

Universidad de Panamá
Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología
Escuela de Física

**Síntesis Verde y Caracterización de Nanoóxidos de Hierro usando Extractos
Metanólicos del Fruto de *Caesalpinia Coriaria* (Jacq.) Willd**

Por:
Abril Paola Freire Morales

Trabajo de Graduación
Para optar por el Título de
Licenciada en Física

Asesor:
Dr. Juan A. Jaén

Panamá, República de Panamá
Segundo Semestre 2022

DEDICATORIA

Dedico este trabajo a mi amado Padre Celestial por su fidelidad, amor y fortaleza, ya que gracias a él he logrado llegar al final de esta primera gran meta. A mis queridos abuelos Rogelio, Alicia y Sara quienes con su ejemplo de perseverancia y superación han sido parte fundamental de mi vida y mi aliento para no rendirme nunca. A mis padres Neyla y Julio por todos sus consejos y apoyo. Y al amor de mi vida, mi esposo Miguel Esteban, por su ayuda en todo momento.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi asesor de tesis, Dr. Juan A. Jaén, por toda la orientación brindada, aportes, sugerencias, observaciones y comentarios durante el desarrollo de esta investigación.

A la profesora Ana Isabel Santana, la Dra. Lilia Chérigo y la Dra. Griselda Caballero por su colaboración con el proceso de extracción metanólica. Al Dr. Rolando Gittens y sus colaboradores en INDICASAT por las medidas de SEM y ATR-FTIR.

Al profesor Miguel Jimenez por su apoyo en las fases iniciales de la investigación y al profesor Eduardo Chung por su acompañamiento, motivación y significativa colaboración durante toda la realización de la tesis.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Gráfico de distribución anual de documentos científicos relacionados con síntesis verde de nanopartículas de hierro (período: 2010 a 2018)	6
Figura 2	Estructura Cristalina de la magnetita	12
Figura 3	Estructura Cristalina de la maghemita	14
Figura 4	Estructura Cristalina de la hematita	16
Figura 5	A) Árbol de Agallo tomado de Palma García & Gonzales- Rebeles Isla, 2018) B) Flor del Agallo	22
Figura 6	A) Fruto verde del árbol <i>Caesalpinia coriaria</i> (Jacq.) Willd B) fruto maduro	23
Figura 7	Tipos de Polifenoles.	25
Figura 8	Estructura molecular del ácido tánico	27
Figura 9	Espectroscopía FTIR-ATR.	29
Figura 10	Espectrómetro Mössbauer en modalidad de a) transmisión y b) retrodispersión.	30
Figura 11	Espectro Mössbauer del Fe metálico	31
Figura 12	Relación entre el desplazamiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar, según el estado de oxidación del ⁵⁷ Fe.	32
Figura 13	Funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.	33
Figura 14	Espectroscopía dispersiva de rayos X.	34
Figura 15	Frutos de Agallo recolectados en Sarigua	35
Figura 16	Molino triturador Thomas Wiley Laboratory Mill Model 4.	36
Figura 17	Tamizador de 2.0 mm utilizado para obtener el polvo del fruto de Agallo	36
Figura 18	Polvo del fruto de Agallo obtenido después de la molienda	37
Figura 19	Polvo del fruto de Agallo y metanol para la realización de extracto metanólico	37
Figura 20	Agitación de las muestras por 48 horas	38
Figura 21	Filtrado de los extractos metanólicos	38
Figura 22	Evaporación de extractos metanólicos B) Muestra después de 14 horas de evaporación C) Cristales y polvo después de la evaporación	39
Figura 23	A) Solución del extracto y solución de nitrato de hierro B) mezcla de las soluciones	40
Figura 24	Agitación de la muestra por 24 h	40
Figura 25	Proceso de centrifugado de la muestra	41
Figura 26	A) Muestra después de centrifugar B) Colocación en horno de secado C) Muestra seca después de 24 horas	41
Figura 27	Horno Tubular De Calcinación QSH-VTF-1400T	42
Figura 28	A) Muestras sintetizadas y B) Código de muestras.	42
Figura 29	ALPHA II espectrómetro FT-IR.	43

Figura 30	Espectrómetro Mössbauer	44
Figura 31	Parámetros hiperfinos para óxidos y oxihidróxidos de hierros.	45
Figura 32	Microscopio electrónico de barrido Quattro S Thermo Scientific.	46
Figura 33	Micrografías de las muestras A) AF01P5 y B) AF01P7	48
Figura 34	Micrografías de las muestras A) TAF1P5, B) TAF5P7 y C) AF5P7	49
Figura 35	Espectro EDS de la muestra TAF1P7. El inserto muestra imagen SEM del área seleccionada para el análisis.	50
Figura 36	Espectros FTIR-ATR de los compuestos reductores	51
Figura 37	Espectros FTIR-ATR para las muestras preparadas a partir del extracto metanólico del fruto de Agallo con A) pH 5 y B) pH 7	52
Figura 38	Espectros Mössbauer para las muestras a) AF01P5 b) AF01P7, c) AF05P5, d)AF05P7, e)AF1P5, f) AF1P7, g) AF5P5, h) AF5P7, i) AF5P5 ⁺ y j) AF5P7 ⁺ ⁺ Estas muestras fueron calcinadas a 500°C por dos horas adicionales. El recuadro inserto en f) muestra la distribución de campos magnéticos hiperfinos del sextete.	54
Figura 39	Espectros Mössbauer para las muestras a) TAF01P5 b) TAF01P7, c) TAF05P5, d) TAF05P7, e) TAF1P5, f) TAF1P7, g) TAF5P5 y h) TAF5P7. El recuadro inserto en f) muestra la distribución de campos magnéticos hiperfinos del sextete.	56
Figura 40	Espectro Mössbauer del precipitado obtenido de una muestra de AF1P5 sin calcinar.	59

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1	Nanopartículas metálicas y óxidos sintetizados por ruta verde	4
Tabla 2	Óxidos de hierro sintetizados por ruta verde	7
Tabla 3	Resultados cualitativos y cuantitativos de las muestras preparadas	47
Tabla 4	Resultados EDS de la muestra TAF1P7	50
Tabla 5	Resultados Mössbauer para las muestras preparadas con extracto metanólico del fruto de Agallo.	57
Tabla 6	Resultados Mössbauer a temperatura ambiente para las muestras preparadas con ácido tánico comercial.	58

INDICE GENERAL

Resumen	1
Capítulo 1 Introducción	
1.1. Antecedentes	2
1.2. Planteamiento del problema	8
1.3. Propuesta	9
1.4. Objetivos	10
Capítulo 2 Revisión de la literatura	
2.1. Óxidos de hierro	11
2.1.1. Tipos de Óxidos de Hierro, Propiedades y Aplicaciones	11
2.1.1.1. Magnetita (Fe_3O_4)	11
2.1.1.2. Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	14
2.1.1.3. Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)	16
2.2. Métodos de Síntesis de Nanopartículas	17
2.2.1. Top-Down (arriba – abajo)	17
2.2.1.1. Molienda con Bolas	17
2.2.1.2. Evaporación Térmica	18
2.2.1.3. Implantación de Iones	18
2.2.2. Bottom-Up (abajo – arriba)	19
2.2.2.1. Sol-gel	19
2.2.2.2. Deposición química de vapor (CVD)	19
2.2.2.3. Hidrotermal o Solvotermal	20
2.2.2.4. Síntesis Verde o Biosíntesis	20
2.3. <i>Caesalpinia Coriaria</i> (Jacq.) Willd. (Agallo)	22
2.3.1. Características y Propiedades de la <i>Caesalpinia Coriaria</i> (Jacq.) Willd.	22
2.3.2. Compuestos Polifenólicos	24
2.3.2.1. Flavonoides	25
2.3.2.2. Ácidos Fenólicos	26
2.3.2.3. Taninos	26
2.3.3. Los Compuestos Polifenólicos y la Síntesis de Nanopartículas	27
Capítulo 3 Revisión de Técnicas de Caracterización	
3.1. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	28
3.2. Espectroscopía Mössbauer	30
3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	33
3.4. Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	34

Capítulo 4	Parte Experimental	
4.1.	Síntesis de los nanoóxidos	35
4.1.1.	Materiales para la Síntesis de los Nanoóxidos de Hierro	35
4.1.2.	Preparación del extracto metanólico de <i>Caesalpinia Coriaria</i> (Jacq.) Willd.	35
4.1.3.	Síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro	39
4.2.	Caracterización	43
4.2.1.	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	43
4.2.2.	Espectroscopía Mössbauer	44
4.2.3.	Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva (SEM y EDS)	45
Capítulo 5	Resultados y Discusión	
5.1.	Análisis Cualitativo	47
5.2.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	48
5.3.	Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)	49
5.4.	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)	51
5.5.	Espectroscopía Mössbauer	53
Capítulo 6	Conclusiones	60
Referencias		61

Resumen

Se sintetizaron nanopartículas de óxido de hierro mediante una ruta verde utilizando como compuesto reductor ácido tánico de dos fuentes distintas, un producto comercial y el extracto metanólico del fruto de la ***Caesalpinia Coriaria (Jacq.) Willd.***, especie vegetal rica en polifenoles y presente en el territorio panameño. La caracterización de las muestras se realizó aplicando las técnicas de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR-ATR), Espectroscopía Mössbauer y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM – EDS).

La espectroscopía FTIR-ATR mostró una gran similitud entre los espectros del ácido tánico comercial y el extracto metanólico de fruto de Agallo (nombre usual de *Caesalpinia Coriaria (Jacq.) Willd.*) y de igual forma se obtuvo gran coincidencia en los espectros de las muestras de óxidos sintetizados. Los resultados de Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier, Mössbauer y SEM confirman la presencia de nanóxidos de hematita y maghemita. Los nanoóxidos obtenidos con baja concentración de taninos (0.1 % w/V y 0.5% w/V) conducen a hematita, que forma aglomerados porosos de partículas redondas con tamaños entre 85 nm y 250 nm, que están constituidos por nanorods (forma elipsoidal) de unos 60-70 nm de longitud. A una concentración tánica >0,5% w/V, se forman aglomerados de forma y tamaño bastante irregulares a partir de cristalitos de maghemita con un tamaño estimado de 45-50 nm, recubiertos por material orgánico.

Capítulo 1 **Introducción**

1.1 Antecedentes

Dentro del contexto mundial actual inmerso en problemas medioambientales como el cambio climático, la contaminación del agua, aire y suelo y la necesidad de generar nuevas formas de energía sostenibles y no contaminantes, se desarrolla la síntesis verde como una propuesta novedosa, cuyo objetivo es reducir el impacto ambiental que generan los residuos de productos químicos al utilizarlos en la síntesis de diversos materiales (Pájaro & Olivero, 2011).

La síntesis verde apunta a la producción de materiales a través de procesos que generen la mínima toxicidad y lograr un aprovechamiento de los recursos naturales que en algún tiempo fueron considerados productos de desecho, la elección y evaluación de agentes reductores no tóxicos, solventes inocuos y el desarrollo de métodos de síntesis más eficientes (Duan et al., 2015) y amigables con el ambiente.

La fabricación de compuestos y/o materiales a través de la síntesis verde, ha sido un área de especial estudio en las últimas dos décadas, particularmente, en el campo de la nanotecnología y la nanociencia. Los materiales nanoparticulados son el centro de atención de la comunidad científica enfocada en las ciencias de los materiales, debido a las peculiares características que estos exhiben al estar dentro del rango de los 1 a 100 nm; en los cuales se modifican las propiedades físicas, químicas, biológicas, ópticas y electrónicas de dichas partículas dependiendo la cristalinidad y morfología de la superficie de estos materiales con aplicación en medicina, alimentación, medio ambiente, energía, electrónica y telecomunicaciones, fotónica, catálisis, entre muchas otras (Santos et al., 2017; Kasthuri et al., 2009).

En la síntesis verde de nanopartículas, los extractos de plantas actúan como agentes reductores; la combinación de biomoléculas que se encuentran en extractos de plantas como: las enzimas, proteínas, aminoácidos, vitaminas, polisacáridos y otros (Iravani, 2011). Los compuestos fenólicos, producen la

biorreducción de nanopartículas, lo cual tiene cierta complejidad química, por lo que se dedica especial estudio a la selección de plantas con propiedades pertinentes para dicha función.

La producción de nanopartículas mediante la vía verde ha tenido buenos resultados, se han logrado sintetizar diversas nanopartículas de metales y de óxidos metálicos con éxito. A continuación se presenta un resumen de estos trabajos (Tabla 1).

Tabla 1. Nanopartícula metálicas y óxidos sintetizados por una ruta verde

Nanopartícula	Especie vegetal	Parte utilizada	Agente Reductor	Tamaño (nm)	Referencia
Oro	Henna	Hoja	Appin	9 - 27	(Kasthuri et al., 2009)
	Sesbania drummondii	Semillas	Alcaloides	6 – 20	(Sharma et al., 2007)
	Tamarindus indica (Tamarindo)	Hoja	cetonas/aldehídos	20 – 40	(Ankamwar et al., 2005)
	Terminalia catappa (Almendra)	Hoja	Taninos/ Polifenoles	10–35	(Ankamwar, 2010)
	Psidium guajava (Guava)	Hoja	Flavonoides	25-30	(Raghunandan et al., 2009)
	Carica papaya	Brotes y Hojas	Amidas	60–80	(Mude et al., 2008)
Plata	Cinnamom zeylanicum (Canela)	Corteza	Terpenoides/ polioles	31-40	(Sathishkumar et al., 2009)
	Citrus limon (Limón)	Jugo	Ácido cítrico	< 50	(Prathna et al., 2011)
Paladio	Musa paradisiaca (Banana)	Cáscara	Amina	23	(Ibrahim, 2015)
	Cinnamom zeylanicum (Canela)	Corteza	Terpenoides	15–20	(Sathishkumar et al., 2009)
Aleación titanio - níquel	Medicago sativa (alfalfa)	Planta	-	1-4	(Schabes-Retchkiman et al., 2006)
Óxido de Zinc	Physalis alkekengi L.	-	-	72.5	(Qu et al., 2011)

En cuanto a las aplicaciones, las nanopartículas de oro y plata, al ser metales nobles y tener propiedades como buena conductividad eléctrica, actividad catalítica, antibacteriana y estabilidad química, proyectan su uso en múltiples campos de la tecnología, como en las terapias biogénicas contra el cáncer (Ankamwar, 2010), la catálisis, la biotecnología, los dispositivos electroópticos (Armendariz et al., 2004), el etiquetado biológico y la administración de fármacos (Kasthuri et al., 2009), transistores de computadoras, electrónica inalámbrica y aplicaciones electroquímicas (Iravani, 2011).

Los metales nanoparticulados tienen alto potencial en áreas como la fotónica, la optoelectrónica y la dispersión Raman mejorada en la superficie (SERS) (Prathna et al., 2011), en el caso del paladio este es utilizado en los convertidores catalíticos de automóviles para reducir las emisiones gaseosas en los escapes de los vehículos y en dispositivos de detección como quimioresistores (Sathishkumar et al., 2009).

Las nanopartículas bimetálicas tienen grandes utilidades debido a la combinación de las propiedades de ambos elementos. Por ejemplo, el titanio tiene gran resistencia a la corrosión y las aleaciones de níquel se usan para proporcionar una capa protectora para otros metales que presentan resistencia a la corrosión; otros usos son: baterías, catalizador para hidrogenaciones y en galvanoplastia (Schabes-Retchkiman et al., 2006)

En el campo de la síntesis verde, además de plantas y materiales orgánicos, se han hecho esfuerzos por obtener metales nanoparticulados utilizando microorganismos (Mude et al., 2008) con el enfoque de generar materiales biocompatibles. Por ejemplo, las bacterias magnetotácticas, las cuales sintetizan nanopartículas de magnetita, las diatomeas que sintetizan materiales silíceos y ciertos microbios pueden acumular nanopartículas metálicas de magnetita, sulfuro de hierro, zinc u oro . A escalas nanométricas dichos materiales pueden fácilmente ingresar en las células humanas y ser utilizados, por lo tanto, en el tratamiento de diversas enfermedades.

Particularmente las nanopartículas formadas por óxidos de hierro (FeO , Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) son de especial interés por sus **propiedades magnéticas** y debido a su sencillo proceso de síntesis (Puca Pacheco et al. 2013).

La síntesis de nanopartículas de óxido de hierro utilizando plantas es un tema de actualidad como se muestra en el gráfico de la base de datos Scopus (Fig.1). Con el transcurrir de los años, a partir del 2010 hasta 2018, se ha visto un incremento general en las consultas bibliográficas relacionadas con este tema. Sin embargo, es

notable la reciente incursión mundial en este tema de investigación, como lo muestra el número de documentos consultados.

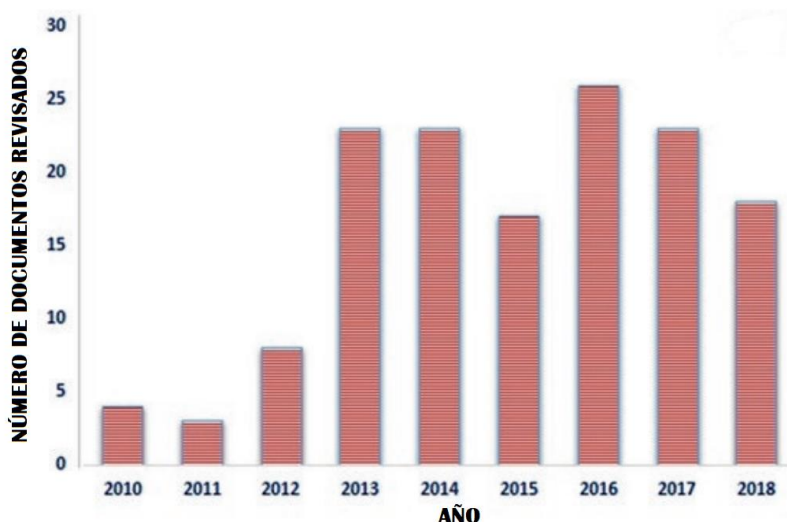


Fig.1. Gráfico de distribución anual de documentos científicos relacionados con síntesis verde de nanopartículas de hierro (período: 2010 a 2018) Adaptado de Bachheti et al., 2019

Cuando sintetizamos óxidos de hierro se deben considerar varias particularidades como la fase, morfología (esféricas, cilíndricas, elípticas), distribución de tamaño, etc. Estas variables son manipulables tomando en cuenta el método de síntesis y teniendo presente su posible aplicación. Por ejemplo: la eliminación de residuos tóxicos y metales pesados en soluciones acuosas (Méndez Mantuano et al., 2020), en la actividad catalítica (Azarifar et al., 2016), en dispositivos de almacenamiento magnético (Ghandoo et al., 2012), entre otros.

A continuación, se presentan investigaciones recientes sobre la síntesis de nanopartículas de **hematita** (Fe_2O_3), **magnetita** (Fe_3O_4) y **maghemita** ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), por medio de síntesis verde (Tabla 2) :

Tabla 2. Óxidos de hierro sintetizados por ruta verde

Óxido de Hierro	Especie vegetal	Parte utilizada	Agente Reductor	Tamaño (nm)	Referencia
Hematita Fe₂O₃	Psoralea corylifolia	Semillas	-	~39	(Nagajyothi et al., 2016)
	Murraya koenigii (Árbol de Curry)	Hojas	polifenoles, proteínas y aminos	~59	(Mohanraj et al., 2014)
	Azafrán	Planta	-	7 – 27	(AL-Husseini et al., 2021)
	Sapindus mukorossi (Jabón Indio)	Fruto	Aminopiridinas	< 100	(Jassal et al., 2016)
Magnetita (Fe₃O₄)	Mimosa pudica (Dormilona)	Raíz	Alcaloides	67	(Niraimathee et al., 2016)
	Extracto de Aloe Vera	Hoja	-	3-10	(Morales et al., 2019)
	Curcuma longa L. (Cúrcuma)	Hoja	Polifenoles y Aldehídos	17.9 - 28.7	(Herlekar and Barve, 2015)
	Plátano	Cáscara	Polifenoles	< 50	(Venkateswarlu et al., 2013)
	Rambutan	Cáscara	Polifenoles	100 - 200	(Yuvakkumar & Hong, 2014)
	Papaya	Cáscara	Carbohidratos/ Azúcares	~81	(Robles Ardila et al., 2019)
Maghemita (γ-Fe₂O₃)	Tridax procumbens	Hoja	Carbohidratos, Flavonoides, Terpenoides	20-40	(Yadav & Fulekar, 2018)
	Eucalyptus	Hoja	Fenoles	-	(Martínez-Cabanas et al., 2016)

Los óxidos de hierro nanoparticulados tienen un amplio campo de aplicación en la biomedicina debido a sus propiedades magnéticas y bioquímicas, por ejemplo, superparamagnetismo, biodegradabilidad, baja toxicidad, biocompatibilidad. También podemos mencionar el uso de estos óxidos metálicos en las tomografías por resonancia magnética (TRM), terapia con radionucleidos, almacenamiento

magnético, biosensores, entre otros (Yadav & Fulekar, 2018). Se pueden utilizar en aplicaciones médicas, como inmunoensayo, desintoxicación de fluidos biológicos, separación celular e hipertermia, administración dirigida de fármacos, terapia contra el cáncer, entre otros (Nagajyothi et al., 2016).

1.2 Planteamiento del Problema

Siendo la síntesis de óxidos de hierro un tema de relevancia actual; es de nuestro interés utilizar especies vegetales locales que exhiban las propiedades que permiten la reducción de las moléculas y por consiguiente la síntesis de los óxidos de hierro nanoparticulados. La característica que destaca en las especies vegetales consultadas en la revisión bibliográfica (Tabla 2) son los compuestos **polifenólicos**, las cuales son sustancias que se asocian químicamente con los óxidos metálicos investigados.

Se plantea la utilización de la especie vegetal ***Caesalpinia Coriaria (Jacq.) Willd***, ya que, además de ser una especie vegetal disponible en el territorio panameño, el fruto de esta planta es rica en compuestos polifenólicos (Jaén et al., 1999) específicamente, taninos o ácido galotánico. La presencia de grupos fenólicos-OH y grupos orto-dihidroxifenilo en la estructura química de los taninos favorecen la formación de complejos con hierro y la presencia de reacciones redox, por lo que se espera que estos compuestos actúen como agentes reductores y estabilizadores para la producción de nanopartículas de óxido de hierro.

En un estudio reciente (Jeeva et al., 2014), se utilizó extractos de hojas de ***Caesalpinia Coriaria (Jacq.) Willd*** para sintetizar nanopartículas de plata, debido a que la planta posee una alta concentración de taninos; como resultados sobresalientes se obtuvieron triangulos nanoparticulados de plata con tamaños de entre 40 nm y 52 nm.

La naturaleza de los productos de la interacción entre los extractos de las plantas depende de la concentración del extracto usado, a concentraciones de polifenol superiores al 1%, el hierro se convierte en complejos amorfos de polifenolato férrico y/o ferroso (Iglesias et al., 2001) y a concentraciones más bajas (0.1%), las

reacciones de hidrólisis son dominantes, lo que resulta en la formación de oxihidróxidos, que los polifenoles pueden reducir aún más a compuestos como la magnetita (Jaén et al., 2003). Se presupone que se puede obtener nanopartículas de óxidos de hierro por la descomposición térmica de los complejos de polifenolato (Yuvakkumar & Hong, 2014).

Basado en todo lo anterior, la síntesis de nanoóxidos de hierro, utilizando el fruto de la *Caesalpinia Coriaria (Jacq.) Willd*, consideramos, es un tópico abierto para la investigación. Hasta el momento no hay investigaciones enfocadas en la utilización de esta especie vegetal para la producción de dichas nanopartículas. De lograrse la síntesis de algún óxido de hierro (hematita, magnetita o maghemita) a escala nanométrica, se espera encontrar la mejor configuración en cuanto a producción y rendimiento, morfología, fases, etc.

1.3 Propuesta

En el presente trabajo proponemos sintetizar, mediante una ruta verde, partículas nanométricas de óxido de hierro con el extracto metanólico del fruto maduro de la ***Caesalpinia Coriaria (Jacq.) Willd.***, utilizando porcentajes masa/volumen (%w/V) de concentración del extracto (0.1; 0.5; 1 y 5)% con dos pH de estabilización diferentes (pH = 5 y pH = 7) y su posterior caracterización con Espectroscopía Mössbauer, Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR) y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Se sintetizarán, también, muestras con ácido tánico comercial con las mismas proporciones, lo cual se tomará como referencia para analizar el potencial de los taninos presentes en la especie vegetal comparando con los resultados obtenidos.

Los compuestos precursores serán $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de hierro (III) nanohidratado) y los taninos del extracto metanólico de *Caesalpinia Coriaria (Jacq.) Willd* o en su defecto $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ (Ácido Tánico comercial). Como estabilizador de pH una solución de NaOH (hidróxido de sodio) 0,5 M.

1.4 Objetivos

Objetivo General:

Obtener nanopartículas de óxido de hierro mediante la síntesis verde usando el fruto del árbol *Caesalpinia Coriaria (Jacq.) Willd.*

Objetivos Específicos:

- Preparar extractos vegetales, ricos en polifenoles y sustancias reductoras, para la biosíntesis de nanopartículas.
- Sintetizar óxidos de hierro (Fe_3O_4 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y/o $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nanoparticulados a partir de extractos de material vegetal.
- Caracterizar estructuralmente las nanopartículas de óxido de hierro con las técnicas de: Espectroscopia infrarroja (FTIR) y espectroscopía Mössbauer.
- Caracterizar morfológicamente las nanopartículas de óxido de hierro mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)
- Proporcionar material precursor de bajo costo para futuras aplicaciones.

Este trabajo está estructurado de la siguiente manera: el capítulo 2 presenta una revisión bibliográfica acerca de los tipos de óxido de hierro, propiedades y aplicaciones; los diversos métodos de síntesis de nanopartículas, las características y propiedades de la *Caesalpinia Coriaria (Jacq.) Willd.* En el capítulo 3 detallaremos los principios físicos que rigen las técnicas de caracterización que utilizaremos para conocer las propiedades de las muestras sintetizadas.

El capítulo 4 aborda la metodología para la preparación de las muestras y los detalles experimentales y/o condiciones para el registro de la información de cada técnica. Los resultados obtenidos son presentados y analizados en el capítulo 5 y las conclusiones se resumen en el capítulo 6.

Capítulo 2 Revisión de la literatura

2.2.1.1. Óxidos de hierro

2.1.1. Tipos de Óxidos de Hierro, Propiedades y Aplicaciones

Los óxidos de hierro son compuestos químicos formados por hierro y oxígeno entre los que están: hematita, magnetita (Fe_3O_4), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), $\beta\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$, wüstita y otros. Dos compuestos que se pueden obtener como nanopartículas de óxido de hierro (Méndez Mantuano et al., 2020) son la magnetita y la maghemita. Ambos son de la familia de las espinelas inversas y tienen básicamente la misma estructura cristalina (Greenwood y Gibb, 1971). La magnetita se puede escribir como $(\text{Fe}^{3+})_A [\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}]_B \text{O}_4$ y la maghemita tiene la fórmula $(\text{Fe}^{3+})_A [\text{Fe}^{3+} \square]_{8/3} O_{32}$. Donde **A** indica una posición tetraédrica y **B** una posición octaédrica y \square representa una vacancia. Aunque ambas fases poseen la misma estructura cristalina, tienen características distintas:

2.1.1.1. Magnetita (Fe_3O_4)

Es un óxido de hierro de color negro metálico generalmente encontrado en las arenas negras de las playas de mar y como dendritas entre hojas de mica entre otras formaciones férricas con origen sedimentario. Es ampliamente conocido por sus propiedades magnéticas; formado por 72.4% de átomos de hierro y 27.6% de átomos de oxígeno, se caracteriza por una estructura cúbica cristalina centrada en las caras (FCC) de espinela inversa, en la que los iones ferrosos (Fe^{2+}) ocupan la mitad de los sitios de la red octaédrica y los iones férricos (Fe^{3+}) ocupan la otra mitad de los sitios de la red octaédrica y todos los sitios de la red tetraédrica (Méndez Mantuano et al., 2020). Es decir, de los 56 átomos totales, 32 átomos pertenecen al oxígeno, 16 son cationes de hierro férrico y 8 de hierro ferroso (Fig. 2).

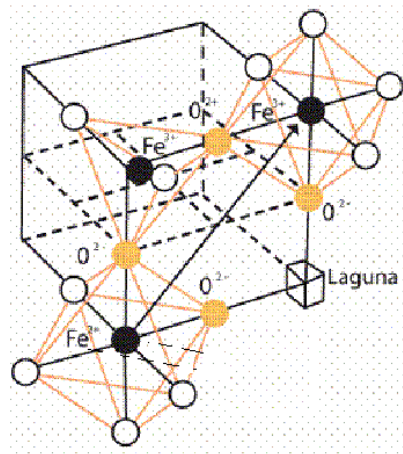


Fig. 2 Estructura Cristalina de la Magnetita. Adaptada de (Prieto García et al., 2007)

Debido a la mezcla en las posiciones octaédricas y octaédricas/tetraédricas en la estructura FCC y la mayor rapidez de crecimiento en la dirección [100], los cristales de magnetita son usualmente octaédricos (Noval et al., 2017). Sin embargo también se han sintetizado cubos, hexágonos, tetraedros, varillas, discos, etc; (Niculescu et al., 2021) estas diversas morfologías y tamaños permiten la variación de propiedades, tanto físicas como químicas, lo cual destaca en su posible aplicación y funcionalidad.

Se ha reportado que las nanopartículas de magnetita son inestables en el aire oxidándose en maghemita y que tienden a aglomerarse fácilmente después de la síntesis; sin embargo, el recubrimiento de las partículas puede dar solución a esta situación (Taddei et al., 2019); por ejemplo, recubrimientos con polímeros, metales o agentes estabilizadores orgánicos o inorgánicos (Niculescu et al., 2021) . Además las nanopartículas de magnetita con diámetros menores a 30 nm exhiben un comportamiento superparamagnético, es decir, en ausencia de un campo magnético externo las partículas no tienen magnetización y por lo tanto tienen tendencia a aglomerarse menos.

Las características magnéticas de la magnetita dependiendo de su temperatura de Curie ($T=585\text{ }^{\circ}\text{C}$). pueden exhibir comportamiento ferrimagnético. Por encima de esta temperatura el óxido actúa como un paramagnético y al modificarse sus tamaños a escala nanométrica la energía térmica supera las fuerzas de unión y provocan que los momentos magnéticos atómicos fluctúen al azar, comportándose como un material superparamagnético (Noval et al., 2017).

La magnetita tiene un sencillo proceso de síntesis, por lo que ha tomado mayor importancia por sus posibles aplicaciones, debido a que exhibe buena actividad catalítica, se considera inerte en medios biológicos y gracias a sus propiedades ferrimagnéticas es fácil su separación de los medios de reacción mediante la aplicación de campos magnéticos externos (Reddy et al., 2012).

Entre los campos de aplicación de la magnetita tenemos: transporte y liberación de medicamentos (Yang et al., 2011), mejoramiento de las imágenes de resonancia magnética (Xiao et al., 2011); también ha sido estudiado su uso en la construcción de un cristal fotónico magnético (Niculescu et al., 2021), capaz de cambiar sus propiedades fotónicas de banda prohibida por la aplicación de un campo magnético y permitiendo la difracción de la luz bajo iluminación interior o exterior.

2.1.1.2. Maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

Es un polimorfo de la magnetita (Fe_3O_4) y tiene una composición química muy parecida a la hematita (Fe_2O_3) (Ianoş et al., 2018) por lo cual su nombre, toma las dos primeras letras de estos dos óxidos de hierro haciendo alusión a su magnetismo (**m**agnetita) y a su composición (**h**ematita).

Es poco abundante en la naturaleza y presenta un color marrón rojizo oscuro, generalmente se sintetiza a partir de magnetita en condiciones oxidantes después de unas horas o unos días por debajo de una temperatura de 300°C (Liu et al., 2010) o por deshidratación de la lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$).

Presenta estructura cristalina de espinela cúbica deficiente de cationes (Fig.3) , se diferencia de la magnetita en que todo o la mayor parte del hierro está en estado trivalente (Fe^{3+}) y las vacantes de cationes compensan la oxidación de (Fe^{2+}) (Liu et al., 2010).

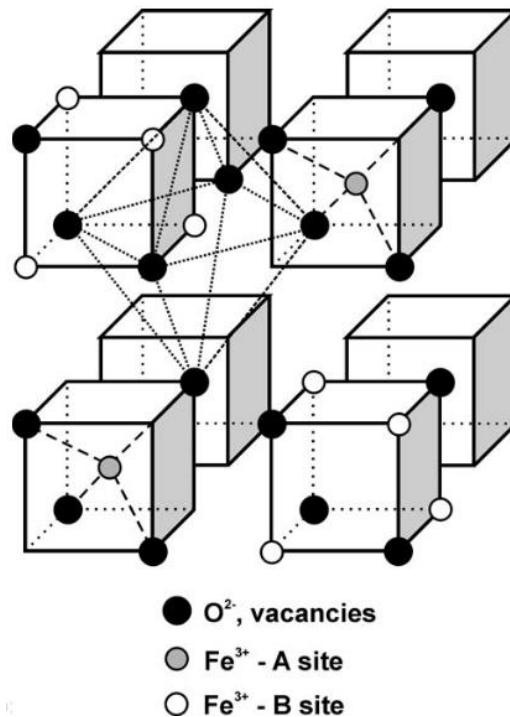


Fig. 3 Estructura Cristalina de la Maghemita (Tuček et al., 2006)

La maghemita tiene carácter semiconductor a aislante y es ferrimagnética (Ali et al., 2016), por lo que también se la conoce como hematita magnética; presenta inestabilidad térmica, es decir, se convertirá en hematita en cierta proporción después de calentarse por encima de los 250°C (Liu et al., 2010). No se ha podido determinar con exactitud su temperatura de Curie pero algunos estudios con muestras sintéticas indican que se encuentra alrededor de los ~ 645 ° C

Una característica a mencionar de la maghemita es un buen comportamiento en la adsorción de vapor de agua de modo que puede utilizarse en la fabricación de sensores de gases, además se han preparado compuestos poliméricos magnéticos con nanopartículas de maghemita que pueden ser empleados en dispositivos para interferencia electromagnética y absorción de microondas (Castaño & Arroyave, 1998).

Este óxido metálico, al igual que la magnetita, presenta baja toxicidad y excelentes propiedades magnéticas por lo que puede ser empleado en aplicaciones biomédicas a escalas nanométricas para la generación de imágenes de resonancia magnética de diagnóstico, terapia térmica y administración de fármacos (Ianoş et al., 2018).

Las nanopartículas de maghemita se ha utilizado para tratar agua cargada de arsenito debido a su alta capacidad de adsorción, no toxicidad y estabilidad química (Ren et al., 2018); también se utiliza como pigmentos magnéticos en medios de grabación y almacenamiento de información, fluidos magnéticos y pinturas de anticorrosión (Tuček et al., 2006), entre otras.

2.1.1.3. Hematita (α -Fe₂O₃)

La hematita es el óxido de hierro más antiguo conocido, tiene un color rojo intenso, de ahí el prefijo de origen griego haima = sangre; si está finamente esparcido es de color negro o si está en estado cristalino es gris brillante (Cornell & Schwertmann, 2003). Es quizás el más estudiado entre los diversos óxidos metálicos de transición.

Este óxido de hierro es extremadamente estable bajo condiciones ambientales, se encuentra comúnmente en la naturaleza en rocas y suelos (Bødker et al., 2000) y, a menudo, es el producto final de las transformaciones de otros óxidos de hierro. Es un semiconductor versátil de tipo n y tiene propiedades anti ferromagnéticas con alta estabilidad termodinámica.

La hematita tiene estructura hexagonal del tipo corindón (Fig.4) que se basa en un empaque de aniones hcp (estructura hexagonal compacta), con una red de oxígeno compacta en la que dos tercios de los sitios octaédricos están ocupados por iones de (Fe^{3+}) (Ramesh et al., 2011).

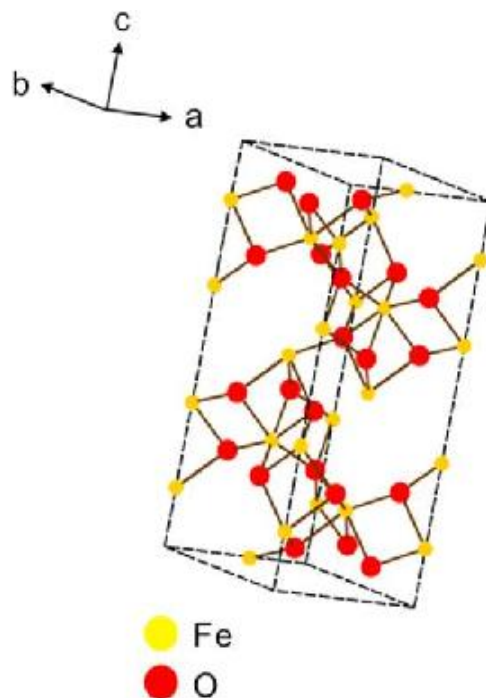


Fig. 4 Estructura Cristalina de la hematita (Li et al., 2015)

La hematita se utiliza como pigmento y es el constituyente principal de las formaciones de hierro bandeado (Cornell & Schwertmann, 2003). Las nanopartículas de hematita tienen varios campos de aplicación, entre ellos están: catalizador, fotoelectrodo, electrodo de batería, sensor de gas y materiales magnéticos; se suele utilizar como agente contra la corrosión y materiales de almacenamiento de datos, además, se considera un potencial candidato para posibles células fotoelectroquímicas (Ahmmad et al., 2013) debido a su estabilidad e interesantes propiedades electrónicas.

2.2. Métodos de Síntesis de Nanopartículas

2.2.1. Top-Down (arriba – abajo)

En este tipo de procedimientos las nanopartículas se producen mediante la reducción del tamaño del material a granel mediante técnicas litográficas o técnicas mecánicas hasta obtener los tamaños deseados. Algunos de estos métodos son: la molienda de bolas, evaporación térmica, preparación de clústers gaseosos, implantación de iones, entre otros (Khan et al., 2019; Saif et al., 2016). A continuación, revisaremos los más representativos:

3.1. Molienda con Bolas

La molienda mecánica es un proceso que se realiza en molinos de bolas de alta o baja energía con la intención de propiciar una reacción química en estado sólido, reducción del tamaño de las partículas y/o formar una aleación; obteniendo una microestructura fina y controlada de polvos metálicos, compuestos y cerámicos.

En el proceso se produce una modificación del tamaño de dominio cristalino y micro deformaciones y en algún caso se puede provocar modificaciones en la distribución catiónica de la estructura (Dufour *et al.*, 1995). Posteriormente, se le da un tratamiento térmico a alta temperatura obteniendo así materiales con propiedades deseadas o mejoradas (Marinca et al., 2013).

3.2. Evaporación Térmica

Consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las condiciones de crecimiento para no producir una modificación de la morfología de la capa depositada (Zanella, 2014).

3.3. Implantación de Iones

Consiste en bombardear, sobre la superficie de un material, haces de partículas cargadas y especialmente haces iónicos en una cámara de vacío a altísimas energías. Los iones penetran la superficie del material incrustándose a una profundidad de varias capas atómicas (Dulce-Moreno et al., 2016). El proceso implica cambiar las propiedades físicas y químicas de material bombardeado ya que el ion implantado puede ser de un elemento distinto, también se pueden causar cambios estructurales en el sólido implantado (Zanella, 2014), puesto que la estructura cristalina del objetivo puede ser dañada.

2.2.2. Bottom-Up (abajo – arriba)

En este tipo de síntesis las nanopartículas crecen por el ensamblado de moléculas precursoras más simples. Incluyen procesos como: sol-gel, coprecipitación, hidrotérmico, micro-emulsión, inyección de flujo, deposición química de vapor, pirólisis por pulverización, pirólisis láser, condensación atómica/molecular y síntesis verde o biosíntesis, entre otras (Khan et al., 2019)

2.2.2.1 Sol-gel

Consiste en reacciones químicas a baja temperatura de materiales amorfos y cristalinos. Se parte de una solución química o sol que actúa como precursor de una red integrada ya sea de partículas discretas o de una red de polímeros. Los precursores típicos del proceso sol-gel son los alcóxidos metálicos y los cloruros metálicos, que experimentan varias reacciones de hidrólisis y poli-condensación para formar una dispersión coloidal, que luego de una polimerización lenta forma un gel (Zanella, 2014). Con la formación del gel se procede al secado de este, ya sea a temperatura ambiente o con un tratamiento térmico adicional, para obtener el estado cristalino final (Ferreira *et al.*, 2019). Este método se utiliza principalmente para la fabricación de nanomateriales, normalmente, óxidos metálicos.

2.2.2.2 Deposición química de vapor (CVD)

Es un proceso mediante el cual se deposita un sólido, como producto de las reacciones químicas entre los reactivos en estado gaseoso sobre una superficie que se encuentra a una elevada temperatura en el interior de una cámara de vacío (reactor), para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas (Choy, 2003).

2.2.2.3 Hidrotermal o Solvotermal

La síntesis hidrotermal se refiere a reacciones heterogéneas en medio acuoso por encima de 100 °C y 1 bar. El objetivo de esta técnica es lograr una mejor disolución de los componentes de un sistema de forma que se hagan reaccionar o se disuelvan especies muy poco solubles en condiciones habituales (Zanella, 2014), cuando el medio acuoso es un líquido diferente al agua se le denomina solvotermal. Este método se centra en el crecimiento cristalino y es útil para aplicaciones de semiconductores donde la dirección del cristal afecta la conductibilidad eléctrica.

2.2.2.4 Síntesis Verde o Biosíntesis

Los métodos convencionales de síntesis física y química generan grandes cantidades de nanopartículas, sin embargo, requieren de un gran gasto energético, altos costes y requieren el uso de reactivos altamente contaminantes (Poje *et al.*, 2014). Es por eso por lo que surge la **biosíntesis** también conocida como **síntesis verde** la cual utiliza plantas y microorganismos como materia prima para la síntesis de nanomateriales (Kirthi *et al.*, 2011). Sin embargo, las plantas parecen ser las más adecuadas para la biosíntesis a gran escala de nanopartículas ya que son más estables y la rapidez de síntesis es mayor en comparación con los microorganismos (Iravani, 2011).

Los extractos de plantas se obtienen de partes como hojas, frutas, cáscaras, raíces, semillas, etc., los cuales contienen fitoquímicos como flavonoides, xantofilas, carotenoides, antocianinas y ácidos fenólicos (Yew *et al.*, 2020). También pueden presentar aminoácidos, ácido cítrico, terpenos, compuestos policíclicos, enzimas, péptidos, polisacáridos, entre otros., los cuales participan en la síntesis de nanopartículas como agentes reductores y estabilizantes (Mohanraj *et al.*, 2014; Mohan Kumar *et al.*, 2013).

En la síntesis verde se trata de reducir los daños ambientales asociados a la utilización de reactivos químicos sin dejar de aprovechar las grandes ventajas de los materiales nanoparticulados, en especial los óxidos metálicos. Esta novedosa técnica se basa en la reducción de metales mediante especies naturales con poder antioxidante en reemplazo de reductores químicos usualmente utilizados como, por ejemplo, el borohidruro sódico (NaBH_4) (Hoag et al., 2009), el hidrato de hidrazina, monóxido de carbono, la dimetilformamida (Ramesh et al., 2018), que son usados como agentes reductores, pero son altamente reactivos y causan impactos perjudiciales no deseados en el medio ambiente, en la vida vegetal y animal.

Se ha logrado sintetizar nanopartículas con los extractos vegetales, variando distintos parámetros como: la concentración de extracto vegetal, la concentración de sal metálica, el sustrato, el tiempo y la temperatura de reacción y el pH, todo esto dependiendo de la aplicación a desempeñar, pero sin necesidad de usar agentes tóxicos, por lo tanto, su uso en la biomedicina es más seguro (Yew et al., 2020), tanto para uso externo como interno. Por ejemplo, en el área de los medicamentos se utilizan para la inmunopurificación, catálisis, resonancia magnética, hipertermia, mitigación de componentes tóxicos, y otros (Husen & Iqbal, 2019).

2.3. *Caesalpinia coriaria* (Jacq.) Willd. (Agallo)

2.3.1 Características y Propiedades de la *Caesalpinia coriaria* (Jacq.) Willd

La *Caesalpinia coriaria* (Jacq.) Willd también conocida comúnmente como Cascalote, Nacascalote (México) o Agallo (Panamá), es un árbol con corteza escamosa y madera rugosa de color gris (Fig.5). El árbol puede alcanzar una altura de entre 5 a 20 m de alto, florece y fructifica entre abril y noviembre ("Smithsonian Tropical Research Institute", n.d.) y produce una madera muy dura de color café rojizo, tiene hojas bipinnadas helicoidales, sus flores son pequeñas y tienen pétalos de un amarillo cremoso o verde pálido, y se disponen en racimos cortos, simples o compuestos (Palma García & Gonzales- Rebeles Isla, 2018). Este árbol es utilizado en lugares secos como sombra en potreros, cerca viva, leña de buena calidad pero difícil de rajar, forrajero, entre otros.



Fig.5 **A)** Árbol de Agallo tomado de Palma García & Gonzales- Rebeles Isla, 2018) **B)** Flor del Agallo tomado de Fajardo-Gutiérrez, 2011

El fruto de la *Caesalpinia coriaria* (Jacq.) Willd es una vaina curveada, enroscada o espiralada de 3 cm a 7 cm de largo, color verde que van tornándose entre rojizo y negro al madurar (Fig.6). En Panamá estos frutos, se usan comúnmente para teñir y curtir pieles y se encuentran fácilmente en el Parque Nacional Sarigua ("Smithsonian Tropical Research Institute", n.d.).

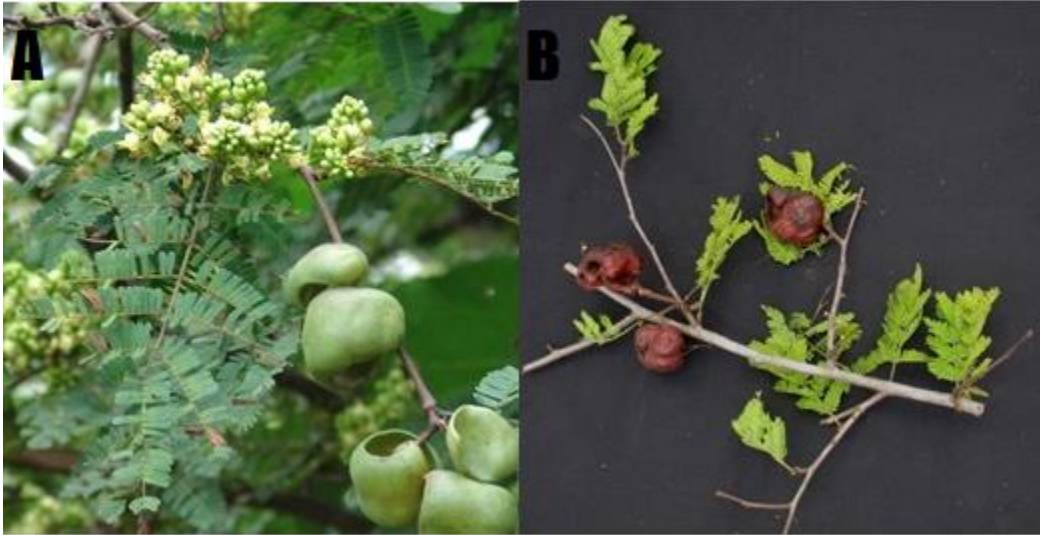


Fig.6 **A)** Fruto verde del árbol ***Caesalpinia coriaria* (Jacq.) Willd** **B)** fruto maduro Tomado de ("Smithsonian Tropical Research Institute", n.d.)

El fruto tienen un alto contenido de taninos de entre 40% a 45%, se ha estudiado sus propiedades medicinales (antiséptico y antiinflamatorio) (Palma García & Gonzales- Rebeles Isla, 2018).

Según Sánchez-Carranza *et al.*, 2017 los estudios fitoquímicos revelaron un alto contenido de compuestos fenólicos y han demostrado efectos antineoplásicos contra las células cancerosas (Sánchez-Carranza *et al.*, 2017), también se utiliza en la fabricación de tinta (Medina *et al.*, 2015), en algunas regiones de América tropical se usa para la curtiduría de cuero y como desparasitante en rumiantes (Ferreira *et al.*, 2015).

Por la presencia de glucósidos y flavonoides muestran propiedades antibacterianas (Anandhi *et al.*, 2014). Se ha demostrado que el extracto de los frutos de la *Caesalpinia coriaria* (Jacq.) Willd tienen propiedades antioxidantes debido a la presencia de abundantes flavonoides y compuestos fenólico («Herbarium», 2014) y se ha estudiado sus propiedades antimicrobianas fitopatogénicas (Mohana & Raveesha, 2006).

Se ha reportado por Jeeva et al.,2014, la síntesis verde de elementos metálicos como nanopartículas de plata, utilizando extractos de la hoja de la **Caesalpinia coriaria (Jacq.) Willd**, las cuales al tener un alto contenido de tanino juntamente con una solución acuosa de AgNO_3 con los extractos de las hojas como agente reductor de Ag^+ a Ag^0 se obtuvieron triángulos con diámetro de entre 40 nm a 52 nm con las hojas hervidas, además con el extracto de hojas centrifugadas se obtuvieron triángulos, hexágonos y esferas con un tamaño promedio entre 78 nm y 98 nm.

2.3.2. Compuestos Polifenólicos

Los fenoles y polifenoles son los compuestos más simples producidos en el metabolismo (metabolitos), son uno de los mayores grupos de fitoquímicos presentes en las plantas, y una de sus principales funciones es protegerlas del estrés inducido por las especies reactivas del oxígeno (Sánchez-Carranza *et al.*, 2017).

Existen varias clases y subclases de polifenoles que se definen en función del número de anillos fenólicos que poseen y de los elementos estructurales que presentan estos anillos. Entre los principales polifenoles están: los flavonoides, ácidos fenólicos, taninos hidrolizables, taninos condensados, estilbenos y lignanos (Fig. 7).

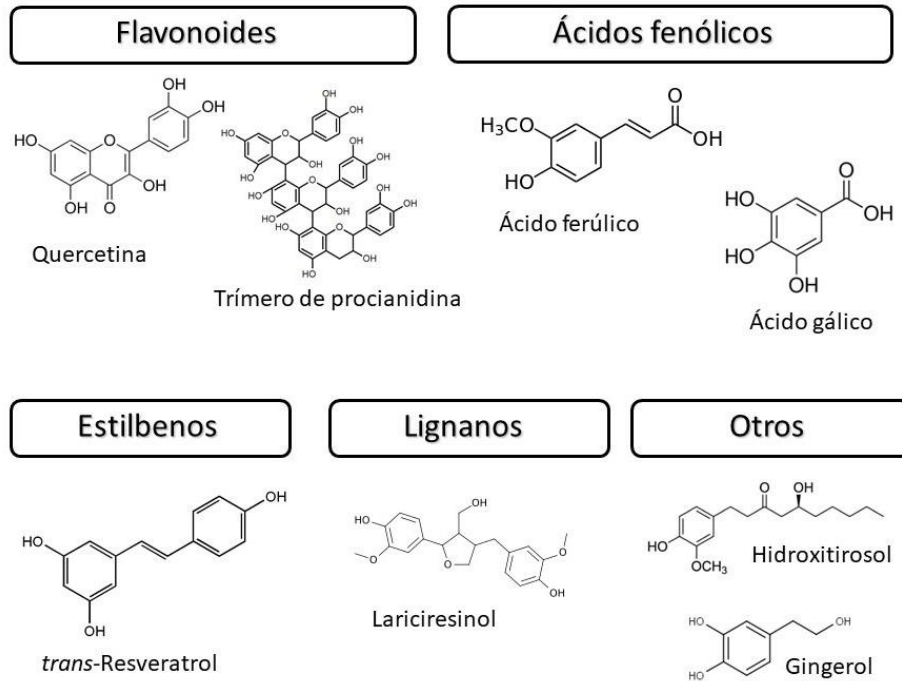


Fig.7 Tipos de Polifenoles. Tomada de Pérez-Jiménez, 2019

Los polifenoles son una parte primordial de la dieta humana, especialmente los flavonoides y los ácidos fenólicos por ser más comunes en los alimentos, estudios han mostrado que las dietas ricas en polifenoles permiten actividades preventivas y terapéuticas contra el cáncer (Sánchez-Carranza *et al.*, 2017) y se atribuye, además, a la mayoría de los compuestos fenólicos propiedades antimicrobianas y antioxidantes.

2.3.2.1. Flavonoides

Son el grupo individual más importante de compuestos fenólicos con actividades biológicas. Tienen alta capacidad antioxidante, ellos actúan como donantes de hidrógeno (protones) produciéndose su oxidación, inhibiendo así otros procesos oxidativos (Méndez Mantuano *et al.*, 2020). El bajo potencial de óxido-reducción de estos antioxidantes permiten de forma favorable, desde la termodinámica, la reducción de algunos metales y de radicales libres.

2.3.2.2. Ácidos Fenólicos

Representan un tercio de los compuestos polifenólicos, son metabolitos aromáticos secundarios de las plantas. Tienen solubilidad en lípidos y agua y pueden inhibir el deterioro oxidativo, tiene la capacidad de captación de radicales libres (Kiokias et al., 2020). Ejemplos de estos ácidos son: ácido cinámico y benzoico. Los derivados del ácido benzoico incluyen ácido salicílico, ácido gálico, ácido elágico, otros. Los derivados comunes del ácido cinámico incluyen ácido cafeico y ácido ferúlico y otros (Padmanabhan et al., 2016).

2.3.2.3. Taninos

Son polifenoles de alto peso molecular, presentan múltiples grupos funcionales en su estructura química, por ejemplo, los grupos hidroxilos (OH^-). Esto les otorga la capacidad de crear enlaces para alcanzar una asociación estable dentro de diferentes moléculas, como proteínas o carbohidratos (Fraga-Corral et al., 2020). Los taninos se clasifican en taninos hidrolizables y taninos condensados.

Los taninos hidrolizables (TH) son fácilmente hidrolizados por ácidos (o enzimas) en azúcares o en un alcohol polihídrico y un ácido carboxílico fenólico. Ejemplos de taninos hidrolizables son: gálico, digálico y elágico. Se concentran principalmente en las vainas de las frutas y en las hojas de los árboles.

Los taninos condensados (TC) también denominados proantocianidinas son compuestos más complejos caracterizados por la presencia de flavonoides (García-Hernández et al., 2019), este tipo de polifenol se degrada por oxidación para formar pigmentos rojizos de antocianidina al calentarse en medios ácidos (Yoshida et al., 2005) son más comunes que los TH y se encuentran difundidos en leguminosas, árboles, arbustos y están presentes en el vino los cuales le proveen la astringencia y amargura.

2.3.3. Los Compuestos Polifenólicos y la Síntesis de Nanopartículas

La característica que tienen en común todos estos compuestos polifenólicos es la presencia de hidroxilos (OH) donantes de protones, los cuales actúan como agentes reductores o antioxidantes, lo que es clave para el proceso de síntesis de nanopartículas (Méndez Mantuano et al., 2020) las cuales se forman como resultado de una reacción de oxidación-reducción entre los cationes metálicos y los compuestos polifenólicos de los extractos de plantas, semillas, frutos, etc.

El ácido tánico, cuya estructura se muestra en la figura 8, se ha estudiado ampliamente por sus propiedades antioxidantes y como agente quelante para varios cationes inorgánicos. Se ha utilizado como agente reductor y estabilizador para sintetizar nanopartículas de plata en un procedimiento simple a temperatura ambiente (Sivaraman et al., 2009).

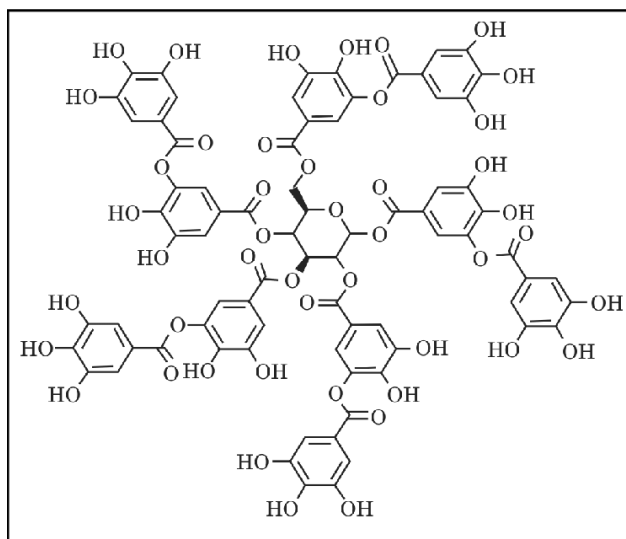


Fig. 8 Estructura molecular del ácido tánico. Tomada de Abdel-Shafy & Mansour, 2017

Capítulo 3 **Revisión de Técnicas de Caracterización**

La caracterización de nanopartículas implica el análisis de diversos parámetros físicos y químicos como las propiedades estructurales, morfológicas, tamaños, presencia de impurezas y otras características químicas para lo cual se utilizan diversas técnicas espectroscópicas. A continuación revisaremos brevemente las técnicas que utilizaremos en este estudio.

3.1. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR - ATR)

Es un tipo de espectroscopía vibracional que mide la absorción o transmisión de radiación infrarroja por parte de una muestra, haciendo un barrido desde el infrarrojo cercano hasta el infrarrojo lejano. Debido a que las moléculas poseen energía de traslación, vibración y rotación dentro del rango del infrarrojo es posible la absorción resonante y caracterización de los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto.

Los compuestos están formados por moléculas que, dependiendo de su masa, temperatura y tipos de enlace, se trasladan, vibran y/o rotan con frecuencia e intensidades características. Ya sean gases, líquidos o sólidos, la interacción cinética de la radiación infrarroja con dichas moléculas es una herramienta importante para la determinación del orden y grupos funcionales de las muestras.

La modalidad ATR (reflexión total atenuada) se ha convertido en la técnica estándar para la medición de espectros FTIR. Consiste en un haz de radiación infrarroja que pasa a través de un cristal ópticamente denso (Fig.9), de un determinado material que puede ser germanio, diamante o Seleniuro de Zinc, produciéndose reflectancia interna la cual crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal e interactúa con la muestra que se encuentra en contacto sobre el cristal.

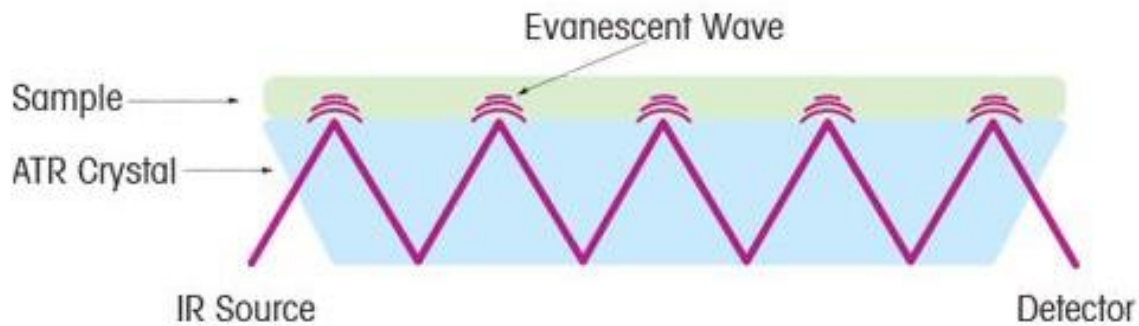


Fig.9 Espectroscopía FTIR-ATR. Tomada de Jernelv et al., 2018

En regiones del espectro IR donde la muestra absorbe energía, la onda evanescente se atenuará, el haz atenuado regresará al cristal y se dirigirá al detector el cual capturará los fotones infrarrojos. Con esto, encontraremos una absorción en la frecuencia f , propia de la vibración de la molécula y cada una de las distintas moléculas de la muestra absorberá en otras frecuencias típicas, formándose un conjunto de frecuencias llamado **interferograma** (ThermoFisher Scientific, s. f.) que luego se utiliza para generar un **espectro IR** mediante la aplicación de la transformada de Fourier.

La espectroscopía infrarroja, al detectar la cantidad de energía absorbida permite determinar los tipos de átomos o moléculas específicas que se encuentran en proporciones y posiciones únicas en la muestra. Además, al detectar bandas estrechas de absorción, permite distinguir enlaces químicos de redes cristalinas inorgánicas.

3.2. Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer es una técnica de análisis estructural que se basa en la emisión y absorción resonante de rayos gamma en sólidos. La esencia de su funcionamiento consiste en comparar la energía del núcleo de un átomo fuente con la energía del núcleo de un átomo dentro de la muestra en estudio. Cuando un núcleo excitado emite un rayo gamma puede retroceder. Con el fin de conservar la cantidad de movimiento que tiene el fotón de rayos gamma se debe cumplir.

$$E_{\text{rayo } \gamma} = E_{\text{transición nuclear}} + E_{\text{retroceso}}$$

Rudolf Mössbauer, logró la primera observación experimental de la absorción resonante y la emisión sin retroceso mediante la inmersión del átomo fuente en una matriz sólida con una masa efectiva grande de modo que el impulso se puede conservar con un movimiento insignificante del núcleo emisor.

Un sistema de espectrómetro Mössbauer (Fig.10) consta de una fuente de rayos gamma que oscila hacia y desde la muestra mediante un “impulsor Mössbauer”, un colimador para filtrar los rayos gamma, la muestra y un detector (Raja & Barron, 2021). También es posible dejar la fuente estacionaria y oscilar la muestra, como se hace con un sincrotrón Mössbauer. La ubicación del detector en relación con la fuente y la muestra define la geometría del experimento, ya sea en modo de transmisión o retrodispersión.

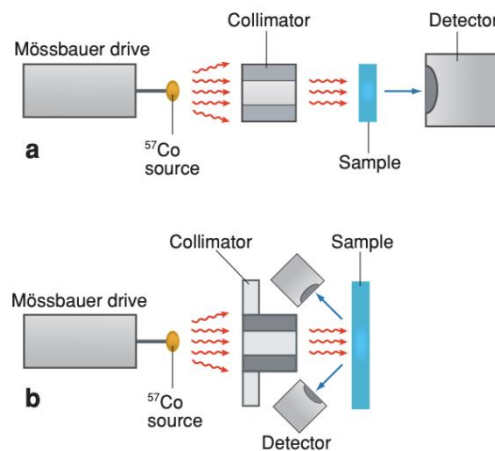


Fig.10 Espectrómetro Mössbauer en modalidad de **a)** transmisión y **b)** retrodispersión. Adaptada de Dyar et al., 2006

Los núcleos presentan variaciones en la energía debido a interacciones con el medio o nube de carga que lo rodea, estas se denominan interacciones hiperfinas las cuales aportan información sobre el entorno químico de los núcleos y permiten precisar propiedades químicas, estructurales y magnéticas de un material. Los principales parámetros hiperfinos son: corrimiento isomérico, la interacción cuadrupolar eléctrica y la interacción magnética hiperfina o efecto Zeeman nuclear.

- El corrimiento isomérico (δ) surge como resultado de la interacción electrostática entre los orbitales electrónicos s en el átomo, y la carga nuclear
- Interacción cuadrupolar eléctrica o desdoblamiento cuadrupolar (QS) se debe a la interacción electrostática entre el gradiente de campo eléctrico y el momento cuadrupolar eléctrico nuclear.
- Interacción magnética hiperfina (Hhf) resultado de la interacción magnética entre el momento magnético nuclear y el campo magnético externo al núcleo.

Con la espectroscopía Mössbauer buscamos determinar el grado de oxidación del Fe dentro de las muestras y la identificación de las fases de óxido de Fe en función de sus propiedades magnéticas. El espectrómetro se calibra tomando un espectro de un compuesto estándar, normalmente, se usa el espectro a temperatura ambiente de una lámina delgadas de Fe metálico, ese espectro es un sextete magnético en el que la separación entre las líneas más externas es de 10.17 mm/s (Fig.11).

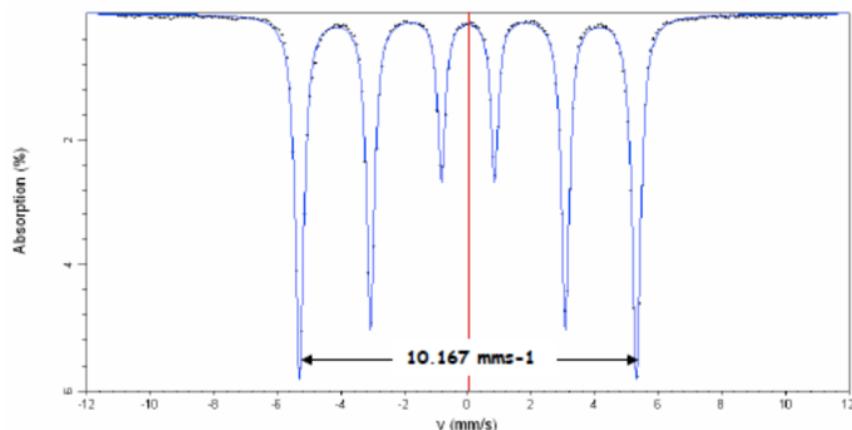


Fig.11 Espectro Mössbauer de Fe metálico

El desdoblamiento cuadrupolar de un espectro Mössbauer (separación entre las líneas llamadas doblete cuadrupolar) proporciona información sobre el estado de oxidación, el tipo de coordinación, la simetría de los ligandos, etc. El Fe^{2+} y el Fe^{3+} se pueden distinguir y caracterizar comparando sus parámetros Mössbauer con los existentes en la literatura (identificación por medio de la huella digital) de acuerdo a la Fig. 12

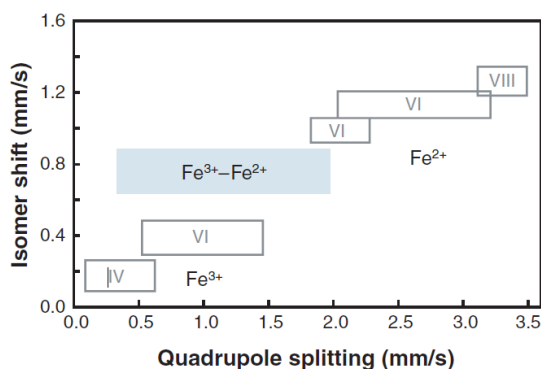


Fig.12 Relación entre el desplazamiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar, según el estado de oxidación del ^{57}Fe (Dyar et al., 2006).

Esta técnica es de las más sensibles debido a la alta energía y a los extremadamente estrechos anchos de línea de los rayos gamma, es ampliamente utilizada para examinar el estado de valencia del hierro y el tipo de coordinación del poliedro ocupado por los átomos de hierro.

En el caso particular del ^{57}Fe (uno de los átomos Mössbauer más usados), la fuente es el ^{57}Co (dentro de una matriz de Rh, Cr, Cu, Pa o Pt) que pasa a ^{57}Fe por captura de electrones. Fe es el elemento más común examinado con espectroscopía Mössbauer porque su isótopo ^{57}Fe es lo suficientemente abundante, tiene un rayo gamma de baja energía y un estado nuclear excitado de larga duración, que son los requisitos para el espectro de Mössbauer observable.

3.3. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Es una técnica espectroscópica utilizada para el análisis de características microestructurales de objetos sólidos, de la que se obtiene información morfológica del material analizado como textura, tamaño y forma de la muestra.

Un microscopio electrónico de barrido (Fig.13) está basado en una fuente de emisión de electrones y un sistema de lentes magnéticas capaz de enfocar el haz electrónico y generar con él un barrido sobre la muestra. La interacción entre electrones de la muestra y del haz genera un conjunto de señales a partir del cual es posible construir una imagen topografía, las señales que se generan se recogen en diversos detectores.

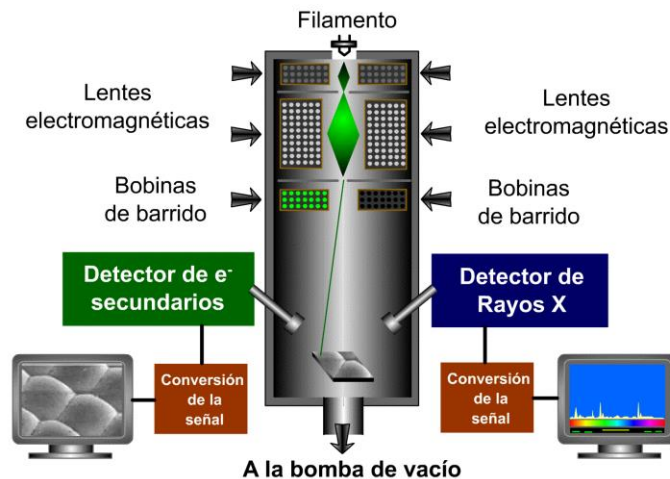


Fig.13 Funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido. Tomada de UAB,2018.

Con esta técnica se ha determinado la morfología de la superficie y el tamaño de las partículas ya que proporciona, en lugar de una gráfica de señales, una imagen. Se puede distinguir si las partículas están dispersas o aglomeradas, si poseen forma cristalina, esférica o amorfa y qué tamaño aproximado tienen (Niraimathee et al., 2016). Normalmente estos microscopios trabajan en vacío, por lo que para estudiar muestras aislantes hay que depositar previamente un recubrimiento conductor y permite obtener imágenes hasta 300 000X.

3.4. Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

La espectroscopia de rayos X de dispersión de energía es una técnica analítica que permite analizar la composición elemental de una muestra deseada. El principio de funcionamiento consiste en la capacidad de la radiación electromagnética de alta energía (rayos X) para expulsar electrones del núcleo de un átomo. Este principio se conoce como Ley de Moseley, quien determinó que existía una correlación directa entre la frecuencia de la luz emitida y el número atómico del átomo (Gaston & Protter, 2019).

Eliminar electrones del núcleo dejará un agujero que un electrón de los orbitales externos puede llenar, el cual liberará energía a medida que se relaja (Fig.14). La energía liberada durante este proceso de relajación es única para cada elemento de la tabla periódica y, como tal, bombardear una muestra con rayos X puede usarse para identificar qué elementos están presentes, así como en qué proporción están presentes.

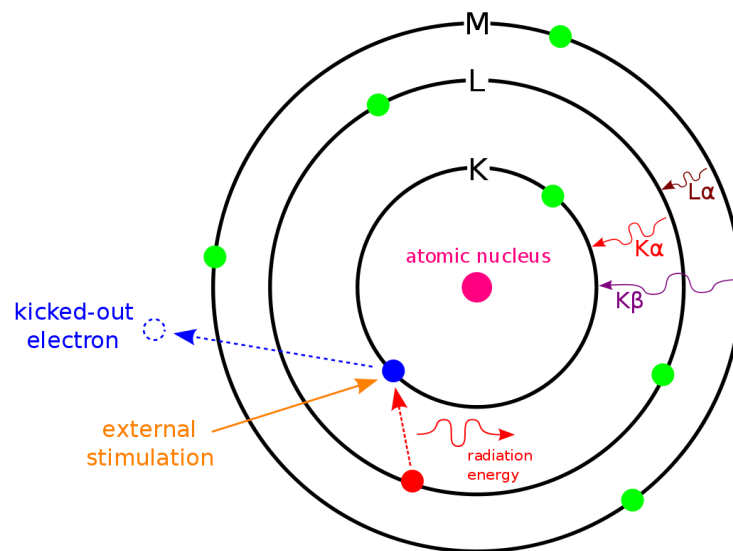


Fig.14 Espectroscopía dispersiva de rayos X. Tomada de Gaston & Protter, 2019

Capítulo 4 Parte Experimental

4.1. Síntesis de los nanoóxidos

4.1.1. Materiales para la Síntesis de los Nanoóxidos de Hierro

Para la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro, se utilizaron los siguientes materiales:

- **Metanol**

CH_3OH , M.M 32.04 g/mol. Merck KGaA

- **Agua Destilada**

- **Nitrato de Hierro (III) Nonahidratado**

$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, M.M. 404.00 g/mol. Sigma-Aldrich

- **Ácido Tánico**

$C_{76}H_{52}O_{46}$, M.M 1701.20 g/mol. Sigma -Aldrich

- **Taninos del fruto de Agallo**

- **Hidróxido de sodio**

4.1.2. Preparación del extracto metanólico del fruto de la *Caesalpinia coriaria* (Jacq.) Willd.

Los frutos de la *Caesalpinia coriaria* (Agallo), fueron recolectados cerca del Parque Nacional Sarigua, distrito de Parita, provincia de Herrera, Panamá. Estos frutos fueron puestos a madurar y secar, por dos semanas, bajo sombra. Pasaron de tener color verde a tener un color marrón oscuro (fruto maduro) (Fig.15)



Fig.15 Frutos de Agallo recolectados en Sarigua

Una vez que el fruto estuvo seco se procedió a moler utilizando un molino-triturador **Thomas Wiley Laboratory Mill Model 4** (Fig.16), al que se le acopló un tamizador de aproximadamente 2,0 mm para obtener un polvo fino (Fig.17).



Fig.16 Molino triturador Thomas Wiley Laboratory Mill Model 4. Tomado de: ("Thomas Scientific - Model 4 Wiley Mill Community, Manuals and Specifications | LabWrench", n.d.)



Fig.17 Tamizador de 2.0 mm utilizado para obtener el polvo del fruto de Agallo

Se obtuvieron aproximadamente 6.425 kg del triturado del fruto de la *Caesalpinia coriaria* (Fig.18)



Fig.18 Polvo del fruto de Agallo obtenido después de la molienda

Para el proceso de preparación de los extractos, se utilizó 400 mL de metanol, como disolvente, por cada 200 g de polvo del fruto (Fig.19). El metanol al ser un compuesto polar con baja toxicidad es un buen disolvente, efectivo para solvatar cationes y aniones y favorecer las reacciones donde se forman iones.



Fig.19 Polvo del fruto de Agallo y metanol para la realización de extracto metanólico

Se dejaron agitando las muestras por 48 horas, utilizando el **agitador orbital plano IKA KS 501 digital** (Fig.20), a una frecuencia de 120 rpm.



Fig.20 Agitación de las muestras por 48 horas

Posteriormente, los extractos metanólicos se filtraron al vacío, de donde se obtuvo un líquido negruzco (Fig.21)



Fig.21 Filtrado de los extractos metanólicos

La evaporación de los extractos metanólicos se realizó utilizando un **rotavapor Buchi R-215** por aproximadamente 14 horas a fin de obtener una muestra totalmente seca (Fig.22). Al raspar la muestra cristalizada con coloración marrón, se percibieron olores dulces propios de las características polifenólicas del fruto de Agallo.



Fig.22 **A)** Evaporación de extractos metanólicos **B)** Muestra después de 14 horas de evaporación **C)** Cristales y polvo después de la evaporación

4.1.3. Síntesis de las nanopartículas de óxido de hierro

Con las muestras sólidas obtenidas se prepararon soluciones con concentraciones de (0.1 ; 0.5 ; 1 y 5) %w/V, a esto le llamaremos solución del extracto. Se preparó una solución de nitrato de hierro (III) al 10% w/V y se mezcló con la solución del extracto, obteniendo una solución marrón oscuro (Fig.23) a la cual se le midió el pH.

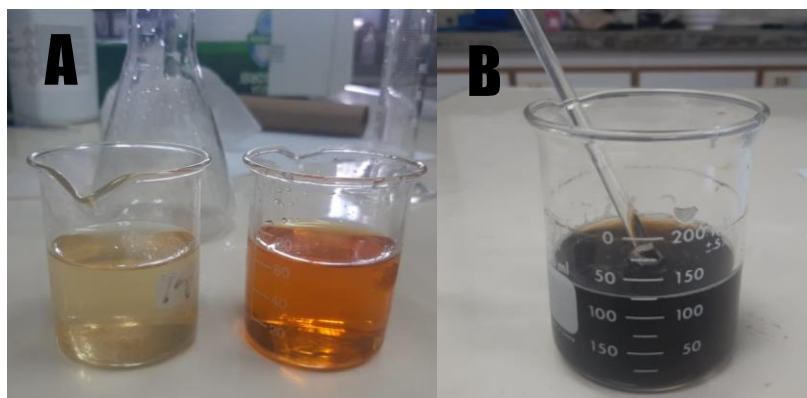


Fig.23 **A)** Solución del extracto y Solución de nitrato de hierro **B)** Mezcla de las soluciones

La solución de nitrato de hierro mezclada con solución del extracto se dejó agitando por 24 horas en un agitador digital Dh Daihan Scientific (Fig.24)



Fig.24 Agitación de la muestra por 24 h

Al cabo de 24 horas de agitación se midió el pH de la solución y se le agregó gota a gota una solución de hidróxido de sodio 0,5 M con el fin de llevar la solución a un pH más alcalino, para favorecer y estabilizar la reacción. Para cada muestra se prepararon dos soluciones, las cuales se llevaron a dos pH distintos (pH= 5 y pH=7) y se dejó agitando por 2 horas. Después de las 2 horas se procedió a centrifugar la muestra en la **Centrifugadora Clay Adams Dynac 0101** por 60 minutos, enjuagando y decantando el líquido sobrenadante cada 20 min (Fig.25).

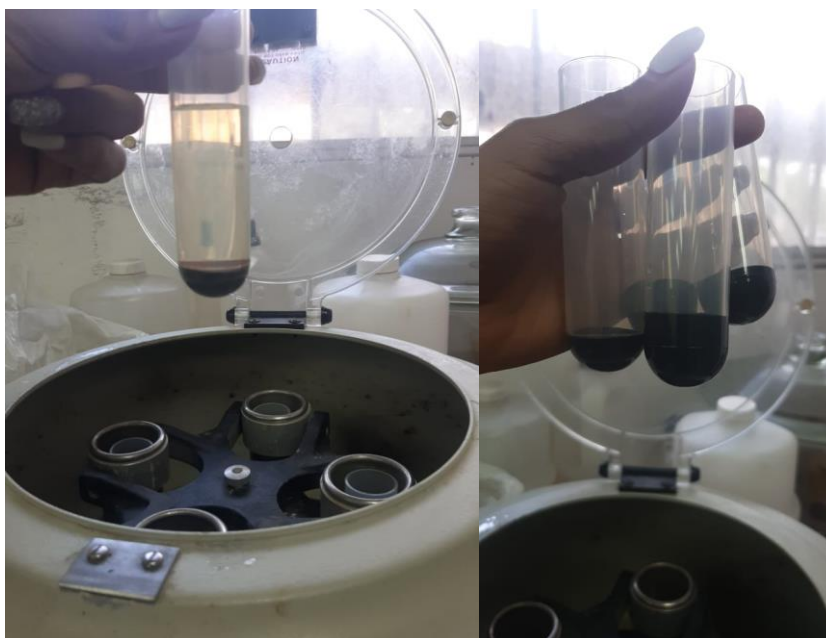


Fig.25 Proceso de centrifugado de la muestra

Se obtuvo una muestra pastosa que se colocó en un horno de secado al vacío **National Model 5831** por 24 horas, aproximadamente a 60 °C (Fig. 26).

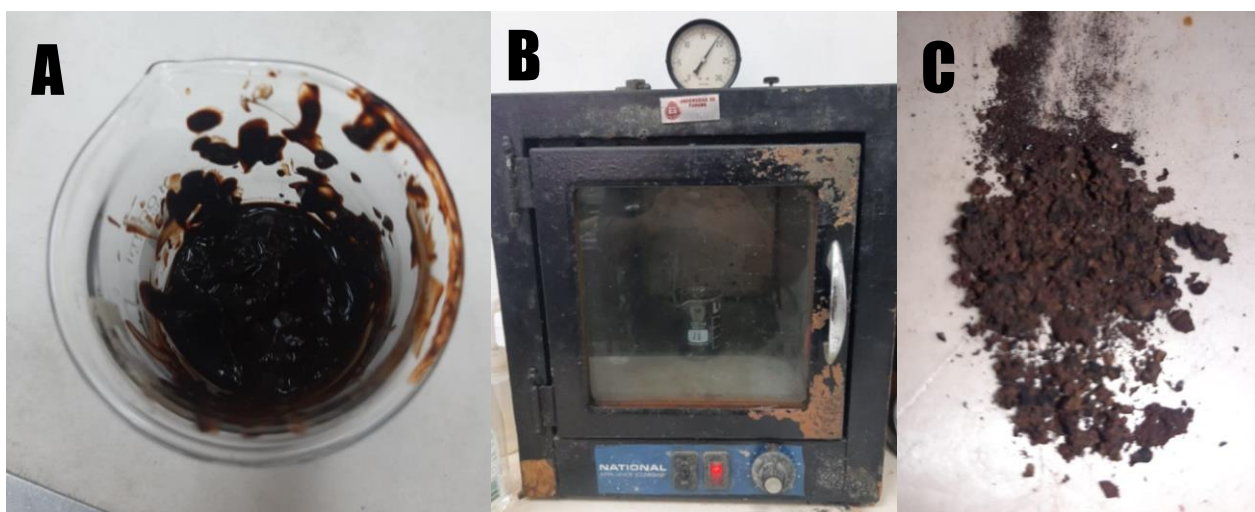


Fig.26 **A)** Muestra después de centrifugar **B)** Colocación en horno de secado **C)** Muestra seca después de 24 horas

El procedimiento ya descrito se realizó, también, con ácido tánico en lugar del extracto metanólico del fruto de Agallo con las mismas concentraciones (0.1 ; 0.5 ; 1 y 5) %w/V.

Finalmente, las muestras fueron colocadas en el horno tubular de calcinación QSH-VTF-1400T mostrado en la Fig.27 a una temperatura 450 °C por 3 horas para quemar la parte orgánica de la muestra.



Fig.27 Horno Tubular De Calcinación QSH-VTF-1400T

Se realizaron un total de 16 muestras (8 muestras preparada con taninos del fruto de Agallo y 8 preparadas con ácido tánico comercial) (Fig.28)

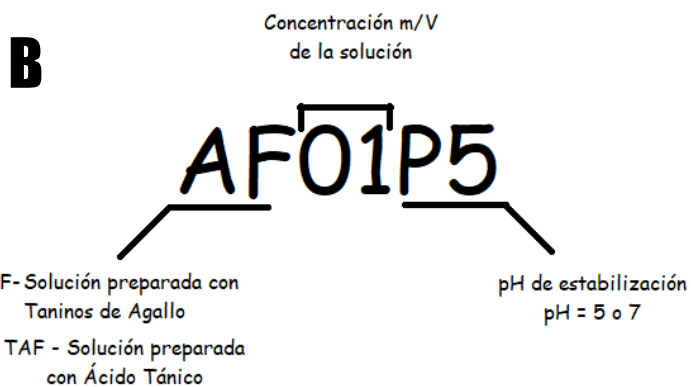


Fig.28 A) Muestras sintetizadas y B) Código de muestras.

4.2. Caracterización

4.2.1. Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

Para el registro de los espectros se utilizó un espectrómetro ALPHA de Bruker (Fig.29), el cual recoge simultáneamente datos espectrales de alta resolución en un amplio intervalo espectral. El análisis espectroscópico FTIR se utiliza para verificar la identidad y las especificaciones de las materias primas y productos en el control de calidad (INDICASAT-AIP, s. f.).



Fig.29 ALPHA II espectrómetro FT-IR. Imagen tomada de (Bruker, s. f.)

Los análisis con este equipo permiten identificar los picos característicos de los óxidos de hierro buscados. Según la literatura los picos de absorción asociados a la magnetita son (3437; 1630; 627;588) cm^{-1} (Veneranda et al., 2018), la hematita presenta los picos (530; 512; 445) cm^{-1} (Chernyshova et al., 2007) y la maghemita (553; 440; 362; 212) cm^{-1} (Jubb & Allen, 2010).

4.2.2. Espectroscopía Mössbauer

Las medidas Mössbauer fueron registradas a temperatura ambiente (295 K) en una geometría de transmisión usando un espectrómetro CTS4 de Iron Analytical (Fig.30) . Se utilizó una fuente de 25 mCi de ^{57}Co en matriz de Rh. Los parámetros de interacción hiperfina se determinaron ajustando los espectros experimentales mediante un método de mínimos cuadrados utilizando el software Recoil (Lagarec & Rancourt, 1998). Las posiciones de las líneas se reportan con respecto al centroide del espectro de una lámina de $\alpha\text{-Fe}$ de 25 μm de espesor a temperatura ambiente. Los ajustes se hicieron usando un análisis basado en líneas de Voigt.



Fig.30 Espectrómetro Mössbauer CTS4 de Iron Analytical

Para las muestras se prepararon con 40 mg, los cuales se trituraron en un mortero y se mezclaron con sacarosa para evitar efectos de textura antes de ensamblar las pastillas de espesor ideal.

A continuación, se muestra en la figura 31 los parámetros Mössbauer esperados para los óxidos de hierro más comunes:

Mössbauer parameters of naturally-occurring Fe³⁺ oxides and oxyhydroxides and common Fe³⁺-rich acid mine drainage minerals.

Mineral	Occurrence	Composition	T_N, T_C	MAG ^d	Room temperature			4.2 K	
					B_{hf}	δ/Fe	Δ	B_{hf}	Δ
Magnetite	common	Fe ₃ O ₄	850	fim	49.2	0.26	≤ 0.02	50.6	0.00
					46.1	0.67	≤ 0.02	36–52 ^b	1.18–(–0.79)
Hematite	very common	α-Fe ₂ O ₃	955	wfin	51.8	0.37	–0.20	53.5	–0.20
				afin				54.2	0.41
Maghemite	common	γ-Fe ₂ O ₃	~950	fim	50.0	0.23	≤ 0.02	52.0	≤ 0.02
					50.0	0.35	≤ 0.02	53.0	≤ 0.02
Goethite	very common	α-FeOOH	400	afin	38.0	0.37	–0.26	50.6	–0.25
Akaganéite	very rare	β-FeOOH	299	afin	–	0.38	0.55	47.3	–0.81
							0.95	47.8	–0.24
								48.9	–0.02
Lepidocrocite	common	γ-FeOOH	77	afin	–	0.37	0.53	45.8	0.02
Feroxyhite	very rare	δ-FeOOH	450	fim	41	0.37	–0.06	53	~0.0
								52	~0.0
Ferrihydrite	common	Fe ₅ HO ₈ ·4H ₂ O	115	spm	–	0.35	0.62 ^d	50 ^d	–0.07
			25 ^c				0.35	0.78 ^d	47 ^d
Bernalite	very rare	Fe(OH) ₃	427	wfin	41.5	0.38	≤ 0.01	56.2	≤ 0.01
Jarosite	common	RFe ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂	54	afin	–	0.38	1.13	47.9	–0.19
Schwertmannite	common	Fe ₈ O ₈ (OH) ₆ SO ₄	75	afin	–	0.39	0.65 ^d	45.0 ^d	–0.35
							0.33	0.65 ^d	45.3 ^d

^a Magnetic character (fim = ferrimagnetic, afin = antiferromagnetic, wfin = weakly ferromagnetic, spm = speromagnetic).

^b Several magnetic B-site subspectra below the Verwey transition at ~120 K.

^c Range of superparamagnetic blocking temperatures, which vary as a function of crystallinity.

^d Maximum probabilities of quadrupole-splitting and hyperfine-field distributions.

Fig.31 Parámetros hiperfinos para óxidos y oxihidróxidos de hierro. Tomado de (Rothwell, 2020)

4.2.3. Microscopía Electrónica de Barrido y Espectroscopía de Energía Dispersiva (SEM y EDS)

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido Quattro S Thermo Scientific (Fig.32) que permite obtener micrografías y además a través de un canal secundario recibir los rayos X con lo que podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de la muestra (ThermoFisher Scientific, s. f.).



Fig.32 Microscopio electrónico de barrido Quattro S Thermo Scientific. Imagen tomada de (ThermoFisher Scientific, s. f.)

Para el análisis EDS, se recibe por un canal secundario los rayos X procedentes de cada uno de los puntos de la superficie sobre los que pasa el haz de electrones. Como la energía de cada rayo X es característica de cada elemento, podemos obtener información analítica cualitativa y cuantitativa de áreas del tamaño que deseemos de la superficie.

Capítulo 5 Resultados y Discusión

5.1. Análisis cualitativo

Al calcinar las muestras durante 3 horas a 450°C se observó una disminución en la masa lo que puede ser indicativo de la evaporación del agua y de la calcinación de la parte orgánica presente en la muestra, los resultados se presentan en la Tabla 3.

Tabla.3 Resultados cualitativos y cuantitavos de las muestras preparadas

	MUESTRA	Masa de muestra después del secado (g)	Masa de la muestra después de la calcinación (g)	Atracción magnética	PH Overnight
Extracto del fruto de Agallo	AF01P5	1.907	1.223	NO	2
	AF01P7	1.362	1.233	NO	2
	AF05P5	2.471	1.366	SI	1.9
	AF05P7	1.191	0.737	SI	1.8
	AF1P5	1.317	0.694	SI	1.6
	AF1P7	2.299	1.279	SI	1.7
	AF5P5	2.676	1.257	SI	1.8
	AF5P7	-	2.366	SI	1.7
Ácido Tánico	TAF01P5	1.380	1.138	NO	2.3
	TAF01P7	1.443	1.233	NO	2
	TAF05P5	-	0.806	SI	1.9
	TAF05P7	1.654	1.235	SI	1.8
	TAF1P5	1.427	0.765	SI	1.7
	TAF1P7	1.852	1.424	SI	1.7
	TAF5P5	3.584	1.982	SI	1.7
	TAF5P7	-	2.580	SI	1.8

Cada muestra fue expuesta a la acción de un pequeño campo magnético externo producido por un magneto. Las muestras de nanoóxidos obtenidos a partir del extracto metanólico del fruto de Agallo y con ácido tánico comercial preparados con una concentración tánica de $\geq 0.5\%$ w/V presentaron atracción magnética entre ligera y media, es decir, parte del polvo fue atraído por el magneto. Esto indica claramente la formación de óxidos de hierro magnéticos.

5.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las nanopartículas preparadas con extracto metanólico del fruto de Agallo a baja concentración tánica (0,1% w/V) se distingue en la imagen SEM que se muestra en la Fig. 33 A para la muestra preparada a pH 5. Se observa la formación de aglomerados porosos de partículas redondas con tamaños entre 85 nm y 250 nm. En la micrografía de la Figura 33 B se observa, para la muestra AF01P7, que las estructuras porosas están constituidas por nanovarillas (“nanorods”) de forma elipsoidal, de unos 60-70 nm de longitud. Resultados similares se obtienen al usar ácido tánico comercial en la preparación de los nanoóxidos usando baja concentración tánica.

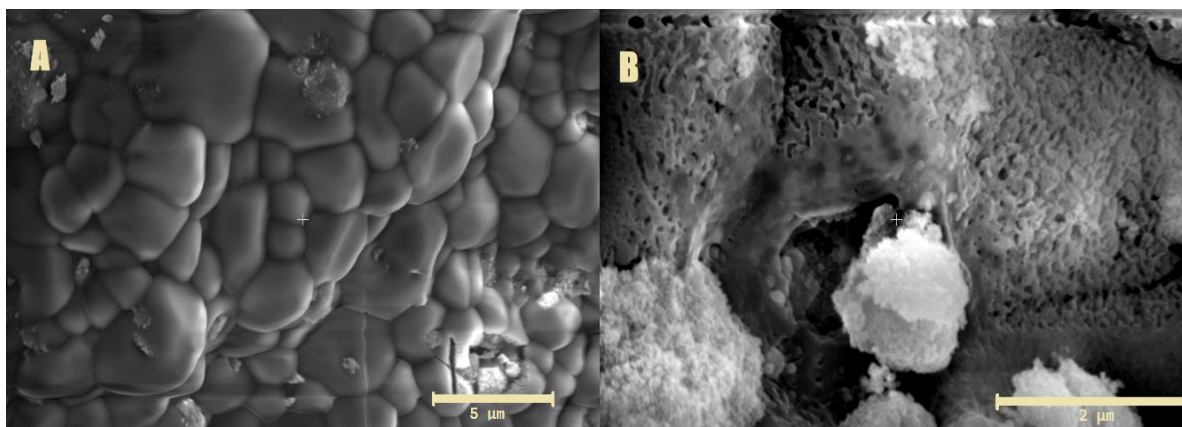


Fig.33 Micrografías de las muestras A) AF01P5 y B) AF01P7

A una concentración tánica $>0,5\%$ w/V, se forman aglomerados de forma y tamaño bastante irregulares, a partir de cristalitos quasi-esféricos con un tamaño estimado de 45-50 nm, como se observa en las micrografías de la Figura 34. Resultados similares se obtienen tanto para las muestras preparadas con ácido tánico comercial, como para las preparadas con extracto metanólico de Agallo.

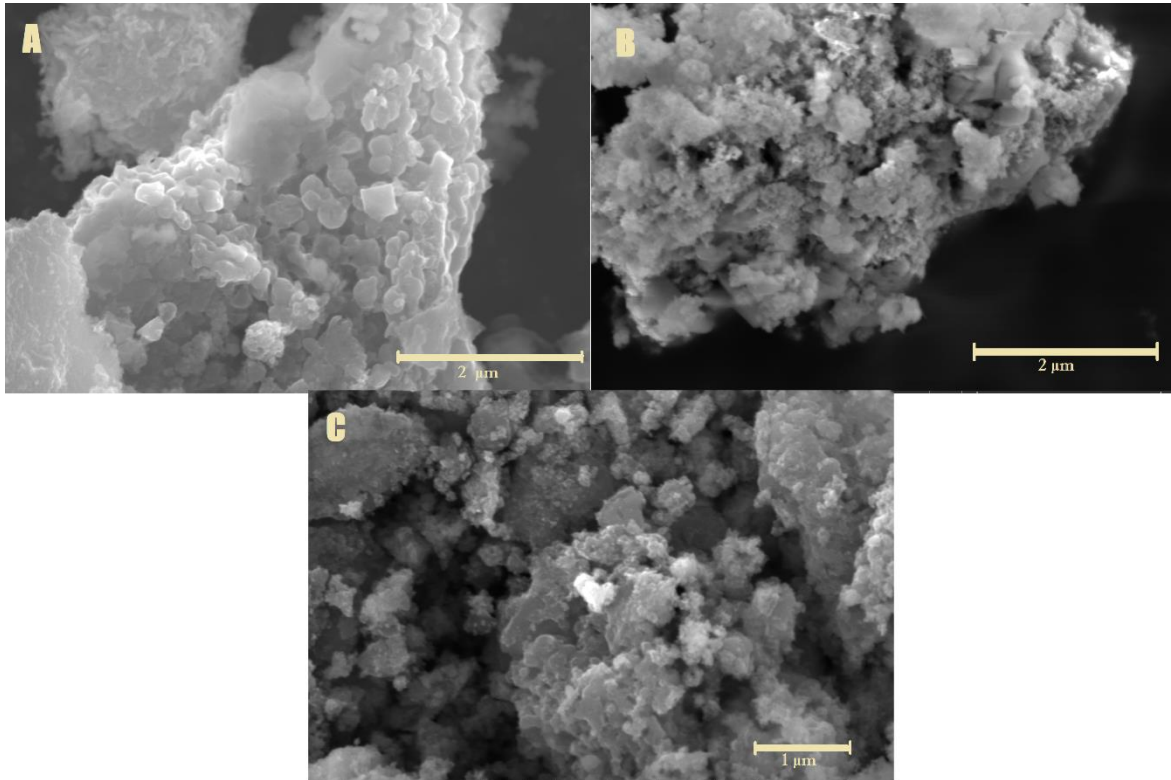


Fig.34 Micrografías de las muestras A) TAF1P5 , B) TAF5P7 y C) AF5P7

5.3 Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS)

Se realizaron análisis EDS de muestras seleccionadas. En la figura 35 se muestra el espectro EDS para la muestra TAF1P7. La tabla 4 correspondiente a los resultados EDS proporciona el porcentaje atómico y el peso de los elementos mapeados. La señal de oxígeno es mayor a la esperada para los nano óxidos de hierro, dado que la superficie de las partículas contiene residuos orgánicos anclados en la superficie, estos deben ser también la fuente de carbono que finalmente recubre las partículas de los nano óxidos de hierro. Tal cantidad de carbono se observa frecuentemente con partículas de óxido preparadas en poliol y corresponde principalmente a especies de polioles quimisorbidas en la superficie de las partículas (Ammar et al., 2001). La presencia detectada de sodio es indicativa de un lavado incompleto durante la síntesis, lo que se confirmó en estudios separados.

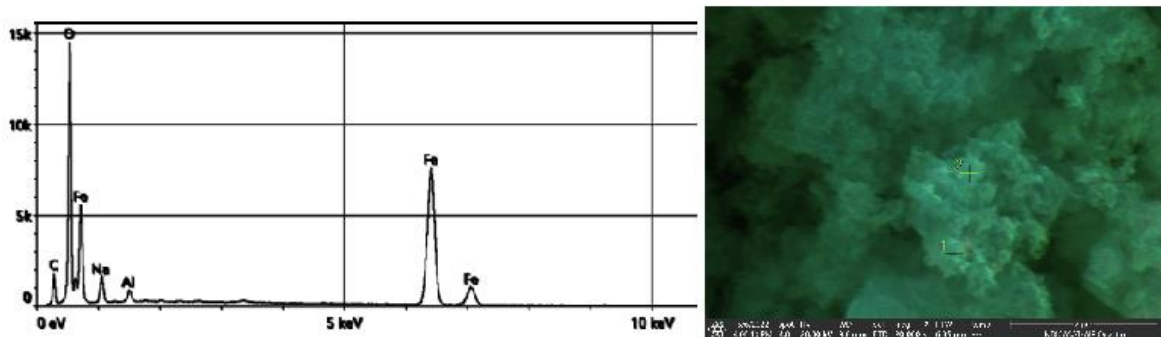


Fig.35 Espectro EDS de la muestra TAF1P7. El inserto muestra imagen SEM del área seleccionada para el análisis.

Tabla 4. Resultados EDS de la muestra TAF1P7

Elemento	Porcentaje Atómico (%)	Peso (%)
C	12.8	5.8
O	53.3	32.1
Na	6.3	5.4
Al	1.3	1.3
Fe	26.4	55.4

5.4 Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR)

La figura 36 muestra los espectros FTIR-ATR del extracto metanólico del fruto de Agallo y del ácido tánico comercial, es notable la coincidencia entre ambos espectros, en los que se observan las bandas de estiramiento O–H a 3300 cm^{-1} , el estiramiento C=O a 1700 cm^{-1} , el estiramiento simétrico C–O aromático a 1610 cm^{-1} , las bandas a 1530 cm^{-1} y 1512 cm^{-1} del estiramiento aromático C=C, el estiramiento asimétrico C–O aromático a 1310 cm^{-1} y 1180 cm^{-1} , el estiramiento C–O–C a 1030 cm^{-1} y la deformación fuera del plano C–H a 755 cm^{-1} . Claramente se infiere que el extracto metanólico del fruto de Agallo es, esencialmente, ácido tánico.

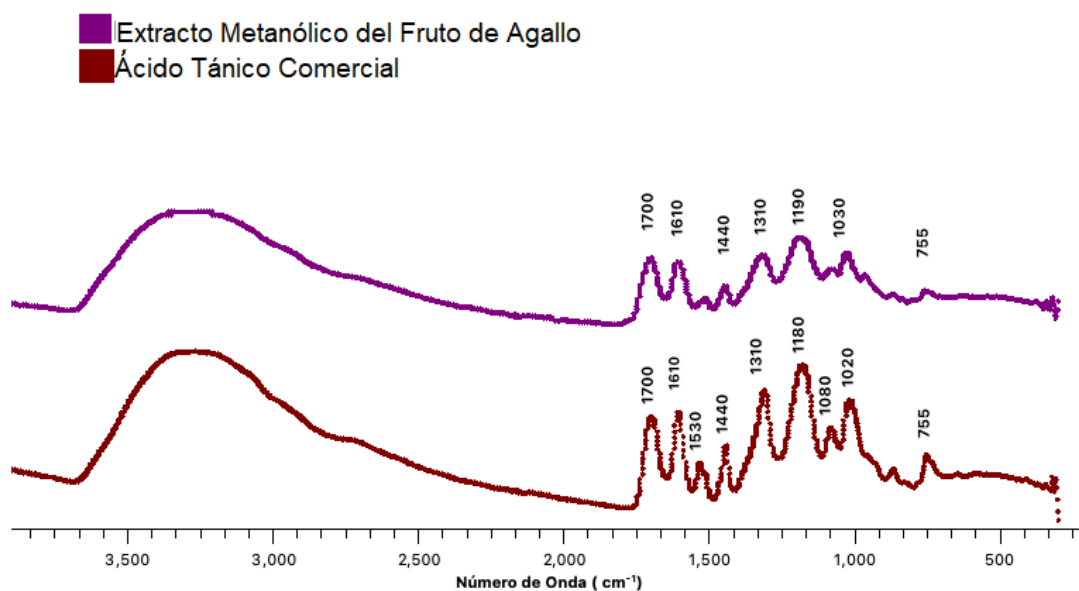


Fig.36 Espectros FTIR-ATR de los compuestos reductores

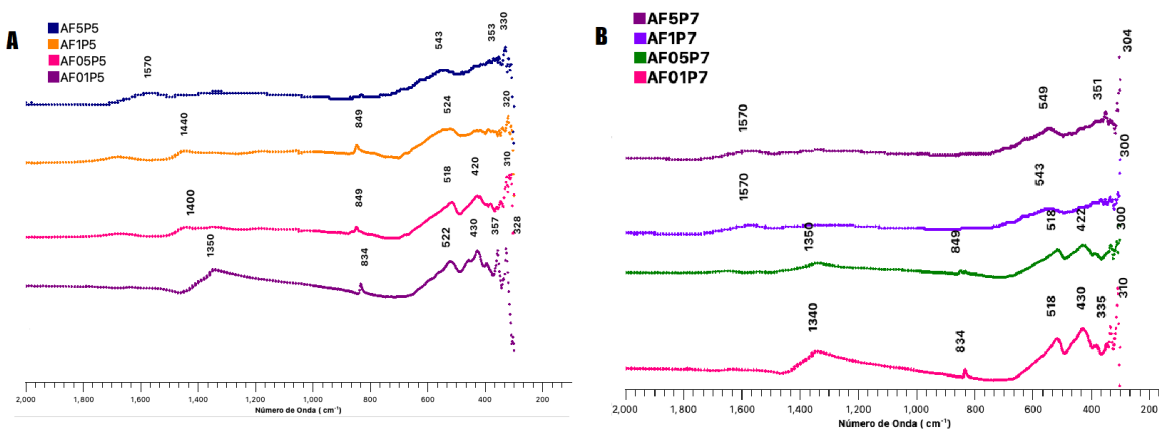


Fig.37 Espectros FTIR-ATR para las muestras preparadas a partir del extracto metanólico del fruto de Agallo con A) pH 5 y B) pH 7

Los espectros FTIR-ATR de muestras de nanoóxidos preparados a partir del extracto metanólico del fruto de Agallo a pH 5 y pH 7, se presentan en la figura 37. En la preparación de estos óxidos se calentó a 450°C, lo que provoca que las bandas características de los tanatos férricos precursores se vuelven casi imperceptibles, como lo reporta Nam et al. (2019) para complejos de tanato sódico calcinado a 400°C. Se supone que los grupos funcionales anclados en el nanoóxido pueden no haberse descompuesto. Se propone que los picos en el rango entre 1800 cm^{-1} – 800 cm^{-1} , atribuibles a polifenolatos (Badni et al., 2016), muy probablemente se deben a remanentes orgánicos en la superficie de las nanopartículas de óxido de hierro. Es decir, fragmentos orgánicos no descompuestos en la calcinación se mantienen unidos a la superficie de las nanopartículas, por coordinación como ligandos bidentados. Este supuesto se ve reforzado por la pérdida adicional de peso que experimentan las muestras al ser calentadas por tiempos más prolongados o a temperaturas mayores.

En ambos casos, los nanoóxidos obtenidos a partir del extracto metanólico del fruto de Agallo y con ácido tánico comercial, preparados con una concentración tánica de 0.1 %w/V y 0.5 %w/V, exhiben las bandas de Fe-O del óxido de hierro hematita,

según espectro FTIR-ATIR de una muestra de referencia tiene picos característicos a 431 cm^{-1} y 514 cm^{-1} , estas fases no responden a campos magnéticos. De otra parte, los nanoóxidos obtenidos por calcinación de los tanatos de hierro (concentraciones $\geq 1\%$ w/V) a 450°C , si eran atraídos por imanes. El espectro de magnetita muestra una fuerte banda centrada alrededor de 530 cm^{-1} que se atribuye a la vibración de estiramiento de Fe-O en la red de Fe_3O_4 , mientras que la fase maghemita presenta varias bandas entre $(800\text{ y }400)\text{ cm}^{-1}$ cuyo número y resolución dependen del orden estructural de las vacancias en la maghemita. Con frecuencia se observan bandas cercanas a 540 cm^{-1} en nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Mohapatra et al., 2015). El perfil de los nanoóxidos preparados con una mayor concentración tánica muestra una banda Fe-O intermedia entre la de magnetita y maghemita, que se atribuye a maghemita parcialmente ordenada. El pH usado en la etapa de precipitación de los nanoóxidos no tiene gran influencia en la naturaleza del producto final.

5.5 Espectroscopía Mössbauer

Los espectros Mössbauer de las muestras preparadas con la concentración tánica más baja (0.1% w/V) se ajustaron con un solo sexteto magnético (Fig.38 a y b). Al aumentar la concentración de ácido tánico en la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro se observa, de forma general, dos sextetos magnéticos ensanchados. En la Tabla 6 y 7 se resume el resultado de los ajustes de los espectros usando líneas de Voigt. A las muestras AF01P5, AF01P7, TAF01P5 y TAF01P7 se les realizó un ajuste de un sitio magnético; los parámetros hiperfinos son muy cercanos a los reportados en la literatura para la hematita. Sin embargo, los campos magnéticos son algo reducidos por el tamaño de partícula pequeño de la hematita (nanohematita). Se propone una estructura de núcleo-coraza de nano-hematita sintetizada. Las muestras preparadas a pH 5 se le añadió una componente adicional mostrando un alto aporte gaussiano y un campo magnético bastante reducido, resultado del aporte del óxido superficial. Los espectros Mössbauer de las muestras preparadas con 0.5% w/V de ácido tánico se ajustaron con sextetos

correspondientes a una estructura núcleo-coraza de nano-hematita, según los parámetros hiperfinos. Para obtener un ajuste satisfactorio se tuvo que añadir una distribución de campos magnéticos. Las nanopartículas de óxido de hierro pequeñas por su rápida relajación resultan en un colapso del espectro magnético, característico de un comportamiento de materiales superparamagnéticos (Murad y Johnston, 1989).

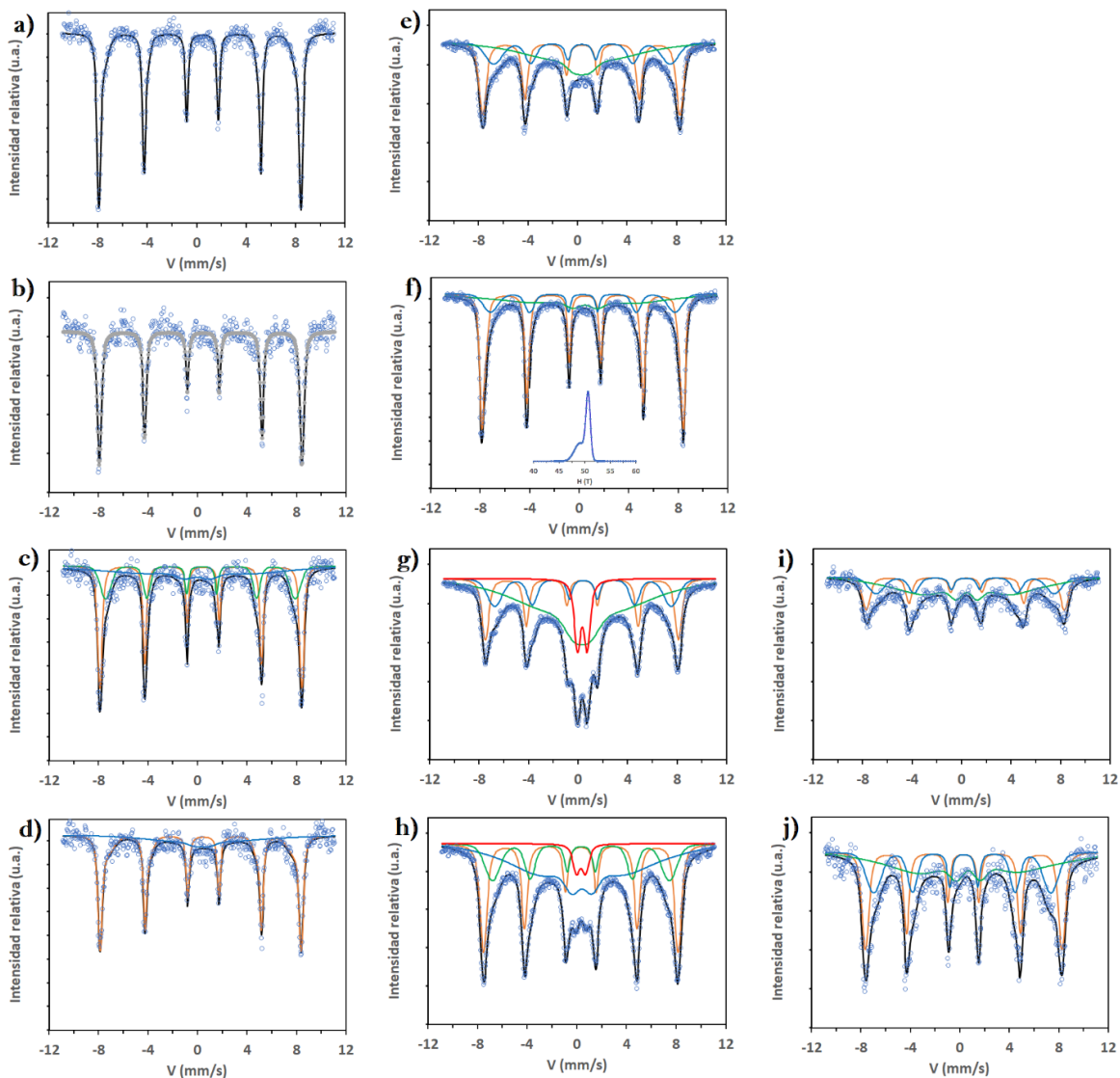


Fig.38 Espectros Mössbauer para las muestras a) AF01P5 b) AF01P7, c) AF05P5, d)AF05P7, e)AF1P5, f) AF1P7, g) AF5P5, h) AF5P7, i) AF5P5+* y j) AF5P7+*. +* Estas muestras fueron calcinadas a 500°C por dos horas adicionales. El recuadro inserto en f) muestra la distribución de campos magnéticos hiperfinos del sextete.

Los espectros Mössbauer de las muestras preparadas con 1% w/V y 5 % w/V de ácido tánico se ajustaron con dos sextetos magnéticos (Fig.39 a y b). Los valores de desplazamiento isomérico y desdoblamiento cuadrupolar obtenidos para el sexteto de campo magnético cerca de 50.0 T, son similares para todas las muestras (0.31 mm/s a 0.37 mm/s), son cercanos a los de la maghemita y diferentes a los de la magnetita (Cornell & Schwertmann, 2003; Rothwell, 2020). Esta contribución se puede atribuir al Fe^{3+} en la maghemita en los sitios octaédrico y tetraédrico en la región interna de las partículas, dados los valores de desplazamiento isomérico y de desdoblamiento cuadrupolar.

Los sitios con menor campo magnético (43.5 T - 45.9 T) y la distribución de campos magnéticos (máximo en 23.0 T – 36.6 T) se corresponden con iones Fe^{3+} que se encuentran en las regiones superficiales de las nanopartículas, “empobrecidos” en los enlaces de intercambio (Zakharova et al., 2012). Los iones Fe^{3+} “externos”, coordinados con grupos funcionales anclados en el nanoóxido, están en un estado que difiere del de las regiones internas debido a la falta de iones vecinos y dan lugar a la distribución. El sexteto lo producen los iones Fe^{3+} situados cerca de la superficie, para los cuales se retienen todos los enlaces de intercambio, pero algunos de estos enlaces se unen con los cationes de hierro más superficiales.

Teniendo en cuenta la gran anchura media de los sitios con menor campo magnético (43.5 T - 45.9 T), se puede proponer que una parte de los átomos de Fe tienen valencia $\text{Fe}^{2.5+}$, como en el sitio octaédrico de 46 T de la magnetita. Dados los valores de desplazamiento isomérico y de desdoblamiento cuadrupolar, se propone considerar esta contribución como la de una maghemita parcialmente ordenada. La presencia de Fe^{2+} puede ser entendida por el fuerte carácter reductor del ácido tánico. Al ensanchamiento de las líneas Mössbauer también contribuyen el efecto de la distribución de partículas de pequeño tamaño, partículas superparamagnéticas.

Es interesante observar en la Figura 38 g y h, correspondiente a las muestras AF5P5 y AF5P7 parcialmente calcinadas (accidentalmente), exhiben un doblete

cuadrupolar de Fe^{3+} de alto espín, atribuible a un complejo de tanato férrico (Iglesias et al., 2001; Jaén & Navarro, 2009). Este doblete tiene un desplazamiento isomérico de 0.35 mm/s y un desdoblamiento cuadrupolar de 0.78 mm/s, que desaparece luego de una calcinación adicional a 500°C por dos horas. El precursor de estas muestras de alto contenido tánico es justamente un tanato férrico.

En la Figura 40 se muestra el espectro Mössbauer del precipitado obtenido de una muestra de AF1P5 sin calcinar, que se puede ajustar a dos dobletes férricos de parámetros hiperfinos, corrimiento isomérico 1 de 0.361(1) mm/s, desdoblamiento cuadrupolar 1 de 0.294(2) mm/s, corrimiento isomérico 2 de 0.367(5) mm/s, desdoblamiento cuadrupolar 2 de 0.980(3) mm/s. Se observa, además, un doblete de Fe^{2+} de corrimiento isomérico de 1.22(22) mm/s y desdoblamiento cuadrupolar de 2.71(42) mm/s.

La distribución de campos magnéticos hiperfinos del sextete de las muestras AF1P7 y TAF1P7, que se presenta en el recuadro inserto en apartado f) de las Figuras 38 y 39, tiene una contribución con un máximo de 50.7 T. Esto es indicativo de que esta muestra, además de maghemita, contiene hematita.

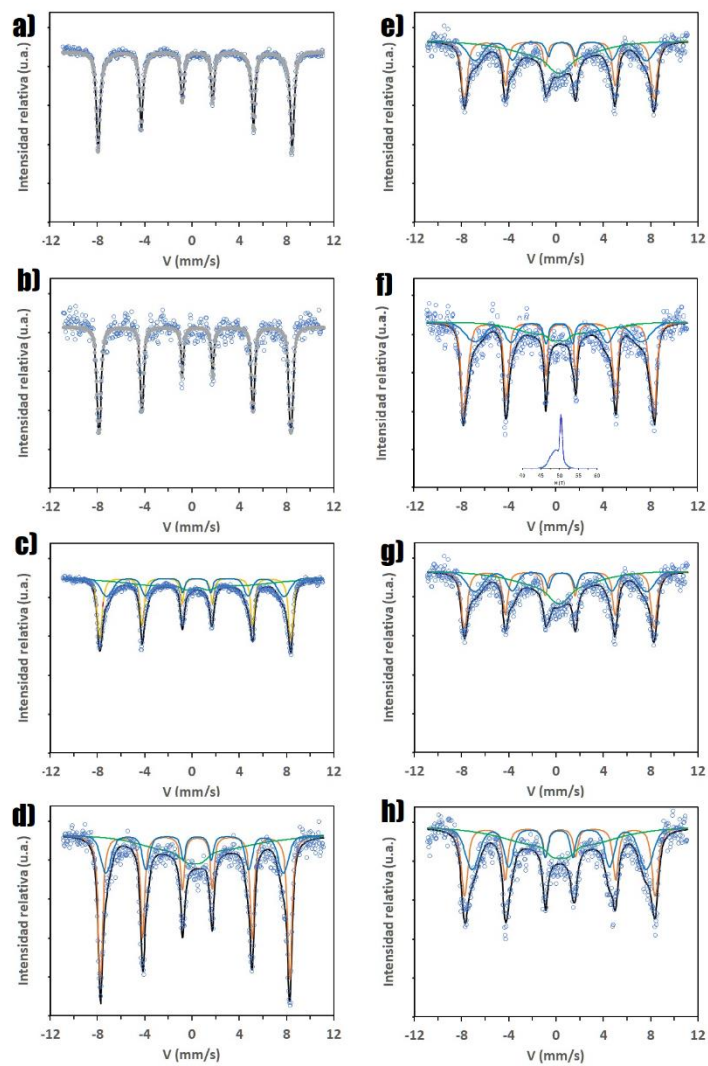


Fig.39 Espectros Mössbauer para las muestras a) TAF01P5 b) TAF01P7, c) TAF05P5, d) TAF05P7, e) TAF1P5, f) TAF1P7, g) TAF5P5 y h) TAF5P7. El recuadro inserto en f) muestra la distribución de campos magnéticos hiperfinos del sextete.

Tabla.5 Resultados Mössbauer para las muestras preparadas con extracto metanólico del fruto de Agallo.

Muestra	Sitio	$\langle CS \rangle$ (mm/s)	2ε (mm/s)	B_{hf} (T)	σ_H (T)	Lorentzian HWHM (mm/s)	A (%)
AF01P5	SEX1	0.37	-0.22	50.7	0.51	0.12	50.7
		-	-	48.4	2.23	-	49.3
AF01P7	SEX1	0.36	-0.22	50.8	0.68	0.13	100
AF05P5	SEX1	0.37	-0.18	50.6	0.73	0.13	47.4
	SEX2	0.29	-0.10	47.5	2.75	-	26.1
	DIS	-	-	39.0	-	-	26.5
AF05P7	SEX1	0.37	-0.22	50.4	0.66	0.13	58.5
		-	-	46.6	3.1	-	21.0
	DIS	-	-	23	-	-	20.5
AF1P5	SEX1	0.34	-0.06	49.5	1.06	0.23	40.1
	SEX2	0.35	0.02	44.2	3.58	-	23.7
	DIS	-	-	23	-	-	36.2
AF1P7	SEX1	0.37	-0.20	50.7	0.43	0.14	32.3
		-	-	49.1	1.1	-	24.3
	SEX2	0.29	-0.02	46.2	3.3	-	17.8
	DIS	-	-	36.3	-	-	25.6
AF5P5	SEX1	0.32	-0.02	48.4	0.97	0.23	10.6
	SEX2	0.42	-0.04	44.3	3.06	-	20.6
	DIS	-	-	25.5	-	-	17.1
	QSD1	0.34	1.56	-	0.26	-	51.7
AF5P7	SEX1	0.32	0.00	48.6	1.02	0.23	33.2
	SEX2	0.34	-0.04	44.2	3.2	-	20.9
	DIS	-	-	29.8	-	-	41.7
	QSD1	0.34	1.48	-	0.33	-	4.2
AF5P5+*	SEX1	0.34	-0.08	49.7	1.21	0.24	26.7
	SEX2	0.31	-0.02	44.7	3.2	-	23.3
	DIS	-	-	32.1	-	-	50.0
AF5P7+*	SEX1	0.30	0.02	49.3	1.22	0.18	36.2
	SEX2	0.26	-0.12	44.4	3.3	-	28.3
	DIS	-	-	36.6	-	-	35.5

$\langle CS \rangle$ corresponde a desplazamiento isomérico promedio, 2ε desplazamiento cuadrupolar, B_{hf} interacción magnética hiperfina, σ_H medida del error Gaussiano, HWHM contribución Lorentziana y A es el área.

Tabla.6 Resultados Mössbauer a temperatura ambiente para las muestras preparadas con ácido tánico comercial.

Muestra	Sitio	< CS > (mm/s)	2ε (mm /s)	B_{hf} (T)	σ_H (T)	Lorentzian HWHM (mm/s)	A (%)
TAF01P5	SEX1	0.37	-0.20	50.9	0.46	0.15	86.5
		-	-	47.7	2.51	-	13.5
TAF01P7	SEX1	0.36	-0.21	50.4	0.71	0.13	100
TAF05P5	SEX1	0.31	-0.18	50.1	0.74	0.17	41.7
	SEX2	0.34	-0.12	46.5	2.7	-	26.1
	DIS	-	-	33.0	-	-	32.2
TAF05P7	SEX1	0.36	-0.20	49.8	0.46	0.20	48.9
	SEX2	0.34	-0.22	46.6	2.2	-	24.2
	DIS	-	-	22.6	-	-	26.9
TAF1P5	SEX1	0.31	-0.06	49.8	0.92	0.22	38.6
	SEX2	0.45	-0.18	44.9	3.3	-	26.3
	DIS	-	-	15.0	-	-	35.1
TAF1P7	SEX1	0.36	-0.18	49.1	0.28	0.15	27.6
				50.5	1.54	-	26.4
	SEX2	0.26	-0.10	43.7	4.4	-	27
	DIS	-	-	18.0	-	-	19
TAF5P5	SEX1	0.31	-0.08	49.8	0.88	0.22	37.4
	SEX2	0.44	-0.12	45.1	3.6	-	28.7
	DIS	-	-	14.1	-	-	33.9
TAF5P7	SEX1	0.32	0.02	49.9	0.91	0.24	32.8
	SEX2	-	-	45.9	3.0	-	36.3
	DIS	-	-	22.8	-	-	31.0

< CS > corresponde a desplazamiento isomérico promedio, 2ε desplazamiento cuadrupolar, B_{hf} interacción magnética hiperfina, σ_H medida del error Gaussiano, HWHM contribución Lorentziana y A es el área.

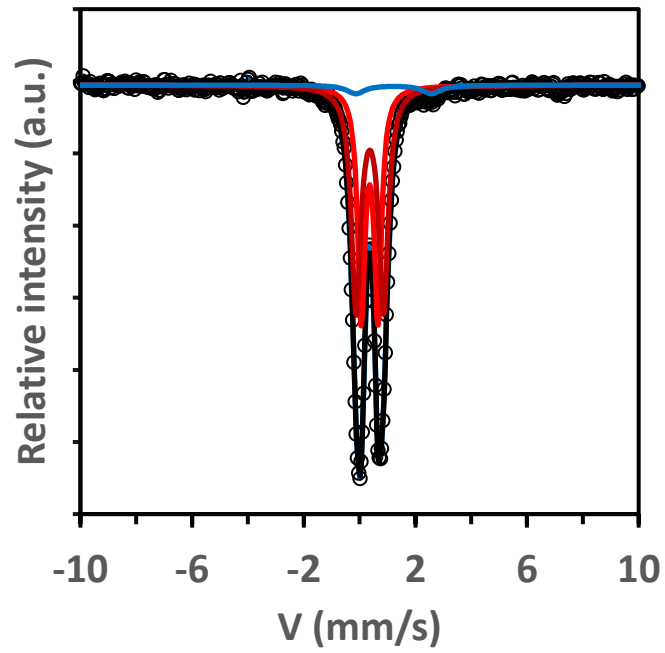


Figura 40. Espectro Mössbauer del precipitado obtenido de una muestra de AF1P5 sin calcinar.

Capítulo 6 Conclusiones

Este estudio revela que el extracto metanólico del fruto de la *Caesalpinia Coriaria* (Jacq.) Willd, rico en ácido tánico, se puede utilizar para la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro en una ruta rentable, simple y ecológica.

Mediante la espectroscopía infrarroja y la espectroscopía Mössbauer se comprueba que las partículas obtenidas usando bajas concentraciones de ácido tánico $\leq 0.5\%$ w/V, en el medio reactivo, conducen a la formación de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Por su parte, el uso de concentraciones tánicas $\geq 1\%$ w/V dan lugar a la formación de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) magnética.

Por microscopía SEM se confirma que la hematita obtenida forma aglomerados porosos de partículas redondas con tamaños entre 85 nm y 250 nm, que están constituidos por nanovarillas ("nanorods") de unos 60-70 nm de longitud. A una concentración tánica $>0,5\%$ w/V, se forman aglomerados de forma y tamaño bastante irregulares a partir de cristalitos de maghemita con un tamaño estimado de 45-50 nm, que están recubiertos por material orgánico si se calcina a 450 °C.

Referencias

Abdel-Shafy, H. and Mansour, M. (2017). Polyphenols: Properties, Occurrence, Content in Food and Potential Effects, in R. G. Bhola (ed.), Environmental Science and Engineering (Multi-Volume Set), Studium Press LLC, Houston, TX, USA,. 232–261.

Ahmmad, B., Leonard, K., Shariful Islam, M., Kurawaki, J., Muruganandham, M., Ohkubo, T., & Kuroda, Y. (2013). Green synthesis of mesoporous hematite (α -Fe₂O₃) nanoparticles and their photocatalytic activity. *Advanced Powder Technology*, 24(1), 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2012.04.005>

Ali, A., Zafar, H., Zia, M., ul Haq, I., Phull, A., Ali, J., & Hussain, A. (2016). Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles. *Nanotechnology, Science And Applications, Volume 9*, 49-67. <https://doi.org/10.2147/nsa.s99986>

Ammar, S., Helfen, A., Jouini, N., Fiévet, F., Rosenman, I., Villain, F., Molinié, P., & Danot, M. . (2001). Magnetic properties of ultrafine cobalt ferrite particles synthesized by hydrolysis in a polyol medium. *Journal of Materials Chemistry*. 11 186-192. DOI:10.1039/b003193n

Anandhi, D.; Srinivasan, P.T.; Paveen-Kumar, G. ans Jagatheesh, S. (2014). Influence of flavonoids and glycosides from *Cae- salpinia coriaria* (Jacq) Willd as bactericidal compound. *Int. J. Curr. Microbiol. App. Sci.* 3(4):1043-1051

Ankamwar, B. (2010). Biosynthesis of Gold Nanoparticles (Green-gold) Using Leaf Extract of Terminalia Catappa. *E-Journal Of Chemistry*, 7(4), 1334-1339. <https://doi.org/10.1155/2010/745120>

Ankamwar, B., Chaudhary, M., & Sastry, M. (2005). Gold Nanotriangles Biologically Synthesized using Tamarind Leaf Extract and Potential Application in Vapor

Sensing. *Synthesis And Reactivity In Inorganic, Metal-Organic, And Nano-Metal Chemistry*, 35(1), 19-26. <https://doi.org/10.1081/sim-200047527>

Armendariz, V., Herrera, I., peralta-vidua, J., Jose-yacaman, M., Troiani, H., Santiago, P., & Gardea-Torresdey, J. (2004). Size controlled gold nanoparticle formation by *Avena sativa* biomass: use of plants in nanobiotechnology. *Journal Of Nanoparticle Research*, 6(4), 377-382. <https://doi.org/10.1007/s11051-004-0741-4>

Azarifar, D., Badalkhani, O., & Abbasi, Y. (2016). Silica-modified magnetite Fe₃O₄ nanoparticles grafted with sulfamic acid functional groups: an efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-one and tetrahydrobenzo[b]pyran derivatives. *Journal Of Sulfur Chemistry*, 37(6), 656-673. <https://doi.org/10.1080/17415993.2016.1177055>

Bachheti, R., Konwarh, R., Gupta, V., Husen, A., & Joshi, A. (2019). Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles: Cutting Edge Technology and Multifaceted Applications. *Nanomaterials And Plant Potential*, 239-259. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05569-1_9

Badni, N., Benheraoua, F. Z., Tadjer, B., Boudjemaa, A., El Hameur, H., Bachari, K. (October 30-31, 2016) *Green Synthesis Of -Fe₂O₃ Nanoparticles Using Roman Nettle* [Conference]. Third International Conference on Energy, Materials, Applied Energetics and Pollution ICEMAEP 2016. Constantine, Algeria. <http://depot.umc.edu.dz/handle/123456789/12347>.

Bødker, F., Hansen, M., Koch, C., Lefmann, K., & Mørup, S. (2000). Magnetic properties of hematite nanoparticles. *Physical Review B*, 61(10), 6826-6838. <https://doi.org/10.1103/physrevb.61.6826>

Castaño, J., & Arroyave, C. (1998). La funcionalidad de los óxidos de hierro. *Revista De Metalurgia*, 34(3), 274-280.

Chernyshova, I. V., Hochella Jr, M. F., & Madden, A. S. (2007). Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. phase transition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 9(14), 1736. <https://doi.org/10.1039/b618790k>

Choy, K. (2003). Chemical vapour deposition of coatings. *Progress In Materials Science*, 48(2), 57-170. [https://doi.org/10.1016/s0079-6425\(01\)00009-3](https://doi.org/10.1016/s0079-6425(01)00009-3)

Cornell, R., & Schwertmann, U. (2003). *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reaction, Occurrences and Uses* (2nd ed., pp. 1-37). WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Duan, H., Wang, D., & Li, Y. (2015). Green chemistry for nanoparticle synthesis. *Chemical Society Reviews*, 44(16), 5778-5792. <https://doi.org/10.1039/c4cs00363b>

Dufour, J., Negro, C., Latorre, R., López-Mateos, F., & Formoso, A. (1995). Procesos de obtención de ferritas hexagonales tipo M. *Revista De Metalurgia*, 31(2), 111-119. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1995.v31.i2.974>

Dulce-Moreno, H., Dougar-Jabon, V., & Andrei-Tsygankov, P. (2016). Implantación iónica. *Respuestas*, 8(1), 19-30. <https://doi.org/10.22463/0122820x.707>

Dyar, M., Agresti, D., Schaefer, M., Grant, C., & Sklute, E. (2006). MÖSSBAUER SPECTROSCOPY OF EARTH AND PLANETARY MATERIALS. *Annual Review Of Earth And Planetary Sciences*, 34(1), 83-125. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.34.031405.125049>

Empyrean Alpha 1. (s. f.). Malvern Panalytical. Recuperado 5 de marzo de 2022, de <https://www.malvernpanalytical.com/es/products/product-range/empyrean-range/empyrean-alpha-1>

Ferreira, F.; Ríos de Álvarez, L.; Álvarez, A.; Bethencourt, A y Galíndez, R. (2015). Efecto antihelmíntico del tanino del dividivi (*Caesalpinia coriaria*) en ovinos en crecimiento. *Revista Científica, FCV-LUZ*. 25(6):446-452.

Ferreira, L., Silva, T., Silva, V., Simões, T., Araújo, A., Morales, M., & Macedo, D. (2020). Proteic sol-gel synthesis, structure and battery-type behavior of Fe-based spinels (MFe₂O₄, M = Cu, Co, Ni). *Advanced Powder Technology*, 31(2), 604-613. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2019.11.015>

Fraga-Corral, M., García-Oliveira, P., Pereira, A., Lourenço-Lopes, C., Jimenez-Lopez, C., Prieto, M., & Simal-Gandara, J. (2020). Technological Application of Tannin-Based Extracts. *Molecules*, 25(3), 614. <https://doi.org/10.3390/molecules25030614>

García-Hernández, C., Rojo-Rubio, R., Olmedo-Juárez, A., Zamilpa, A., Mendoza de Gives, P., & Antonio-Romo, I. et al. (2019). Galloyl derivatives from *Caesalpinia coriaria* exhibit in vitro ovicidal activity against cattle gastrointestinal parasitic nematodes. *Experimental Parasitology*, 200, 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.exppara.2019.03.012>

Gaston, B., & Protter, C. (2019). *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS)*. Chemistry LibreTexts. Retrieved 14 July 2022, from

Ghandoo, H., Zidan, H., Khali, M., & Ismai, M. (2012). Synthesis and Some Physical Properties of Magnetite (Fe₃O₄) Nanoparticles. *International Journal Of Electrochemical Science*, 7, 5734 - 5745.

Greenwood, N., & Gibb, T. (1971). Mössbauer Spectroscopy. 374. <https://doi.org/10.1007/978-94-009-5697-1>

Herbarium. (2014). Recuperado 26 de junio de 2020, de Herbarium website:http://www.plantasyhongos.es/herbarium/html/Caesalpinia_coriaria.htm

Herlekar, M., & Barve, S. (2015). Optimization of microwave assisted green synthesis protocol for iron oxide nanoparticles and its application for simultaneous removal of multiple pollutants from domestic sewage. *International Journal Of Advanced Research*, 3(4), 331-345. https://www.journalijar.com/uploads/885_IJAR-5387.pdf.

Hoag, G., Collins, J., Holcomb, J., Hoag, J., Nadagouda, M., & Varma, R. (2009). Degradation of bromothymol blue by 'greener' nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *Journal Of Materials Chemistry*, 19(45), 8671. <https://doi.org/10.1039/b909148c>

Husen, A., & Iqbal, M. (2019). *Nanomaterials and Plants Potencial*. 239-259. Switzerland: Springer.

Ianoș, R., Moacă, E., Căpraru, A., Lazău, R., & Păcurariu, C. (2018). Maghemite, γ -Fe₂O₃, nanoparticles preparation via carbon-templated solution combustion synthesis. *Ceramics International*, 44(12), 14090-14094. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.258>

Ibrahim, H. (2015). Green synthesis and characterization of silver nanoparticles using banana peel extract and their antimicrobial activity against representative microorganism. *Journal Of Radiation Research And Applied Sciences*, 8(3), 265-275. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jrras.2015.01.007>

Iglesias, J., García de Saldaña, E. y Jaén, J.A. (2001). On the Tannic Acid Interaction with Metallic Iron, *Hyperfine Interact.* 134, 109-114. <https://doi.org/10.1023/A:1013838600599>

INDICASAT-AIP. (s. f.). *Equipos – INDICASAT*. Recuperado 5 de marzo de 2022, de <https://indicat.org.pa/equipos/>

Iravani, S., 2011. Green synthesis of metal nanoparticles using plants. *Green Chemistry*, 13(10), .2638–2650. <http://dx.doi.org/10.1039/c1gc15386b>

Jaén, J.A., García de Saldaña, E. y Hernández, C. (1999). Characterization of Reaction Products of Iron and Iron Salts and Aqueous Plant Extracts, *Hyperfine Interact.* 122 (1/2), 139.-145. <https://doi.org/10.1023/a:1012649807378>

Jaén, J.A., González, L., Vargas, A. y Olave, G. (2003). Gallic Acid, Ellagic Acid and Pyrogallol Reaction with Metallic Iron, *Hyperfine Interact.* 148-149 (1-4), 227-235. <https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000003784.88539.d4>

Jaén, J., & Navarro, C. (2009). Mössbauer and infrared spectroscopy as a diagnostic tool for the characterization of ferric tannates. *Hyperfine Interactions*, 192(1-3), 61-67. <https://doi.org/10.1007/s10751-009-9947-2>

Jassal, V., Shanker, U., & Gahlot, S. (2016). Green synthesis of some iron oxide nanoparticles and their interaction with 2-Amino, 3-Amino and 4-Aminopyridines. *Materials Today: Proceedings*, 3(6), 1874-1882. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2016.04.087>

Jeeva, K., Thiyagarajan, M., Elangovan, V., Geetha, N., & Venkatachalam, P. (2014). *Caesalpinia coriaria* leaf extracts mediated biosynthesis of metallic silver nanoparticles and their antibacterial activity against clinically isolated pathogens. *Industrial Crops And Products*, 52, 714-720. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2013.11.037>

Jernelv, I., Milenko, K., Fuglerud, S., Hjelm, D., Ellingsen, R., & Aksnes, A. (2018). A review of optical methods for continuous glucose monitoring. *Applied Spectroscopy Reviews*, 54(7), 543-572. <https://doi.org/10.1080/05704928.2018.1486324>

Jubb, A., & Allen, H. (2010). Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite Thin Films Produced by Vapor Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2(10), 2804-2812. <https://doi.org/10.1021/am1004943>

Kasthuri, J., Veerapandian, S., & Rajendiran, N. (2009). Biological synthesis of silver and gold nanoparticles using apiin as reducing agent. *Colloids And Surfaces B: Biointerfaces*, 68(1), 55-60. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.09.021>

Khan, I., Saeed, K., & Khan, I. (2019). Nanoparticles: Properties, applications and toxicities. *Arabian Journal Of Chemistry*, 12(7), 908-931. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.011>

Kiokias, S., Proestos, C., & Oreopoulou, V. (2020). Phenolic Acids of Plant Origin—A Review on Their Antioxidant Activity In Vitro (O/W Emulsion Systems) Along with Their in Vivo Health Biochemical Properties. *Foods*, 9(4), 534. <https://doi.org/10.3390/foods9040534>

Kirthi, A., Rahuman, A., Rajakumar, G., Marimuthu, S., Santhoshkumar, T., & Jayaseelan, C. et al. (2011). Biosynthesis of titanium dioxide nanoparticles using bacterium *Bacillus subtilis*. *Materials Letters*, 65(17-18), 2745-2747.

Lagarec, K.; Rancourt, D.G. Recoil-Mossbauer Spectral Analysis Software for Windows; Version 1.05; University of Ottawa: Ottawa, ON, USA, 1998.

Li, S., Li, W., Jiang, T., Liu, Z., Chen, X., & Cong, H. et al. (2015). Iron Oxide with Different Crystal Phases (α - and γ -Fe₂O₃) in Electroanalysis and Ultrasensitive and Selective Detection of Lead(II): An Advancing Approach Using XPS and EXAFS. *Analytical Chemistry*, 88(1), 906-914. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b03570>

Liu, X., Shaw, J., Jiang, J., Bloemendal, J., Hesse, P., Rolph, T., & Mao, X. (2010). Analysis on variety and characteristics of maghemite. *Science China Earth Sciences*, 53(8), 1153-1162. <https://doi.org/10.1007/s11430-010-0030-2>

Marinca, T., Chicinaş, I., & Isnard, O. (2013). Structural and magnetic properties of the copper ferrite obtained by reactive milling and heat treatment. *Ceramics International*, 39(4), 4179-4186. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.274>

Martínez-Cabanas, M., López-García, M., Barriada, J., Herrero, R., & Sastre de Vicente, M. (2016). Green synthesis of iron oxide nanoparticles. Development of magnetic hybrid materials for efficient As(V) removal. *Chemical Engineering Journal*, 301, 83-91. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.149>

Medina, J., García, F., Paricaguán, B., & Semeco, R. (2015). Preparación de pirogalato férrico para teñir cueros a partir del ácido gálico obtenido de la planta de dividivi (*Caesalpinia coriaria*). *Ingeniería Y Sociedad UC*, 10(2), 192-198. Retrieved 18 July 2022, from <https://studylib.es/doc/6080837/preparaci%C3%B3n-de-pirogalato-f%C3%A9rrico-para-te%C3%B1ir-cueros-a-par...>

Melgarejo, Joan Carles, Proenza, Joaquín A., Galí, Salvador, & Llovet, Xavier. (2010). Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1), 1-23. Recuperado en 18 de julio de 2022, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-33222010000100002&lng=es&tlng=es.

Méndez Mantuano, M., Boderó Jiménez, K., Alvarado Fiallo, S., & Huayam, Á. (2020). BIOSYNTHESIS OF IRON NANOPARTICLES (Fe₃O₄) IN THE REMEDIATION OF POLLUTED WATERS. *INDUSTRIAL ENGINEERING*, 24(96), 35-45. Retrieved 18 July 2022, from <https://uctunexpo.autanabooks.com/index.php/uct/article/view/262>.

Mohan Kumar, K., Mandal, B., Siva Kumar, K., Sreedhara Reddy, P., & Sreedhar, B. (2013). Biobased green method to synthesise palladium and iron nanoparticles using Terminalia chebula aqueous extract. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular And Biomolecular Spectroscopy*, 102, 128-133. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.10.015>

Mohana, D.C. and Raveesha, K.A. (2006). Anti-bacterial activity of Caesalpinia coriaria (Jacq.) Willd. against plant pathogenic Xanthomonas pathogens: an eco-friendly approach. *Journal of Agricultural Technology* 2(2): 317-327.

Mohanraj, S., Kodhaiyolii, S., Rengasamy, M., & Pugalenti, V. (2014). Green Synthesized Iron Oxide Nanoparticles Effect on Fermentative Hydrogen Production by Clostridium acetobutylicum. *Applied Biochemistry And Biotechnology*, 173(1), 318-331. <https://doi.org/10.1007/s12010-014-0843-0>

Mohapatra, J., Mitra, A., Tyagi, H., Bahadur, D., & Aslam, M. (2015). Iron oxide nanorods as high-performance magnetic resonance imaging contrast agents. *Nanoscale*, 7(20), 9174–9184. <https://doi.org/10.1039/c5nr00055f>

Morales, G., Campillo, G., Vélez, E., Osorio, J., Urquijo, J., & Andrés Velásquez, Á. (2019). Green synthesis of magnetic nanoparticles using leaf extracts of Aloe vera and Kalanchoe daigremontiana to remove divalent mercury from natural waters. *Journal Of Physics: Conference Series*, 1247(1), 012021. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1247/1/012021>

Mude, N., Ingle, A., Gade, A., & Rai, M. (2008). Synthesis of Silver Nanoparticles Using Callus Extract of Carica papaya — A First Report. *Journal Of Plant Biochemistry And Biotechnology*, 18(1), 83-86. <https://doi.org/10.1007/bf03263300>

Murad, E.; Johnston, J.H. Iron Oxides and Oxyhydroxides. In Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry; Long, G.J., Ed.; Plenum Press: New York, NY, USA, 1989

Nagajyothi, P., Pandurangan, M., Kim, D., Sreekanth, T., & Shim, J. (2016). Green Synthesis of Iron Oxide Nanoparticles and Their Catalytic and In Vitro Anticancer Activities. *Journal Of Cluster Science*, 28(1), 245-257. <https://doi.org/10.1007/s10876-016-1082-z>

Nam, S., Easson, M. W., Condon, B. D., Hillyer, M. B., Sun, L., Xia, Z., & Nagarajan, R. (2019). A reinforced thermal barrier coat of a na–tannic acid complex from the view of thermal kinetics. *RSC Advances*, 9(19), 10914–10926. <https://doi.org/10.1039/c9ra00763f>

Niculescu, A., Chircov, C., & Grumezescu, A. (2021). Magnetite nanoparticles: Synthesis methods – A comparative review. *Methods*, 199, 16-27. <https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2021.04.018>

Niraimathee, V., Subha, V., Ravindran, R., & Renganathan, S. (2016). Green synthesis of iron oxide nanoparticles from Mimosa pudica root extract. *International Journal Of Environment And Sustainable Development*, 15(3), 227. <https://doi.org/10.1504/ijesd.2016.077370>

Noval, V., Ochoa Puentes, C., & Carriazo, J. (2017). *Magnetita (Fe₃O₄): Una estructura inorgánica con multiples aplicaciones en catálisis heterogénea*. Scielo.org.co. Retrieved 3 July 2022, from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0120-28042017000100042&lng=es&tlng=es.

Padmanabhan, P., Correa-Betanzo, J., & Paliyath, G. (2016). Berries and Related Fruits. *Encyclopedia Of Food And Health*, 364-371. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-384947-2.00060-x>

Pájaro, N., & Olivero, J. (2011). QUÍMICA VERDE: UN NUEVO RETO. *Ciencia E Ingeniería Neogranadina*, 21(2), 169-182. Retrieved 17 July 2022, from http://www.scielo.org.co/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0124-81702011000200009&lng=en&tling=es.

Palma García, J., & Gonzales- Rebeles Isla, C. (2018). *Recursos arbóreos y arbustivos tropicales para una ganadería bovina sustentable* (pp. 30-33). Dirección General de Publicaciones.

Pérez-Jiménez, J. (2019). Potential of dietary extractable and non-extractable polyphenols in the prevention of cardiometabolic diseases. *ANALES RANM*, 136(03), 298-307. <https://doi.org/10.32440/ar.2019.136.03.rev11>

Pooja, B., Joginder, S., & Suresh, K. (2014). Biogenesis of nanoparticles: A review. *African Journal of Biotechnology*, 13(28), 2778-2785. <https://doi.org/10.5817/AJB2013.13458>

Prathna, T., Chandrasekaran, N., Raichur, A., & Mukherjee, A. (2011). Biomimetic synthesis of silver nanoparticles by Citrus limon (lemon) aqueous extract and theoretical prediction of particle size. *Colloids And Surfaces B: Biointerfaces*, 82(1), 152-159. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2010.08.036>

Prieto García, F., García Barrera, G., Gordillo Martínez, A., Méndez Marzo, M., Bolarín Miró, A., & Sánchez de Jesús, F. (2007). *Síntesis y Caracterización de Ferritas de Manganeso por Vía Hidroquímica*. ve.scielo.org. Retrieved 11 October 2022, from https://ve.scielo.org/scielo.php?pid=S0255-69522007000200004&script=sci_abstract.

Puca Pacheco, M., Guerrero Aquino, M., Tacuri Calanchi, E., & López Campos, R. (2013). Síntesis y caracterización de nanopartículas superparamagnéticas obtenidas por precipitación en microemulsión inversa para aplicaciones biomédicas. *Revista De La Sociedad Química Del Perú*, 79(2), 99-106.

Qu, J., Yuan, X., Wang, X., & Shao, P. (2011). Zinc accumulation and synthesis of ZnO nanoparticles using *Physalis alkekengi* L. *Environmental Pollution*, 159(7), 1783-1788. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.04.016>

Raghunandan, D., Basavaraja, S., Mahesh, B., Balaji, S., Manjunath, S., & Venkataraman, A. (2009). Biosynthesis of Stable Polyshaped Gold Nanoparticles from Microwave-Exposed Aqueous Extracellular Anti-malignant Guava (*Psidium guajava*) Leaf Extract. *Nanobiotechnology*, 5(1-4), 34-41. <https://doi.org/10.1007/s12030-009-9030-8>

Raja, P., & Barron, A. (2021). *Mössbauer Spectroscopy*. Chemistry LibreTexts. Retrieved 14 July 2022, from https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Physical_Methods_in_Chemistry_and_Nano_Science_%28Barron%29/04%3A_Chemical_Speciation/4.06%3A_Mossbauer_Spectroscopy.

Ramesh, A., Rama Devi, D., Mohan Botsa, S., & Basavaiah, K. (2018). Facile green synthesis of Fe₃O₄ nanoparticles using aqueous leaf extract of *Zanthoxylum armatum* DC. for efficient adsorption of methylene blue. *Journal Of Asian Ceramic Societies*, 6(2), 145-155. <https://doi.org/10.1080/21870764.2018.1459335>

Reddy, L., Arias, J., Nicolas, J., & Couvreur, P. (2012). Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications. *Chemical Reviews*, 112(11), 5818-5878. <https://doi.org/10.1021/cr300068p>

Ren, G., Wang, X., Zhang, Z., Zhong, B., Yang, L., Xu, D., & Yang, X. (2018). Facile synthesis of maghemite nanoparticle from waste green vitriol as adsorbent for adsorption of arsenite. *Journal Of Molecular Liquids*, 259, 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.132>

Robles Ardila, D., Rodríguez Pardo, N., & Pataquiva-Mateus, A. (2019). Síntesis de nanopartículas de magnetita a partir del extracto de cáscara de papaya para la degradación de colorantes azoicos en soluciones acuosas. *Ingeniare. Revista Chilena De Ingeniería*, 27(3), 431-442. <https://doi.org/10.4067/s0718-33052019000300431>

Rothwell, K. (2020). *Fitting Mössbauer data using Recoil*. Mosstool.com. Retrieved 11 October 2022, from http://mosstool.com/learn_recoil.html.

Saif, S., Tahir, A., & Chen, Y. (2016). Green Synthesis of Iron Nanoparticles and Their Environmental Applications and Implications. *Nanomaterials*, 6(11), 209. <https://doi.org/10.3390/nano6110209>

Sánchez-Carranza, J., Alvarez, L., Marquina-Bahena, S., Salas-Vidal, E., Cuevas, V., & Jiménez, E. et al. (2017). Phenolic Compounds Isolated from *Caesalpinia coriaria* Induce S and G2/M Phase Cell Cycle Arrest Differentially and Trigger Cell Death by Interfering with Microtubule Dynamics in Cancer Cell Lines. *Molecules*, 22(4), 666. <https://doi.org/10.3390/molecules22040666>

Santos, A., Troncoso, C., Lamilla, C., Llanquinao, V., Pavez, M., & Barrientos, L. (2017). Nanopartículas Sintetizadas por Bacterias Antárticas y sus Posibles Mecanismos de Síntesis. *International Journal of Morphology*, 35(1), 26-33. <https://dx.doi.org/10.4067/S0717-95022017000100005>

Sathishkumar, M., Sneha, K., Kwak, I., Mao, J., Tripathy, S., & Yun, Y. (2009). Phyto-crystallization of palladium through reduction process using Cinnamom zeylanicum bark extract. *Journal Of Hazardous Materials*, 171(1-3), 400-404. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.014>

Sathishkumar, M., Sneha, K., Won, S., Cho, C., Kim, S., & Yun, Y. (2009). Cinnamon zeylanicum bark extract and powder mediated green synthesis of nano-crystalline silver particles and its bactericidal activity. *Colloids And Surfaces B: Biointerfaces*, 73(2), 332-338. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2009.06.005>

Schabes-Retchkiman, P., Canizal, G., Herrera-Becerra, R., Zorrilla, C., Liu, H., & Ascencio, J. (2006). Biosynthesis and characterization of Ti/Ni bimetallic nanoparticles. *Optical Materials*, 29(1), 95-99. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.03.014>

Sharma, N., Sahi, S., Nath, S., Parsons, J., Gardea- Torresde, J., & Pal, T. (2007). Synthesis of Plant-Mediated Gold Nanoparticles and Catalytic Role of Biomatrix-Embedded Nanomaterials. *Environmental Science & Technology*, 41(14), 5137-5142. <https://doi.org/10.1021/es062929a>

Sivaraman, S.K., Elango, I.S., Kumar, S., & Santhanam, V. (2009). A green protocol for room temperature synthesis of silver nanoparticles in seconds. *Current Science*, 97, 1055-1059.

Skoog, D., & West, D. (1990). *Análisis instrumental*. México: McGraw-Hill Interamericana.

"Smithsonian Tropical Research Institute", n.d. *Caesalpinia coriaria*. Retrieved 12 August 2020, from <https://biogeodb.stri.si.edu/bioinformatics/sarigua/species/20>

Taddei, C., Sansone, L., Ausanio, G., Iannotti, V., Pepe, G., Giordano, M., & Serra, C. (2019). Fabrication of polystyrene-encapsulated magnetic iron oxide nanoparticles via batch and microfluidic-assisted production. *Colloid And Polymer Science*, 297(6), 861-870. <https://doi.org/10.1007/s00396-019-04496-4>

ThermoFisher Scientific. (s. f.). *Quattro ESEM*. [Www.Thermofisher.Com](http://www.thermofisher.com). Recuperado 5 de marzo de 2022, de <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/QUATTROESEM>

ThermoFisher Scientific. (s. f.). *Técnicas de muestra FTIR: Reflexión total atenuada (ATR)*. Recuperado 20 de marzo de 2022, de <https://www.thermofisher.com/nl/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/molecular-spectroscopy-information/ftir-information/ftir-sample-handling-techniques/ftir-sample-handling-techniques-attenuated-total-reflection-atr.html>

Thomas Scientific - Model 4 Wiley Mill Community, Manuals and Specifications | LabWrench. [Labwrench.com](http://labwrench.com). Retrieved 18 July 2022, from <https://www.labwrench.com/equipment/3829/thomas-scientific-model-4-wiley-mill>.

Tuček, J., Zboril, R., & Petridis, D. (2006). Maghemite Nanoparticles by View of Mössbauer Spectroscopy. *Journal Of Nanoscience And Nanotechnology*, 6(4), 926-947. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.183>

UAB (Universidad Andres Bello). (2018). Microscopía electrónica de barrido con EDS (SEM-EDS). Recuperado de: <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>

Veneranda, M., Aramendia, J., Bellot-Gurlet, L., Colomban, P., Castro, K., & Madariaga, J. (2018). FTIR spectroscopic semi-quantification of iron phases: A new method to evaluate the protection ability index (PAI) of archaeological artefacts

corrosion systems. *Corrosion Science*, 133, 68-77.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.01.016>

Venkateswarlu, S., Rao, Y., Balaji, T., Prathima, B., & Jyothi, N. (2013). Biogenic synthesis of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles using plantain peel extract. *Materials Letters*, 100, 241-244. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.03.018>

Xiao, L., Li, J., Brougham, D., Fox, E., Feliu, N., & Bushmelev, A. et al. (2011). Water-Soluble Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles with Biocompatible Coating for Enhanced Magnetic Resonance Imaging. *ACS Nano*, 5(8), 6315-6324. <https://doi.org/10.1021/nn201348s>

Yadav, V., & Fulekar, M. (2018). Biogenic synthesis of maghemite nanoparticles (γ -Fe₂O₃) using Tridax leaf extract and its application for removal of fly ash heavy metals (Pb, Cd). *Materials Today: Proceedings*, 5(9), 20704-20710. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.06.454>

Yang, C., Jiajia, W., & Yanglong, H. (2011). Fe₃O₄ nanostructures: synthesis, growth mechanism, properties and applications. *The Royal Society Of Chemistry*, (47), 5130–5141. <https://doi.org/10.1039/c0cc05862a>

Yew, Y., Shameli, K., Miyake, M., Ahmad Khairudin, N., Mohamad, S., Naiki, T., & Lee, K. (2020). Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe₃O₄ nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review. *Arabian Journal Of Chemistry*, 13(1), 2287-2308. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.013>

Yoshida, T., Hatano, T., & Ito, H. (2005). High Molecular Weight Plant Polyphenols (Tannins): Prospective Functions. *Recent Advances In Phytochemistry*, 163-190. [https://doi.org/10.1016/s0079-9920\(05\)80008-5](https://doi.org/10.1016/s0079-9920(05)80008-5)

Yuvakkumar, R., & Hong, S. (2014). Green Synthesis of Spinel Magnetite Iron Oxide Nanoparticles. *Advanced Materials Research*, 1051, 39-42. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1051.39>

Zanella, R. (2014). Metodologías para la síntesis de nanopartículas controlando forma y tamaño. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria En Nanociencia Y Nanotecnología*, 5(1). <https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2012.1.45167>

Zakharova, I. N., Shipilin, M. A., Alekseev, V. P., & Shipilin, A. M. (2012). Mössbauer study of maghemite nanoparticles. *Technical Physics Letters*, 38(1), 55–58. <https://doi.org/10.1134/s1063785012010294>