polifenoles oxidados (Prabhakar et al., 2017).

Figura 3

Evaluación de la estabilidad de las NP FeO por espectrofotometría UV-vis. (a) con extracto en solvente alcohólico 96° (b) con extracto en solvente etanólico absoluto.



Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier – FTIR

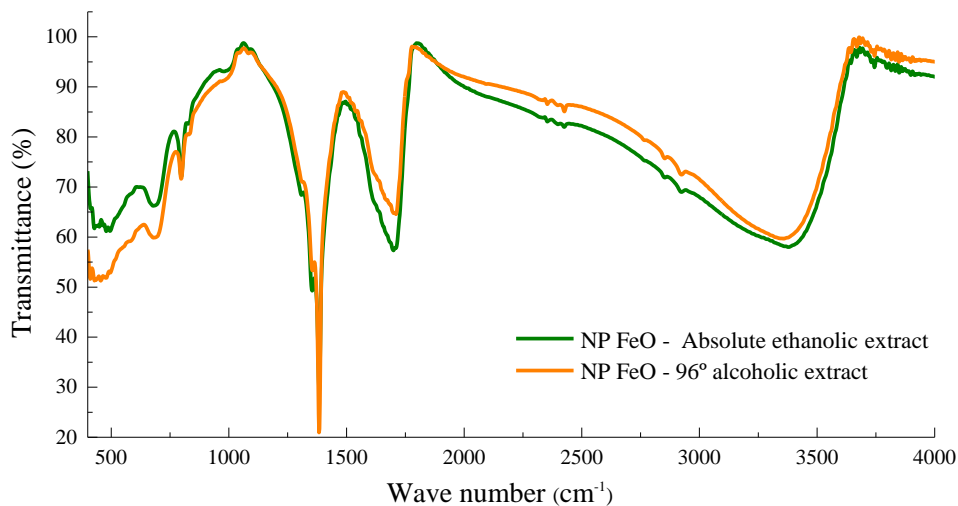
Los grupos funcionales juegan un papel muy importante en la síntesis verde. Por tanto, para identificar la implicación de estos grupos funcionales se llevó a cabo el análisis FTIR antes y después de la síntesis de NP FeO usando extracto de *M. indica* con los solventes en estudio.

Los espectros FTIR de las NP FeO sintetizados usando extractos en solvente alcohólico 96° y etanólico absoluto se muestran en la Figura 4. Las muestras presentan picos en rangos muy coincidentes con valores entre 3371 y 3387 cm^{-1} los cuales evidencian la presencia del estiramiento O-H y C-H aromático y alifático respectivamente, 1697-1726 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de estiramiento de los enlaces C=C y C=O

respectivamente. Asimismo, hay un pico bastante notorio en ambas muestras en 1352 y 1382 cm^{-1} , el cual está vinculado a la presencia de fosfatos de calcio y grupos CO y C=O, los mismos que se pueden evidenciar en la caracterización por EDS. Los picos antes mencionados desaparecen al analizar las muestras de NP FeO, con lo cual permitiría aproximar el mecanismo de formación de nanoestructuras y específicamente asociado a los grupos funcionales C=C y C=O que derivan de compuestos solubles en agua como flavonoides, terpenoides considerados ligandos de protección de las NPs (Ameen et al., 2019; Philip, 2010). El mango al ser una fruta de clima tropical posee cantidad de estos compuestos incluyendo otros como flavonoides, galatos, benzofenonas y derivados del ácido gálico (Schulze-Kaysers et al., 2015). Los picos en 788 y 796 cm^{-1} están asociados a la vibración de las NP FeO.

Figura 4

Espectros FTIR de las NP FeO usando extracto en solventes alcohol 96° y etanol absoluto



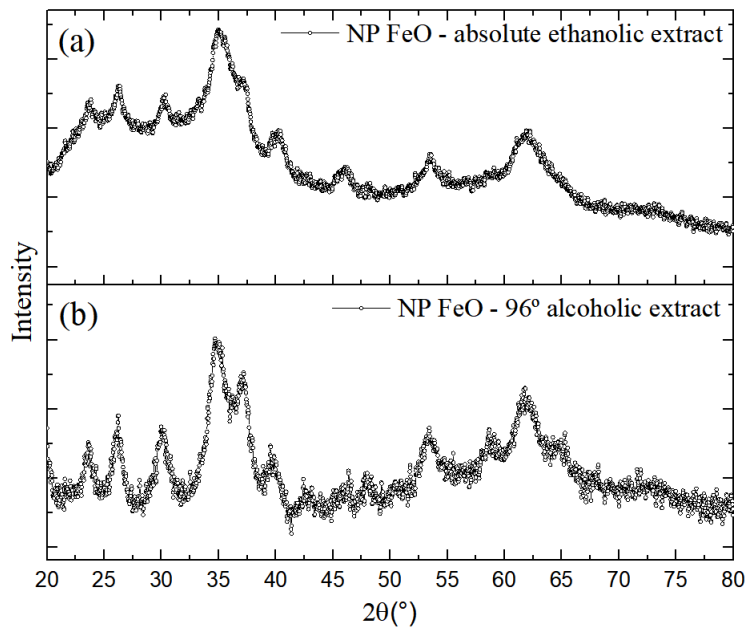
Difracción de Rayos X - DRX

Se utilizó el método de Difracción de Rayos X (DRX) para investigar la estructura cristalina de las nanopartículas de hierro. Se obtuvieron caracterizaciones para ambas condiciones de síntesis el cual se muestra en la Figura 5 (a, b). El difractograma muestra en

ambos casos fuertes picos en la región 2θ a 35.6° , 54.2° , 63.1° que están vinculados con los planos (311), (422), (440). Estos picos están indexados a las fases magnéticas magnetita (Fe_3O_4) con leve contribución de la fase maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$). Nuestros resultados son análogos a estudios previos que abordan la síntesis verde de NP FeO (Arularasu et al., 2018; Patiño-Ruiz et al., 2020; Rizvi et al., 2021). Los tamaños de cristalitas promedio calculados de las NP FeO utilizando el ancho completo a la mitad de la intensidad máxima (FWHM) del pico dominante en combinación con la ecuación de Debye-Scherrer fueron 3.95 y 2.93 nm, para los casos NP FeO sintetizados con extracto en solvente etanólico absoluto y alcohólico 96° , que siguen la misma tendencia de los tamaños estimados determinados por STEM (Figura 7).

Figura 5

Caracterización por DRX de las NPFeO sintetizadas con extractos en solventes (a) etanólico absoluto, (b) alcohólico 96°



Composición elemental

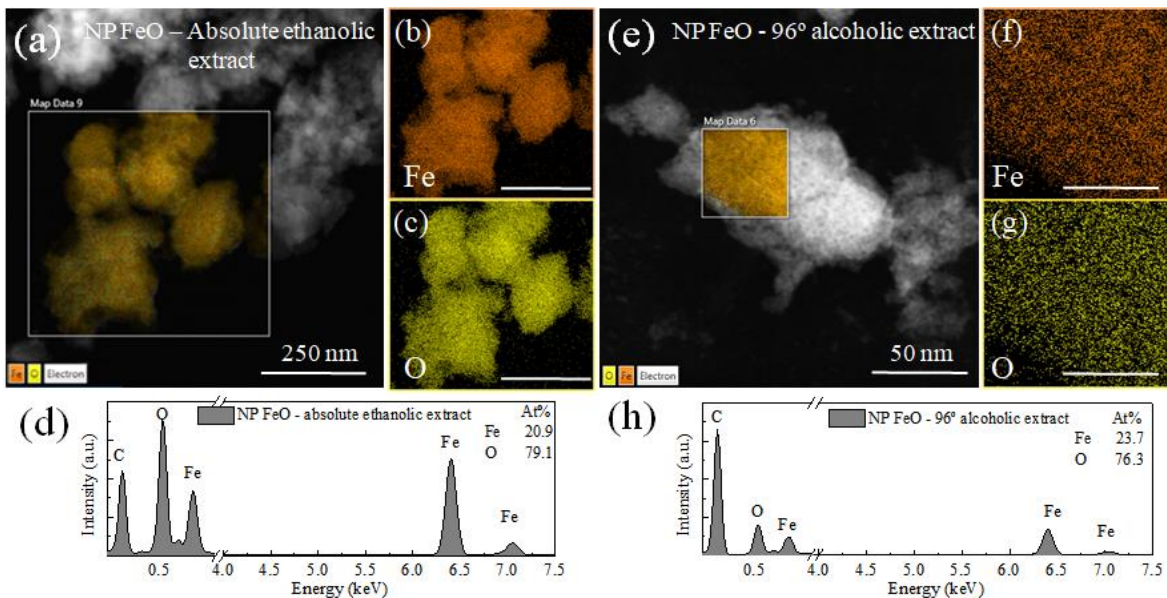
El análisis elemental de las NP FeO por ambos métodos se confirmó mediante el análisis de espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDS) que se muestra en la Figura 6 (a-h). Los espectros exhiben picos de hierro y oxígeno lo cual indica la presencia

de nanoestructuras de óxido de hierro, con buena relación con la caracterización por DRX. En el caso de la muestra usando extracto en solvente etanólico absoluto se evidencia un mayor contenido de hierro (29 %), respecto al caso de extracto en solvente alcohólico 96° (23.7 %), en ambos casos con un alto contenido de oxígeno, además en el primer caso se encontró fósforo y calcio el cual también se evidenció en la caracterización por FTIR tanto en el extracto y con una reducción mínima en la nanoestructura. Para el segundo caso en mención no se observaron otros elementos en el espectro, lo que nos indica la formación de NP Fe puro en forma de óxido, y comprobado también con los resultados por FTIR, en donde ese pico desaparece notablemente.

Cabe mencionar que el hierro en su forma metálica suele reaccionar naturalmente con el aire (o agua), lo que genera la formación una capa de óxido de hierro (Mohan Kumar et al., 2013).

Figura 6

Espectro EDS de nanopartículas de óxido de hierro sintetizadas usando extracto de *M. indica* (a, b, e, g) solvente etanólico absoluto, (c, d, f, h) solvente alcohólico 96°.



Microscopía electrónica de transmisión TEM/STEM

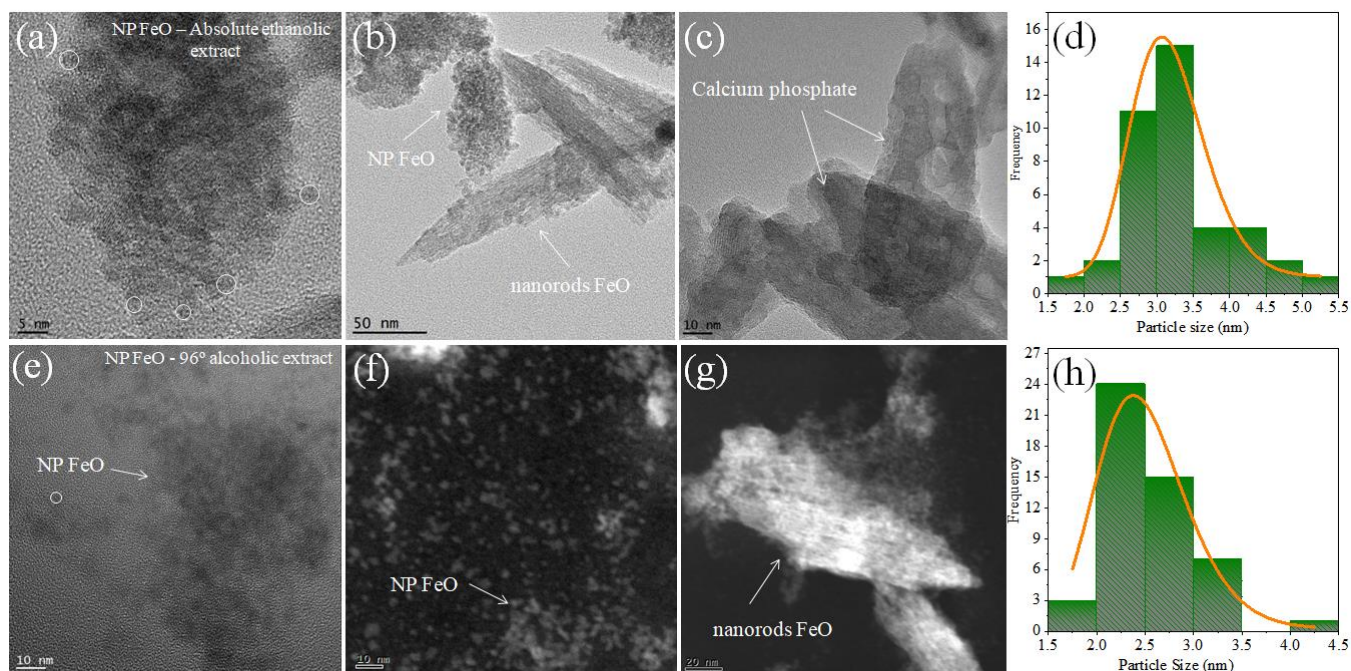
La forma y el tamaño de las nanopartículas de FeO sintetizadas por ruta verde se confirmaron mediante caracterización por TEM/STEM. La Figura 7 (a-d) corresponde al coloide obtenido al usar extracto de *M. indica* en solvente etanólico absoluto, y se muestra la imagen en diferentes aumentos, en donde se evidencia la morfología esférica y con tamaño aproximado de 3.18 ± 0.51 nm. En la primera imagen (con escala 10 nm) se observa aglomerados que están vinculados con materiales orgánicos presentes en el extracto, esto también se evidenció en los difractogramas DRX en donde había un pico en 2θ a 26.2° atribuible a los agentes orgánicos de estabilización, además de los radicales orgánicos mostrados en el FTIR.

La imagen TEM relacionado a la muestra NP FeO usando extracto en solvente alcohólico 96° se presenta en la Figura 7 (e-h), en donde se evidencia también morfología esférica y con tamaño promedio 2.50 ± 0.47 nm.

El histograma muestra la distribución de partículas y el tamaño medio obtenido. Estas dimensiones coinciden bien con los resultados presentados por espectrofotometría UV vis, además de los resultados por DRX mediante el cálculo del tamaño del cristalito usando la ecuación de Debye-Scherrer. Se puede observar que el tamaño de la NP FeO se ve afectado por el tipo de solvente usado para la extracción de metabolitos de *M. indica*.

Figura 7

Imágenes TEM/STEM e histograma de tamaños de las NP FeO sintetizadas usando extracto de *M. indica* (a-d) con solvente etanólico absoluto y (e-h) con solvente alcohólico 96°.



Caracterización por potencial Zeta

La evaluación de la estabilidad de las NP FeO fue complementada mediante caracterización por potencial zeta a partir de su movilidad electroforética, para ello se usó solución salina KCl 1 mM y ajustado a pH 6.5. La carga superficial de las nanopartículas se considera una característica importante ya que está estrechamente relacionado con la estabilidad de los coloides (Asmat-Campos et al., 2020), esto vinculado a que se trata de una medida de la repulsión/atracción electrostática entre partículas, además de ser un predictor de la estabilidad.

Para las NP FeO con extracto en solvente etanólico los valores promedios calculados fueron 34.13 ± 3.03 mV y movilidad electroforética 2.67 ± 0.24 ($\mu\text{S}/\text{V}/\text{cm}$), mientras que para las NP con extracto en solvente alcohólico 96° el valor fue de 22.01 ± 5.72 mV y movilidad electroforética 1.72 ± 0.45 ($\mu\text{S}/\text{V}/\text{cm}$), lo que indica una alta estabilidad, y por

ende carencia de floculación debido a la agregación, esto también se corrobora en la caracterización por espectrofotometría UV vis (Figura 3).

Cabe remarcar que los coloides con un potencial zeta elevado (-/+) son eléctricamente estables, por el contrario aquellos que poseen un potencial zeta bajo (-/+) tienen a coagular (Devi et al., 2016). Los valores positivos podrían indicar que no hay exceso de presencia de grupos funcionales provenientes del extracto y algunas biomoléculas desprotonadas y por ende no hay coordinación con las nanoestructuras obtenidas.

Los potenciales zeta obtenidos son comparables a otros trabajos de investigación vinculados a síntesis verde (Aksu Demirezen et al., 2019; Bhattacharjee et al., 2021).

Medidas de Magnetización (SPION)

Las curvas de magnetización se presentan en la Figura 8 (a, b) (Magnetización de saturación “Ms” frente a “Intensidad campo magnético “H”). Los resultados de ambas muestras de NP FeO exhiben un comportamiento atribuido a materiales superparamagnéticos típico de los SPIONS, además las muestras fueron evaluadas a 5 y 300 K.

Para 5 K, se obtuvo un máximo de magnetización de saturación (Ms) alrededor de 20.5 emu/g y 6.13 emu/g. Este comportamiento de disminución fue también evidente cuando se analizó a 300 K, en donde se obtuvieron valores de 16.8 y 2.31 emu/g, todo lo antes mencionado para los extractos en solventes etanólico y alcohólico respectivamente. En general, los valores de magnetización tienden a disminuir cuando también hay una disminución del diámetro de la nanopartícula, ese comportamiento se corrobora en los resultados obtenidos por TEM/STEM y el histograma de tamaños con valores de 3.18 y 2.50 nm para las NP FeO usando extractos antes mencionados.

Los valores de respuesta magnética es menor en comparación con otros métodos tales como descomposición térmica (76 emu/g) (Maity et al., 2009) y coprecipitación (60 emu/g) (Petcharoen & Sirivat, 2012), esta reducción de Ms está ligado a un desorden cristalino, inclinación del espín debido a la reducción de la coordinación de cationes superficiales y/o efectos superficiales negativos promovidos por un intercambio roto entre espines en NP con tamaño de cristalito pequeño (Patiño-Ruiz et al., 2020; Rajput et al., 2017). Respecto a otros métodos de síntesis verde, se han reportado valores Ms menores que el presentado en esta investigación (al margen del tipo de solvente usado para obtener el extracto), tales como 23 emu/g (Karade et al., 2018), 5.35 emu/g (Khatami et al., 2019), 7.78 emu/g (Yadav & Fulekar, 2018), 11 emu/g (Periakaruppan et al., 2021), 0.015 emu/g (Rajendran et al., 2021), 1.57 emu/g (Tovar et al., 2020).

Por otro lado, se observa en la Figura 9 (a, b), la curva de magnetización en función a la temperatura de las NP FeO obtenidas por ruta verde con los dos tipos de extractos en mención. Se puede evidenciar que después de enfriar la muestra bajo influencia de un campo magnético, ambas tienen una respuesta diferente al variar la temperatura. En el caso de la muestra con extracto en solvente alcohólico 96°, el incremento de la temperatura genera un descenso de los valores de magnetización tanto para las medidas de zero field cool ZFC (naranja) y WFC (verde). Esto no sucede con la segunda muestra, en donde se evidencia que el comportamiento ZFC incrementa hasta alcanzar su punto máximo en 3.09 emu/g. La respuesta de la medida WFC, por el contrario, describe un descenso. En ambos casos no se evidencia inestabilidad térmica.

Figura 8

Medidas de magnetización de saturación frente a histéresis de campo aplicado para las NP FeO usando extractos en solventes etanólico y alcohólico (a) 5 K, (b) 300 K.

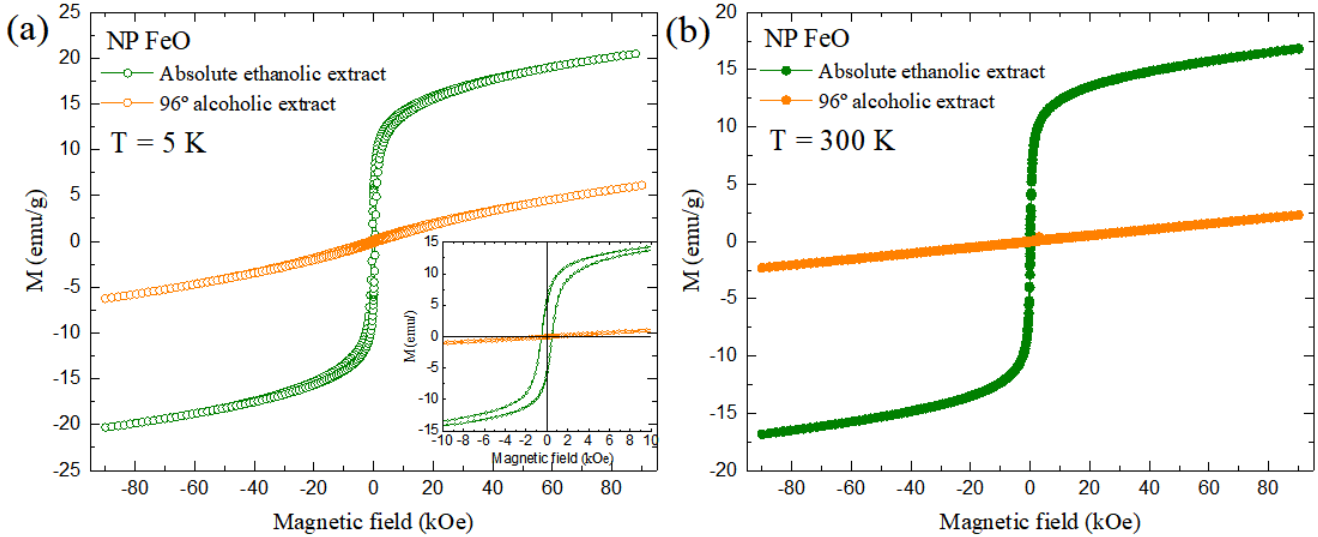
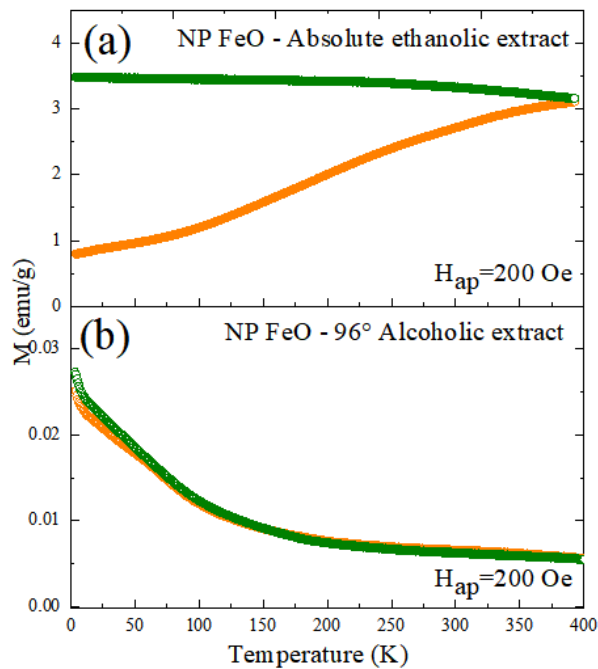


Figura 9

Curva de magnetización en función de la temperatura a bajos campos, bajo el protocolo ZFC y WFC.



CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

La síntesis verde de nanopartículas se presenta como una nueva y sostenible alternativa en reemplazo de otros métodos de síntesis típica en donde usan en todo el proceso insumos inorgánicos, lo cual eleva los costos de producción y aportan en la contaminación tanto de la naturaleza como también de los investigadores quienes desarrollan la metodología. Sin embargo, para este tipo de síntesis ecológica es importante tener un buen manejo de los parámetros vinculados al proceso, con el objetivo de tener nanoestructuras con similares o mejores características que las desarrolladas por métodos inorgánicos.

En ese sentido, esta investigación aporta como primera alternativa el uso de los residuos agroindustriales, específicamente la cáscara del fruto de mango (*M. indica*) para extraer los metabolitos con potencial reductor de sales metálicas (precursor). Es así como, se ha evaluado la influencia del tipo de solvente usado en la elaboración del extracto rico en compuestos bioactivos, tales como etanol absoluto y alcohol 96°, esto también vinculado a una disminución de costos de producción.

Para considerar una correcta síntesis de nanopartículas, es necesario realizar una caracterización completa que se evidencia a partir de los análisis presentados.

Los resultados evidencian un mejor resultado para las NP FeO sintetizados usando extracto de *M. indica* en solvente alcohólico 96°, es así como la espectrofotometría practicada para la evaluación de estabilidad en el tiempo demuestra una invarianza mostrando ligero incremento en la absorbancia, esto posiblemente debido a que se generó una reacción incompleta, lo cual motivó a continuar con el proceso de reducción y por ende un ligero incremento en la producción de nanoestructuras, lo que posteriormente pasó a ser estable con el transcurrir del tiempo.

La caracterización por FTIR muestra un posible mecanismo implicado en la reducción del agente precursor (sal metálica), siendo los grupos C=C y C=O los que derivan en compuestos solubles que actúan como reductores, tales como flavonoides y terpenoides. Se ha evidenciado que la formación de este tipo de nanomaterial ha conllevado a tener fases del FeO tales como magnetita y con leve contribución de maghemita, asimismo, los resultados de la caracterización elemental (EDS) evidencian que este tipo de muestra posee Fe y O sin ningún otro tipo de elemento. La morfología se evaluó por TEM/STEM, en donde se evidencia la geometría de tipo esférica y con tamaños cercanos a los resultados obtenidos usando la ecuación de Debye-Scherrer a partir de los difractogramas DRX. El resultado por potencial zeta refuerzan el hecho de haber logrado NP con una alta estabilidad coloidal y la poca participación de grupos funcionales como trazas provenientes del extracto.

Se ha evidenciado un comportamiento de disminución en los valores máximos de magnetización entre ambos métodos, esto relacionado a la variación de los diámetros de las nanoestructuras, y debido a que las propiedades magnéticas están definidas por características como tamaño, superficie y la estructura cristalina; en ese sentido, al obtenerse un valor menor de momento magnético (emu/g) se da una posible alteración del entramado tridimensional, motivado por los defectos estructurales y el tamaño que dan lugar a diferentes valores de magnetización (Puca Pacheco et al., 2013). En general, las NP FeO obtenidas alcanzan el estado de saturación gobernado por la naturaleza superparamagnética, lo cual lo hace muy viable a responder a los campos magnéticos sin demora, indicando un material con alto potencial de aplicabilidad en la remediación ambiental, asimismo, las NP poseen un comportamiento perfecto de Langevin que sugiere la capacidad de actuar ante un campo magnético externo sin mantener un magnetismo residual cuando se elimina el mismo campo, lo que mejora aún más las diversas aplicaciones tanto en imágenes por resonancia magnética y la separación celular (Gholami et al., 2018; Ma et al., 2015; Yan et al., 2009).

Por el contrario, las NP FeO obtenidas usando extracto de *M. indica* en solvente etanólico absoluto, muestran un alto contenido de trazas de material orgánico proveniente del extracto, pues la caracterización por FTIR y reforzado con EDS muestran la presencia de fósforo y calcio, eso también se evidencia en las imágenes TEM/STEM en donde hay zonas muy densas específicamente vinculados a los elementos antes mencionados; asimismo, resultados por UV-vis muestran una dinámica mayor en la producción de nanoestructuras con el transcurrir de los días.

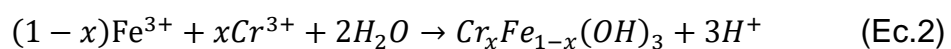
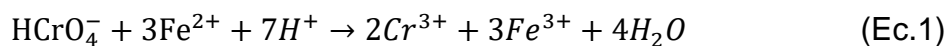
Es así como, para la aplicación en la remediación de suelo se ha considerado usar NP FeO con contenido puro de este material sin implicancia de otro tipo de elemento, además de considerar tamaños más pequeños y de alta monodispersidad.

El suelo agrícola utilizado pone a prueba la influencia de las NP FeO en la remoción de cromo (Cr-VI), cadmio (Cd) y plomo (Pb). Los resultados obtenidos son presentados en la Tabla 1, la eliminación de cromo (VI) con el coloide de 10 mL (C2) obtuvo el 99.48% de remoción durante un periodo de 30 minutos. De esta manera, se consiguió una reducción de 734.07 ppm a 3.815 ppm, esto a comparación de los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para suelo agrícola en el Perú (Ministerio del Ambiente -MINAM, 2017), excede los 0.4 ppm. Nuestra investigación al igual que otros estudios han obtenido una eliminación eficiente de Cr (VI), se atribuye la formación de nanopartículas de FeO y óxidos de Fe (II) por ser fuertemente reductores. Esto se basa en sus diversas propiedades como la modificabilidad de la superficie por sustancias y grupos funcionales, así como su potencial de reducción estándar que para $\text{Fe}^{2+}/\text{FeO}$ es $-0,44\text{ V}$, siendo más negativo que de $\text{Cr}^{6+} / \text{Cr}^{3+}$ ($+1,51\text{ V}$) (Bhattacharjee et al., 2021; Jia et al., 2018; Z. Lin et al., 2020; Yi et al., 2019). Además, las reacciones redox de iones ferroso y férrico contribuyen al proceso. El producto de la oxidación une los contaminantes a causa de la formación de complejos e intercambio

iónico; los óxidos de hierro sirven como floculante para capturar los iones metálicos y, por lo tanto, eliminan los contaminantes presentes (Biftu et al., 2020; Hlongwane et al., 2019; Mashkoo & Nasar, 2020). Para el caso de la muestra C1, no evidencia variación en la concentración del metal aún después del tratamiento; resultados similares señalan la disminución en la remoción producto de la elevada concentración inicial de Cr (VI) en la solución (Giri et al., 2019; Yirsaw et al., 2016). Los efectos entre dosis de adsorbente y tiempo de interacción sobre la eliminación del cromo pueden probar la falta de remoción en la muestra señalada. También, señalan a Cr (III) como el principal responsable de formar una solución sólida con hierro, creando una capa pasiva de fases secundarias como magnetita, óxido verde, goetita e hidróxido férrico. Esto se atribuye al fuerte gradiente químico protónico (Eh) que existe entre la superficie de FeO y el medio circundante. Los minerales con Fe en un estado de oxidación más bajo, como la magnetita y óxido verde se encuentran a menudo cerca del FeO. La formación de tal capa pasiva disminuye la tasa de reducción de Cr (VI) en la placa de hierro (Mitra et al., 2011). Por ello, el aumento de la concentración inicial aumenta el grado de pasividad y, por tanto, disminuye la reacción.

En la evaluación del potencial de remoción de cadmio presentó una concentración de 0.2511 ppm, un valor que cumple con la normativa ECA para suelo (1.4 ppm). La muestra C3 (15 mL de coloide) alcanzó la remoción máxima de 81.48% lo que se traduce a una concentración de 0.0465 ppm de cadmio en la prueba analizada. Asimismo, se evidencia una relación proporcional entre la cantidad de coloide y el porcentaje de remoción alcanzado, esto se traduce que a medida que los mililitros de coloide en la muestra disminuyen, se incrementa la concentración en ppm. Estudios afirman que la cantidad de adsorbente es un factor crítico el cual determina la tasa de adsorción (W et al., 2008), de esa manera hay una mayor área de superficie de iones metálicos cuando se incrementa la dosis de adsorbente. Finalmente, de manera análoga se calculó la presencia de plomo y registró 497.27 ppm que

disminuyó a 467.91 ppm, un aproximado de 30 ppm entre la concentración inicial y final debido que el pH es una variable influyente durante la absorción de plomo, se ha demostrado que $\text{pH} < 4$ la protonación disminuye la cantidad de sitios activos ocasionando una condición de repulsión electrostática en la superficie del sorbente entre iones H^+ e iones de Pb, provocando una menor adsorción, así mismo con $\text{pH} > 6$ favorece la generación de hidróxidos de plomo los cuales tienden a precipitar (Gautam et al., 2020; Nassar, 2010). Situación similar se evidencia con el Cadmio según la literatura, donde un desprotonación de la muestra contribuye a una mejor remoción (Ngueagni et al., 2021), en nuestros resultados el elevado porcentaje de remoción de la muestra C3 de Cadmio también se debe a la baja concentración inicial para el metal a comparación de las muestras de Cromo y Plomo. Sin embargo, la situación de ideal de pH para Cromo es contrario a los otros dos metales porque necesita de un alto grado de iones H^+ para lograr una buena eficiencia de remoción, se ha demostrado que pH entre 2 y 3 suelen los más adecuados, porque iones metálicos pueden reemplazar a iones H^+ adsorbidos en la superficie de nanopartículas de óxido de hierro mediante el mecanismo de intercambio iónico (Singh et al., 2013), esto se puede explicar mediante la (Ec. 1) con la reducción de Cr (VI) a Cr (III) por acción Fe^{2+} del Fe_3O_4 y posteriormente la coprecipitación en hidróxidos (Ec. 2) (Rong et al., 2020; Tu et al., 2021).



Además de la adsorción producto de la interacción electrostática del contaminante y las nanopartículas magnéticas productos de la disponibilidad en la superficie del nanomaterial se han presentado otros mecanismos de remoción. Como la difusión química

entre el adsorbente y adsorbato, precipitación superficial, las reacciones redox e intercambio iónico. Además de eliminar contaminantes inorgánicos, los óxidos de hierro pueden actuar como floculantes para la eliminación de sustancias orgánicas coloidales en suspensión (Aragaw et al., 2021). Podemos mencionar al proceso de fitorremediación, donde un estudio intenta mejorar a partir de la fusión de nanotecnología y técnicas de degradación fotocatalítica para descontaminar suelos. Obtuvieron eliminación de Pb, Ni y Cd dentro de los 45 días posteriores al estudio de fitorremediación (Jesitha et al., 2021); a comparación del método que utilizamos, los resultados fueron obtenidos en menor tiempo, lo que tendría relación al no considerar especies vegetales en el tratamiento.

Tabla 1

Remoción de metales

Muestra	CROMO				CADMIO				PLOMO			
	Abs.	ppm inicial	ppm final	% Remoción	Abs.	ppm inicial	ppm final	% Remoción	Abs.	ppm inicial	ppm final	% Remoción
C3	0.0046	734.07	3.87	99.47	0.008	0.2511	0.0465	81.48	0.16	497.27	467.91	5.90
C2	0.0045		3.815	99.48	0.0010		0.1488	40.74	0.18		526.63	0
C1	1.17		734.07	0	0.013		0.3023	0	0.18		526.63	0

Resultados por absorción atómica en muestras de suelo agrícola para el cromo, cadmio y plomo, influencia en función a las NP FeO.

Se determinó que la influencia del uso en el tipo de solvente para la extracción de metabolitos reductores de la cáscara de *M. indica* está vinculado al grado de concentración del alcohol, siendo el de 96° el que más grupos funcionales derivados en compuestos solubles como flavonoides y terpenoides ha extraído, además de no afectar sus propiedades. Las nanopartículas de FeO mostraron una geometría de tipo esférica con tamaños entre 2.5 y 3.1 nm para las NP FeO en solventes alcohólico 96° y etanólico absoluto respectivamente,

además los resultados por DRX confirman la presencia de las fases magnéticas de la magnetita como una leve contribución de la fase maghemita. Los resultados por EDX muestran que un máximo grado de concentración de alcohol (etanol absoluto) genera la extracción de otros elementos (fósforo y calcio) presentes en el extracto e inclusive en las nanopartículas. La respuesta magnética exhibe en ambos casos un comportamiento atribuido a materiales superparamagnéticos, indicando la capacidad para responder a campos magnéticos sin demoras, siendo un factor implicado en la remoción de metales. La síntesis exitosa de nanopartículas se aplicó en la remoción de metales, lográndose valores máximos de 99.48% para cromo, 81.48% cadmio y 5.9% plomo.

REFERENCIAS

- Aksu Demirezen, D., Yıldız, Y. Ş., Yılmaz, Ş., & Demirezen Yılmaz, D. (2019). Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using *Ficus carica* (common fig) dried fruit extract. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 127(2), 241–245. <https://doi.org/10.1016/J.JBIOOSC.2018.07.024>
- Ameen, F., Srinivasan, P., Selvankumar, T., Kamala-Kannan, S., Al Nadhari, S., Almansob, A., Dawoud, T., & Govarthan, M. (2019). Phytosynthesis of silver nanoparticles using *Mangifera indica* flower extract as bioreductant and their broad-spectrum antibacterial activity. *Bioorganic Chemistry*, 88, 102970. <https://doi.org/10.1016/J.BIOORG.2019.102970>
- Aragaw, T. A., Bogale, F. M., & Aragaw, B. A. (2021). Iron-based nanoparticles in wastewater treatment: A review on synthesis methods, applications, and removal mechanisms. In *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(8), 101280. <https://doi.org/10.1016/j.jsocs.2021.101280>
- Arularasu, M. V., Devakumar, J., & Rajendran, T. V. (2018). An innovative approach for green synthesis of iron oxide nanoparticles: Characterization and its photocatalytic activity. *Polyhedron*, 156, 279–290. <https://doi.org/10.1016/J.POLY.2018.09.036>
- Asmat-Campos, D., Abreu, A. C., Romero-Cano, M. S., Urquiaga-Zavaleta, J., Contreras-Cáceres, R., Delfín-Narciso, D., Juárez-Cortijo, L., Nazario-Naveda, R., Rengifo-Penadillos, R., & Fernández, I. (2020). Unraveling the Active Biomolecules Responsible for the Sustainable Synthesis of Nanoscale Silver Particles through Nuclear Magnetic Resonance Metabolomics. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8(48), 17816–17827. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.0C06903>
- Bhattacharjee, S., Habib, F., Darwish, N., & Shanableh, A. (2021). Iron sulfide nanoparticles prepared using date seed extract: Green synthesis, characterization and potential application for removal of ciprofloxacin and chromium. *Powder Technology*, 380, 219–228. <https://doi.org/10.1016/J.POWTEC.2020.11.055>
- Bibi, I., Nazar, N., Ata, S., Sultan, M., Ali, A., Abbas, A., Jilani, K., Kamal, S., Sarim, F. M., Khan, M. I., Jalal, F., & Iqbal, M. (2019). Green synthesis of iron oxide nanoparticles using pomegranate seeds extract and photocatalytic activity evaluation

- for the degradation of textile dye. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 6115–6124. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.10.006>
- Biftu, W. K., Ravindhranath, K., & Ramamoorthy, M. (2020). New research trends in the processing and applications of iron-based nanoparticles as adsorbents in water remediation methods. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 5(2), 1–12. <https://doi.org/10.1007/S41204-020-00076-Y>
- Brinch, A., Hansen, S. F., Hartmann, N. B., & Baun, A. (2016). EU Regulation of Nanobiocides: Challenges in Implementing the Biocidal Product Regulation (BPR). *Nanomaterials*, 6(2). <https://doi.org/10.3390/NANO6020033>
- Calderón-Jiménez, B., Johnson, M. E., Montoro Bustos, A. R., Murphy, K. E., Winchester, M. R., & Vega Baudrit, J. R. (2017). Silver Nanoparticles: Technological Advances, Societal Impacts, and Metrological Challenges. *Frontiers in Chemistry*, 5(6). <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2017.00006>
- Carneiro, L. A. B. C., & Ward, R. J. (2018). Functionalization of paramagnetic nanoparticles for protein immobilization and purification. *Analytical Biochemistry*, 540–541, 45–51. <https://doi.org/10.1016/J.AB.2017.11.005>
- Devatha, C. P., Thalla, A. K., & Katte, S. Y. (2016). Green synthesis of iron nanoparticles using different leaf extracts for treatment of domestic waste water. *Journal of Cleaner Production*, 139, 1425–1435. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.019>
- Devi, T. B., Ahmaruzzaman, M., & Begum, S. (2016). A rapid, facile and green synthesis of Ag@AgCl nanoparticles for the effective reduction of 2,4-dinitrophenyl hydrazine. *New Journal of Chemistry*, 40(2), 1497–1506. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02367J>
- Fazlzadeh, M., Rahmani, K., Zarei, A., Abdoallahzadeh, H., Nasiri, F., & Khosravi, R. (2017). 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. *Advanced Powder Technology*, 28(1), 122–130. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2016.09.003>
- Francy, N., Shanthakumar, S., Chiampo, F., & Sekhar, Y. R. (2020). Remediation of lead and nickel contaminated soil using nanoscale zero-valent iron (Nzvi) particles synthesized using green leaves: First results. *Processes*, 8(11), 1–12. <https://doi.org/10.3390/pr8111453>
- Gautam, P. K., Shivalkar, S., & Banerjee, S. (2020). Synthesis of *M. oleifera* leaf extract capped magnetic nanoparticles for effective lead [Pb (II)] removal from solution:

- Kinetics, isotherm and reusability study. *Journal of Molecular Liquids*, 305, 112811.
<https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2020.112811>
- Gholami, L., Kazemi Oskuee, R., Tafaghodi, M., Ramezani Farkhani, A., & Darroudi, M. (2018). Green facile synthesis of low-toxic superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) and their cytotoxicity effects toward Neuro2A and HUVEC cell lines. *Ceramics International*, 44(8), 9263–9268.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2018.02.137>
- Giri, R. K. V., Raju, L. S., Nancharaiah, Y. V., Pulimi, M., Chandrasekaran, N., & Mukherjee, A. (2019). Anaerobic nano zero-valent iron granules for hexavalent chromium removal from aqueous solution. *Environmental Technology & Innovation*, 16, 100495. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2019.100495>
- González-Jiménez, E. E., Físicas, C., & González, E. E. (2016). Control de la superficie y el volumen en la nanoescala para la configuración y el diseño de nanodispositivos Artículo de Posesión. *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat*, 40(157), 590–599.
<https://doi.org/10.18257/raccefyn.398>
- Hlongwane, G. N., Sekoai, P. T., Meyyappan, M., & Moothi, K. (2019). Simultaneous removal of pollutants from water using nanoparticles: A shift from single pollutant control to multiple pollutant control. *Science of The Total Environment*, 656, 808–833.
<https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.11.257>
- Jesitha, K., Jaseela, C., & Harikumar, P. S. (2021). Nanotechnology enhanced phytoremediation and photocatalytic degradation techniques for remediation of soil pollutants. *Nanomaterials for Soil Remediation*, 463–499.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-822891-3.00027-X>
- Jia, Z., Shu, Y., Huang, R., Liu, J., & Liu, L. (2018). Enhanced reactivity of nZVI embedded into supermacroporous cryogels for highly efficient Cr(VI) and total Cr removal from aqueous solution. *Chemosphere*, 199, 232–242.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.02.021>
- Karade, V. C., Dongale, T. D., Sahoo, S. C., Kollu, P., Chougale, A. D., Patil, P. S., & Patil, P. B. (2018). Effect of reaction time on structural and magnetic properties of green-synthesized magnetic nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 120, 161–166. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2018.04.040>
- Khatami, M., Alijani, H. Q., Fakheri, B., Mobasser, M. M., Heydarpour, M., Farahani, Z. K., & Khan, A. U. (2019). Super-paramagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs):

- Greener synthesis using Stevia plant and evaluation of its antioxidant properties. *Journal of Cleaner Production*, 208, 1171–1177. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.10.182>
- Koshti, B., Kshtriya, V., Nardin, C., & Gour, N. (2021). Chemical Perspective of the Mechanism of Action of Anti-amyloidogenic Compounds Using a Minimalistic Peptide as a Reductionist Model. *ACS Chemical Neuroscience*, 12(15), 2851–2864. <https://doi.org/10.1021/ACSCHEMNEURO.1C00221>
- Lakshminarayanan, S., Shereen, M. F., Niraimathi, K. L., Brindha, P., & Arumugam, A. (2021). One-pot green synthesis of iron oxide nanoparticles from *Bauhinia tomentosa*: Characterization and application towards synthesis of 1, 3 diolein. *Scientific Reports*, 11(1), 17707. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-97276-6>
- Lin, J., Su, B., Sun, M., Chen, B., & Chen, Z. (2018). Biosynthesized iron oxide nanoparticles used for optimized removal of cadmium with response surface methodology. *Science of The Total Environment*, 627, 314–321. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2018.01.170>
- Lin, Z., Weng, X., Owens, G., & Chen, Z. (2020). Simultaneous removal of Pb(II) and rifampicin from wastewater by iron nanoparticles synthesized by a tea extract. *Journal of Cleaner Production*, 242, 118476. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118476>
- Ma, X., Gong, A., Chen, B., Zheng, J., Chen, T., Shen, Z., & Wu, A. (2015). Exploring a new SPION-based MRI contrast agent with excellent water-dispersibility, high specificity to cancer cells and strong MR imaging efficacy. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 126, 44–49. <https://doi.org/10.1016/J.COLSURFB.2014.11.045>
- Maity, D., Choo, S. G., Yi, J., Ding, J., & Xue, J. M. (2009). Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 321(9), 1256–1259. <https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2008.11.013>
- Makarov, V. V., Love, A. J., Sinitsyna, O. V., Makarova, S. S., Yaminsky, I. V., Taliansky, M. E., & Kalinina, N. O. (2014). “Green” Nanotechnologies: Synthesis of Metal Nanoparticles Using Plants. *Acta Naturae*, 6(1), 35–44. PMID: 24772325; PMCID: PMC3999464.
- Mashkoo, F., & Nasar, A. (2020). Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 500, 166408.

<https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2020.166408>

- Ministerio del Ambiente -MINAM. (2017). *Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo*. El Peruano. http://www.minam.gob.pe/wp-content/uploads/2017/12/DS_011-2017-MINAM.pdf
- Mitra, P., Sarkar, D., Chakrabarti, S., & Dutta, B. K. (2011). Reduction of hexa-valent chromium with zero-valent iron: Batch kinetic studies and rate model. *Chemical Engineering Journal*, 171(1), 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.037>
- Mohan Kumar, K., Mandal, B. K., Siva Kumar, K., Sreedhara Reddy, P., & Sreedhar, B. (2013). Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticles using *Terminalia chebula* aqueous extract. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 102, 128–133. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2012.10.015>
- Nassar, N. N. (2010). Rapid removal and recovery of Pb(II) from wastewater by magnetic nanoadsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 184(1), 538–546. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2010.08.069>
- Ngueagni, P. T., Kumar, P. S., Woumfo, E. D., Abilarasu, A., Joshiba, G. J., Femina Carolin, C., Prasannamedha, G., Fotsing, P. N., & Siewe, M. (2021). Effectiveness of a biogenic composite derived from cattle horn core/iron nanoparticles via wet chemical impregnation for cadmium (II) removal in aqueous solution. *Chemosphere*, 272, 129806. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMOSPHERE.2021.129806>
- Patiño-Ruiz, D., Sánchez-Botero, L., Tejeda-Benitez, L., Hinestroza, J., & Herrera, A. (2020). Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Cymbopogon citratus* extract and sodium carbonate salt: Nanotoxicological considerations for potential environmental applications. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 14, 100377. <https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2020.100377>
- Periakaruppan, R., Chen, X., Thangaraj, K., Jeyaraj, A., Nguyen, H. H., Yu, Y., Hu, S., Lu, L., & Li, X. (2021). Utilization of tea resources with the production of superparamagnetic biogenic iron oxide nanoparticles and an assessment of their antioxidant activities. *Journal of Cleaner Production*, 278, 123962. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2020.123962>
- Petcharoen, K., & Sirivat, A. (2012). Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering: B*, 177(5), 421–427. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2012.01.003>
- Philip, D. (2010). Rapid green synthesis of spherical gold nanoparticles using *Mangifera*

- indica* leaf. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 77(4), 807–810. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2010.08.008>
- Plachtová, P., Medřiková, Z., Zbořil, R., Tuček, J., Varma, R. S., & Maršálek, B. (2018). Iron and Iron Oxide Nanoparticles Synthesized with Green Tea Extract: Differences in Ecotoxicological Profile and Ability To Degrade Malachite Green. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(7), 8679–8687. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B00986>
- Prabhakar, R., Samadder, S. R., & Jyotsana. (2017). Aquatic and terrestrial weed mediated synthesis of iron nanoparticles for possible application in wastewater remediation. *Journal of Cleaner Production*, 168, 1201–1210. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.09.063>
- Puca Pacheco, M., Guerrero Aquino, M., Tacuri Calanchi, E., & López Campos, R. G. (2013). Síntesis y caracterización de nanopartículas superparamagnéticas obtenidas por precipitación en microemulsión inversa para aplicaciones biomédicas. *Revista Sociedad Química del Perú*, 79(2), 99-106.
- Rajendran, A., Alsawalha, M., & Alomayri, T. (2021). Biogenic synthesis of husked rice-shaped iron oxide nanoparticles using coconut pulp (*Cocos nucifera L.*) extract for photocatalytic degradation of Rhodamine B dye and their in vitro antibacterial and anticancer activity. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25(9), 101307. <https://doi.org/10.1016/J.JSCS.2021.101307>
- Rajput, S., Singh, L. P., Pittman, C. U., & Mohan, D. (2017). Lead (Pb²⁺) and copper (Cu²⁺) remediation from water using superparamagnetic maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by Flame Spray Pyrolysis (FSP). *Journal of Colloid and Interface Science*, 492, 176–190. <https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2016.11.095>
- Ramos, A. P., Cruz, M. A. E., Tovani, C. B., & Ciancaglini, P. (2017). Biomedical applications of nanotechnology. *Biophysical Reviews*, 9(2), 79. <https://doi.org/10.1007/S12551-016-0246-2>
- Rizvi, M., Bhatia, T., & Gupta, R. (2021). Green & sustainable synthetic route of obtaining iron oxide nanoparticles using *Hylocereus undantus* (pitaya or dragon fruit). *Materials Today: Proceedings*. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2021.07.469>
- Rong, K., Wang, J., Zhang, Z., & Zhang, J. (2020). Green synthesis of iron nanoparticles using *Korla fragrant* pear peel extracts for the removal of aqueous Cr(VI). *Ecological Engineering*, 149, 105793. <https://doi.org/10.1016/J.ECOLENG.2020.105793>

- Samadi, Z., Yaghmaeian, K., Mortazavi-Derazkola, S., Khosravi, R., Nabizadeh, R., & Alimohammadi, M. (2021). Facile green synthesis of zero-valent iron nanoparticles using barberry leaf extract (GnZVI@BLE) for photocatalytic reduction of hexavalent chromium. *Bioorganic Chemistry*, *114*, 105051. <https://doi.org/10.1016/J.BIOORG.2021.105051>
- Schulze-Kaysers, N., Feuereisen, M. M., & Schieber, A. (2015). Phenolic compounds in edible species of the Anacardiaceae family – a review. *RSC Advances*, *5*(89), 73301–73314. <https://doi.org/10.1039/C5RA11746A>
- Sebastian, A., Nangia, A., & Prasad, M. N. V. (2018). A green synthetic route to phenolics fabricated magnetite nanoparticles from coconut husk extract: Implications to treat metal contaminated water and heavy metal stress in *Oryza sativa* L. *Journal of Cleaner Production*, *174*, 355–366. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.10.343>
- Shaker Ardakani, L., Alimardani, V., Tamaddon, A. M., Amani, A. M., & Taghizadeh, S. (2021). Green synthesis of iron-based nanoparticles using *Chlorophytum comosum* leaf extract: methyl orange dye degradation and antimicrobial properties. *Heliyon*, *7*(2). <https://doi.org/10.1016/J.HELİYON.2021.E06159>
- Singh, S., Barick, K. C., & Bahadur, D. (2013). Functional oxide nanomaterials and nanocomposites for the removal of heavy metals and dyes. In *Nanomaterials and Nanotechnology*, *3*(1). SAGE PublicationsSage UK: London, England. <https://doi.org/10.5772/57237>
- Solimanazadeh, A., & Fekri, M. (2017). The application of green tea extract to prepare bentonite-supported nanoscale zero-valent iron and its performance on removal of Cr(VI): Effect of relative parameters and soil experiments. *Microporous and Mesoporous Materials*, *239*, 60–69. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2016.09.050>
- Su, B., Lin, J., Owens, G., & Chen, Z. (2020). Impact of green synthesized iron oxide nanoparticles on the distribution and transformation of As species in contaminated soil. *Environmental Pollution*, *258*, 113668. <https://doi.org/10.1016/J.ENVPOL.2019.113668>
- Sundeeep, D., Vijaya Kumar, T., Rao, P. S. S., Ravikumar, R. V. S. S. N., & Gopala Krishna, A. (2017). Green synthesis and characterization of Ag nanoparticles from *Mangifera indica* leaves for dental restoration and antibacterial applications. *Progress in Biomaterials*, *6*(1), 57–66. <https://doi.org/10.1007/S40204-017-0067-9>

- Tovar, G. I., Briceño, S., Suarez, J., Flores, S., & González, G. (2020). Biogenic synthesis of iron oxide nanoparticles using *Moringa oleifera* and chitosan and its evaluation on corn germination. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, *14*, 100350. <https://doi.org/10.1016/J.ENMM.2020.100350>
- Tu, B., Chen, H., Xue, S., Deng, J., & Tao, H. (2021). Ultrafast and efficient removal of aqueous Cr(VI) using iron oxide nanoparticles supported on Bermuda grass-based activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, *334*, 116026. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2021.116026>
- W, C., L, D., L, W., & D, Z. (2008). Adsorption of hydroxyl- and amino-substituted aromatics to carbon nanotubes. *Environmental Science & Technology*, *42*(18), 6862–6868. <https://doi.org/10.1021/ES8013612>
- Waris, A., Din, M., Ali, A., Afridi, S., Baset, A., Khan, A. U., & Ali, M. (2021). Green fabrication of Co and Co₃O₄ nanoparticles and their biomedical applications: A review. *Open Life Sciences*, *16*(1), 14–30. <https://doi.org/10.1515/BIOL-2021-0003>
- Wei, Y., Fang, Z., Zheng, L., & Tsang, E. P. (2017). Biosynthesized iron nanoparticles in aqueous extracts of *Eichhornia crassipes* and its mechanism in the hexavalent chromium removal. *Applied Surface Science*, *399*, 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.090>
- Wu, Z., Su, X., Lin, Z., Khan, N. I., Owens, G., & Chen, Z. (2021). Removal of As(V) by iron-based nanoparticles synthesized via the complexation of biomolecules in green tea extracts and an iron salt. *Science of The Total Environment*, *764*, 142883. <https://doi.org/10.1016/J.SCITOTENV.2020.142883>
- Yadav, V. K., & Fulekar, M. H. (2018). Biogenic synthesis of maghemite nanoparticles (γ -Fe₂O₃) using Tridax leaf extract and its application for removal of fly ash heavy metals (Pb, Cd). *Materials Today: Proceedings*, *5*(9), 20704–20710. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2018.06.454>
- Yan, H., Zhang, J., You, C., Song, Z., Yu, B., & Shen, Y. (2009). Influences of different synthesis conditions on properties of Fe₃O₄ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, *113*(1), 46–52. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2008.06.036>
- Yang, Y., Zhang, W., Yang, F., Zhou, B., Zeng, D., Zhang, N., Zhao, G., Hao, S., & Zhang, X. (2018). Ru nanoparticles dispersed on magnetic yolk–shell nanoarchitectures with Fe₃O₄ core and sulfoacid-containing periodic mesoporous organosilica shell as bifunctional catalysts for direct conversion of cellulose to isosorbide. *Nanoscale*, *10*(5),

2199–2206. <https://doi.org/10.1039/C7NR07875G>

- Yi, Y., Tu, G., Tsang, P. E., Xiao, S., & Fang, Z. (2019). Green synthesis of iron-based nanoparticles from extracts of *Nephrolepis auriculata* and applications for Cr(VI) removal. *Materials Letters*, 234, 388–391. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2018.09.137>
- Yirsaw, B. D., Megharaj, M., Chen, Z., & Naidu, R. (2016). Reduction of hexavalent chromium by green synthesized nano zero valent iron and process optimization using response surface methodology. *Environmental Technology & Innovation*, 5, 136–147. <https://doi.org/10.1016/J.ETI.2016.01.005>
- Zhang, P., Hou, D., O'Connor, D., Li, X., Pehkonen, S., Varma, R. S., & Wang, X. (2018). Green and Size-Specific Synthesis of Stable Fe–Cu Oxides as Earth-Abundant Adsorbents for Malachite Green Removal. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(7), 9229–9236. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.8B01547>
- Zhu, F., Ma, S., Liu, T., & Deng, X. (2018). Green synthesis of nano zero-valent iron/Cu by green tea to remove hexavalent chromium from groundwater. *Journal of Cleaner Production*, 174, 184–190. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2017.10.302>