

Ecological synthesis of FeO nanoparticles and their application in the removal of heavy metals present in agricultural ground

Asmat-Campos, D.^{1,2*}, Andrade-Zavaleta, K.^{3*}, Chacon-Laiza, Y.³, Henriquez-Alegría, A.³, Iparraquirre-Paredes, F.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

Abstract– Iron oxide nanoparticles (NP FeO) have been synthesized using the green chemistry method, a sustainable method because it involves the minimum use of highly polluting chemical reagents, reducing only to the use of the precursor agent and the extract in 96% alcoholic solvent of eucalyptus (*Eucalyptus globulus*), this solvent was shown to have excellent reducing properties due to the metabolites it contains. In this sense, the colloid has been evaluated by UV-Vis spectrophotometry, obtaining an absorbance peak at 391.2 nm, typical for this type of nanomaterial, as well as a high stability as a result of the temporal evaluation of the colloid. The nanoparticle formation mechanism was evaluated by FTIR, which partially verified that the groups corresponding to aromatic and aliphatic compounds would be involved in the NP FeO formation process. The aforementioned nanoparticles have been applied to samples of agricultural soil contaminated with heavy metals (Cr, Cd and Pb), with the aim of evaluating the potential removal effect of metallic pollutants, the results suggest the definitive removal of Cr and Cd.

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

Digital Object Identifier (DOI):

<http://dx.doi.org/10.18687/LACCEI2021.1.1.19>

ISBN: 978-958-52071-8-9 ISSN: 2414-6390

Ecological synthesis of FeO nanoparticles and their application in the removal of heavy metals present in agricultural ground

Síntesis ecológica de nanopartículas de FeO y su aplicación en la remoción de metales pesados presentes en suelo agrícola

Asmat-Campos, D.^{1,2*}, Andrade-Zavaleta, K.^{3*}, Chacon-Laiza, Y.³, Henriquez-Alegría, A.³, Iparraquirre-Paredes, F.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- Se ha sintetizado nanopartículas de óxido de hierro (NP FeO) usando el método de química verde, un método sostenible debido a que implica el uso mínimo de reactivos químicos altamente contaminantes, reduciéndose solo al uso del agente precursor y el extracto en solvente alcohólico 96% de eucalipto (*Eucalyptus globulus*), este solvente mostró tener excelentes propiedades reductoras debido a los metabolitos que contiene. En ese sentido, se ha evaluado por espectrofotometría UV-Vis el coloide, obteniéndose un pico de absorbancia a 391.2 nm, típico para este tipo de nanomaterial, así mismo se ha observado una alta estabilidad como resultado de la evaluación temporal del coloide. El mecanismo de formación de nanopartículas se evaluó por FTIR lo que ha permitido verificar parcialmente que los grupos correspondientes a los compuestos aromáticos y alifáticos estarían implicados en el proceso de formación de NP FeO. Las nanopartículas mencionadas han sido aplicadas 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, los resultados sugieren la remoción definitiva del Cr y Cd.

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

Abstract- Iron oxide nanoparticles (NP FeO) have been synthesized using the green chemistry method, a sustainable method because it involves the minimum use of highly polluting chemical reagents, reducing only to the use of the precursor agent and the extract in 96% alcoholic solvent of eucalyptus (*Eucalyptus globulus*), this solvent was shown to have excellent reducing properties due to the metabolites it contains. In this sense, the colloid has been evaluated by UV-Vis spectrophotometry, obtaining an absorbance peak at 391.2 nm, typical for this type of nanomaterial, as well as a high stability as a result of the temporal evaluation of the colloid. The nanoparticle formation mechanism was evaluated by FTIR, which partially verified that the groups corresponding to aromatic and aliphatic compounds would be involved in the NP FeO formation process. The aforementioned nanoparticles have been applied to

samples of agricultural soil contaminated with heavy metals (Cr, Cd and Pb), with the aim of evaluating the potential removal effect of metallic pollutants, the results suggest the definitive removal of Cr and Cd.

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

I. INTRODUCCIÓN

En la actualidad existen ciertas actividades humanas que están trayendo consigo efectos negativos al medio ambiente, tales como la contaminación con metales pesados de recursos hídricos y hasta inclusive los suelos, en este último caso afectando gravemente a las propiedades de la tierra y por ende a la estabilidad del agroecosistema [1], [2]. En particular, los suelos agrícolas a menudo contienen altos contenidos de metales nocivos incluso en horizontes más profundos concentrados mediante diversas fuentes a lo largo de los siglos como: la constante aplicación de herbicidas, fertilizantes, plaguicidas o la ubicación de siembras cercanas a desembocaduras de aguas contaminadas con gran cantidad de metales [3]–[5]. Debido a esta problemática en particular, se ha indagado distintos métodos de remoción de estos contaminantes.

Uno de los métodos más innovadores que se están desarrollando es la aplicación de nanopartículas metálicas. La nanotecnología se centra en el estudio, diseño, síntesis, y aplicación de materiales, equipos y sistemas funcionales, mediante el control y el aprovechamiento de las propiedades de la materia a diversas nanoescalas [6]. Estas se describen como materiales en el límite entre los átomos y el material macroscópico debido a su pequeño tamaño, por debajo de 100 nm en al menos una dimensión [7].

Tal como lo muestran estudios previos, las nanopartículas se sintetizan mediante procesos físicos y químicos, dentro de los cuales se resaltan métodos como: hidrotérmico, calentamiento convencional, anodización, precipitación por deposición, oxidación húmeda, electrodeposición y sonicación [8], siendo sus aplicaciones diversas, entre ellas, reducción de metales pesados, aplicaciones biológicas [9]–[11], reducción de contaminantes orgánicos [12], [13], entre otros.

Durante la última década, se han empleado materiales sostenibles para lograr una síntesis verde de estas nanoestructuras, utilizando extractos de diferentes partes de plantas como semillas, hojas, cortezas, flores, y frutas [14]. Por ejemplo, de las hojas de *Limonia Acidissima Groff* se obtiene nanopartículas de plata [15]; así como también, a partir de la cubierta de semilla de *Borassus flabellifer* se forman nanopartículas magnéticas de óxido de hierro [9], también se obtienen nanopartículas de cobre a partir de *Curcuma longa* [16], nanopartículas de hierro a partir de piel de maní rojo [17] y nanopartículas de plata a partir de *Gleichenia pectinata (willd.) c. presl.* [11] y *Vaccinium corymbosum* [18]. En dichas síntesis verde, los extractos de los productos naturales proporcionan agentes polifenólicos que actúan como estabilizadores y agentes reductores durante la síntesis de nanopartículas metálicas [19], [20]. En base a la metodología de síntesis, estudios preliminares demuestran que el solvente cumple un rol fundamental en una reacción, no solo en el control del tamaño de las nanopartículas, sino también en la estructura, tamaño y fase controlada por reacción térmica [21]. El alcohol 96° y etanol absoluto funcionan, a la vez, como solventes y agentes reductores en presencia de diferentes polímeros de recubrimiento como es el quitosano, polietilenglicol y poliamida hidroxietano. [22].

El uso de alcohol para la síntesis de nanopartículas produce una estructura cúbica en estas, la presencia de este solvente es responsable de la reducción en el tamaño de partículas [21]–[23]. Los radicales de hidrógeno generados en el plasma reaccionan con las moléculas de alcohol en la interfaz gas, líquido y/o en solución a granel, para formar radicales de alcohol inmediatamente. Además, el radical hidrógeno es extremadamente reactivo. Por lo tanto, puede reaccionar inmediatamente con moléculas de solventes y productos de reacción antes de desaparecer fácilmente [24].

Por otra parte, el etanol desempeña roles sumamente importantes en los procesos de síntesis, tales como aceleración de la reacción, notable estabilidad en la ausencia de otros agentes de protección [23], [24], nucleación y crecimiento, en este caso promoviendo el crecimiento de una manera no uniforme dando lugar a la producción de nanoestructuras con otra geometría [25], [26].

Las hojas de *Eucalyptus globulus* contiene una gran variedad de compuestos orgánicos, entre los cuales resaltan los fenólicos, el alto contenido de estos da como resultado una gran capacidad antioxidante y como agente reductor [27], [28], pero también dependen de su naturaleza, composición química, tamaño de partícula y relación superficie-volumen [28]. Así mismo, tienen la capacidad de modular

potencialmente el estrés oxidativo el cual ayuda a que se realice una donación de electrones de manera segura [29], inclusive se propone que los compuestos fenólicos del extracto de eucalipto poseen propiedades antibacterianas [28].

Es por ello que los objetivos de esta investigación son sintetizar nanopartículas de óxido de hierro (NP FeO) mediante el método de química verde utilizando el extracto de hojas de eucalipto y analizar las características de estas utilizando Espectrofotometría UV-Vis y FTIR. Como aplicación, se ha estudiado el potencial efecto de las nanopartículas magnéticas FeO en el rendimiento de remoción de contaminantes metálicos (Pb, Cd y Cr) en suelo agrícola.

II. MATERIALES Y MÉTODOS

La muestra de hojas de eucalipto (*Eucalyptus globulus*) que se empleó es de procedencia del distrito de Huamachuco, provincia de Sánchez Carrión, departamento La Libertad, Perú.

A. Tratamiento de hojas y preparación del extracto

Las hojas fueron deshidratadas a 70°C por 36 horas, hasta conseguir eliminar por completo la humedad, para ello se usó una estufa de parafina UNPA - MEMMERT modelo UM 55 plus (Memmert GmbH Co. KG. Alemania); posteriormente se llevó a molienda mecánica con el fin de reducirlo a polvillo. Con lo obtenido, se tomó 5 g de eucalipto molido diluyéndose con 50 ml de alcohol al 96° G.L. La mezcla se sometió a la agitación magnética CAT-M6 en vasos de precipitación a 300 rpm durante 30 minutos.

Posteriormente se llevó a la centrifuga eléctrica (Hettich Zentrifugen, EBA 20C) a 3000 rpm por 15 min divididos en tubos de ensayo, se filtró el sobrenadante con una bomba de vacío de diafragma (GAST DOA-P704-AA); finalmente lo obtenido se almacenó cubriendo el recipiente con papel aluminio para evitar reacciones indeseables, además se almacenó a 4°C para su posterior uso en la síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro (NP-FeO).

B. Síntesis ecológica de nanopartículas FeO (NP FeO)

Se utilizó como precursor el compuesto nitrato de hierro noahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 0.1 M, el cual fue disuelto 3.95g sólido en 100ml de agua desionizada. Se separó en un vaso de precipitado 20ml de precursor preparado y en otro 3ml de extracto de *Eucalyptus globulus*. La mezcla se realizó a temperatura ambiente en un agitador magnético a 400 rpm, mediante goteo de extracto de eucalipto hacia el precursor.

Posteriormente, la mezcla obtenida fue sometida a calor en una cocina eléctrica, para ello se colocó el vaso de precipitado que contiene la mezcla dentro de un vaso de precipitado más

grande con agua hasta la mitad, 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 de NP FeO fueron caracterizadas por espectrofotometría ultravioleta/visible (Hewlett Packard, 8452, CA, USA) con el fin de hallar la longitud de onda típica del plasmón en las nanoestructuras de óxido de hierro; así como también, evaluar la estabilidad de las nanopartículas en el tiempo.

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 5 ml, 10 ml y 15 ml de NP FeO; a las cuales, se le adicionó 45 ml, 40 ml y 35 ml de agua desionizada. 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, durante aproximadamente 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 analizadas en el Espectrofotómetro de Absorción Atómica (Agilent Technologies, 200 series AA) para su lectura.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La síntesis verde de nanopartículas de óxido de hierro (NP FeO) fue caracterizado inicialmente por espectrofotometría UV-Vis, con el objetivo de determinar la existencia del pico de resonancia del plasmón superficial (RPS). En la Fig. 1 se muestra el espectro obtenido a los 5 minutos luego de haber llevado a cabo el proceso, señalando su respectivo pico de RPS ubicado en 391.2 nm, típico para este tipo de nanoestructura, además, se observó un valor máximo de absorbancia inicial de 1.36 u.a. el cual representa la producción del material nanoestructurado. El ancho de banda determina el concepto de la homogeneidad en tamaños, en el caso específico de este coloide analizado nos garantiza parcialmente una distribución leptocúrtica que implica tener tamaños homogéneos de nanoestructuras y por ende una alta monodispersidad.

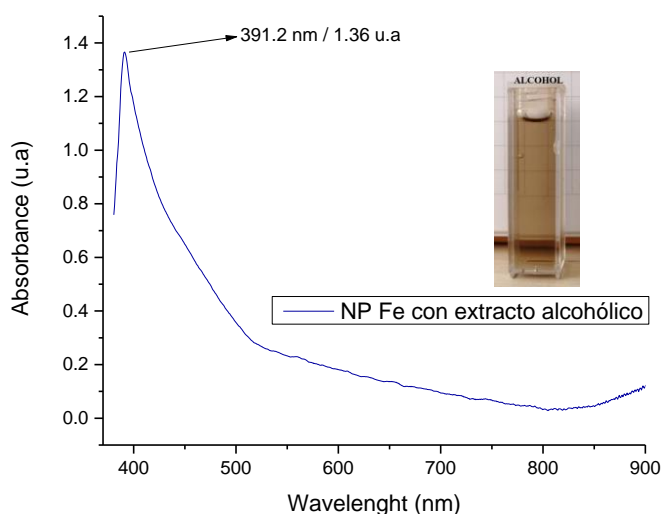


Fig. 1. Espectrofotometría UV Vis de coloide NP FeO obtenidas por ruta verde.

Otra característica importante en una síntesis de nanopartículas es evaluar cuan estables son en el tiempo, es por ello que en la Fig. 2 se muestra la evaluación del comportamiento coloidal desde el día 1 hasta el día 39, denotándose un comportamiento dinámico, pues la proyección del pico de RPS en el eje de su longitud de onda permanece constante lo cual motiva a considerar que el tamaño permanece uniforme, sin embargo hay una variación en base a su absorbancia óptica, la misma decrece con el transcurrir de los días, implicando una posible aglomeración de nanoestructuras.

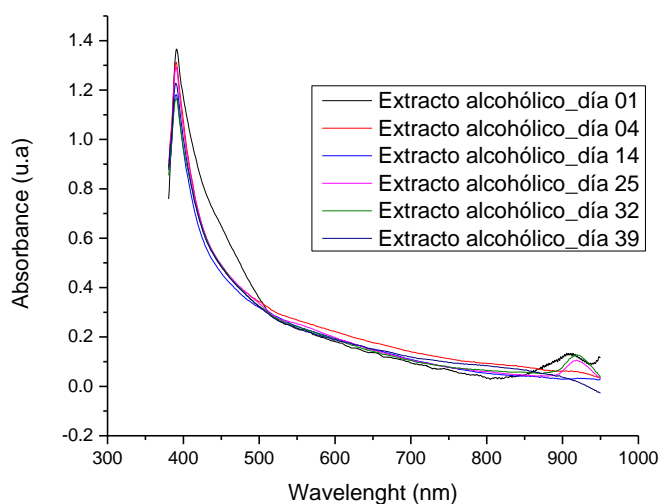


Fig. 2. Evaluación en de la estabilidad coloidal en NP FeO

La metodología de síntesis verde de nanopartículas metálicas está teniendo en los últimos años una gran relevancia e importancia a nivel de investigación, esto debido a que se logran obtener materiales nanoestructurados con características idénticas a los protocolos convencionales que resultan ser más costosos y de alto impacto de contaminación,

sin embargo existe un gran dilema por determinar con precisión el mecanismo de formación, puesto que en un extracto orgánico hay diversidad de metabolitos presentes que pueden jugar un papel importante en la reducción del precursor y por ende motivar la formación de nanoestructuras, eso lógicamente vinculado al manejo a nivel de cargas superficiales que posee el material, es así como en la Fig. 3 se presenta el espectro de FTIR en donde se evalúa el agente inicial orgánico (hojas de eucalipto), el extracto en solvente alcohólico y finalmente las nanopartículas de óxido de hierro obtenidas.

Las bandas a 2923 cm^{-1} y 2853 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 vibración en 618 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. Todo parece indicar que los metabolitos encargados del proceso de reducción son los relacionados a la familia de los compuestos aromáticos.

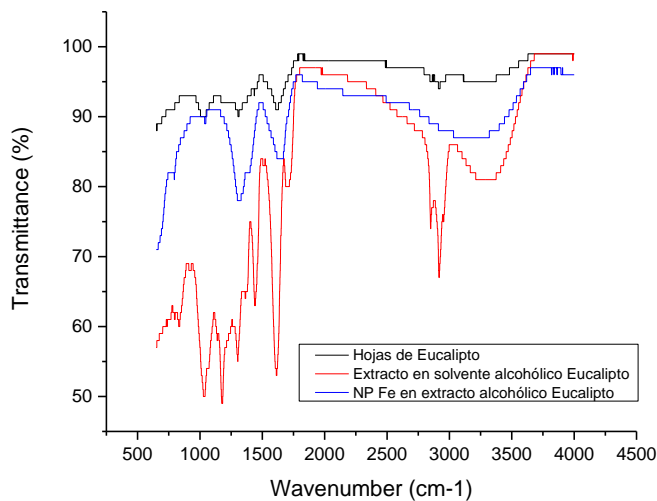


Fig. 3. Espectro FTIR de medio orgánico, extracto en solvente alcohólico 96% y el coloide NP FeO.

Las nanopartículas de óxido de hierro tienen potenciales aplicaciones que van desde la absorción y eliminación de contaminantes y bacterias presentes en agua, hasta aplicaciones a nivel electrónico. En el caso de esta investigación se han aplicado a la remoción de metales pesados presente en tierras de cultivo (suelo agrícola) ubicadas en el sector del valle de Santa Catalina, provincia de Trujillo, departamento La Libertad en Perú, lugar muy conocido por su

alta producción de alimentos, sin embargo su efluente hídrico posee niveles elevados de contaminación por relave minero, lo que origina que estas aguas contaminadas lleguen a los cultivos y por ende se genere contaminación del suelo.

En ese sentido se han evaluado los tres tipos de metales que se han encontrado con niveles elevados en las muestras, estos son cromo (Cr), cadmio (Cd) y plomo (Pb).

En la tabla 1 se muestra los resultados por absorción atómica de la muestra de tierra destacando el elevado contenido inicial de cromo, con un valor de 204.43 ppm (Cr VI), valor que está muy por encima de lo permitido en los Estándares de Calidad Ambiental (ECA) previstos por el gobierno peruano para suelo agrícola [30], los valores de ECA plantean que la concentración máxima permitida sea de 0.4 ppm. En base a ello, se aplicó el coloide de NP FeO a la muestra de suelo variando el volumen, para ello se consideraron tres casos A1 (15 mL), B2 (10 mL) y C3 (5mL), como resultado se puede observar que se logra reducir un 100% la concentración inicial de Cr VI. (Tabla 1).

CROMO				
Muestra	NP coloide (ml)	Abs	Concentración (ppm)	Concentración (Cr)
Inicial	0	0.0983	204.43	204.43
A1	15	-0.079	-34.01	0
B2	10	-0.269	-114.28	0
C3	5	-0.294	-124.85	0

Tabla 1. Resultados por absorción atómica en muestras de suelo agrícola para el cromo y su influencia en función a las NP FeO, los valores negativos equivalen a cero.

De forma similar se evaluó lo relacionaco al cadmio (Cd), encontrándose una concentración inicial de 0.251 ppm, valor que está dentro de lo permitido por la ECA (1.4 ppm valor máximo permitido), no obstante se aplicó el coloide NP FeO variando los mismos volúmenes descritos en el caso anterior. En la tabla 2 se puede observar un notable descenso de los valores en ppm de este elemento, cabe resaltar que los valores negativos se interpretan como un equivalente a cero ppm (0 ppm), esto se pudo verificar debido a que se realizó lecturas al agua ultrapura, obteniendo de ello resultados negativos como los anteriores

CADMIO				
Muestra	NP coloide (ml)	Abs	Concentración (ppm)	Concentración (Cd)
Inicial	0	0.012	0.251	0.251
A1	15	0	0	0
B2	10	0.005	-0.10	0
C3	5	0.003	-0.20	0

Tabla 2. Resultados por absorción atómica en muestras de suelo agrícola para el cadmio y su influencia en función a las NP FeO, los valores negativos equivalen a cero.

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 afluyente hídrico es elevado (relave minero), diversas investigaciones muestran este alto contenido [31], lo que se ve reflejado finalmente en el suelo, es así como la muestra presentó una concentración inicial de 497.26 ppm en base a los 70 ppm que es lo permitido por la ECA. En la tabla 3 se presenta los resultados de absorción atómica evaluado para este elemento en base a la variación de los mismos valores en volumen de coloide mostrados en los casos anteriores. La muestra A1 (15 mL de coloide NP FeO) es la única que generó una reducción de casi el 12% de Pb, no siendo suficiente la reducción para alcanzar el mínimo indicado, para el caso de la muestra B2 (10 mL NP FeO) no se evidencia variación, al parecer este punto es considerado de inflexión en base a una posible sobresaturación del contenido o reacción que pudiese generar con el plomo, eso se refleja en el caso C3 (5mL) en donde se evidencia un aumento de la concentración de plomo a 790.8 ppm (un 59% aproximadamente respecto a la inicial), eso implica que la tendencia es de agregar por encima de los 15 mL de coloide NP FeO para que haya una reducción total, sin embargo se corre el riesgo de sobresaturar los valores correspondientes a otros metales o contaminación en base al hierro.

PLOMO				
Muestra	NP coloide (ml)	Abs	Concentración (ppm)	Concentración (Pb)
Inicial	0	0.17	497.26	497.26
A1	15	0.15	438.54	438.54
B2	10	0.17	497.26	497.26
C3	5	0.27	790.86	790.86

Tabla 3. Resultados por absorción atómica en muestras de suelo agrícola para el plomo y su influencia en función a las NP FeO, los valores negativos equivalen a cero.

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 capacidad de formación de nanoestructuras de FeO resultó eficiente al usar extractos en solvente alcohólico 96%, esto en base al resultado de la caracterización por espectrofotometría UV-Vis en donde el pico de resonancia del plasmón superficial se ubicó en 391.2 nm y con un ancho de banda que permite parcialmente definir una alta monodispersidad coloidal, asimismo se corroboró una alta estabilidad en el tiempo, lo que permite contar con un coloide cuyo tamaño no se ve modificado, sin embargo se produce una leve agregación, esto quizás motivado por la reacción incompleta que sugiere el método practicado. El mecanismo de reacción permite establecer parcialmente la participación de grupos aromáticos y alifáticos presentes en el eucalipto, los cuales se postulan a ser los agentes reductores y estabilizantes. La aplicación de las NP FeO en remoción de metales pesados sugiere una excelente acción para el cromo y cadmio, no obstante, para el caso del plomo se necesitan volúmenes por encima de los 15 mL.

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.

REFERENCES

- [1] R. Jiang, M. Wang, W. Chen, X. Li, M. Balseiro-Romero, and P. C. Baveye, "Ecological risk of combined pollution on soil ecosystem functions: Insight from the functional sensitivity and stability," *Environ. Pollut.*, vol. 255, p. 113184, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113184.
- [2] K. E. Kim, J. E. Jung, Y. Lee, and D. S. Lee, "Ranking surface soil pollution potential of chemicals from accidental release by using two indicators calculated with a multimedia model (SoilPCA)," *Ecol. Indic.*, vol. 85, pp. 664-673, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.ecolind.2017.11.010.
- [3] 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.

- [4] W. Gmochowska *et al.*, "Sources of pollution and distribution of Pb, Cd and Hg in Wrocław soils: Insight from chemical and Pb isotope composition," *Chemie der Erde*, vol. 79, no. 3, pp. 434–445, Sep. 2019, doi: 10.1016/j.chemer.2019.07.002.
- [5] X. Zhao *et al.*, "A comprehensive investigation of hazardous elements contamination in mining and smelting-impacted soils and sediments," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 192, p. 110320, Apr. 2020, doi: 10.1016/j.ecoenv.2020.110320.
- [6] L. Calabria *et al.*, "Confined naked gold nanoparticles in ionic liquid films," *Nanoscale*, vol. 9, no. 47, pp. 18753–18758, Dec. 2017, doi: 10.1039/c7nr06167f.
- [7] J. Helmlinger *et al.*, "Silver nanoparticles with different size and shape: Equal cytotoxicity, but different antibacterial effects," *RSC Adv.*, vol. 6, no. 22, pp. 18490–18501, 2016, doi: 10.1039/c5ra27836h.
- [8] T. Naseem and M. A. Farrukh, "Antibacterial activity of green synthesis of iron nanoparticles using lawsonia inermis and gardenia jasminoides leaves extract," *J. Chem.*, vol. 2015, Jan. 2015, doi: 10.1155/2015/912342.
- [9] J. Sandhya and S. Kalaiselvam, "Biogenic synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles using inedible borassus flabellifer seed coat: Characterization, antimicrobial, antioxidant activity and in vitro cytotoxicity analysis," *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 1, p. 15045, Jan. 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab6642.
- [10] S. Jebbil, R. Khanfir Ben Jenana, and C. Dridi, "Green synthesis of silver nanoparticles using Melia azedarach leaf extract and their antifungal activities: In vitro and in vivo," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 248, p. 122898, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.122898.
- [11] A. G. Femi-Adepoju, A. O. Dada, K. O. Otun, A. O. Adepoju, and O. P. Fatoba, "Green synthesis of silver nanoparticles using terrestrial fern (Gleichenia Pectinata (Willd.) C. Presl.): characterization and antimicrobial studies," *Heliyon*, vol. 5, no. 4, p. e01543, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.heliyon.2019.e01543.
- [12] T. B. Vidovix, H. B. Quesada, E. F. D. Januário, R. Bergamasco, and A. M. S. Vieira, "Green synthesis of copper oxide nanoparticles using Punica granatum leaf extract applied to the removal of methylene blue," *Mater. Lett.*, vol. 257, p. 126685, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2019.126685.
- [13] E. Alegria, A. Ribeiro, M. Mendes, A. Ferraria, A. do Rego, and A. Pombeiro, "Effect of Phenolic Compounds on the Synthesis of Gold Nanoparticles and its Catalytic Activity in the Reduction of Nitro Compounds," *Nanomaterials*, vol. 8, no. 5, p. 320, May 2018, doi: 10.3390/nano8050320.
- [14] R. Mendoza-Reséndez, N. O. Núñez, E. D. Barriga-Castro, and C. Luna, "Synthesis of metallic silver nanoparticles and silver organometallic nanodisks mediated by extracts of Capsicum annum var. aviculare (piquin) fruits," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 43, pp. 20765–20771, Nov. 2013, doi: 10.1039/c3ra43524e.
- [15] H. A. Wisnuwardhani, Y. Lukmayani, S. Hazar, and H. Hoeruniswah, "Optimization of Silver Nanoparticles Synthesis using Kawista (Limonia Acidissima Groff.) leaves ethanol extract," in *Journal of Physics: Conference Series*, Nov. 2019, vol. 1375, no. 1, p. 12077, doi: 10.1088/1742-6596/1375/1/012077.
- [16] N. Jayarambabu, A. Akshaykranth, T. Venkatappa Rao, K. Venkateswara Rao, and R. Rakesh Kumar, "Green synthesis of Cu nanoparticles using Curcuma longa extract and their application in antimicrobial activity," *Mater. Lett.*, vol. 259, p. 126813, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.matlet.2019.126813.
- [17] 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.
- [18] D. Asmat-Campos *et al.*, "Unraveling the Active Biomolecules Responsible for the Sustainable Synthesis of Nanoscale Silver Particles through Nuclear Magnetic Resonance Metabolomics," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, Nov. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c06903.
- [19] E. Rodríguez-León *et al.*, "Synthesis of silver nanoparticles using reducing agents obtained from natural sources (Rumex hymenosepalus extracts)," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, Jul. 2013, doi: 10.1186/1556-276X-8-318.
- [20] Y. S. Liu, Y. C. Chang, and H. H. Chen, "Silver nanoparticle biosynthesis by using phenolic acids in rice husk extract as reducing agents and dispersants," *J. Food Drug Anal.*, vol. 26, no. 2, pp. 649–656, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.jfda.2017.07.005.
- [21] P. Thakur and S. S. Joshi, "Effect of alcohol and alcohol/water mixtures on crystalline structure of CdS nanoparticles," *J. Exp. Nanosci.*, vol. 7, no. 5, pp. 547–558, 2012, doi: 10.1080/17458080.2010.543990.
- [22] T. Cele, "Preparation of Nanoparticles," in *Engineered Nanomaterials - Health and Safety*, IntechOpen, 2020.
- [23] J. Tang and S. Man, "Green synthesis of colloidal gold by ethyl alcohol and NaOH at normal temperature," *Xiyou Jinshu Cailiao Yu Gongcheng/Rare Met. Mater. Eng.*, vol. 42, no. 11, pp. 2232–2236, Nov. 2013, doi: 10.1016/s1875-5372(14)60027-8.
- [24] T. Sudare, T. Ueno, A. Wathanaphanit, and N. Saito, "Accelerated nanoparticles synthesis in alcohol-water-mixture-based solution plasma," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 45, pp. 30255–30259, Oct. 2015, doi: 10.1039/c5cp05168a.
- [25] P. B. Khoza, M. J. Moloto, and L. M. Sikhwihlu, "The effect of solvents, acetone, water, and ethanol, on the morphological and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by microwave," *J. Nanotechnol.*, 2012, doi: 10.1155/2012/195106.
- [26] A. Mihata, R. Usman, and J. Kurawaki, "Regular Paper Selective Synthesis of Gold Nanoparticles in Water/Alcohol Binary Solution Systems by Ultrasonic Irradiation," *Surf. Sci. Nanotechnol.*, vol. 13, pp. 427–430, 2015, doi: 10.1380/ejst.2015.427.
- [27] L. Boulekbache-Makhlouf, S. Slimani, and K. Madani, "Total phenolic content, antioxidant and antibacterial activities of fruits of Eucalyptus globulus cultivated in Algeria," *Ind. Crops Prod.*, vol. 41, no. 1, pp. 85–89, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.indcrop.2012.04.019.
- [28] Ş. Dezzi *et al.*, "Antimicrobial and antioxidant activities and phenolic profile of Eucalyptus globulus Labill. and Corymbia ficifolia (F. Muell.) K.D. Hill & L.A.S. Johnson leaves," *Molecules*, vol. 20, no. 3, pp. 4720–4734, Mar. 2015, doi: 10.3390/molecules20034720.
- [29] I. Khalil *et al.*, "Nanoantioxidants: Recent trends in antioxidant delivery applications," *Antioxidants*, vol. 9, no. 1. MDPI AG, Jan. 01, 2020, doi: 10.3390/antiox9010024.
- [30] Presidencia del Consejo Ministros, "Aprueban estándares de calidad ambiental (ECA) para suelo," Lima, 2013. Accessed: Jan. 13, 2021. [Online]. Available: www.ana.gov.pe.
- [31] V. Ascurra, "Aplicación de un modelo dinámico para determinar la contaminación y remoción de metales pesados del río Moche – Valle Santa Catalina | Ascurra | Revista CIENCIA Y TECNOLOGÍA," *Rev. Cienc. y Tecnol.*, vol. 15, no. 1, 2019, Accessed: Jan. 13, 2021. [Online]. Available: <https://revistas.unitru.edu.pe/index.php/PGM/article/view/2361>.