

FACULTAD DE INGENIERÍA

Carrera de **INGENIERÍA AMBIENTAL**

“SÍNTESIS VERDE DE NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE
HIERRO SUPERPARAMAGNÉTICO CON EXTRACTO DE
Eucalyptus globulus Y SU APLICACIÓN EN LA REMOCIÓN
DE METALES PESADOS EN SUELO AGRÍCOLA”

Tesis para optar al título profesional de:

INGENIERA AMBIENTAL

Forma: Artículo científico

Autores:

Karin Lizbeth Andrade Zavaleta

Yessica Laurita Chacon Laiza

Asesores:

Dr. Lic. David Angel Asmat Campos

<https://orcid.org/0000-0003-1144-1322>

Mg. Ing. Flavio Martín Aliaga Valverde

<https://orcid.org/0000-0002-1168-3156>

Trujillo - Perú

JURADO EVALUADOR

Jurado 1 Presidente(a)	Wilberto Effio Quezada	45150028
	Nombre y Apellidos	Nº DNI

Jurado 2	Alberto Santiago Palacios Miñano	42298402
	Nombre y Apellidos	Nº DNI

Jurado 3	David Angel Asmat Campos	45027091
	Nombre y Apellidos	Nº DNI

INFORME DE SIMILITUD

Tesis

INFORME DE ORIGINALIDAD

10%	10%	0%	0%
INDICE DE SIMILITUD	FUENTES DE INTERNET	PUBLICACIONES	TRABAJOS DEL ESTUDIANTE

FUENTES PRIMARIAS

1	www.upn.edu.pe Fuente de Internet	10%
----------	---	------------

Excluir citas Activo

Excluir bibliografía Activo

Excluir coincidencias < 9%

DEDICATORIA

A Dios, primero y siempre, le doy gracias por guiarme y fortalecerme en cada paso del camino. A mis padres, Rosa y Orlando, les agradezco por ser mi inspiración, por su sacrificio y por su constante apoyo, que han sido mi roca en los momentos de dificultad. A mi hermano Jhair, gracias por tu aliento y complicidad en cada desafío. Este logro es también de ustedes, quienes han sido mis pilares inquebrantables. Con amor y gratitud infinitos, dedico este trabajo a Dios y a mi amada familia.

Yessica Chacon

A Dios por guiarme y permitirme llegar a esta etapa de gran importancia para mi desarrollo profesional. A mis padres, José Andrade y Carmen Zavaleta, por ser mi pilar y aliento continuo para mi desarrollo personal y profesional.

Karin Andrade

AGRADECIMIENTO

Expresamos el más profundo agradecimiento a nuestra alma mater, la Universidad Privada del Norte (UPN), por brindarnos las herramientas y conocimientos necesarios para llevar a cabo este proyecto de tesis. La calidad académica, el compromiso y la excelencia que caracterizan a la UPN han sido fundamentales en nuestra formación.

Asimismo, extendemos nuestro reconocimiento al Dr. Asmat, nuestro guía y mentor en este camino. Su orientación experta, paciencia y dedicación han sido cruciales en el desarrollo y éxito de esta investigación.

TABLA DE CONTENIDO

JURADO EVALUADOR	2
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	13
CAPÍTULO III: RESULTADOS	18
CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES	32
REFERENCIAS	39

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	35
----------------------	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	14
Figura 2	15
Figura 3	19
Figura 4	20
Figura 5	22
Figura 6	23
Figura 7	25
Figura 8	26
Figura 9	27
Figura 10	29
Figura 11	30

RESUMEN

La síntesis verde de nanopartículas de óxido metálico se presenta como una excelente alternativa sostenible para lograr nanoestructuras con aplicaciones potenciales. Esta investigación proporciona información importante sobre la influencia del tipo de solvente utilizado para extraer agentes reductores orgánicos de *Eucalyptus globulus* en el protocolo de síntesis verde de nanopartículas de FeO. Se presenta un enfoque amplio para la caracterización, donde la espectrofotometría UV-vis sugiere la presencia de este tipo de material nanoparticulado. Asimismo, se evaluó el mecanismo de reducción mediante FT-IR y las propiedades magnéticas mediante PPSM. Además, las caracterizaciones se vincularon mediante análisis elemental (EDX), caracterización cristalográfica (DRX), microscopía electrónica (SEM/STEM) y potencial Z para evaluar la estabilidad coloidal. Los resultados muestran la influencia del tipo de solvente utilizado en la extracción de agentes reductores orgánicos de *E. globulus* y su efecto en la síntesis de nanopartículas de FeO. Además, el material nanoestructurado obtenido mostró una eficiencia excelente en la remediación del suelo agrícola, eliminando metales como Cr-VI, Cd y, en menor medida, Pb.

PALABRAS CLAVES: *Eucalyptus globulus*; síntesis verde de nanopartículas; remoción de cromo; remoción de cadmio; remediación del suelo.

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el avance en la investigación de la nanotecnología ha crecido exponencialmente. Estos nanomateriales con creciente importancia están constituidos de nanopartículas (NP) menores a los 100 nanómetros, dando lugar a un amplio campo de aplicación en la biomedicina [1–5], la industria alimentaria [6,7], biorremediación ambiental [8–11], almacenamiento de energía [12], acuicultura [13] y más. Generando así, un cambio de dirección en investigaciones para el desarrollo de tecnologías rentables y amigables con el medio ambiente [14].

Por consecuencia, la aplicación de nanopartículas se propone como una solución innovadora para ciertas necesidades de la sociedad. Las técnicas para obtener estas NPs se centran particularmente en tres métodos: físicos, químicos y biológicos [15]. En el desarrollo de métodos físicos y químicos, se evidencian limitaciones como el costo, la baja productividad y el alto consumo de energía, así como impactos negativos en el medio ambiente y la salud humana debido al uso de solventes y surfactantes, que se caracterizan por ser productos químicos tóxicos, corrosivos e inflamables [16–18]. En consecuencia, el uso de métodos químicos para la síntesis de nanopartículas en aplicaciones biomédicas se vio limitado debido a la toxicidad, inestabilidad y menor biocompatibilidad de los productos químicos [19]. Además, varios métodos y técnicas se han vinculado al proceso de reducción de sales precursoras mediante agentes químicos inorgánicos [20], incluyendo el método sol-gel [21] y técnicas como la síntesis hidrotermal [22], ablación láser [23], recocido térmico [24] y, recientemente, "explosión eléctrica" [25]. Estos métodos y técnicas han logrado un

buen dominio de procesos completos de síntesis de reducción; sin embargo, son muy complejos, costosos y no sostenibles (altamente tóxicos).

El método biogénico, o nanotecnología verde, se presenta como una alternativa que respeta el ecosistema y permite superar las limitaciones de los métodos tradicionales, mejorando así la producción de nanomateriales mediante procesos más eficientes, sostenibles y respetuosos con el medio ambiente [26–29].

En la última década, se ha demostrado que la síntesis verde de nanopartículas utiliza diferentes fuentes biológicas, como algas [30–34], microorganismos como hongos [3,35–37] y plantas [38–42]. La amplia aplicación de este método biológico se atribuye al hecho de que las proteínas, aminoácidos, ácidos orgánicos, vitaminas y metabolitos secundarios vegetales, como flavonoides, alcaloides, terpenoides, componentes heterocíclicos y polisacáridos, desempeñan un papel importante en la síntesis de nanopartículas metálicas, actuando como agentes reductores y taponadores [15].

Estos agentes reductores o metabolitos varían según el disolvente con el cual el extracto de la fuente biológica tiene contacto. El disolvente tiene un efecto importante en los componentes del extracto; es decir, se obtienen diferentes mezclas de biomoléculas utilizando disolventes de extracción con ligeras diferencias en la polaridad [15]. Basándose en esta observación, se han llevado a cabo investigaciones sobre la síntesis de NPs en varios alcoholes [15], incluyendo el etanol [15,43,44], debido a su alto potencial para obtener los componentes orgánicos esenciales para la síntesis verde.

El *Eucalyptus globulus* es una especie perteneciente a la familia Myrtaceae [45]. La caracterización de este material orgánico [46] ha permitido identificar una diversidad de constituyentes polifenólicos, flavonoides y taninos; los cuales han sido reportados en otros trabajos [47–54] como agentes reductores para la síntesis de nanopartículas. Esto implica

que este material orgánico también puede actuar como un potencial agente reductor orgánico.

Se han aplicado varios tipos de nanopartículas, con resultados favorables, en la remediación de suelos que han sido sintetizadas mediante una ruta verde, así como en la eliminación de contaminantes inorgánicos [55–57], residuos de pesticidas [58,59] y contaminantes farmacéuticos [60].

El objetivo de esta investigación es proporcionar información importante relacionada con la mejora del proceso de la síntesis verde de nanopartículas de FeO, específicamente en relación con la obtención del extracto de *E. globulus* como agente reductor, utilizando como disolventes alcohol al 96% y etanol absoluto. Asimismo, se considera la aplicación de nanoestructuras como un agente potencial para la remediación del suelo, al eliminar metales como el Cr-VI, Cd y, en menor medida, Pb.

CAPÍTULO II: METODOLOGÍA

a) *Materiales y métodos*

La materia prima de las hojas de *Eucalyptus globulus* utilizada en esta investigación provino del distrito de Huamachuco, provincia de Sánchez Carrión, departamento de La Libertad, Perú. La muestra de suelo se obtuvo del distrito de Moche, departamento de La Libertad, Perú. Se utilizó agua ultrapura durante todo el desarrollo de la investigación (Thermo Scientific, Barnstead Smart2Pure, Waltham, MA, EE. UU.). Los extractos se prepararon con los siguientes disolventes: alcohol al 96% G.L. (Laboratorio Alkofarma, Lima, Perú) y etanol absoluto (CAS No. 64-17-5, Merck Millipore, Darmstadt, Alemania).

b) *Preparación del extracto de E. globulus: Evaluación del tipo de solvente*

Las hojas frescas de *E. globulus* se lavaron tres veces con agua ultrapura para eliminar cualquier tipo de impurezas. Posteriormente, se utilizó un horno de parafina modelo UNPA-MEMMERT UM 55 (Mettler Co. KG., Darmstadt, Alemania) para deshidratar las hojas preparadas a 70°C durante 36 horas y eliminar la humedad presente. Después del tiempo establecido, las hojas deshidratadas se retiraron y se trituraron.

Se prepararon dos muestras por separado con los disolventes (alcohol al 96% G.L. y etanol absoluto). En este proceso, se mezclaron 5 g de *E. globulus* triturado con 50 mL de cada disolvente. Ambas muestras preparadas se colocaron bajo agitación magnética (300 rpm durante aproximadamente 30 minutos a temperatura ambiente (~21 °C)). Luego, se transfirieron a tubos Falcon de 15 mL y se sometieron a centrifugación a 3000 rpm (Hettich Zentrifugen, EBA 20C) durante 15 minutos. El sobrenadante se separó utilizando una bomba de vacío de diafragma (GAST DOA-P704-AA). Finalmente, el extracto obtenido se cubrió con papel de aluminio y se almacenó a 4 °C para su uso y análisis posteriores.

c) Síntesis sostenible de nanopartículas de óxido de hierro (FeO NPs)

La Figura 1 muestra el proceso de síntesis verde utilizado en esta investigación. El precursor, nitrato de hierro nonahidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), se inició a una concentración de 0.1 M, la cual se diluyó utilizando agua ultrapura como solvente. Se prepararon dos muestras de precursor de 50 mL cada una, a las cuales se les añadieron gota a gota 15 mL de cada extracto previamente preparado. Las muestras se colocaron en agitación magnética (400 rpm a 21 °C). Finalmente, el líquido se evaporó utilizando un baño de agua, hasta obtener un sedimento negro, que indicaba la presencia de nanopartículas de FeO. Las nanopartículas obtenidas se lavaron con agua ultrapura y se llevó a vórtex durante 10 minutos para homogeneizar la muestra, y luego se ultracentrifugaron a 7000 rpm durante 15 minutos. Este proceso se repitió tres veces (ver Figura 2).

Figura 1.

Diagrama de bloques del proceso de síntesis verde de nanopartículas de óxido de hierro (FeO NPs) utilizando extractos de *E. globulus*.

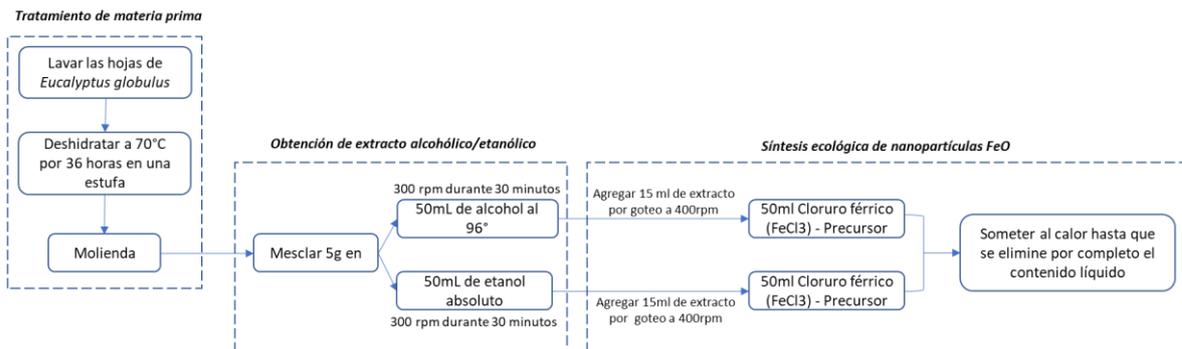
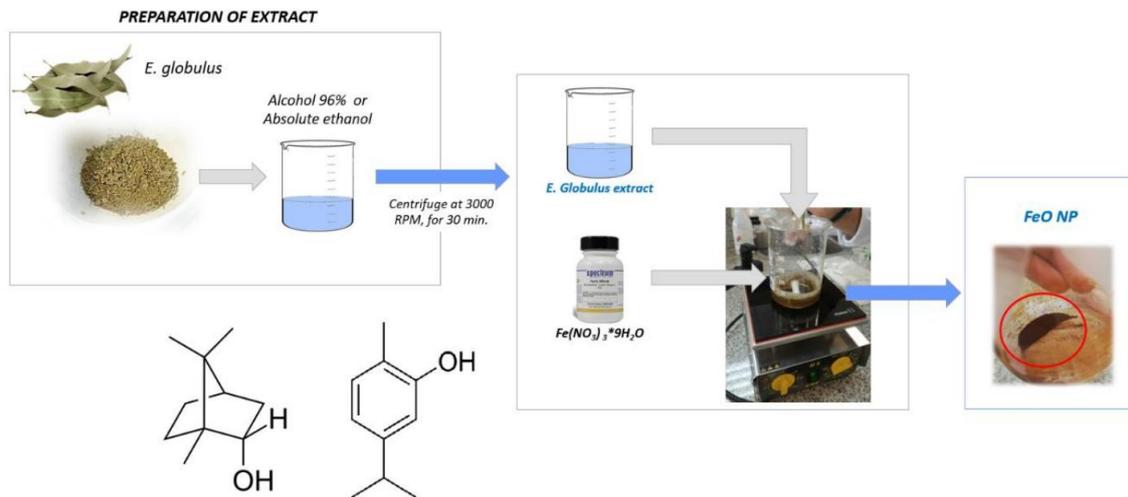


Figura 2.

Proceso de síntesis de nanopartículas de FeO verde, utilizando extractos alcohólicos al 96% y etanólicos absolutos de *E. globulus*.



d) Caracterización de FeO NPs

Una vez obtenido el material nanoparticulado, el primer análisis se realizó mediante espectrofotometría UV-vis (Hewlett Packard, 8452, Palo Alto, CA, EE. UU.). El equipo se calibró en el rango de 300 a 900 nm. Este análisis tuvo como objetivo encontrar el pico de la resonancia de excitón superficial (SER, por sus siglas en inglés) del material en estudio y evaluar la estabilidad a lo largo del tiempo de ambas muestras, analizando alicuotas en periodos que variaban de 1 a 39 días. Asimismo, las FeO NPs se analizaron mediante Espectrofotometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FT-IR) (Nicolet iS50, Thermo Fischer Scientific, Maryland, EE. UU.) para evaluar la presencia de algunos grupos funcionales y considerar así el posible mecanismo de reducción presente en la síntesis verde. También se realizó un análisis morfológico utilizando microscopio electrónico de

transmisión (TEM) de 200 kV/130 μ A (JEOL 2100F, Tokio, Japón) equipado con una cámara CCD (una vista) en tres modos: alta resolución (HRTEM), barrido (STEM con un detector anular de campo oscuro, ADF) y, para el análisis elemental, espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS, modo STEM-DF y espectrómetro de energía Oxford, Xplore). Las muestras para el análisis TEM se prepararon colocando el material nanoparticulado con acetona en un baño de ultrasonido durante unos 30 minutos. Esta solución se depositó en las rejillas de TEM, cubiertas con carbono. El análisis estructural se llevó a cabo mediante difracción de rayos X (XRD) (difractómetro Empyrean, Panalytical) con radiación Cu-K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) a 45 kV y 40 mA. La información se obtuvo en el rango de $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ en geometría Bragg-Brentano, modo de giro, con un paso de 0.026° . El análisis de estabilidad se complementó utilizando la caracterización del potencial Zeta a partir de su movilidad electroforética (Zeta plus—analizador de potencial Zeta, Brookhaven Instrument Corporation, Holtsville, NY, EE. UU.). Los resultados se informaron como un promedio de diez medidas diferentes y su desviación estándar. Debido a la naturaleza del material nanoparticulado (FeO), fue esencial caracterizar las propiedades magnéticas utilizando un DynaCool del Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS) del “Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas” (CBPF). Asimismo, se evaluó la magnetización en función de la temperatura, lo cual se llevó a cabo bajo condiciones de enfriamiento en campo cero (ZFC) y enfriamiento en campo (FC) (sonda de 200 Oe), con bucles de histéresis en el rango de 5 K a 300 K y aplicación de campo de hasta 9 T.

e) Evaluación de la eliminación de metales pesados presentes en el suelo agrícola

En la etapa de aplicación, se evaluó la influencia del volumen de coloide de FeO NPs y su impacto en la eliminación de metales pesados. Se utilizaron muestras de suelo agrícola

de la zona agrícola del distrito de Moche (una zona actualmente afectada por la presencia de relaves mineros presentes en los afluentes de agua cerca del lugar).

Se prepararon tres muestras similares diluyendo 125 g de suelo agrícola en 250 mL de agua ultrapura y manteniendo agitación magnética (600 rpm) durante aproximadamente 20 minutos a 21 °C.

Con respecto al coloide de FeO NPs, se consideraron tres volúmenes debidamente codificados de la siguiente manera: muestra M1 = 5 mL, muestra M2 = 10 mL y muestra M3 = 15 mL. Cada uno de estos volúmenes se midió hasta alcanzar un valor de 50 mL con agua ultrapura para que las muestras coloidales fueran homogéneas en volumen. Posteriormente, cada muestra de suelo agrícola diluido se mezcló con su respectivo volumen de coloide de FeO NPs, obteniendo un volumen total de 300 mL de muestra, que se homogeneizó en agitación magnética (250 rpm) durante 30 minutos. Se preparó una muestra de control (sin coloide de FeO NPs) de suelo agrícola, diluida en 300 mL de agua ultrapura, y se homogeneizó en las mismas condiciones.

El análisis cuantitativo de metales pesados (cromo, cadmio y plomo) se hizo mediante Absorción Atómica (Agilent Technologies, serie 200 AA, Santa Clara, CA, EE. UU.); para ello se tomó 5 mL de cada una de las muestras y se le añadió 10 mL de una solución de $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$, completando el volumen con agua ultrapura hasta 50 mL. Estas muestras se digestaron hasta que el volumen se redujo a 10 mL durante 50 minutos.

Finalmente, todas las muestras obtenidas, ajustadas a un volumen de 50 mL con agua ultrapura, fueron debidamente filtradas con una bomba de vacío de diafragma para evitar la presencia de impurezas. Las muestras estaban listas para su lectura y análisis.

CAPÍTULO III: RESULTADOS

Caracterización mediante espectrofotometría UV-vis

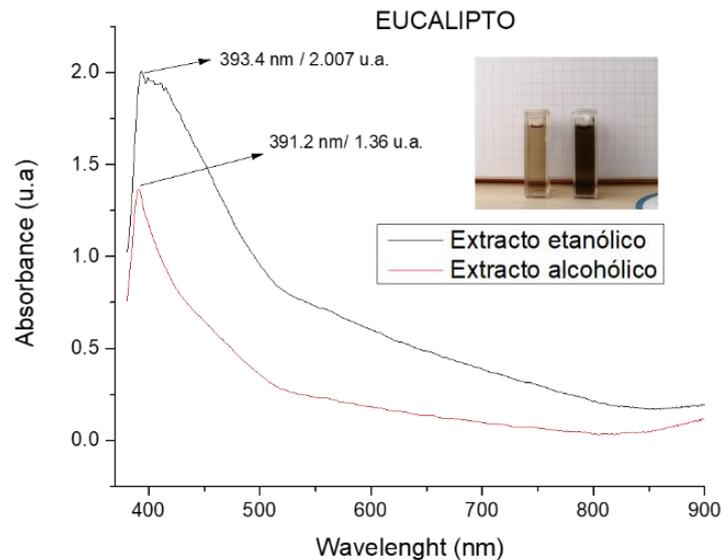
Las FeO NPs suelen presentar una característica a simple vista vinculada a colores marrones y negros, debido a su excitación frente a la interacción con radiación electromagnética y el efecto en la resonancia de excitón superficial (SER); asimismo, esta característica está directamente relacionada con su tamaño y morfología.

Los extractos orgánicos suelen contener metabolitos que actúan como potenciales reductores de sales metálicas. Esta reducción implica un proceso de formación de nanoestructuras. En este sentido, como una caracterización inicial en un proceso de síntesis de nanopartículas, se consideró el análisis espectrofotométrico UV-vis. La Figura 3 proporciona los resultados de ambos coloides bajo evaluación, mostrando la presencia del pico SER en rangos típicos para este tipo de nanoestructura, específicamente a 391.2 nm para las FeO NPs obtenidas utilizando el extracto de *E. globulus* en el solvente de alcohol al 96% como agente reductor, y a 393.4 nm utilizando el extracto en el solvente de etanol absoluto. La diferencia entre ambos espectros está relacionada con la intensidad de su absorbancia. Las FeO NPs sintetizadas utilizando el extracto de etanol absoluto tuvieron más intensidad, lo cual está asociado al efecto de extraer mayores cantidades de compuestos fenólicos. Estos compuestos promueven el proceso de reducción de la sal precursora, generando una mayor producción de nanopartículas. Por lo tanto, se entiende que una mayor intensidad del pico de absorbancia es sinónimo de una mejor producción de nanopartículas. Sin embargo, el proceso final de estabilización y el efecto tapón de los compuestos fenólicos

son tan excesivos que posiblemente se genera un complejo metal-fenolato con cargas libres, lo que lleva a procesos de agregación y, por lo tanto, a una inestabilidad con el tiempo.

Figura 3

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



Este efecto no ocurre con las FeO NPs obtenidas utilizando el extracto de alcohol al 96%, donde hay un proceso de reducción equilibrado entre los iones metálicos y los iones hidroxilo del extracto. Se puede considerar un proceso de taponante exitoso, evitando aglomeraciones y, por lo tanto, generando estabilidad a lo largo del tiempo. Por lo que, la amplitud de banda es mejor que en el caso anterior. Estos procedimientos se demuestran y corroboran con los otros resultados descritos en este documento.

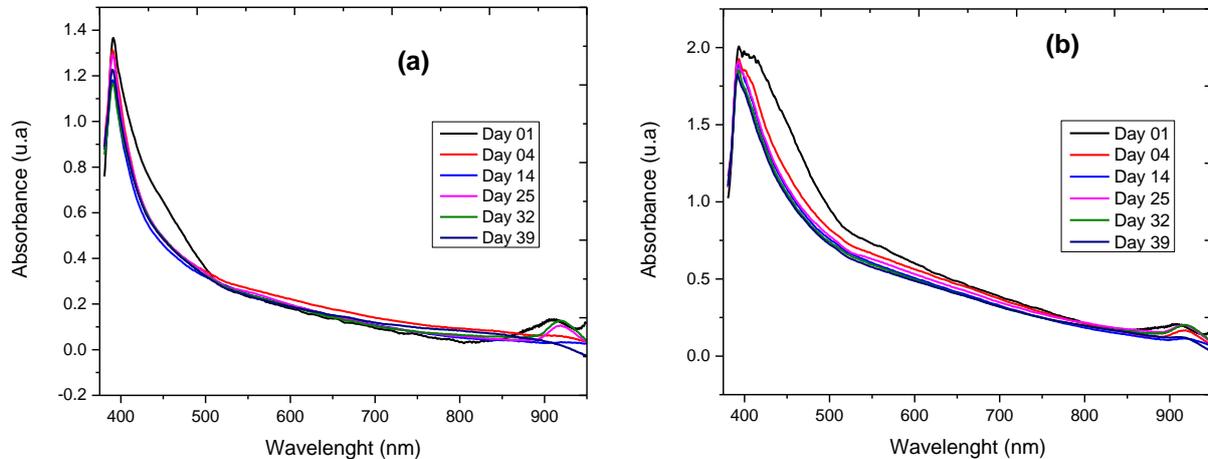
Las muestras coloidales de las FeO NPs obtenidas fueron sometidas a evaluación mediante caracterización espectrofotométrica para evaluar su estabilidad a lo largo del tiempo. La Figura 4 a, b muestra el comportamiento de los coloides de FeO NPs obtenidos por síntesis verde tanto en el solvente de alcohol al 96% como en el etanol absoluto durante

un intervalo de 1 a 39 días. En ambos casos, el comportamiento dinámico de la absorbancia disminuyó a medida que pasaban los días, indicando una posible aglomeración de las nanoestructuras. La amplitud de banda observada desde el inicio para la muestra con el

extracto de etanol tendió a disminuir, lo que está vinculado a la formación de conglomerados de tamaños similares; es decir, conglomerados con tendencia a ser ligeramente monodispersos. Se observó un mejor comportamiento de estabilidad y monodispersidad cuando se utilizó el solvente de alcohol al 96%.

Figura 4

Caracterización espectrofotométrica para el análisis de estabilidad coloidal de FeO NPs con extracto de *E. globulus*, (a) utilizando el solvente de alcohol al 96% y (b) utilizando el solvente de etanol absoluto.



Los procedimientos de síntesis verde están siendo estudiados cada vez más en los últimos años. Sin embargo, es importante considerar que la concentración de polifenoles o algún tipo de grupo funcional define la correcta formación y, especialmente, la estabilidad de las nanoestructuras. Químicamente, existen procedimientos de reacción de complejos de la sal metálica (en este caso, sal de hierro) y el proceso de reducción de Fe (III) por

polifenoles oxidados, lo cual se sugiere como un mecanismo [61]. Por esta razón, el solvente utilizado para la extracción de compuestos orgánicos es importante, y esta investigación contribuye a esa consideración por primera vez.

Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier – FTIR

Los espectros FT-IR de los extractos de hojas de *E. globulus* en el solvente de alcohol al 96% y el etanol absoluto, y las respectivas FeO NPs, se muestran en la Figura 5. El pico se encuentra en 1668 cm^{-1} , correspondiente al anillo aromático C=N, 1382 cm^{-1} y la vibración -CN- de las amidas, o la elongación -CO- de alcoholes, ácidos carboxílicos, y 1082 cm^{-1} correspondiente a la vibración C-O o C=O. Además, para el extracto en solvente de alcohol al 96%, se encuentran picos en 3400 cm^{-1} relacionados con el enlace de hidrógeno.

En consecuencia, se podría concluir que los metabolitos responsables del proceso de reducción son aquellos relacionados con la familia de compuestos aromáticos.

Se ha demostrado que el extracto de eucalipto en ambos tipos de solventes presenta fenoles simples y derivados de compuestos fenólicos, los cuales podrían ser responsables del proceso de reducción de iones metálicos y, por lo tanto, de la formación de FeO NPs.

La reacción del ion metálico, nitrato de hierro nohidratado, ocurre con la presencia de grupos fenólicos, como se evidencia por la presencia de grupos aromáticos (CH) del extracto de *E. globulus*. Estos incluyen el anillo bencénico monosustituido, el anillo bencénico 1,4 disustituido y el anillo bencénico 1,2,3 trisustituido, atribuibles al extracto de *E. globulus*, que a su vez contiene componentes fenólicos ($3\text{Ar}-(\text{OH})_n$) como borneol, carvacrol, citronelal, etc. Estos componentes reaccionan con los iones metálicos

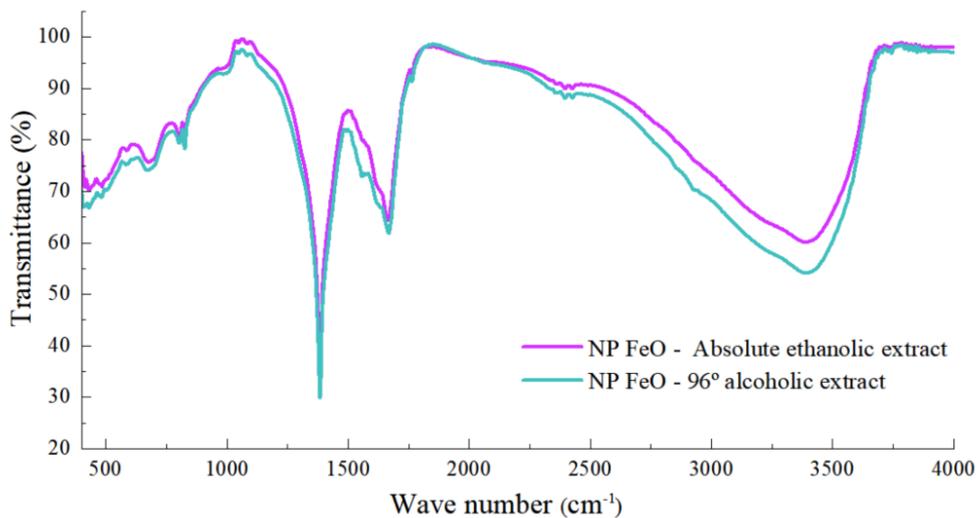
(precursores), generando una oxidación-reducción y logrando finalmente la estabilización, debido a la presencia de una mayor cantidad de otros iones hidróxido (OH). Ecuación (1).



El resultado de la reacción reductora del precursor de nanopartículas es un complejo Fe⁰-fenolato mediante un efecto quelante (sustancia que forma complejos con iones de metales pesados), provocando la nucleación y el crecimiento de las nanopartículas.

Figura 5

Caracterización FT-IR de los coloides de FeO NPs, mediados por el extracto de *E. globulus*, utilizando el solvente de alcohol al 96% y el etanol absoluto.



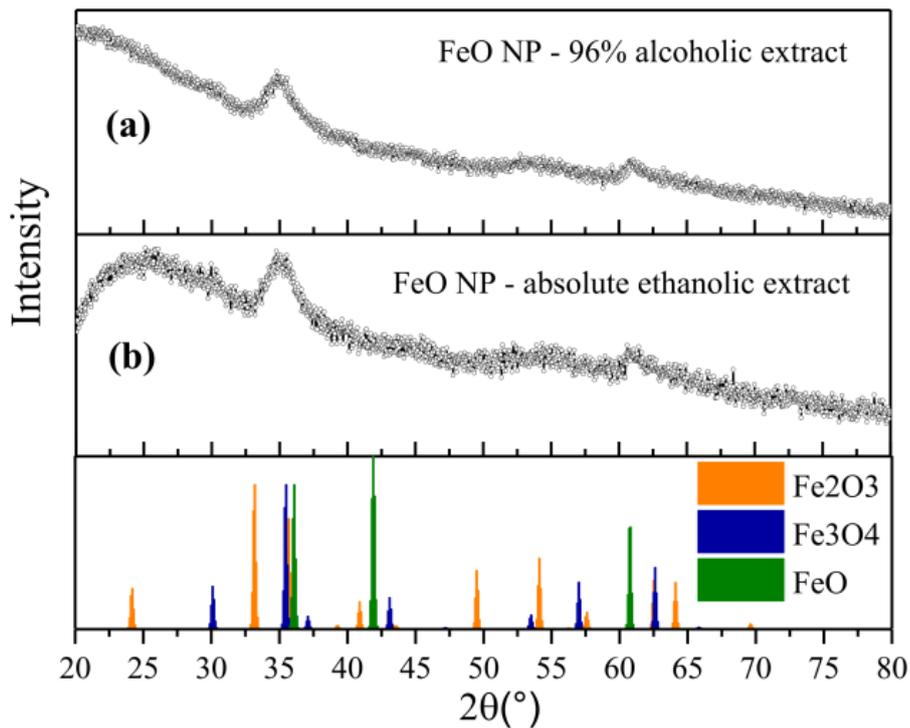
Difracción de Rayos X - DRX

Se llevó a cabo la caracterización mediante difracción de rayos X (XRD). Los resultados (Figura 6) muestran la presencia de picos intensos a 35.6°, 54.2° y 63.1°, relacionados con los planos cristalinos (311), (422) y (440), respectivamente, que se indexan

a las fases magnéticas de magnetita (Fe_3O_4), con una ligera contribución de la fase de maghemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$).

Figura 6

Análisis de XRD de FeO NPs sintetizadas con extractos de solventes, (a) solvente de alcohol al 96%, y (b) solvente de etanol absoluto.



Para las FeO NPs sintetizadas utilizando un extracto en el solvente de etanol absoluto, se muestra un 2θ a 25° , que puede atribuirse a los materiales orgánicos presentes en el extracto y que actúan como agente estabilizante [61]. Este pico no se observó para el otro

caso bajo estudio. Estos resultados obtenidos son similares a los de otras investigaciones, donde se desarrolló una metodología para la síntesis verde de FeO NPs utilizando otros tipos de extractos orgánicos. Esta similitud refuerza y respalda la conclusión de que la síntesis fue exitosa [17,62,63].

La información de los difractogramas obtenidos de las FeO NPs también se utilizó para determinar el tamaño del cristalito mediante la ecuación de Debye-Scherrer. Los resultados muestran medidas de 1.715 nm (FeO NPs utilizando el extracto de etanol absoluto) y 2.863 nm (utilizando el extracto de alcohol al 96%). Los resultados de STEM refuerzan los tamaños obtenidos con un rango de similitud.

Composición elemental - Espectroscopía de Dispersión de Energía (EDS)

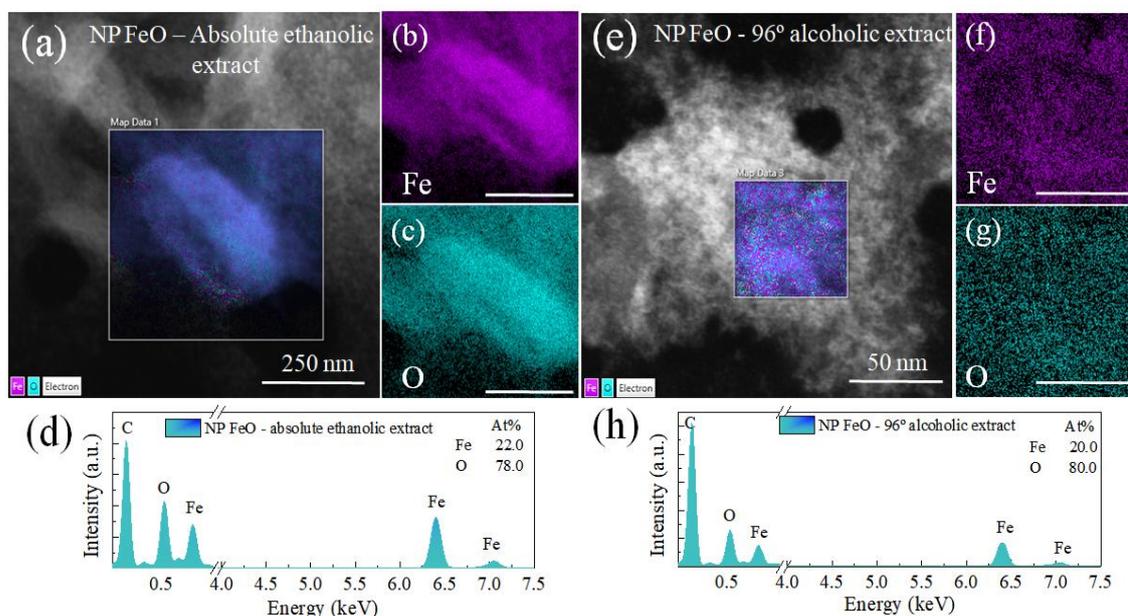
Para determinar la presencia de la composición elemental de las FeO NPs, se realizó la caracterización mediante EDS. Los resultados (Figura 7) muestran la presencia de los elementos hierro y oxígeno, sin otro tipo de elemento, confirmando la calidad y pureza de la síntesis. Los resultados indican que las FeO NPs obtenidas con un extracto en el solvente de etanol absoluto tienen una composición elemental de 78.3% de oxígeno y 21.7% de hierro.

En la muestra obtenida con un extracto en el solvente de alcohol al 96%, los valores de O y Fe fueron muy cercanos al caso anterior, con valores de 80% y 20%, respectivamente. Un detalle importante por destacar es que ambas muestras no mostraron la presencia de otros tipos de elementos, lo cual se atribuye a un proceso eficiente de reducción y formación de

hierro en su forma de óxido. El hierro tiende a generar procesos de reacción con el aire, dando lugar a la formación de capas de FeO [64].

Figura 7

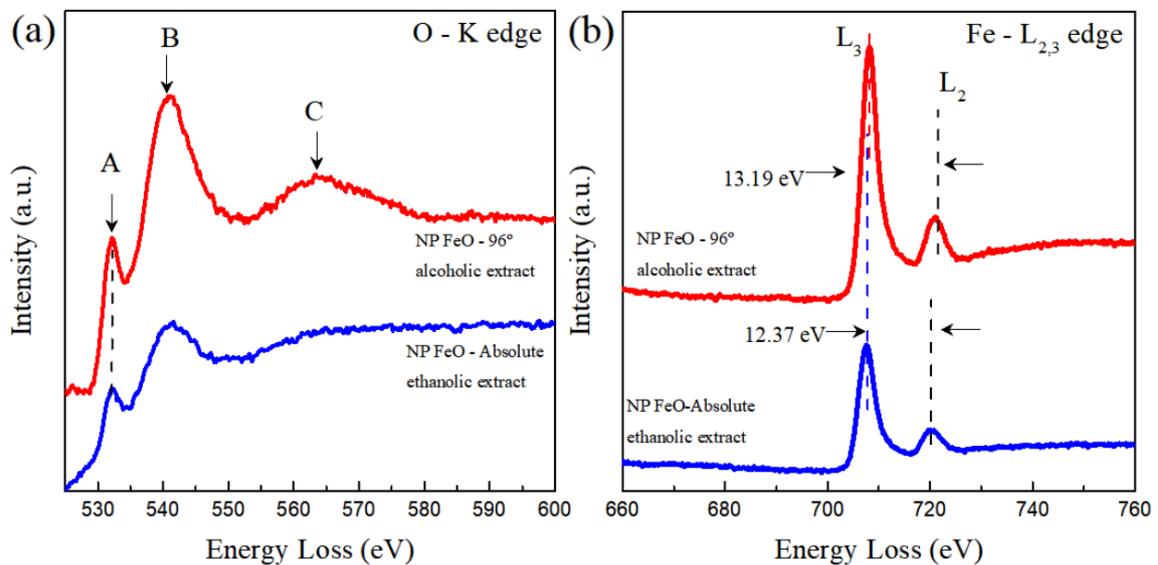
Resultado de la caracterización por EDX de las FeO NPs mediadas por síntesis verde utilizando extracto en (a–d) el solvente de etanol absoluto, y (e–h) el solvente de alcohol al 96%.



Además, se realizó un análisis de la estructura electrónica de las FeO NPs mediante la caracterización EELS. En la Figura 8 se muestra los picos para los bordes de oxígeno K y los bordes Fe-L_{2,3} de ambos coloides bajo estudio. Se evidencia una diferencia en la intensidad de los picos A y B. Generalmente, una menor intensidad se relaciona con más vacancias de oxígeno en el nanomaterial, lo que nos permite deducir que las FeO NPs obtenidas con el extracto en el medio de etanol absoluto tienen más vacancias de oxígeno que la otra muestra en estudio.

Figura 8

Caracterización mediante Espectroscopia Electrónica de Pérdidas de Energía. Espectros de EELS de los bordes O-K (a) y los bordes Fe-L_{2,3} (b) adquiridos de un extracto alcohólico al 96% de FeO NP (curvas rojas) y de un extracto etanólico absoluto de FeO NP (curvas azules), respectivamente.



Caracterización de las nanopartículas de FeO mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM/STEM)

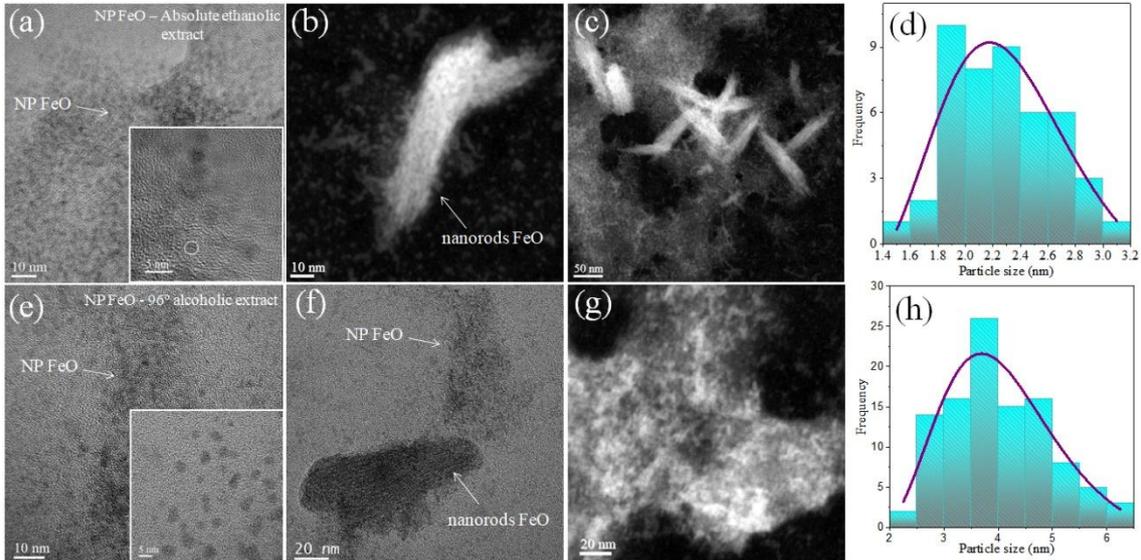
La caracterización mediante STEM confirmó la presencia de nanopartículas con morfología esférica y tamaños que dependen del tipo de extracto de *E. globulus* utilizado en esta investigación. Estas observaciones confirmaron la influencia del tipo de solvente. Las nanopartículas de FeO obtenidas utilizando un extracto en solvente de etanol (Figura 7a) mostraron un tamaño promedio de 2.34 ± 0.53 nm. Asimismo, la presencia de pequeños aglomerados está muy posiblemente vinculada a trazas del extracto orgánico, lo cual

coincide con el pico de 2θ a 25° encontrado en la caracterización por XRD, atribuible a agentes estabilizadores orgánicos, además de los radicales orgánicos mostrados en la FT-IR.

Para las nanopartículas de FeO utilizando el extracto de solvente de alcohol al 96% como agente reductor (Figura 9e), se evidenció el mismo tipo de geometría, con un tamaño promedio de 4.17 ± 1.22 nm, sin mostrar evidencia de la presencia de ningún tipo de traza orgánica. Los resultados corroboran los obtenidos con anterioridad al calcular el tamaño de los cristalitas mediante la ecuación de Debye-Scherrer mediante XRD.

Figura 9

Caracterización por STEM e histogramas de tamaño de las nanopartículas de FeO utilizando extractos de *E. globulus* en solvente, (a–d) con solvente de etanol absoluto y (e–h) con solvente de alcohol al 96%.



Caracterización de las propiedades magnéticas de las nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas (SPIONs)

La caracterización de las propiedades magnéticas de las nanoestructuras en estudio (Figura 10) mostró una respuesta atribuible a materiales superparamagnéticos (SPIONs), los

cuales a su vez presentaron una respuesta muy similar cuando se encontraban a 5 K, con un valor de magnetización (Ms) de alrededor de 7.94 emu/g. Sin embargo, se evidenció una disminución en este valor cuando la temperatura aumentó a 300 K (1.501 emu/g para las nanopartículas de FeO utilizando extracto en solvente de etanol absoluto y 2.059 emu/g en solvente de alcohol al 96%). Esta tendencia de disminución en la magnetización se relacionó con la disminución en el tamaño de la nanopartícula, como se corroboró con los resultados obtenidos por TEM/STEM (Figura 7). Varios autores previos informaron valores más bajos de magnetización en comparación con el protocolo presentado en esta investigación, utilizando métodos como el método de descomposición térmica (76 emu/g) [65] y la coprecipitación (60 emu/g) [66]. La investigación señaló que la reducción en la magnetización estaba relacionada con un desorden cristalino, es decir, inclinación de espín, como consecuencia de la reducción de la coordinación de cationes en la superficie o, en algunos casos, estaba vinculada a efectos superficiales negativos promovidos por un intercambio roto entre espines en nanopartículas con un tamaño de cristalito muy pequeño [17,67].

En cuanto al método de síntesis verde de las nanopartículas de FeO, investigadores previos también informaron diversos valores de magnetización en SPIONs, con valores inferiores a los obtenidos en esta investigación, tales como 23 emu/g [68], 5.35 emu/g [69], 7.78 emu/g [70], 11 emu/g [71], 0.015 emu/g [72], y 1.57 emu/g [73].

La Figura 11 muestra los resultados de la respuesta de magnetización de ambos coloides nanoparticulados en estudio, en función de la variación de la temperatura. El aumento de la temperatura generó la reducción de los valores de magnetización para ambas medidas de enfriamiento en campo cero (ZFC, naranja) y con campo (WFC, azul). La

respuesta de la medida WFC también describió un comportamiento similar. En ambos casos,
 no hubo evidencia de inestabilidad térmica.

Figura 10

Valores de magnetización de saturación en función de la histéresis del campo aplicado a las nanopartículas de
 FeO sintetizadas por la vía verde a (a) 5 K y (b) 300 K.

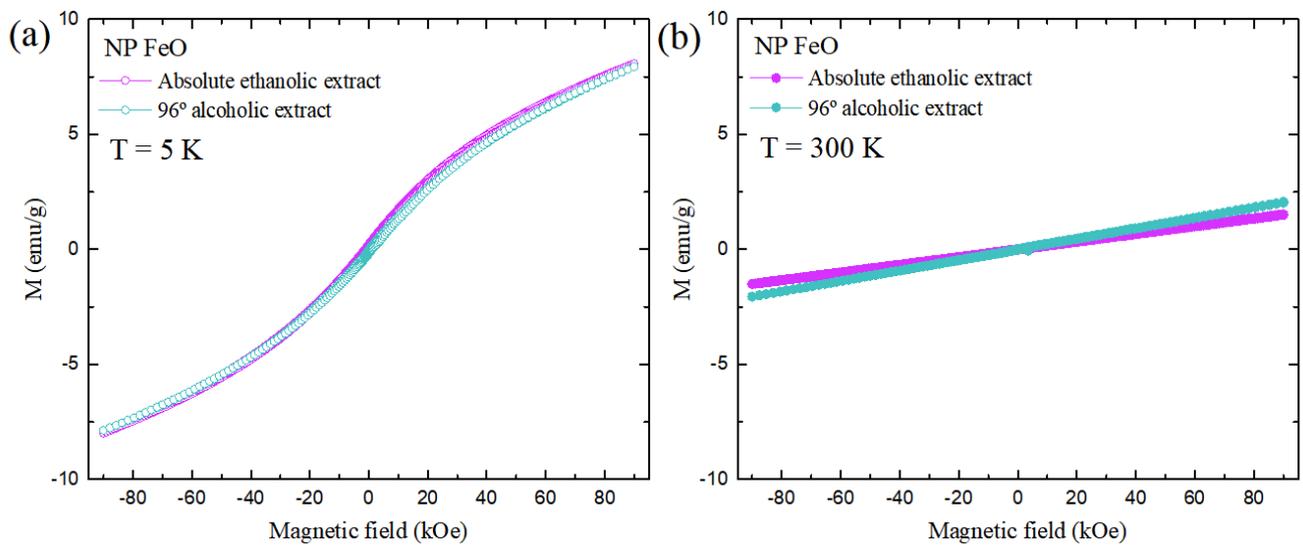
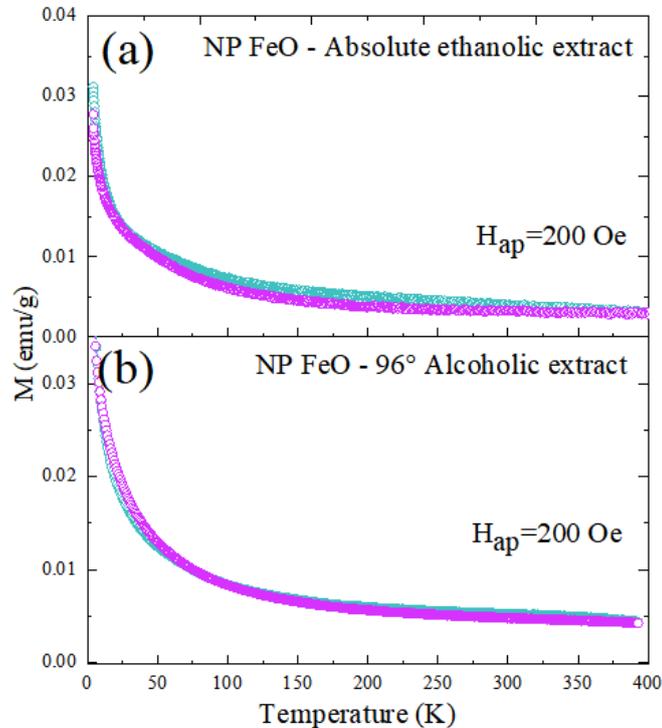


Figura 11

Gráfico de magnetización en función de la temperatura para campos bajos, con los protocolos de enfriamiento en campo cero (ZFC) y con campo (WFC). (a) NP FeO Extracto etanólico absoluto, (b) NP FeO Extracto alcohólico al 96%.



Caracterización por Z Potencial

La estabilidad de los coloides de nanopartículas de FeO está estrechamente relacionada con su carga superficial [74]. Por lo tanto, fue importante caracterizar la mencionada característica a partir de la movilidad electroforética. Para esta caracterización, se utilizó KCl a una concentración de 1 mM a un pH de 6.5. Los resultados de la caracterización por potencial Zeta mostraron, para las nanopartículas de FeO sintetizadas utilizando extracto de *E. globulus* en solvente de etanol absoluto, un promedio de 26.69 ± 2.83 mV y una movilidad electroforética de 2.09 ± 0.22 ($\mu\text{S}/\text{V}/\text{cm}$). Para el coloide de nanopartículas de FeO obtenido con solvente de alcohol al 96%, un valor promedio de 23.58 ± 2.51 mV y una movilidad electroforética se obtuvieron, mostrando una buena estabilidad coloidal. Este resultado

refuerza la evaluación realizada por espectrofotometría (Figura 3). Es importante destacar que los coloides con valores altos de potencial Zeta (-/+) son eléctricamente estables, mientras que los coloides con un bajo potencial Zeta (-/+) tienden a coagularse [75]. Los valores obtenidos indicaron una presencia mínima o nula de grupos funcionales y biomoléculas desprotonadas del extracto de *E. globulus* en el coloide, lo que implicaba nanopartículas sin reacciones subsiguientes. El resultado obtenido en esta investigación fue comparable a otras investigaciones relacionadas con la síntesis verde, utilizando otros tipos de extractos orgánicos [76,77].

CAPÍTULO IV: DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Los protocolos de síntesis verde para nanopartículas metálicas están mediados por el uso de extractos orgánicos, y estos, a su vez, por la presencia de metabolitos que actúan como agentes reductores de ciertas sales metálicas. Sin embargo, para lograr un proceso completo de reducción del precursor metálico, es necesario contar con una alta concentración de metabolitos. Para ello, es importante considerar la influencia del tipo de solvente utilizado en la extracción.

Esta investigación proporcionó información, por primera vez, sobre la influencia del uso de dos tipos de solventes: el solvente de alcohol al 96% y el solvente de etanol absoluto (99.9%). Los extractos en estos tipos de solventes se utilizaron en procesos posteriores, teniendo un mayor contenido de alcohol. Por otro lado, los extractos acuosos o extractos con un bajo porcentaje de alcohol tendieron a oxidarse rápidamente, lo que complicó el proceso.

La diversidad de caracterizaciones realizadas con respecto a las muestras en estudio permitió la consolidación de información importante. Así, las nanopartículas de FeO obtenidas utilizando el extracto en el solvente de alcohol al 96% mostraron características diferentes, pero significativas, con respecto al coloide obtenido mediante el extracto en el solvente de etanol absoluto. Esta diferencia está específicamente relacionada con la estabilidad coloidal, que fue monitoreada inicialmente mediante espectrofotometría UV-vis y reforzada con evaluación mediante el potencial Zeta, donde el tamaño de las nanopartículas mostró una invarianza con respecto al pico SER, con una mínima variación en la absorbancia.

Ambas muestras coloidales presentaron morfología esférica. Sin embargo, las nanopartículas obtenidas con el extracto de etanol absoluto mostraron la presencia de trazas orgánicas de *E. globulus*, muy posiblemente relacionadas con el hecho de que contenidos elevados de alcohol permiten la extracción de otros tipos de grupos funcionales que no contribuyen a la actividad reductora, permaneciendo en el coloide como trazas y aportando variabilidad en las demás propiedades ópticas y magnéticas de la muestra. Los resultados de la medición de magnetización mostraron la presencia de SPIONs (nanopartículas de óxido de hierro superparamagnéticas), y a su vez se observó que sus propiedades están definidas por las relaciones entre tamaños, superficies y estructuras cristalinas, así como por una relación importante en cuanto al momento magnético, donde se produce un valor más bajo debido a una posible modificación del armazón tridimensional, evidenciado en valores de magnetización diferentes (emu/g) [78]. El material nanoparticulado obtenido se caracterizó por alcanzar un estado de saturación debido a su naturaleza superparamagnética y su respuesta inmediata a campos magnéticos, lo que lo hace muy aplicable en cuestiones de remediación ambiental. Además, presenta un excelente comportamiento Langevin, relacionado con la capacidad de actuar frente a campos magnéticos externos sin mantener magnetismo residual cuando se elimina el mismo campo, lo que implica una ampliación de la aplicabilidad tanto en resonancia magnética como en separación de células [79–81].

En cuanto al mecanismo de reducción de sales metálicas por los extractos de *E. globulus*, la caracterización mediante FT-IR sugirió que los grupos C=C y C=O actúan como agentes reductores, debido a la presencia de terpenoides y flavonoides.

Esta investigación también evaluó la aplicación del material nanoestructurado en la remoción de metales pesados presentes en el suelo agrícola. Solo se aplicó la muestra de nanopartículas de FeO obtenida por síntesis utilizando un extracto en el solvente de alcohol al 96%, debido a su alta monodispersidad, tamaño más pequeño y estabilidad coloidal, además de sus mejores propiedades magnéticas. Las nanopartículas más útiles para la remediación del suelo son el hierro cero valente, el dióxido de titanio (TiO₂), el óxido de zinc (ZnO) y los nanotubos de carbono de pared múltiple. Esto se debe a su excelente capacidad para inmovilizar o adsorber iones metálicos [82]. Las nanopartículas de hierro cero valente son las más estudiadas para la remediación del suelo, debido a su tamaño, gran área superficial, alta reactividad y capacidad de reducción. Por otro lado, uno de los factores que afecta la velocidad de la reacción es el tamaño de la partícula [83].

Los resultados obtenidos de la caracterización de las nanopartículas de FeO fueron fundamentales para identificar el modelo esquemático vinculado a la eliminación de metales. Según el análisis de XRD, se identificaron dos fases de FeO: magnetita (Fe₃O₄) y ligeras contribuciones de maghemita (γ -Fe₂O₃). La presencia de óxido en ambas fases (magnetita y maghemita) proporcionó sitios activos para la adsorción de metales. Además, la maghemita (γ -Fe₂O₃) presentó un modelo esquemático con poder reductor, confirmando la capacidad de las nanopartículas obtenidas en la ruta verde. Investigaciones anteriores indicaron que la cantidad de sitios activos en la superficie se debe a los grupos funcionales orgánicos derivados del extracto de hojas de eucalipto [52]. Esta conclusión se reafirmó en el análisis de FT-IR realizado para caracterizar las nanopartículas obtenidas por ruta verde.

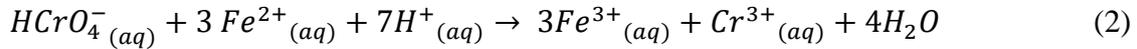
Investigaciones previas mostraron la relación entre los sitios activos disponibles del adsorbente y la cantidad total de adsorbatos [84]. Los resultados obtenidos después de 30 minutos de contacto mediante absorción atómica de flama (Tabla 1) indicaron una variación en la capacidad de adsorción de los coloides aplicados en diferentes concentraciones (M1 = 5 mL, M2 = 10 mL y M3 = 15 mL) para la eliminación de Cr, ya que la concentración del metal (adsorbato) disminuyó en proporción directa a los mL de NPs (adsorbente) aplicados.

Tabla 1

La cuantificación de la eliminación de metales pesados presentes en el suelo agrícola mediante la aplicación de nanopartículas de FeO.

Muestra	Cromo				Cadmio				Plomo			
	Abs	Ppm inicial	Ppm final	% Remoción	Abs	Ppm inicial	Ppm final	% Remoción	Abs	Ppm inicial	Ppm final	% Remoción
C3	-0.079		-34.01		0		0		0.15		438.54	11.8 %
C2	-0.269	204.43	-114.28	100%	0.005	0.251	-0.10	100%	0.17	497.26	497.26	0%
C1	-0.294		-124.85		0.003		-0.20		0.27		790.86	0%

La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos por absorción atómica. La concentración inicial de cromo hexavalente (Cr-VI) fue de 204,43 ppm, un valor que, al compararse con los Estándares de Calidad Ambiental [85] proporcionados por el Gobierno Peruano para suelos agrícolas, es muy alto (la concentración máxima permitida es de 0,4 ppm). El porcentaje de reducción de cromo mediante la aplicación de coloides de nanopartículas de FeO después de 30 minutos fue del 100%. La reducción de este metal mediante la aplicación de nanopartículas se debió a la reducción de Cr (VI) a Cr (III), donde tuvo lugar la transferencia de electrones y Cr (VI) se redujo a Cr (III) con la oxidación de FeO a Fe (II) y Fe (III), dando lugar a la Ecuación química general (2) [86].



Por otro lado, la capacidad de adsorción de Cr (VI) depende del pH, donde la adsorción máxima ocurre con un pH de 2 a 6. Esto se debe a la disociación de los grupos funcionales superficiales de las nanopartículas de FeO y a la especiación de los iones de Cr (VI) en la fase acuosa, que están directamente influenciados por el pH de la solución. En esta investigación, las nanopartículas de *E. globulus* se obtuvieron con un pH de 3. Este hallazgo fue consistente con la investigación consultada, que indicó que cuando el pH aumenta, la adsorción de Cr (VI) disminuye, ya que implicaría una mayor concentración de iones OH^- presentes en la formación dominante del cromo, H_2Cr_4^- . Esto aumenta la repulsión electrostática entre el adsorbente y la forma del anión Cr (VI) dominante. Además, la adsorción tendió a ser mayor cuando las nanopartículas tenían un tiempo de contacto más prolongado con la muestra [57, 84, 86].

Por otro lado, la concentración inicial de cadmio (Cd) fue de 0.251 ppm. Al compararla con los Estándares de Calidad Ambiental (ECA), esta cifra se encuentra dentro del valor permitido (1.4 ppm). Sin embargo, con la aplicación de coloides de nanopartículas de FeO a diferentes concentraciones, con un tiempo de contacto de 30 minutos, se logró la eliminación del 100% de Cd. Investigaciones previas indicaron que las reacciones redox dominaban la transformación del cadmio de fracciones inestables a fracciones más estables; además, el cadmio se inmoviliza mediante la combinación de adsorción y/o precipitación por los óxidos de hierro formados [56], lo que confirma la capacidad de adsorción de las fases encontradas de NP Fe O obtenidas ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4).

Estudios recientes indicaron la desorción por partículas del suelo y la adsorción en la superficie de las nanopartículas en la ruta verde, ya que presentan sitios de unión activos en sus superficies (Ecuación (3)) [87]. Esto reafirma el potencial para la eliminación del 100% de Cd por las nanopartículas de Fe en sus dos fases.



Un estudio reveló que la adsorción alcanzó el equilibrio en 30 minutos [88], un hallazgo consistente con los resultados obtenidos en la presente investigación, ya que se obtuvo una adsorción del 100% de cadmio en el mismo tiempo. Esto indica que la adsorción de Cd por las nanopartículas es principalmente de naturaleza química.

Otro metal presente en la muestra de suelo fue el plomo (Pb), un elemento muy común en la industria minera, con un alto contenido en los afluentes de agua que finalmente se refleja en el suelo. La Tabla 1 muestra una concentración inicial de 497.26 ppm de plomo, un valor muy por encima de lo permitido (70 ppm). Al igual que con las muestras anteriores, se utilizaron los mismos volúmenes de coloides de nanopartículas de FeO.

Investigaciones previas probaron la variación de la influencia del agente reductor en la capacidad de recuperación de iones de Pb, ya que se produce un aumento en la concentración de metal cuando se aumenta la cantidad de biomasa. Esto se atribuye a la formación de agregados, debido a las interacciones electrostáticas del biosorbente que disminuyen la eficiente área superficial para permitir la biosorción [89]. Este proceso explica la estabilidad y el aumento de las concentraciones de Pb que se encontraron en la presente

investigación, ya que solo se utilizó la misma concentración de biomaterial y no hubo variaciones.

El tiempo de contacto también es un factor importante para la capacidad de sorción de metal de Pb. En esta investigación, el tiempo de contacto fue solo de 30 minutos, lo que explica la falta de eliminación. Según estudios anteriores, la capacidad para eliminar Pb aumenta gradualmente con el aumento del tiempo de contacto, desde 30 hasta 60 minutos [90].

CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación, se sintetizaron nanopartículas de FeO utilizando extracto de *Eucalyptus globulus* como agente reductor orgánico para evaluar la influencia del tipo de solvente utilizado (alcohol al 96% y etanol absoluto). Los resultados por FT-IR revelaron que la presencia de compuestos aromáticos está directamente involucrada en el proceso de reducción del precursor. Las nanoestructuras obtenidas mostraron geometría esférica en ambos casos, con tamaños de 2.34 y 4.17 nm para las nanopartículas de FeO en los solventes de etanol absoluto y alcohol al 96%, respectivamente. Además, la presencia de las fases magnéticas magnetita y maghemita se confirmó mediante la caracterización por XRD. El análisis elemental por EDS mostró una mayor pureza de hierro cuando se utilizó el solvente de alcohol en baja concentración. La respuesta magnética exhibida, en ambos casos, fue atribuible a materiales superparamagnéticos. La aplicación de las nanopartículas de FeO obtenidas con la mejor síntesis (extracto en alcohol al 96%) en la remediación del suelo fue exitosa para metales como el cromo y el cadmio. Este mecanismo se vinculó a la presencia de oxígeno en la nanoestructura, proporcionando sitios activos para la absorción de metales.

REFERENCIAS

1. Ang, M.J.Y.; Chan, S.Y.; Goh, Y.-Y.; Luo, Z.; Lau, J.W.; Liu, X. Emerging strategies in developing multifunctional nanomaterials for cancer nanotheranostics. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2021**, *178*, 113907. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
2. Li, Q.; Shi, Z.; Zhang, F.; Zeng, W.; Zhu, D.; Mei, L. Symphony of nanomaterials and immunotherapy based on the cancer–Immunity cycle. *Acta Pharm. Sin. B* **2021**, *12*, 107–134. [[CrossRef](#)]
3. Ramakrishnan, S.G.; Robert, B.; Salim, A.; Ananthan, P.; Sivaramakrishnan, M.; Subramaniam, S.; Natesan, S.; Suresh, R.; Rajeshkumar, G.; Maran, J.P.; et al. Nanotechnology based solutions to combat zoonotic viruses with special attention to SARS, MERS, and COVID 19: Detection, protection and medication. *Microb. Pathog.* **2021**, *159*, 105133. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
4. Su, X.; Zhang, X.; Liu, W.; Yang, X.; An, N.; Yang, F.; Sun, J.; Xing, Y.; Shang, H. Advances in the application of nanotechnology in reducing cardiotoxicity induced by cancer chemotherapy. In *Seminars in Cancer Biology*; Academic Press: Cambridge, MA, USA, 2021. [[CrossRef](#)]
5. Tu, X.; Xu, H.; Li, C.; Liu, X.; Fan, G.; Sun, W. Adsorption performance of boron nitride nanomaterials as effective drug delivery carriers for anticancer drugs based on density functional theory. *Comput. Theor. Chem.* **2021**, *1203*, 113360. [[CrossRef](#)]
6. Dey, A.; Pandey, G.; Rawtani, D. Functionalized nanomaterials driven antimicrobial food packaging: A technological advancement in food science. *Food Control* **2022**, *131*, 108469. [[CrossRef](#)]
7. Zhang, C.; Jiang, C.; Lan, L.; Ping, J.; Ye, Z.; Ying, Y. Nanomaterial-based biosensors for agro-product safety. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2021**, *143*, 116369. [[CrossRef](#)]
8. Bishoge, O.K.; Zhang, L.; Suntu, S.L.; Jin, H.; Zewde, A.A.; Qi, Z. Remediation of water and wastewater by using engineered nanomaterials: A review. *J. Environ. Sci. Health Part A* **2018**, *53*, 537–554. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

9. Khan, S.; Naushad, M.; Al-Gheethi, A.; Iqbal, J. Engineered nanoparticles for removal of pollutants from wastewater: Current status and future prospects of nanotechnology for remediation strategies. *J. Environ. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 106160. [[CrossRef](#)]
10. Kunhikrishnan, A.; Shon, H.K.; Bolan, N.S.; El Saliby, I.; Vigneswaran, S. Sources, Distribution, Environmental Fate, and Ecological Effects of Nanomaterials in Wastewater Streams. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *45*, 277–318. [[CrossRef](#)]
11. Zhai, R.; Chen, G.; Liu, G.; Huang, X.; Xu, X.; Li, L.; Zhang, Y.; Wang, J.; Jin, M.; Xu, D.; et al. Enzyme inhibition methods based on Au nanomaterials for rapid detection of organophosphorus pesticides in agricultural and environmental samples: A review. *J. Adv. Res.* **2021**. [[CrossRef](#)]
12. Amuthameena, S.; Dhayalini, K.; Balraj, B.; Siva, C.; Senthilkumar, N. Two step synthesis and electrochemical behavior of SnO₂ nanomaterials for electrical energy storage devices. *Inorg. Chem. Commun.* **2021**, *131*, 108803. [[CrossRef](#)]
13. Sarkar, B.; Mahanty, A.; Gupta, S.K.; Choudhury, A.R.; Daware, A.; Bhattacharjee, S. Nanotechnology: A next-generation tool for sustainable aquaculture. *Aquaculture* **2022**, *546*, 737330. [[CrossRef](#)]
14. García-Quintero, A.; Palencia, M. A critical analysis of environmental sustainability metrics applied to green synthesis of nanomaterials and the assessment of environmental risks associated with the nanotechnology. *Sci. Total Environ.* **2021**, *793*, 148524. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
15. Sukweenadhi, J.; Setiawan, K.I.; Avanti, C.; Kartini, K.; Rupa, E.J.; Yang, D.C. Scale-up of green synthesis and characterization of silver nanoparticles using ethanol extract of *Plantago major* L. leaf and its antibacterial potential. *S. Afr. J. Chem. Eng.* **2021**, *38*, 1–8. [[CrossRef](#)]
16. Gahlawat, G.; Choudhury, A.R. A review on the biosynthesis of metal and metal salt nanoparticles by microbes. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 12944–12967. [[CrossRef](#)]
17. Patiño-Ruiz, D.; Sánchez-Botero, L.; Tejeda-Benitez, L.; Hinestroza, J.; Herrera, A. Green synthesis of iron oxide nanoparticles using *Cymbopogon citratus* extract and

sodium carbonate salt: Nanotoxicological considerations for potential environmental applications. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2020**, *14*, 100377. [[CrossRef](#)]

18. You, H.; Yang, S.; Ding, B.; Yang, H. Synthesis of colloidal metal and metal alloy nanoparticles for electrochemical energy applications. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2880–2904. [[CrossRef](#)]
19. Nath, D.; Banerjee, P. *Green Nanotechnology—A New Hope for Medical Biology*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2013; Volume 36, ISBN 9133943338457.
20. Li, X.; Zhang, S.; Zhang, M.M.; Yu, M.; Chen, H.; Yang, H.; Xu, Q. One-step synthesis of mixed valence FeOX nanoparticles supported on biomass activated carbon for degradation of bisphenol A by activating peroxydisulfate. *J. Hazard. Mater.* **2021**, *409*, 124990. [[CrossRef](#)]
21. Castellano-Soria, A.; López-Sánchez, J.; Granados-Miralles, C.; Varela, M.; Navarro, E.; González, C.; Marín, P. Novel one-pot sol-gel synthesis route of Fe₃C/few-layered graphene core/shell nanoparticles embedded in a carbon matrix. *J. Alloys Compd.* **2022**, *902*, 163662. [[CrossRef](#)]
22. Sobhani, A.; Salavati-Niasari, M. Synthesis and characterization of FeSe₂ nanoparticles and FeSe₂/FeO(OH) nanocomposites by hydrothermal method. *J. Alloys Compd.* **2015**, *625*, 26–33. [[CrossRef](#)]
23. Kupracz, P.; Coy, E.; Grochowska, K.; Karczewski, J.; Rysz, J.; Siuzdak, K. The pulsed laser ablation synthesis of colloidal iron oxide nanoparticles for the enhancement of TiO₂ nanotubes photo-activity. *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *530*, 147097. [[CrossRef](#)]
24. Wu, M.; Wu, X.; Wang, Z.; Hu, B.; Guo, H.; Zhang, B.; Wang, L. Direct thermal annealing synthesis of FeO nanodots anchored on N-doped carbon nanosheet for long-term electrocatalytic oxygen reduction. *Electrochim. Acta* **2021**, *398*, 139361. [[CrossRef](#)]
25. Yin, H.; Gao, X.; Chen, P. Wan One-step synthesis of FeO(OH) nanoparticles by electric explosion of iron wire underwater. *Def. Technol.* **2022**, *18*, 133–139. [[CrossRef](#)]

26. Abbasi Kajani, A.; Bordbar, A.K. Biogenic magnetite nanoparticles: A potent and environmentally benign agent for efficient removal of azo dyes and phenolic contaminants from water. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *366*, 268–274. [[CrossRef](#)]
27. Duan, H.; Wang, D.; Li, Y. Green chemistry for nanoparticle synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 5778–5792. [[CrossRef](#)]
28. Iravani, S. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2638–2650. [[CrossRef](#)]
29. Virkutyte, J.; Varma, R.S. Green synthesis of metal nanoparticles: Biodegradable polymers and enzymes in stabilization and surface functionalization. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 837–846. [[CrossRef](#)]
30. Abdel-Raouf, N.; Alharbi, R.M.; Al-Enazi, N.M.; Alkhulaifi, M.M.; Ibraheem, I.B.M. Rapid biosynthesis of silver nanoparticles using the marine red alga *Laurencia catarinensis* and their characterization. *Beni-Suef Univ. J. Basic Appl. Sci.* **2018**, *7*, 150–157. [[CrossRef](#)]
31. Abdel-Raouf, N.; Al-Enazi, N.M.; Ibraheem, I.B.M.; Alharbi, R.M.; Alkhulaifi, M.M. Biosynthesis of silver nanoparticles by using of the marine brown alga *Padina pavonia* and their characterization. *Saudi J. Biol. Sci.* **2019**, *26*, 1207–1215. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Arya, A.; Mishra, V.; Chundawat, T.S. Green synthesis of silver nanoparticles from green algae (*Botryococcus braunii*) and its catalytic behavior for the synthesis of benzimidazoles. *Chem. Data Collect.* **2019**, *20*, 100190. [[CrossRef](#)]
33. Rajkumar, R.; Ezhumalai, G.; Gnanadesigan, M. A green approach for the synthesis of silver nanoparticles by *Chlorella vulgaris* and its application in photocatalytic dye degradation activity. *Environ. Technol. Innov.* **2021**, *21*, 101282. [[CrossRef](#)]
34. Yousefzadi, M.; Rahimi, Z.; Ghafari, V. The green synthesis, characterization and antimicrobial activities of silver nanoparticles synthesized from green alga *Enteromorpha flexuosa* (wulfen) J. Agardh. *Mater. Lett.* **2014**, *137*, 1–4. [[CrossRef](#)]
35. Aygün, A.; Özdemir, S.; Gülcan, M.; Cellat, K.; Şen, F. Synthesis and characterization of Reishi mushroom-mediated green synthesis of silver nanoparticles

for the biochemical applications. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2020**, *178*, 112970.

[\[CrossRef\]](#)

36. Owaid, M.N. Green synthesis of silver nanoparticles by *Pleurotus* (oyster mushroom) and their bioactivity: Review. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2019**, *12*, 100256. [\[CrossRef\]](#)
37. Sen, I.K.; Maity, K.; Islam, S.S. Green synthesis of gold nanoparticles using a glucan of an edible mushroom and study of catalytic activity. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *91*, 518–528. [\[CrossRef\]](#)
38. Abdullah, J.A.A.; Salah Eddine, L.; Abderrhmane, B.; Alonso-González, M.; Guerrero, A.; Romero, A. Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles by pheonix dactylifera leaf extract and evaluation of their antioxidant activity. *Sustain. Chem. Pharm.* **2020**, *17*, 100280. [\[CrossRef\]](#)
39. Bhuiyan, M.S.H.; Miah, M.Y.; Paul, S.C.; Aka, T.D.; Saha, O.; Rahaman, M.M.; Sharif, M.J.I.; Habiba, O.; Ashaduzzaman, M. Green synthesis of iron oxide nanoparticle using *Carica papaya* leaf extract: Application for photocatalytic degradation of remazol yellow RR dye and antibacterial activity. *Heliyon* **2020**, *6*, e04603. [\[CrossRef\]](#)
40. Raj, S.; Chand Mali, S.; Trivedi, R. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using *Enicostemma axillare* (Lam.) leaf extract. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **2018**, *503*, 2814–2819. [\[CrossRef\]](#)
41. Tamilarasi, P.; Meena, P. Green synthesis of silver nanoparticles (Ag NPs) using *Gomphrena globosa* (Globe amaranth) leaf extract and their characterization. *Mater. Today Proc.* **2019**, *33*, 2209–2216. [\[CrossRef\]](#)
42. Vidovix, T.B.; Quesada, H.B.; Januário, E.F.D.; Bergamasco, R.; Vieira, A.M.S. Green synthesis of copper oxide nanoparticles using *Punica granatum* leaf extract applied to the removal of methylene blue. *Mater. Lett.* **2019**, *257*, 126685. [\[CrossRef\]](#)
43. Gogoi, N.; Babu, P.J.; Mahanta, C.; Bora, U. Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using alcoholic flower extract of *Nyctanthes arbortristis* and in vitro

- investigation of their antibacterial and cytotoxic activities. *Mater. Sci. Eng. C* **2015**, *46*, 463–469. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
44. Sutan, N.A.; Manolescu, D.S.; Fierascu, I.; Neblea, A.M.; Sutan, C.; Ducu, C.; Soare, L.C.; Negrea, D.; Avramescu, S.M.; Fierascu, R.C. Phytosynthesis of gold and silver nanoparticles enhance in vitro antioxidant and mitostimulatory activity of *Aconitum toxicum* Reichenb. rhizomes alcoholic extracts. *Mater. Sci. Eng. C* **2018**, *93*, 746–758. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
45. Gullón, B.; Gullón, P.; Lú-Chau, T.A.; Moreira, M.T.; Lema, J.M.; Eibes, G. Optimization of solvent extraction of antioxidants from *Eucalyptus globulus* leaves by response surface methodology: Characterization and assessment of their bioactive properties. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *108*, 649–659. [[CrossRef](#)]
46. Neiva, D.M.; Araújo, S.; Gominho, J.; Carneiro, A.D.C.; Pereira, H. Potential of *Eucalyptus globulus* industrial bark as a biorefinery feedstock: Chemical and fuel characterization. *Ind. Crops Prod.* **2018**, *123*, 262–270. [[CrossRef](#)]
47. Chauhan, A.K.; Kataria, N.; Garg, V.K. Green fabrication of ZnO nanoparticles using *Eucalyptus* spp. leaves extract and their application in wastewater remediation. *Chemosphere* **2020**, *247*, 125803. [[CrossRef](#)]
48. Liu, Y.; Jin, X.; Chen, Z. The formation of iron nanoparticles by *Eucalyptus* leaf extract and used to remove Cr(VI). *Sci. Total Environ.* **2018**, *627*, 470–479. [[CrossRef](#)]
49. Mo, Y.; Tang, Y.; Wang, S.; Lin, J.; Zhang, H.; Luo, D. Green synthesis of silver nanoparticles using eucalyptus leaf extract. *Mater. Lett.* **2015**, *144*, 165–167. [[CrossRef](#)]
50. Obeizi, Z.; Benbouzid, H.; Ouchenane, S.; Yılmaz, D.; Culha, M.; Bououdina, M. Biosynthesis of Zinc oxide nanoparticles from essential oil of *Eucalyptus globulus* with antimicrobial and anti-biofilm activities. *Mater. Today Commun.* **2020**, *25*, 101553. [[CrossRef](#)]

51. Siripireddy, B.; Mandal, B.K. Facile green synthesis of zinc oxide nanoparticles by *Eucalyptus globulus* and their photocatalytic and antioxidant activity. *Adv. Powder Technol.* **2017**, *28*, 785–797. [[CrossRef](#)]
52. Wang, T.; Jin, X.; Chen, Z.; Megharaj, M.; Naidu, R. Green synthesis of Fe nanoparticles using eucalyptus leaf extracts for treatment of eutrophic wastewater. *Sci. Total Environ.* **2014**, *466–467*, 210–213. [[CrossRef](#)]
53. Wang, K.; Liu, Y.; Jin, X.; Chen, Z. Characterization of iron nanoparticles/reduced graphene oxide composites synthesized by one step eucalyptus leaf extract. *Environ. Pollut.* **2019**, *250*, 8–13. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
54. Weng, X.; Guo, M.; Luo, F.; Chen, Z. One-step green synthesis of bimetallic Fe/Ni nanoparticles by eucalyptus leaf extract: Biomolecules identification, characterization and catalytic activity. *Chem. Eng. J.* **2017**, *308*, 904–911. [[CrossRef](#)]
55. Baragaño, D.; Alonso, J.; Gallego, J.R.; Lobo, M.C.; Gil-Díaz, M. Zero valent iron and goethite nanoparticles as new promising remediation techniques for As-polluted soils. *Chemosphere* **2020**, *238*, 124624. [[CrossRef](#)]
56. Lin, J.; Sun, M.; Su, B.; Owens, G.; Chen, Z. Immobilization of cadmium in polluted soils by phytogenic iron oxide nanoparticles. *Sci. Total Environ.* **2019**, *659*, 491–498. [[CrossRef](#)]
57. Mystrioti, C.; Xanthopoulou, T.D.; Tsakiridis, P.; Papassiopi, N.; Xenidis, A. Comparative evaluation of five plant extracts and juices for nanoiron synthesis and application for hexavalent chromium reduction. *Sci. Total Environ.* **2016**, *539*, 105–113. [[CrossRef](#)]
58. Romeh, A.A.A. Green Silver Nanoparticles for Enhancing the Phytoremediation of Soil and Water Contaminated by Fipronil and Degradation Products. *Water Air Soil Pollut.* **2018**, *229*, 147. [[CrossRef](#)]
59. Romeh, A.A.; Ibrahim Saber, R.A. Green nano-phytoremediation and solubility improving agents for the remediation of chlorfenapyr contaminated soil and water. *J. Environ. Manag.* **2020**, *260*, 110104. [[CrossRef](#)]

60. Machado, S.; Stawin´ski, W.; Slonina, P.; Pinto, A.R.; Grosso, J.P.; Nouws, H.P.A.; Albergaria, J.T.; Delerue-Matos, C. Application of green zero-valent iron nanoparticles to the remediation of soils contaminated with ibuprofen. *Sci. Total Environ.* **2013**, *461–462*, 323–329. [[CrossRef](#)]
61. Prabhakar, R.; Samadder, S.R. Jyotsana Aquatic and terrestrial weed mediated synthesis of iron nanoparticles for possible application in wastewater remediation. *J. Clean. Prod.* **2017**, *168*, 1201–1210. [[CrossRef](#)]
62. Arularasu, M.V.; Devakumar, J.; Rajendran, T.V. An innovative approach for green synthesis of iron oxide nanoparticles: Characterization and its photocatalytic activity. *Polyhedron* **2018**, *156*, 279–290. [[CrossRef](#)]
63. Rizvi, M.; Bhatia, T.; Gupta, R. Green & sustainable synthetic route of obtaining iron oxide nanoparticles using *Hylocereus undantus* (pitaya or dragon fruit). *Mater. Today Proc.* **2021**. [[CrossRef](#)]
64. Mohan Kumar, K.; Mandal, B.K.; Siva Kumar, K.; Sreedhara Reddy, P.; Sreedhar, B. Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticles using *Terminalia chebula* aqueous extract. *Spectrochim. Acta—Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2013**, *102*, 128–133. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
65. Maity, D.; Choo, S.G.; Yi, J.; Ding, J.; Xue, J.M. Synthesis of magnetite nanoparticles via a solvent-free thermal decomposition route. *J. Magn. Magn. Mater.* **2009**, *321*, 1256–1259. [[CrossRef](#)]
66. Petcharoen, K.; Sirivat, A. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* **2012**, *177*, 421–427. [[CrossRef](#)]
67. Rajput, S.; Singh, L.P.; Pittman, C.U.; Mohan, D. Lead (Pb²⁺) and copper (Cu²⁺) remediation from water using superparamagnetic maghemite (γ -Fe₂O₃) nanoparticles synthesized by Flame Spray Pyrolysis (FSP). *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *492*, 176–190. [[CrossRef](#)]

68. Karade, V.C.; Dongale, T.D.; Sahoo, S.C.; Kollu, P.; Chougale, A.D.; Patil, P.S.; Patil, P.B. Effect of reaction time on structural and magnetic properties of green-synthesized magnetic nanoparticles. *J. Phys. Chem. Solids* **2018**, *120*, 161–166. [[CrossRef](#)]
69. Khatami, M.; Alijani, H.Q.; Fakheri, B.; Mobasseri, M.M.; Heydarpour, M.; Farahani, Z.K.; Khan, A.U. Super-paramagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Greener synthesis using *Stevia* plant and evaluation of its antioxidant properties. *J. Clean. Prod.* **2019**, *208*, 1171–1177. [[CrossRef](#)]
70. Yadav, V.K.; Fulekar, M.H. Biogenic synthesis of maghemite nanoparticles (γ -Fe₂O₃) using *Tridax* leaf extract and its application for removal of fly ash heavy metals (Pb, Cd). *Mater. Today Proc.* **2018**, *5*, 20704–20710. [[CrossRef](#)]
71. Periakaruppan, R.; Chen, X.; Thangaraj, K.; Jeyaraj, A.; Nguyen, H.H.; Yu, Y.; Hu, S.; Lu, L.; Li, X. Utilization of tea resources with the production of superparamagnetic biogenic iron oxide nanoparticles and an assessment of their antioxidant activities. *J. Clean. Prod.* **2021**, *278*, 123962. [[CrossRef](#)]
72. Rajendran, A.; Alsawalha, M.; Alomayri, T. 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. *J. Saudi Chem. Soc.* **2021**, *25*, 101307. [[CrossRef](#)]
73. Tovar, G.I.; Briceño, S.; Suarez, J.; Flores, S.; González, G. Biogenic synthesis of iron oxide nanoparticles using *Moringa oleifera* and chitosan and its evaluation on corn germination. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2020**, *14*, 100350. [[CrossRef](#)]
74. 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. Unraveling the Active Biomolecules Responsible for the Sustainable Synthesis of Nanoscale Silver Particles through Nuclear Magnetic Resonance Metabolomics. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 17816–17827. [[CrossRef](#)]
75. Devi, T.B.; Ahmaruzzaman, M.; Begum, S. A rapid, facile and green synthesis of Ag@AgCl nanoparticles for the effective reduction of 2,4-dinitrophenyl hydrazine. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 1497–1506. [[CrossRef](#)]

76. Aksu Demirezen, D.; Yıldız, Y.S.,; Yılmaz, S.,; Demirezen Yılmaz, D. Green synthesis and characterization of iron oxide nanoparticles using *Ficus carica* (common fig) dried fruit extract. *J. Biosci. Bioeng.* **2019**, *127*, 241–245. [[CrossRef](#)]
77. Bhattacharjee, S.; Habib, F.; Darwish, N.; Shanableh, A. Iron sulfide nanoparticles prepared using date seed extract: Green synthesis, characterization and potential application for removal of ciprofloxacin and chromium. *Powder Technol.* **2021**, *380*, 219–228. [[CrossRef](#)]
78. Pacheco, M.P.; Aquino, M.G.; Calanchi, E.T. Síntesis Y Caracterización De Nanopartículas Superparamagnéticas Obtenidas Por Precipitación En Microemulsión Inversa Para Aplicaciones Biomédicas. *Rev. Soc. Quím. Perú* **2013**, *79*, 99–106.
79. Gholami, L.; Kazemi Oskuee, R.; Tafaghodi, M.; Ramezani Farkhani, A.; Darroudi, M. Green facile synthesis of low-toxic superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs) and their cytotoxicity effects toward Neuro2A and HUVEC cell lines. *Ceram. Int.* **2018**, *44*, 9263–9268. [[CrossRef](#)]
80. Ma, X.; Gong, A.; Chen, B.; Zheng, J.; Chen, T.; Shen, Z.; Wu, A. Exploring a new SPION-based MRI contrast agent with excellent water-dispersibility, high specificity to cancer cells and strong MR imaging efficacy. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2015**, *126*, 44–49. [[CrossRef](#)]
81. Yan, H.; Zhang, J.; You, C.; Song, Z.; Yu, B.; Shen, Y. Influences of different synthesis conditions on properties of Fe₃O₄ nanoparticles. *Mater. Chem. Phys.* **2009**, *113*, 46–52. [[CrossRef](#)]
82. Bakshi, M.; Abhilash, P.C. *Nanotechnology for Soil Remediation: Revitalizing the Tarnished Resource*; Elsevier Inc.: Amsterdam, The Netherlands, 2019; ISBN 9780128185988.
83. Mazarji, M.; Minkina, T.; Sushkova, S.; Mandzhieva, S.; Bidhendi, G.N.; Barakhov, A.; Bhatnagar, A. Effect of nanomaterials on remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils: A review. *J. Environ. Manag.* **2021**, *284*, 112023. [[CrossRef](#)]

84. Soliemanzadeh, A.; Fekri, M. 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 Mesoporous Mater.* **2017**, *239*, 60–69. [[CrossRef](#)]
85. Del Ministerio Ambiente, P. *Estándares de Calidad Ambiental (ECA) para Suelo*; Poder Ejecutivo: Lima, Peru, 2013; pp. 491497–491499.
86. Gheju, M. Hexavalent Chromium Reduction with Zero-Valent Iron (ZVI) in Aquatic Systems. *Water Air Soil Pollut.* **2011**, *222*, 103–148. [[CrossRef](#)]
87. Lin, J.; He, F.; Su, B.; Sun, M.; Owens, G.; Chen, Z. The stabilizing mechanism of cadmium in contaminated soil using green synthesized iron oxide nanoparticles under long-term incubation. *J. Hazard. Mater.* **2019**, *379*, 120832. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
88. Lin, J.; Su, B.; Sun, M.; Chen, B.; Chen, Z. Biosynthesized iron oxide nanoparticles used for optimized removal of cadmium with response surface methodology. *Sci. Total Environ.* **2018**, *627*, 314–321. [[CrossRef](#)]
89. Özdemir, S.; Serkan Yalçın, M.; Kılınç, E. Preconcentrations of Ni(II) and Pb(II) from water and food samples by solid-phase extraction using *Pleurotus ostreatus* immobilized iron oxide nanoparticles. *Food Chem.* **2021**, *336*, 127675. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
90. Hosain, A.N.A.; El Nemr, A.; El Sikaily, A.; Mahmoud, M.E.; Amira, M.F. Surface modifications of nanochitosan coated magnetic nanoparticles and their applications in Pb(II), Cu(II) and Cd(II) removal. *J. Environ. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 104316. [[CrossRef](#)]