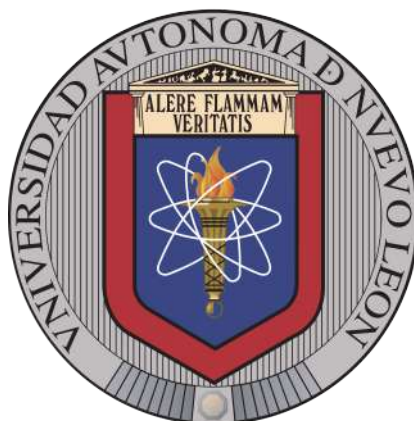


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL



NANOCOMPUESTOS DE
MAGNETITA/PLATA/HENNA PARA SU
APLICACIÓN EN BIOMEDICINA

POR

LIC. CLAUDIA GARCIA RODRIGUEZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA LA ADQUISICIÓN DEL TÍTULO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

JULIO 2025

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS

POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL



NANOCOMPUESTOS DE
MAGNETITA/PLATA/HENNA PARA SU
APLICACIÓN EN BIOMEDICINA

POR

LIC. CLAUDIA GARCIA RODRIGUEZ

COMO REQUISITO PARCIAL PARA LA ADQUISICIÓN DEL TÍTULO
MAESTRÍA EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

JULIO 2025



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS
POSGRADO EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL

Los miembros del Comité de Tesis recomendamos que la tesis titulada Nano-compuestos de magnetita/plata/henna para su aplicación en biomedicina, realizada por la alumna Claudia Garcia Rodriguez, con número de matrícula 2220401, sea aceptada para su defensa como opción al grado de, Maestría en Ingeniería Física Industrial

Comité de Tesis

Dra. Raquel Mendoza Reséndez
Presidente/Director

Dr. Enrique Díaz Barriga Castro
Secretario/Codirector

Dr. Edgar Martínez Guerra
Vocal

Aprobada por

Dr. Alvaro Eduardo Cordero Franco
Subdirector de Posgrado

San Nicolás de los Garza, Nuevo León, julio 2025

A mi familia y amigos

ÍNDICE GENERAL

Agradecimientos	XIV
Resumen	xv
Abreviaturas	xvi
1. Introducción	1
1.0.1. Problema de estudio	1
1.0.2. Hipótesis	1
1.0.3. Objetivo general	2
1.0.4. Objetivos específicos	2
1.0.5. Justificación	2
2. Marco Teórico	4
2.1. Nanotecnología y materiales funcionales	4
2.1.1. Escala nanométrica y propiedades emergentes	5
2.1.2. Composición y diseño de nanocompuestos híbridos	6

2.2. Propiedades fisicoquímicas de la magnetita Fe_3O_4	8
2.2.1. Estructura espinela y características magnéticas	8
2.2.2. Métodos de síntesis	9
2.2.3. Estabilidad coloidal y funcionalización superficial	11
2.3. Nanopartículas de plata (AgNPs)	12
2.3.1. Propiedades ópticas, electrónicas y de superficie	13
2.3.2. Mecanismos de formación: reducción química, electroquímica y verde	13
2.3.3. Interacciones con óxidos metálicos y estructuras híbridas . . .	14
2.4. Compuestos derivados de henna (<i>Lawsonia inermis</i>) como agentes estabilizantes	15
2.4.1. Componentes activos con grupos funcionales fenólicos y car- bonílicos	16
2.4.2. Capacidad reductora y estabilizante en síntesis verde	16
2.4.3. Interacciones supramoleculares y formación de complejos metáli- cos	17
2.5. Interacción entre componentes del nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{henna}$.	17
2.5.1. Formación de estructuras núcleo-coraza o sistemas mixtos . .	18
2.5.2. Compatibilidad química y sinergia en propiedades superficiales	18
2.5.3. Influencia en estabilidad, dispersión y características fisico- químicas	19

3.1. Reactivos	20
3.2. Síntesis de los nanomateriales	21
3.2.1. Preparación del extracto acuoso de henna	21
3.2.2. Síntesis de nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4)	22
3.2.3. Funcionalización de Fe_3O_4 con extracto de henna	23
3.2.4. Recubrimiento con plata (Ag)	23
3.3. Caracterización de los materiales	24
3.3.1. Difracción de rayos X (DRX)	24
3.3.2. Espectroscopía Raman.	28
3.3.3. Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	32
3.3.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)	33
3.3.5. Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)	34
4. Resultados y discusión	40
4.1. Difracción de rayos x (DRX)	40
4.2. Espectroscopía Raman	47
4.3. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier	53
4.4. Microscopía electrónica de transmisión	68
4.4.1. Magnetita sin funcionalizar	68
4.4.2. Nanopartículas de Ag-Henna	72
4.4.3. Nanopartículas de Magnetita-henna	74

4.4.4. Nanopartículas de Magnetita-Ag(90)-Henna	78
4.4.5. Estimación del espesor del recubrimiento de plata	83
4.5. Espectroscopía UV-Vis	88
5. Conclusiones	99
5.1. Conclusiones	99
5.2. Trabajo a futuro	102
Apéndice I: Cartas cristalográficas	112

ÍNDICE DE FIGURAS

3.1. Preparación del extracto vegetal.	21
3.2. Síntesis de Fe_3O_4	22
3.3. Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Henna}$	23
3.4. Interferencia en superposición de ondas coherentes.	24
3.5. Reflexiones en los planos cristalinos durante la difracción de Bragg.	25
3.6. Experimento de dispersión Raman.	29
3.7. Variación energética de las dispersiones Raman y Rayleigh.	29
3.8. Espectrómetro Raman Thermo Scientific.	31
3.9. Esquema del TEM.	33
3.10. Esquema de un espectrofotómetro.	36
3.11. Espectrofotómetro Thermo Scientific.	37
4.1. Patrón de difracción de rayos X para la muestra de Fe_3O_4	40
4.2. Patrón de difracción de rayos X para la muestra de Henna.	42
4.3. Patrón de difracción de rayos X para la muestra de Henna/Ag(60).	43

4.4. Patrón de difracción de rayos X para la muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (60)/Henna.	44
4.5. Patrón de difracción de rayos X para la muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (90)/Henna.	45
4.6. Dispersión Raman para Fe_3O_4	47
4.7. Dispersión Raman para Henna/ Ag (60).	49
4.8. Dispersión Raman para $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (60) /Henna.	51
4.9. Espectro FTIR para la Fe_3O_4	53
4.10. Espectro FTIR para la Henna.	56
4.11. Espectro FTIR para la Henna/ Ag (60).	59
4.12. Espectro FTIR para la Henna/ Fe_3O_4	62
4.13. Espectro FTIR para la $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (60)/Henna.	65
4.14. a) Micrografía de transmisión electrónica, b) Distribución de tamaños para la muestra, c) Patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) y d) Espectro EDX para la muestra de magnetita sin funcionalizar.	68
4.15. a) Micrografía HRTEM para la muestra de magnetita sin funcionalizar. Ampliaciones de las nanopartículas de magnetita en las zonas b) naranja, c) rosa y d) verde. Reconstrucción de los planos y orientaciones cristalinas de las nanopartículas de magnetita en las zonas e) naranja, f) rosa y g) verde.	71
4.16. a) Micrografía de transmisión electrónica, b) Distribución de tamaños para la muestra y c) patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED).	72

4.17. a) Micrografía HRTEM para la muestra Ag-Henna. b) Ampliación de nanopartícula de Ag en la zona amarilla con patrón de difracción de electrones.	73
4.18. a) Micrografía de transmisión electrónica, b) Distribución de tamaños para la muestra, c) patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED).	74
4.19. a) Micrografía HRTEM para la muestra Fe_3O_4 -Henna. b) Ampliación de nanopartícula de Ag en la zona amarilla con patrón de difracción de electrones.	77
4.20. a) Micrografía de transmisión electrónica, b) Distribución de tamaños para la muestra y c) patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED).	78
4.21. a) Micrografía HRTEM para la muestra Fe_3O_4 -Ag(90)-Henna. b), c) y d) Ampliación de nanopartículas de Fe_3O_4 -Ag(90)-Henna en distintas zonas.	81
4.22. Espectro de absorción UV-Vis de las nanopartículas de Fe_3O_4	88
4.23. Espectro de absorción UV-Vis de las nanopartículas de Ag.	89
4.24. Espectro de absorción UV-Vis de la Henna.	90
4.25. Espectro de absorción UV-Vis de la Henna/Ag (60).	91
4.26. Espectro de absorción UV-Vis de la Henna/ Fe_3O_4	93
4.27. Espectro de absorción UV-Vis de la Fe_3O_4 /Ag (60)/Henna.	94
4.28. Espectro de absorción UV-Vis de la Fe_3O_4 /Ag (90)/Henna.	95
4.29. Band gap directo e indirecto de los nanocompuestos: a,b) Fe_3O_4 ; c,d) Henna- Fe_3O_4 ; e,f) Fe_3O_4 -Ag(60)-Henna.	97

4.30. Band gap directo e indirecto del nanocompuesto: a,b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}(90)\text{-}$ Henna.	98
--	----

ÍNDICE DE TABLAS

4.1. Tamaño de cristalito y microdeformaciones para los planos cristalinos de la Fe_3O_4	41
4.2. Asignación de modos vibracionales para la Fe_3O_4	48
4.3. Asignación de modos vibracionales observados en el espectro FTIR de las NPs de Fe_3O_4	55
4.4. Asignación de bandas vibracionales para la Henna.	58
4.5. Asignación de bandas vibracionales para la Henna/Ag (60)	61
4.6. Asignación de bandas vibracionales para la muestra Henna- Fe_3O_4 . . .	64
4.7. Asignación de bandas vibracionales para la Fe_3O_4 /Ag (60)/Henna . . .	67
4.8. Composición de la muestra de magnetita sin funcionalizar.	70
4.9. Composición de la muestra de Fe_3O_4 -Henna.	76
4.10. Composición de la muestra de Fe_3O_4 -Ag-Henna.	80
4.11. Cálculo de moles a partir de las masas y masas molares de los reactivos	83

AGRADECIMIENTOS

A mi amigo Adolfo quien fue mi fuente de sabiduría y fortaleza, gracias por ser mi apoyo incondicional. Sin ti, este logro no habría sido posible. Cada éxito alcanzado también te pertenece.

A mi amigo Edgar por estar siempre presente y brindarme su apoyo cuando más lo necesité. Gracias a ti hoy puedo celebrar este logro.

A mi familia por darme fuerzas y apoyarme siempre a pesar de la distancia, por el sacrificio y amor incondicional, siempre han sido y serán la luz que me guía.

A mi esposo, por mostrarme su apoyo para que siguiera superándome académicamente.

A los que ya no están, pero me cuidan desde el cielo.

A mi directora de tesis, la Dra. Raquel Mendoza Reséndez por su respaldo profesional, motivación inquebrantable y confianza en mi trabajo.

Al Dr. Enrique Díaz Barriga Castro y al Centro de Investigaciones en Química Aplicada (CIQA) por su colaboración en la caracterización estructural y morfológica de los nanocompuestos.

Al Dr. Edgar Martínez Guerra por sus comentarios y retroalimentación para mejorar este trabajo.

A la Dra. Raquel Murillo por su valiosa orientación y amistad.

A la SECIHTI por la beca concedida que permitió llevar a cabo esta investigación.

A la Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas (FCFM) y a la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) por brindar las instalaciones para llevar a cabo este trabajo y por la oportunidad de formarme académicamente en este país.

RESUMEN

Lic. Claudia Garcia Rodriguez.

Candidata a obtener el grado de Maestría en Ingeniería Física Industrial

Universidad Autónoma de Nuevo León.

Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas.

Título: NANOCOMPUESTOS DE MAGNETITA/PLATA/HENNA PARA SU APLICACIÓN
EN BIOMEDICINA.

Número de páginas: 110.

La Fe_3O_4 es un óxido de hierro con estructura de espinela inversa y propiedades superparamagnéticas a escala nanométrica. Estas características, junto con su biocompatibilidad y facilidad de funcionalización superficial, la convierten en un material atractivo para aplicaciones biomédicas. La presente tesis se enfoca en el diseño, síntesis y caracterización de nanocompuestos híbridos formados por nanopartículas de Fe_3O_4 , Ag y henna (*Lawsonia inermis*), con potencial aplicación como agentes antibacterianos. Las nanopartículas de magnetita se sintetizaron mediante el método de coprecipitación; posteriormente, fueron funcionalizadas con Ag mediante reducción química en presencia del extracto vegetal, que actuó como agente reductor y estabilizante natural. Los nanocompuestos obtenidos fueron caracterizados mediante técnicas estructurales y espectroscópicas. El análisis por DRX evidenció la formación de fases cristalinas correspondientes a Fe_3O_4 y Ag, además de permitir el cálculo del tamaño de cristalito mediante la ecuación de Scherrer. La espectroscopía Raman y FTIR confirmaron la presencia de grupos funcionales del extracto de henna y la estructura espinela de la Fe_3O_4 . La espectroscopía UV-Vis permitió identificar la banda plasmónica característica de Ag y evaluar el comportamiento óptico del sistema.

Firma Director: _____
Dra. Raquel Mendoza Reséndez

ABREVIATURAS

Ag	Plata
AgNps	Nanopartículas de plata
DRX	Difracción de rayos X
Fe ₃ O ₄	Magnetita
FTIR	Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier
Nps	Nanopartículas
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SPR	Resonancia de Plasmones Superficiales
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
UV-Vis	Espectroscopía Ultravioleta-Visible

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.0.1 PROBLEMA DE ESTUDIO

La combinación de óxidos de hierro, metales nobles y compuestos de origen natural ha dado lugar a nanocompuestos con propiedades interesantes para el desarrollo de materiales funcionales en el ámbito biomédico. Sin embargo, la optimización de sus propiedades magnéticas continúa siendo un desafío significativo. Un diseño adecuado permite que estos nanomateriales respondan a campos magnéticos externos, facilitando su control y direccionamiento en entornos experimentales y potencialmente en aplicaciones clínicas. Al mismo tiempo, resulta fundamental asegurar su biocompatibilidad, a fin de garantizar su seguridad y eficacia en entornos biológicos.

1.0.2 HIPÓTESIS

Las nanopartículas de magnetita sintetizadas por coprecipitación podrían ser funcionalizadas con plata y extracto de henna, formando un nanocompuesto híbrido con posibles propiedades antibacterianas mejoradas debido a la sinergia entre los componentes metálicos y orgánicos.

1.0.3 OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nanopartículas de magnetita funcionalizadas con plata y extractos naturales como la henna y caracterizar dichos sistemas (magnetita/plata/henna) con posibles aplicaciones en el combate contra bacterias.

1.0.4 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanomateriales de óxidos de hierro en fase espinela (Fe_3O_4), en escalas menores a 100 nm.
- Diseñar nanocompuestos núcleo/coraza/extracto natural de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Henna}$.
- Determinar la estructura cristalina de los sistemas utilizando difracción de rayos X.
- Examinar los modos vibracionales presentes en cada nanocompuesto mediante espectroscopía FTIR/espectroscopía Raman.
- Determinar las propiedades morfológicas de las nanopartículas para cada sistema empleando TEM.
- Estudiar las propiedades ópticas de los sistemas de nanocompuestos mediante espectroscopía UV-Vis.

1.0.5 JUSTIFICACIÓN

Estos materiales ofrecen un potencial innovador para el control y tratamiento de infecciones bacterianas. Su singular combinación de propiedades magnéticas y su capacidad para interferir con la viabilidad bacteriana los convierte en candidatos idóneos para el desarrollo de nuevas estrategias antimicrobianas y sistemas dirigidos de liberación de fármacos. Su aplicación podría contribuir considerablemente al

progreso de la biomedicina, aportando nuevas herramientas para mejorar la salud y el bienestar de las personas. Esta investigación se enfocará particularmente en el estudio de nanocompuestos con posible aplicación en el combate contra bacterias.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 NANOTECNOLOGÍA Y MATERIALES FUNCIONALES

La nanotecnología es una ciencia enfocada a la investigación, diseño, manipulación y aplicación de materiales y sistemas cuyas dimensiones se sitúan en el rango comprendido entre 1 y 100 nanómetros. A esta escala, los materiales adquieren propiedades distintivas que no se presentan en su estado macroscópico, como resultado de efectos cuánticos, un mayor cociente superficie-volumen y fenómenos de confinamiento electrónico [1, 2]. Estas particularidades han permitido el desarrollo de una nueva generación de materiales conocidos como nanomateriales funcionales, diseñados para desempeñar funciones específicas en áreas como la biomedicina, catálisis, electrónica, energía y el medio ambiente [3]. Los nanomateriales funcionales se caracterizan por su capacidad para llevar a cabo funciones específicas o reaccionar ante estímulos del entorno, tales como el pH, la temperatura, la luz o los campos magnéticos. Esta capacidad de respuesta controlada los convierte en elementos esenciales para el desarrollo de tecnologías avanzadas [4, 5]. Dentro de esta clase, destacan los nanocompuestos híbridos, estructuras que integran materiales de distinta naturaleza (como metales, óxidos metálicos y compuestos de origen orgánico o natural) con el fin de combinar y potenciar distintas propiedades en un único sistema.

2.1.1 ESCALA NANOMÉTRICA Y PROPIEDADES EMERGENTES

Los materiales cambian su comportamiento de forma radical al ser manipulados a escala nanométrica. La reducción de partículas a dimensiones de pocos nanómetros induce propiedades emergentes ausentes en la forma masiva del mismo material. Estas nuevas características pueden manifestarse en aspectos ópticos, electrónicos, magnéticos, mecánicos, térmicos o catalíticos, y resultan del predominio de efectos físicos y químicos que solo se hacen evidentes a nivel nanoscópico. Estas propiedades se originan por varios factores claves:

- Alta relación superficie-volumen: Cuando las dimensiones de una partícula se reducen, la razón de átomos en la superficie respecto al número total de estos en el volumen total aumenta considerablemente, lo cual genera una mayor cantidad de sitios activos que incrementa notablemente la reactividad química, la capacidad de adsorción y la interacción con el entorno. Esta propiedad es ampliamente aprovechada en diversas aplicaciones tecnológicas, incluyendo la catálisis, la fabricación de sensores altamente sensibles y el desarrollo de sistemas de liberación controlada de fármacos.
- Confinamiento cuántico: En estructuras tan pequeñas, el movimiento de los electrones se ve restringido espacialmente, lo que modifica los niveles de energía permitidos. Esta restricción modifica las propiedades electrónicas y ópticas del material, como la absorción de luz, el ancho de banda y la emisión fluorescente.
- Efectos de borde o efectos superficiales: La disposición atómica en la superficie difiere a la encontrada en el volumen, esto genera irregularidades y coordinaciones atómicas incompletas que cambian las propiedades físico-químicas, pues los enlaces superficiales pueden ser más reactivos o inestables.
- Modificación de los estados electrónicos: La estructura electrónica de los materiales también puede cambiar a escala nanométrica. Por ejemplo, en nanopartículas metálicas se manifiesta un ensanchamiento característico de las ban-

das electrónicas. Estas alteraciones inducidas por el tamaño tienen un impacto directo en propiedades fundamentales, tales como la conductividad eléctrica, la energía de ionización y otras características intrínsecamente relacionadas con el comportamiento electrónico del material.

Un ejemplo de estas propiedades emergentes se observa en las nanopartículas de plata, que exhiben una actividad antimicrobiana considerablemente superior a la de la plata en estado macroscópico. Esto se debe a la mayor área superficial disponible que permite la liberación más eficiente de iones de plata [6]. Por otra parte, las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) presentan un comportamiento superparamagnético, una propiedad inexistente en el volumen. Esta característica permite su manipulación mediante campos magnéticos, abriendo paso a aplicaciones biomédicas como la hipertermia magnética para el tratamiento tumoral o la separación celular por direccionamiento magnético o técnicas de captura [7].

2.1.2 COMPOSICIÓN Y DISEÑO DE NANOCOMPUESTOS HÍBRIDOS

Los nanocompuestos híbridos representan una clase de materiales avanzados diseñados mediante la integración controlada de dos o más componentes a escala nanométrica, donde al menos uno de ellos posee propiedades funcionales específicas. En estos materiales, suele integrarse una fase inorgánica con una fase orgánica. Esta combinación da lugar a estructuras en las que se integran las ventajas de cada componente, produciendo efectos sinérgicos que superan el comportamiento individual de sus constituyentes [8]. En el ámbito biomédico, la combinación de compuestos orgánicos con actividad biológica con nanopartículas inorgánicas dotadas de propiedades antimicrobianas permite el desarrollo de sistemas más biocompatibles y eficaces [9]. A continuación, se enuncian algunas ventajas de la utilización de nanocompuestos híbridos.

- Mejoras en las propiedades mecánicas: la incorporación de nanopartículas en

matrices poliméricas refuerza la estructura del material, aumentando su resistencia, rigidez y durabilidad.

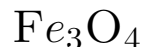
- Respuestas magnéticas controlables: se obtienen mediante la distribución de nanopartículas de óxidos magnéticos, como la Fe_3O_4 , esto permite desarrollar materiales con comportamiento superparamagnético o ferromagnético.
- Actividad antimicrobiana efectiva: la incorporación de nanopartículas de metales nobles como la plata o el cobre que pueden alterar o romper membranas celulares, generar especies reactivas de oxígeno y desestabilizar procesos metabólicos en microorganismos patógenos.
- Compatibilidad biológica mejorada: alcanzada al integrar extractos naturales con propiedades antioxidantes, antiinflamatorias o antimicrobianas como recubrimientos. Estos compuestos reducen la toxicidad y mejoran la interacción del nanocompuesto con sistemas biológicos.

Una estrategia común de síntesis implica el uso de una estructura tipo núcleo-coraza (core-shell). En este sistema, un núcleo central (frecuentemente compuesto por un óxido de hierro como Fe_3O_4), se recubre con una capa metálica, por ejemplo, plata. Esta superficie puede ser modificada con agentes orgánicos o extractos naturales, con el fin de conferir propiedades funcionales adicionales. Esta configuración ofrece múltiples ventajas: protección efectiva al núcleo frente a la oxidación o la agregación, reduce posibles efectos tóxicos y potencia su actividad biológica. Los sistemas core-shell se consideran altamente prometedores para aplicaciones en el ámbito biomédico, farmacológico y ambiental [10, 11, 12].

La síntesis de nanocompuestos híbridos puede realizarse a través de métodos de síntesis fisicoquímicos convencionales como: la coprecipitación [13], la reducción química [14] o la solvotermia [15], que permiten un control preciso sobre las características del material. En los últimos años ha cobrado relevancia el uso de métodos de síntesis verde, los cuales emplean agentes reductores y estabilizantes de origen

natural, frecuentemente extraídos de plantas [16]. Esta alternativa reduce el uso de sustancias peligrosas y se alinea con los principios de la química sustentable, promoviendo procesos más seguros, económicos y respetuosos con el medio ambiente.

2.2 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LA MAGNETITA



La Fe_3O_4 es una de las formas más estables de óxido de hierro y presenta propiedades fisicoquímicas singulares. Estas características hacen que este material tenga diversas aplicaciones, como la descontaminación ambiental, la medicina, la catálisis y el desarrollo de nanomateriales con efectos antimicrobianos [17]. A continuación, se presenta una descripción detallada de su estructura cristalina, su comportamiento magnético característico, métodos de síntesis más relevantes y aspectos cruciales relacionados con su estabilidad coloidal y modificación de su superficie.

2.2.1 ESTRUCTURA ESPINELA Y CARACTERÍSTICAS MAGNÉTICAS

La magnetita es un óxido con estructura tipo espinela inversa. Puede representarse como $(\text{Fe}^{3+})[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, indicando que los iones Fe^{3+} se encuentran tanto en las posiciones tetraédricas como en las octaédricas, mientras que los iones Fe^{2+} se localizan exclusivamente en las octaédricas. Esta distribución hace que corresponda a una estructura *FCC* (cúbica centrada en las caras), con grupo espacial *$Fd\bar{3}m$* [18, 19].

Desde el punto de vista magnético, la Fe_3O_4 posee propiedades que provienen de la interacción entre los momentos magnéticos de los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} . Esta interacción genera un acoplamiento antiferromagnético entre las subredes tetraédricas y octaédricas, donde los iones Fe^{3+} se ubican en ambos tipos de sitios con orientaciones

opuestas, anulando sus momentos magnéticos entre sí. Sin embargo, los iones Fe^{2+} generan un momento magnético neto al no estar compensados. Como resultado, este material se caracteriza por una susceptibilidad magnética alta y una temperatura de Curie de aproximadamente 858 K [19].

En el rango nanométrico estas partículas pueden presentar un comportamiento superparamagnético. En este caso, las nanopartículas no conservan magnetización al retirar un campo externo, lo que evita su aglomeración permanente. En biomedicina esta propiedad se explota para la administración dirigida de fármacos, la terapia magnética y como agentes de contraste en resonancia magnética, permitiendo una manipulación segura y eficaz mediante campos magnéticos externos [20].

2.2.2 MÉTODOS DE SÍNTESIS

Las nanopartículas de Fe_3O_4 pueden obtenerse mediante distintas técnicas de síntesis, que ofrecen diversas ventajas dependiendo del nivel de control deseado sobre parámetros como el tamaño de partícula, la morfología, la pureza del material y la posibilidad de modificar su superficie [7, 21].

■ Coprecipitación

Es una de las técnicas más comunes y accesibles para la obtención de estas nanopartículas. Este método se basa en la reacción química entre sales de hierro en dos estados de oxidación distintos (Fe^{2+} y Fe^{3+}) dentro de una solución acuosa alcalina utilizando agentes básicos como hidróxido de sodio o amoníaco, usualmente bajo una atmósfera inerte para prevenir la oxidación no deseada. La reacción general puede representarse como:



Las condiciones experimentales, tales como el pH, la temperatura, la velocidad

de agitación y la concentración de los precursores son determinantes en las propiedades físicas y magnéticas de las nanopartículas obtenidas [22].

- **Hidrotermal**

El método hidrotermal consiste en la síntesis de nanopartículas mediante el sometimiento de precursores a condiciones extremas de temperatura y presión dentro de un recipiente sellado (generalmente un autoclave). Durante el proceso, se emplean sales de hierro en sus formas férrica y ferrosa, junto con una base fuerte (como NaOH o NH_4OH), bajo condiciones reguladas de temperatura (usualmente entre 120–200 °C) y presión autógena. Estas condiciones de síntesis favorecen una nucleación controlada y un crecimiento lento de los cristales, lo que da como resultado nanopartículas con una estructura más uniforme y definida [23].

- **Solvothermal**

El método solvothermal es una variante del proceso hidrotermal, pero en lugar de utilizar agua como medio de reacción, se emplean disolventes orgánicos (como etilenglicol, etanol o dimetilformamida). El uso de solventes orgánicos permite no solo disolver los precursores metálicos, sino también actuar como agentes reductores y estabilizantes. En muchos casos, el solvente ayuda a controlar el tamaño y la forma de las nanopartículas al limitar el crecimiento de los cristales [24].

- **Síntesis asistida por radiación (ultrasonido o microondas)**

En esta técnica se utiliza energía externa no convencional, como ultrasonido o microondas, para acelerar la síntesis de nanopartículas. En el caso del ultrasonido, las ondas sonoras generan burbujas de cavitación que colapsan violentamente, mientras que las microondas inducen un calentamiento interno rápido y homogéneo. Ambos métodos intensifican la transferencia de masa y calor, promoviendo una nucleación más rápida y uniforme. Estas condiciones aceleran la formación de magnetita y pueden mejorar su dispersión sin necesidad de tiempos de reacción prolongados [24].

- **Sol-gel**

El método sol-gel se basa en la transformación gradual de una solución coloidal (sol) en una estructura sólida continua (gel), a partir de la hidrólisis y policondensación de precursores metálicos. En el caso de la magnetita, se utilizan precursores metálicos (como sales o alcoholatos de hierro) que, al reaccionar en solución con agua y un agente gelificante (como alcoholes o ácidos), dan lugar a la formación de una red tridimensional de óxidos metálicos dispersos de manera homogénea. Posteriormente, el gel se seca y se calcina para obtener nanopartículas [24].

2.2.3 ESTABILIDAD COLOIDAL Y FUNCIONALIZACIÓN SUPERFICIAL

Las nanopartículas de magnetita presentan una marcada tendencia a formar aglomerados debido a las intensas interacciones dipolares entre sus momentos magnéticos y a su elevada energía superficial. Esta agregación reduce considerablemente su área superficial efectiva, lo que puede limitar su rendimiento en diversas aplicaciones. Para preservar sus características funcionales, es esencial mantener una buena estabilidad coloidal, lo que implica lograr una dispersión homogénea en suspensión, evitando tanto la sedimentación como la unión entre ellas [21].

La estabilidad coloidal se logra principalmente a través de los siguientes mecanismos:

- **Modificación del pH y control de la fuerza iónica del entorno**

La modificación del pH influye en la carga superficial de las nanopartículas, un parámetro crucial para su estabilidad coloidal. Asimismo, controlar la fuerza iónica del entorno permite mantener la estabilidad de la doble capa eléctrica que rodea las nanopartículas, ayudando a prevenir su aglomeración.

- **Uso de agentes estabilizantes**

Para mitigar la tendencia a la aglomeración de partículas en suspensión también se pueden utilizar compuestos estabilizadores, por ejemplo, tensoactivos como el ácido oleico y el bromuro de cetiltrimetilamonio ($C_{19}H_{42}BrN$), polímeros sintéticos como polietilenglicol (PEG) o alcohol polivinílico (PVA), así como biopolímeros naturales como la quitosana, entre otros. Estos materiales generan barreras estéricas o electrostáticas que obstaculizan la proximidad física entre partículas, preservando su dispersión dentro del medio.

- **Funcionalización superficial**

La modificación química de la superficie de las nanopartículas surge como una estrategia eficaz para optimizar su estabilidad y compatibilidad con otros materiales. La funcionalización se logra a través de interacciones físicas, como la adsorción molecular, o mediante la unión covalente a grupos funcionales específicos.

La funcionalización desempeña un papel fundamental en la mejora de propiedades clave como la biocompatibilidad, la especificidad y la eficacia antimicrobiana de los nanocompuestos basados en magnetita. En sistemas híbridos, como Fe_3O_4/Ag o Fe_3O_4 recubierta con extractos naturales, la funcionalización facilita la unión de metales nobles o compuestos bioactivos, actuando como una interfaz efectiva para la incorporación de componentes con propiedades terapéuticas o antimicrobianas.

2.3 NANOPARTÍCULAS DE PLATA ($AgNPs$)

Las nanopartículas de Ag han captado una notable atención científica [6]. Su elevada relación superficie-volumen, junto a sus características ópticas, electrónicas, catalíticas y antimicrobianas, las convierten en materiales muy versátiles. En este capítulo se abordan sus propiedades más relevantes, los principales métodos de síntesis y su capacidad de formar sistemas híbridos con óxidos metálicos.

2.3.1 PROPIEDADES ÓPTICAS, ELECTRÓNICAS Y DE SUPERFICIE

Las nanopartículas de plata presentan resonancia de plasmones de superficie localizada. Este fenómeno se manifiesta cuando los electrones libres en la superficie metálica vibran colectivamente como respuesta a la incidencia de radiación electromagnética. Esta interacción produce una fuerte absorción, generalmente entre 390 y 450 nm, lo que da lugar a colores intensos en las dispersiones coloidales [25].

En términos electrónicos, las AgNPs se caracterizan por su alta conductividad, lo que les permite participar eficientemente en procesos de transferencia de carga. Como resultado, las nanopartículas de plata se utilizan en áreas como la fotocatálisis, el desarrollo de sensores y dispositivos electrónicos que requieren materiales con respuesta rápida y eficiente a estímulos eléctricos [25].

En cuanto a sus propiedades superficiales se caracterizan por tener una gran superficie activa debido a su reducido tamaño, lo que les confiere una reactividad considerable. Su superficie puede ser modificada mediante la incorporación de ligandos, polímeros o compuestos biológicos, permitiendo ajustar características como la estabilidad en medios coloidales, la dispersión y la actividad biológica. Además, la plata metálica, como mencionamos con anterioridad, posee una potente actividad antimicrobiana, vinculada a la liberación de iones Ag^+ y la generación de especies reactivas de oxígeno, que interfieren en procesos celulares esenciales de los microorganismos [25].

2.3.2 MECANISMOS DE FORMACIÓN: REDUCCIÓN QUÍMICA, ELECTROQUÍMICA Y VERDE

Las AgNPs pueden obtenerse mediante distintos métodos de síntesis, entre los más utilizados se encuentran la reducción química, la reducción electroquímica y la síntesis verde [6].

- **Reducción química:** Se basa en la reducción de sales de plata, comúnmente nitrato de plata (AgNO_3), utilizando agentes reductores como el citrato de sodio, borohidruro de sodio (NaBH_4) o ácido ascórbico. Se incorporan agentes estabilizantes como PVP, PEG o surfactantes para evitar la aglomeración de las nanopartículas. La modulación de parámetros como la concentración de los reactivos, el pH, la temperatura y el tiempo de reacción permite controlar el tamaño y la forma de las AgNPs obtenidas mediante esta técnica [26].
- **Reducción electroquímica:** Consiste en disolver plata metálica desde un electrodo anódico y depositarla en forma reducida en el cátodo, bajo condiciones controladas de corriente y voltaje. Aunque requiere equipo especializado para su implementación, no requiere grandes cantidades de reactivos químicos, lo que la convierte en una técnica más limpia y menos tóxica [26].
- **Síntesis verde:** Este enfoque ecológico para la producción de nanopartículas de plata emplea extractos naturales de origen vegetal, microbiano o algal como agentes tanto reductores como estabilizantes, aprovechando la capacidad de compuestos bioactivos como flavonoides, terpenos y polifenoles para facilitar la reducción de iones metálicos y estabilizar las nanopartículas resultantes. Uno de los desafíos de este método es el control de la morfología y el tamaño de nanopartículas [26].

2.3.3 INTERACCIONES CON ÓXIDOS METÁLICOS Y ESTRUCTURAS HÍBRIDAS

Las nanopartículas de plata pueden integrarse con óxidos metálicos formando estructuras híbridas. Esta combinación permite aprovechar las propiedades distintivas de cada material, dando lugar a compuestos con características sinérgicas mejoradas en comparación a las que presentan por separado.

La combinación de AgNPs con Fe_3O_4 da lugar a nanocompuestos que reúnen propiedades magnéticas y actividad antibacteriana. En esta estructura, la magnetita funciona como un soporte que permite la recuperación del material mediante un campo magnético, mientras que la Ag aporta su ya conocida actividad antimicrobiana [27]. Del mismo modo, la incorporación de AgNPs a óxidos puede potenciar la actividad fotocatalítica de estos materiales, ya que facilita la separación de los pares electrón-hueco e incrementa la capacidad de absorción de luz en el espectro visible [28].

Para la obtención de estructuras híbridas AgNPs/óxidos metálicos, se emplean diversas técnicas de síntesis, entre ellas la coprecipitación, el método sol-gel, la impregnación y los ensamblajes mediados por ligandos [27, 29]. La zona de contacto entre la plata y el óxido metálico es un factor clave, dado que puede influir en la eficiencia del transporte de carga, la liberación iónica y la estabilidad coloidal.

2.4 COMPUESTOS DERIVADOS DE HENNA (*Lawsonia inermis*) COMO AGENTES ESTABILIZANTES

La *Lawsonia inermis*, comúnmente conocida como henna, ha sido utilizada desde tiempos antiguos como colorante natural [30]. En los últimos años ha cobrado relevancia en el ámbito de la nanotecnología verde debido a sus propiedades químicas y biológicas [31]. Los extractos de henna contienen compuestos bioactivos capaces de actuar como agentes reductores y estabilizantes en la síntesis de nanopartículas metálicas.

2.4.1 COMPONENTES ACTIVOS CON GRUPOS FUNCIONALES FENÓLICOS Y CARBONÍLICOS

El extracto de henna se distingue por su abundancia en metabolitos secundarios, incluyendo flavonoides, taninos, triterpenos, alcaloides y quinonas. Su componente más activo es la lawsona (2-hidroxi-1,4-naftoquinona). Estos compuestos presentan grupos funcionales como los fenólicos (-OH) y carbonílicos (C=O), que son clave para facilitar tanto la reducción de iones metálicos como la estabilización de las nanopartículas generadas durante la síntesis [31].

Los grupos fenólicos, con su capacidad de donar electrones, facilitan la reducción de iones metálicos como Ag^+ y Fe^{3+} a sus estados elementales (Ag^0 y Fe^0). A su vez, los grupos carbonílicos, especialmente los presentes en compuestos como la lawsona, pueden participar en reacciones redox adicionales y, de manera significativa, formar enlaces de coordinación con átomos metálicos, contribuyendo a la reducción de los iones y la estabilización de las nanopartículas resultantes [31].

2.4.2 CAPACIDAD REDUCTORA Y ESTABILIZANTE EN SÍNTESIS VERDE

Como se mencionó anteriormente, debido a estos grupos funcionales, estos extractos pueden desempeñar un papel dual en la síntesis verde de nanopartículas: por un lado, actúan como agentes reductores al transformar los iones metálicos en su forma elemental, y por otro, como estabilizantes al cubrir la superficie de las nanopartículas recién formadas. Esta capa superficial evita que las partículas se aglomeren, contribuyendo a mantener la estabilidad coloidal del sistema.

Al tratarse de un recurso vegetal abundante y económico, la henna se presenta como una opción viable y sostenible, particularmente adecuada para el diseño de tecnologías respetuosas con el entorno.

2.4.3 INTERACCIONES SUPRAMOLECULARES Y FORMACIÓN DE COMPLEJOS METÁLICOS

Los componentes activos del extracto de henna pueden estabilizar las nanopartículas no únicamente por medio de enlaces covalentes o de coordinación, sino también a través de interacciones supramoleculares, como enlaces por puente de hidrógeno, interacciones π - π y fuerzas de Van der Waals. Estas interacciones facilitan la formación de una matriz orgánica flexible alrededor de las nanopartículas. La matriz mejora la estabilidad general del sistema, previniendo la agregación, y también puede influir en las propiedades superficiales de las nanopartículas, afectando su reactividad y selectividad.

La lawsona puede actuar como ligando al coordinarse con centros metálicos, facilitando la formación de enlaces metal-orgánico que estabilizan la estructura del material. Esta propiedad favorece una distribución homogénea de las nanopartículas y mejora su rendimiento en aplicaciones como la actividad antimicrobiana, la catálisis o los sistemas de liberación controlada [31].

2.5 INTERACCIÓN ENTRE COMPONENTES DEL NANOCOMPUESTO $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{HENNA}$

Al reunir en una sola estructura propiedades magnéticas, actividad antimicrobiana y estabilización a partir de recursos naturales, la elaboración de nanocompuestos híbridos de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{henna}$ surge como una propuesta avanzada dentro de la nanotecnología sustentable. La interacción entre estos tres elementos es clave para determinar la arquitectura del sistema, su comportamiento funcional y su estabilidad. A continuación, se abordan los aspectos más relevantes de dicha interacción.

2.5.1 FORMACIÓN DE ESTRUCTURAS NÚCLEO-CORAZA O SISTEMAS MIXTOS

Frecuentemente este tipo de sistemas adopta una estructura tipo núcleo-coraza (core-shell), donde el óxido de hierro funciona como núcleo magnético, y sobre él se deposita una capa de AgNPs. Luego la superficie se recubre con extracto de henna, que actúa como agente estabilizador externo. Sin embargo, también es posible obtener configuraciones menos ordenadas, en las que tanto la Ag como metabolitos de henna se distribuyen de forma más heterogénea alrededor de las partículas de Fe_3O_4 , dando lugar a estructuras mixtas [25].

La morfología final que adopta el sistema está condicionada por distintas variables, incluyendo el orden en que se incorporan los componentes, las condiciones del proceso de síntesis como el pH, la temperatura y la concentración, así como la compatibilidad química entre ellos. Esta estructura afecta las características físico-químicas del nanocompuesto e impacta su funcionalidad, influyendo en la eficiencia de recuperación magnética, la capacidad antimicrobiana y la dispersión en medios líquidos.

2.5.2 COMPATIBILIDAD QUÍMICA Y SINERGIA EN PROPIEDADES SUPERFICIALES

Una ventaja importante de este nanocompuesto híbrido reside en la favorable compatibilidad química entre sus componentes [9]. La superficie de las partículas de magnetita posee grupos hidroxilo capaces de establecer enlaces de hidrógeno o coordinaciones con los grupos funcionales que se encuentran tanto en las nanopartículas de plata como en los metabolitos presentes en la henna. Por otra parte, la alta reactividad superficial de las AgNPs favorece su unión con compuestos fenólicos y carbonílicos presentes en la henna.

La combinación de estas interacciones da lugar a una sinergia en la superficie del nanocompuesto: la plata proporciona actividad antimicrobiana, la magnetita aporta propiedades magnéticas que facilitan la manipulación o separación del nanocompuesto, y la henna contribuye a la estabilización de la estructura además de mejorar su biocompatibilidad. Esta unión refleja un desempeño funcional superior al que exhibiría cada elemento por sí solo.

2.5.3 INFLUENCIA EN ESTABILIDAD, DISPERSIÓN Y CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS

La inclusión de henna en el sistema aporta propiedades biológicas y desempeña un papel fundamental como agente estabilizador. Los metabolitos presentes en el extracto se adhieren a la superficie de las nanopartículas, formando una capa orgánica que evita la agregación y favorece una mejor dispersión del material en medios acuosos. Esta capa, rica en grupos funcionales, contribuye además a mantener la estabilidad coloidal del sistema frente a variaciones en el pH o la concentración iónica.

Del mismo modo, la presencia de la envoltura orgánica impacta en aspectos como la carga superficial (potencial zeta), el tamaño hidrodinámico y la reactividad química del nanocompuesto. De manera complementaria, la introducción de plata altera las características ópticas y electrónicas, mientras que la magnetita brinda la capacidad de manipular el material a través de campos magnéticos externos.

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 REACTIVOS

A continuación, se muestra una lista de los reactivos utilizados en esta investigación para efectuar las distintas síntesis:

- Cloruro férrico (FeCl_3 , Sigma-Aldrich, pureza $> 97\%$)
- Cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, Merck, pureza $> 98\%$)
- Hidróxido de amonio (NH_4OH , Merck, concentración 28–30 % (% w/w), CAS No. 1336-21-6)
- Nitrato de plata (AgNO_3 , Sigma-Aldrich, pureza $> 99\%$)
- Henna en polvo (100 % *Lawsonia inermis*, Naima Herbs)
- Agua destilada

Adoptando un enfoque cuantitativo se llevó a cabo la síntesis, funcionalización y caracterización de nanocompuestos. El objetivo fue desarrollar un sistema tipo core-shell basado en magnetita (Fe_3O_4) como núcleo, henna (*Lawsonia inermis*) como

agente funcionalizante natural y la plata (Ag) como coraza externa, con potenciales aplicaciones antibacterianas.

3.2 SÍNTESIS DE LOS NANOMATERIALES

3.2.1 PREPARACIÓN DEL EXTRACTO ACUOSO DE HENNA

El extracto natural se preparó disolviendo 5g de henna en polvo en 500 mL de agua destilada. Posteriormente, se puso en agitación constante y se calentó durante 30 minutos. Luego, se dejó reposar y se filtró utilizando una centrífuga para eliminar los residuos sólidos (Figura 3.1) [32].

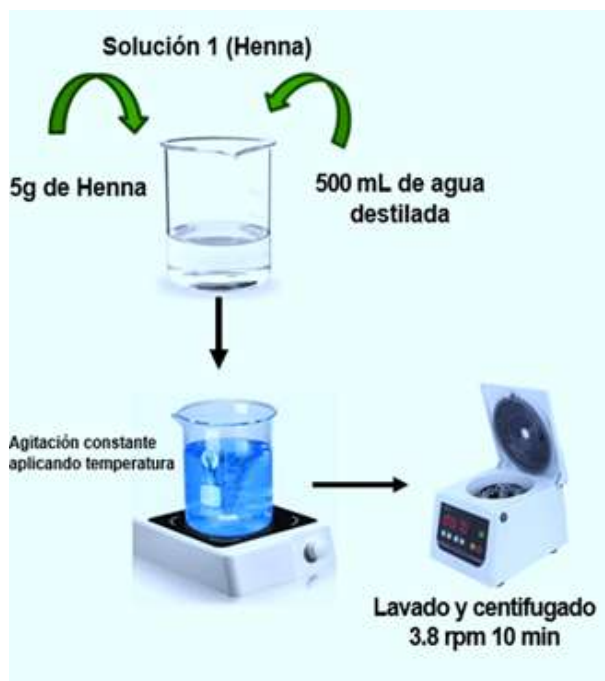


Figura 3.1: Preparación del extracto vegetal.

3.2.2 SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA (Fe_3O_4)

Se llevó a cabo mediante coprecipitación, disolviendo 0.0093 mol de cloruro férrico anhídrido (FeCl_3) y 0.0045 mol de cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en 60 mL de agua destilada. La mezcla se mantuvo bajo agitación constante a 70°C . Se añadió una solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) hasta alcanzar un pH alcalino, favoreciendo la precipitación de la espinela. El sólido negro obtenido fue separado por decantación magnética y lavado con agua destilada (Figura 3.2) [33].



Figura 3.2: Síntesis de Fe_3O_4 .

3.2.3 FUNCIONALIZACIÓN DE Fe_3O_4 CON EXTRACTO DE HENNA

12 mL de la suspensión de Fe_3O_4 fueron transferidos directamente a 28 mL del extracto acuoso de henna. La mezcla se mantuvo en agitación a temperatura ambiente durante un tiempo prolongado, favoreciendo la adsorción de compuestos bioactivos sobre la superficie de la magnetita.

3.2.4 RECUBRIMIENTO CON PLATA (Ag)

Una vez funcionalizada la magnetita con la henna, se procedió al crecimiento de la coraza de plata. Para ello, se le añadió una solución acuosa de nitrato de plata (AgNO_3) 0.1 M bajo agitación constante. La presencia de compuestos fenólicos (moléculas orgánicas con un anillo aromático al que está unido uno o más grupos hidroxilo ($-\text{OH}$)) y reductores naturales en la henna propició la reducción *in situ* de iones Ag^+ , permitiendo la nucleación heterogénea de nanopartículas de plata sobre la superficie funcionalizada. El producto resultante fue separado por decantación magnética, sometido a lavados con agua destilada, y finalmente secado a 60°C (Figura 3.3).

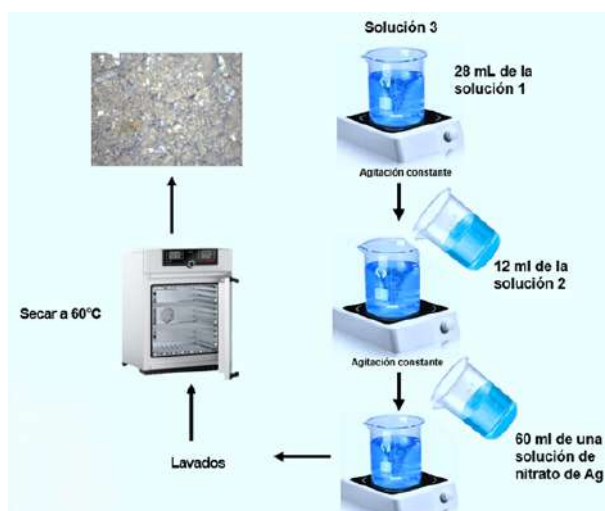


Figura 3.3: Síntesis de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}/\text{Henna}$.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Se realizaron análisis espectroscópicos para evaluar las propiedades estructurales y ópticas de los materiales obtenidos.

3.3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En un experimento de difracción de rayos X, al dirigir estos sobre una estructura cristalina, en su mayoría se reflejan en los distintos planos internos e interfieren de manera constructiva y destructiva creando un patrón de difracción detectable (Figura 3.4). Para que este fenómeno ocurra se debe cumplir que la distancia entre los átomos en el cristal sea comparable con la longitud de onda del haz incidente, lo cual se cumple perfectamente para las energías de los rayos X. El patrón de difracción que se obtiene cumple con la conocida Ley de Bragg ($n\lambda = 2d \sin \theta$), empleada para determinar parámetros estructurales como la distancia interplanar, así como la identificación de fases cristalinas (Figura 3.5).

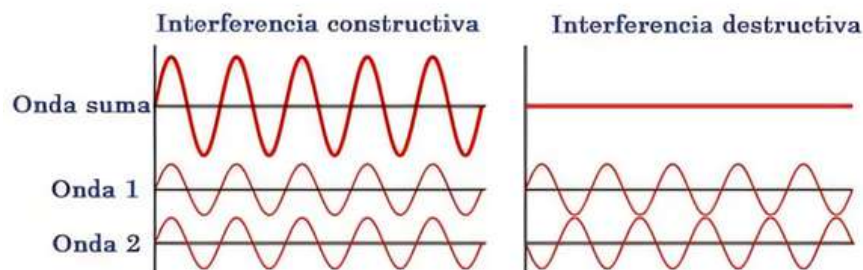


Figura 3.4: Interferencia en superposición de ondas coherentes.

De acuerdo con esta ley los máximos en intensidad del patrón de difracción se corresponden a interferencias constructivas que se van a obtener cuando la diferencia de camino óptico entre los rayos reflejados por distintos planos del cristal sea igual a un número entero de veces la longitud de onda, esto conlleva a la siguiente ecuación

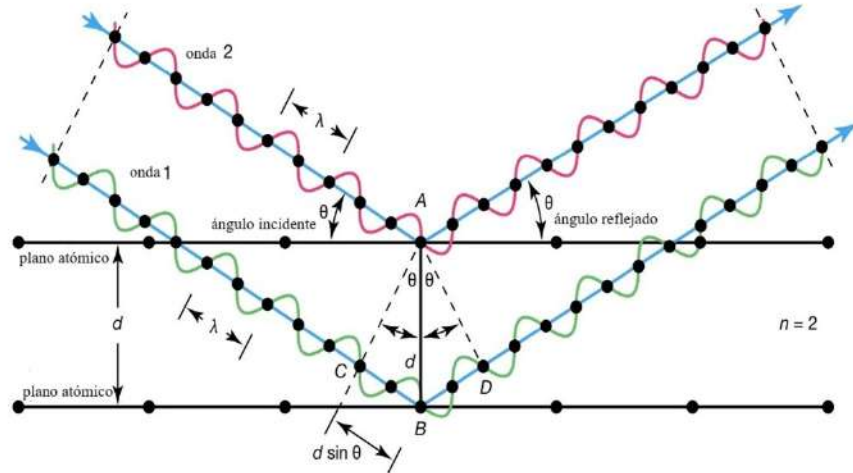


Figura 3.5: Reflexiones en los planos cristalinos durante la difracción de Bragg.

que relaciona la longitud de onda de los rayos X (λ), el ángulo de difracción (θ), y la distancia entre los planos del cristal (d):

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Donde:

- hkl -índices de Miller (especifican el plano de la difracción).

Para la interpretación de datos y el cálculo de parámetros estructurales a partir del patrón de DRX se han desarrollado una amplia gama de softwares diseñados para adaptarse a los distintos tipos de mediciones disponibles.

En DRX existen distintas geometrías experimentales que se eligen según el tipo de muestra y la información que se desea obtener. La más común es la geometría $\theta - 2\theta$ (Bragg-Bentano), donde la muestra gira un ángulo θ y el detector se mueve a 2θ [34]. Esta configuración es ideal para polvos policristalinos y películas gruesas, ya que permite detectar los planos paralelos a la superficie. Los datos para analizar en un difractograma son:

- Ubicación angular de los picos: indica en que ángulo se producen las difracciones, lo cual está relacionado con la estructura cristalina del material.
- Intensidad de los picos: puede evaluarse considerando la altura máxima de cada pico o, en análisis más detallados, mediante el cálculo del área que ocupa.
- Perfil de pico: la forma o anchura de los picos proporciona datos relevantes sobre la microestructura de la muestra, como el tamaño de cristal o posibles tensiones internas.

Ubicación de los picos de difracción

La posición angular de los picos está relacionada directamente con los índices de Miller. Para establecer esta relación, es necesario combinar la Ley de Bragg con la ecuación de espaciado interplanar pertinente al cristal específico en consideración [35]. Para estructuras cúbicas, esta relación se puede expresar de forma más directa y sencilla:

$$\frac{1}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

$$\sin^2 \theta = (\lambda^2 / 4a^2)(h^2 + k^2 + l^2)$$

Pueden derivarse ecuaciones análogas para diversos sistemas cristalinos. Las direcciones en las que se produce la difracción de un haz con longitud de onda constante están determinadas por el tipo de red cristalina y sus parámetros estructurales.

En esencia, la orientación de los picos de difracción está determinada exclusivamente por la geometría y dimensiones de la celda unitaria.

Recolección de datos

En un experimento típico de difracción, la correcta adquisición de datos demanda la precisa definición de parámetros de medición. El intervalo de escaneo se establece a partir de los ángulos de inicio y finalización. La resolución del análisis está influenciada por el tamaño del paso: cuanto más pequeño sea este valor, mayor será la resolución obtenida. Por otro lado, el tiempo asignado a cada paso influye en la proporción entre la intensidad de la señal y el nivel de ruido, y debe ajustarse según el tipo de análisis que se desea realizar.

Para calcular el tamaño promedio de cristal de los materiales sintetizados se utilizó la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

donde D representa el tamaño de cristal, K es la constante de forma o constante de Scherrer (puede variar de 0.89 a 1 dependiendo de la forma del cristal), λ es la longitud de onda de la radiación de rayos X, β es el ancho de la mitad del máximo (FWHM) del pico de difracción en radianes y θ es el ángulo de Bragg (en radianes). Esta ecuación es válida solo para cristales pequeños (generalmente menores a 100 nm). Además, asume que el ensanchamiento de los picos de difracción se debe solamente al tamaño de los cristalitos, por tanto, el tamaño calculado de estos debe considerarse como un límite inferior del tamaño real del cristal. Como complemento al cálculo del tamaño de cristal se evaluó la microdeformación (ε), de la red cristalina a partir del ensanchamiento de los picos de difracción. La ε calculada representa la desviación promedio de las distancias interplanares respecto al valor ideal, y brinda información sobre la calidad cristalina de la muestra.

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4\tan\theta}$$

3.3.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

La espectroscopía Raman se fundamenta en la interacción entre la luz y la materia a través del fenómeno de la dispersión Raman, donde los fotones incidentes experimentan un cambio de energía al interactuar con las moléculas. Estas variaciones energéticas proporcionan información sobre la composición química y la estructura molecular de la muestra. La utilidad de esta técnica radica en la capacidad para identificar compuestos, analizar concentraciones, investigar reacciones químicas y caracterizar las propiedades de distintos materiales. Entre sus principales ventajas se encuentran su carácter no destructivo, preparar la muestra previamente y la obtención rápida de resultados [36].

El espectrómetro Raman se compone de una fuente de luz monocromática, un sistema de dispersión de la luz, un detector y un sistema de análisis de datos. La fuente luminosa genera un haz que se dirige hacia la muestra, induciendo la dispersión de la luz. La luz dispersada se recolecta y se dirige al sistema de dispersión, el cual la separa en función de sus distintas longitudes de onda. El detector capta la intensidad de esta luz y los datos obtenidos se analizan.

Cuando una molécula interactúa con la radiación, la nube de electrones que la rodea se distorsiona temporalmente debido a la polarización inducida por la luz, lo que genera un estado de excitado transitorio. Al relajarse, la molécula emite un fotón en una dirección aleatoria, proceso conocido como dispersión de la luz. Si el fotón emitido mantiene la misma energía que el fotón incidente, se trata de una dispersión elástica, denominada dispersión Rayleigh. En este caso, la distorsión de la nube electrónica no altera la posición del núcleo, por lo que la molécula vuelve exactamente a su estado inicial. Alternativamente, el fotón dispersado puede diferir en energía

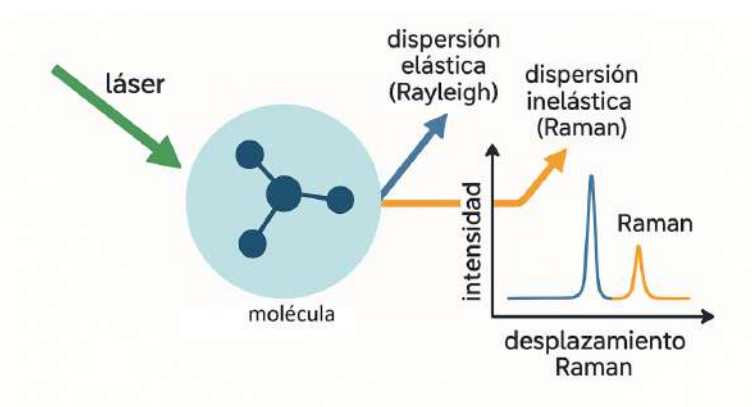


Figura 3.6: Experimento de dispersión Raman.

del incidente, dando lugar a la dispersión Raman, un proceso inelástico (Figura 3.6). Esta ocurre cuando la polarización de la nube electrónica induce una alteración momentánea en la posición nuclear, implicando una transferencia de energía. Existen dos variantes de dispersión Raman: la dispersión Stokes (cuando el fotón dispersado tiene menor energía que el incidente) y la dispersión anti-Stokes (cuando posee mayor energía) (Figura 3.7). Sin embargo, este tipo de dispersión es poco frecuente, ya que ocurre en aproximadamente un fotón por cada cien millones de fotones dispersados, siendo la dispersión Rayleigh mucho más común e intensa [37].

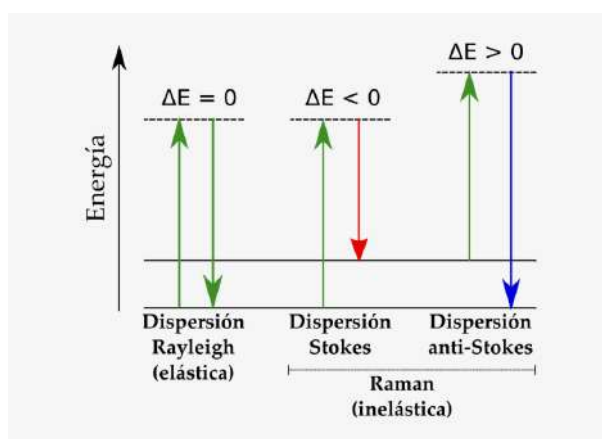


Figura 3.7: Variación energética de las dispersiones Raman y Rayleigh.

La variación de energía (ΔE) observada entre la radiación incidente y la que se dispersa corresponde a la diferencia de energía existente entre dos niveles energéticos

específicos de la molécula en cuestión.

Espectro Raman

El eje horizontal representa el número de onda (k), también denominado corrimiento Raman, cuya unidad de medida es cm^{-1} . Este valor está relacionado directamente con la variación de energía (ΔE) y con la frecuencia de vibración molecular (ω).

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\omega = k \cdot c$$

$$\Delta E = \hbar \cdot \omega$$

La intensidad de las señales en un espectro Raman está determinada por el número de fotones dispersados. En el espectro, la dispersión Rayleigh exhibe una intensidad máxima en la región central, ya que este tipo de dispersión elástica ocurre con mucha más frecuencia que la dispersión inelástica.

Los picos o máximos observados (también llamados bandas Raman o bandas vibracionales) corresponden a frecuencias específicas asociadas con las vibraciones moleculares. Estas bandas reflejan la diferencia energética entre la radiación incidente y la luz dispersada, y son una característica distintiva de la espectroscopía Raman, técnica que permite estudiar en detalle el comportamiento vibracional de las moléculas.

El esparcimiento Stokes, caracterizado por un incremento en la energía ($\Delta E > 0$), exhibe una intensidad superior en comparación con la dispersión anti-Stokes. Esto se explica por la distribución de Boltzmann, que determina que hay una mayor



Figura 3.8: Espectrómetro Raman Thermo Scientific.

población en los niveles energéticos bajos, favoreciendo así una señal más fuerte en el espectro de Stokes.

El eje vertical en un espectro Raman representa la intensidad de las bandas Raman. Esta intensidad se expresa comúnmente en unidades arbitrarias o conteos, y su valor se calcula a partir de una fórmula específica:

$$I = Kl\alpha^2\omega^4$$

Donde:

- K -constante de proporcionalidad en la que se encuentra la velocidad de la luz y la constante de Planck.
- l -potencia de la fuente usada para la excitación.
- α -tensor de polarizabilidad de la molécula.
- ω -frecuencia de la fuente.

En este trabajo se empleó un espectrómetro Raman DRX Raman Microscope de la marca Thermo Scientific, trabajando en un rango de 250 a 2000 cm^{-1} . La Figura 3.8 muestra el equipo empleado.

Se utilizó espectroscopía Raman con láser de 532 nm para identificar los modos vibracionales característicos de:

- La magnetita (vibraciones Fe–O)
- Los compuestos orgánicos de la henna
- Sistema funcionalizado completo

3.3.3 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

La FTIR utiliza radiación con energías entre 0.05-0.5eV (correspondientes al rango espectral de 4000 a 400 cm^{-1}) para la caracterización de materiales. Las moléculas absorben esta radiación en frecuencias específicas, lo que revela información sobre su estructura y composición química.

Esta técnica, de forma análoga a UV Vis y Raman, pero con diferente principio físico, emplea un interferómetro de Michelson, que permite registrar todas las frecuencias del espectro a la vez. El resultado obtenido conocido como interferograma, se transforma en un espectro infrarrojo utilizando una transformada de Fourier. El espectro generado exhibe picos característicos que reflejan las vibraciones y rotaciones moleculares presentes en la muestra. Estos picos se utilizan como “huella molecular” para identificar los compuestos presentes y, en muchos casos, estimar su concentración [38].

3.3.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión, utiliza un haz de electrones para iluminar la muestra, lo que facilita obtener imágenes de alta resolución y visualizar estructuras con detalle a nivel atómico.

Cuando los electrones, generados por el cátodo, inciden sobre la muestra pueden atravesarla, ser dispersados o absorbidos, dependiendo de sus propiedades químicas y estructurales. Las lentes electromagnéticas se encargan enfocar los electrones transmitidos y dispersados hacia un detector donde se forma la imagen final. Esta técnica brinda la posibilidad de obtener imágenes con resolución a nivel atómico, revelando detalles sobre la morfología, composición y disposición interna de materiales y tejidos.

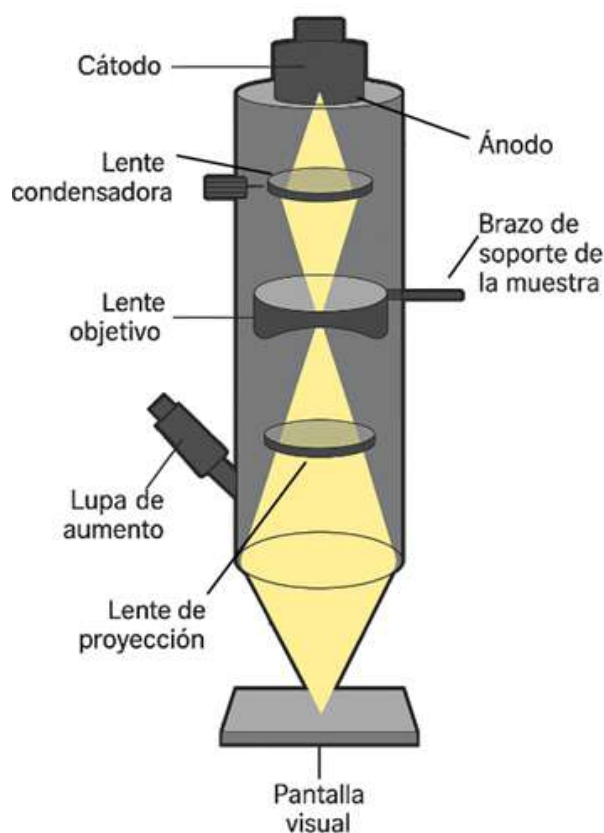


Figura 3.9: Esquema del TEM.

Para permitir el paso de los electrones sin provocar una dispersión excesiva que dificulte la obtención de imágenes claras y detalladas, la muestra analizada debe tener un espesor generalmente menor a 100 nanómetros, por lo que se emplean técnicas especializadas para la preparación de las muestras, como la criofijación (que preserva estructuras en su estado natural mediante la congelación rápida), la inclusión en resina (para dar estabilidad y facilitar el corte) y la obtención de secciones ultrafinas mediante el uso de un ultramicrotomo.

La Microscopía Electrónica de Transmisión se emplea en ciencia de materiales y nanotecnología para estudiar defectos a escala atómica, distribución de fases, estructuras cristalinas y composiciones químicas de materiales avanzados.

El microscopio electrónico de transmisión consta de una columna de electrones que incluye un cañón de electrones, lentes electromagnéticos, una platina para sostener la muestra, y un sistema de detección que registra los electrones transmitidos, dispersados o absorbidos (Figura 3.9). La capacidad de ampliar detalles a nivel subnanométrico hace de la TEM una herramienta esencial en la investigación científica avanzada, permitiendo observar lo invisible para otras técnicas de microscopía [39].

3.3.5 ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-Vis)

La espectroscopía ultravioleta-visible se fundamenta en la interacción de la radiación ultravioleta y visible con las moléculas de una muestra. La absorción de fotones con longitudes de onda específicas provoca la transición de electrones desde un estado básico a un estado excitado. La intensidad de la radiación de una frecuencia específica disminuye al ser absorbida, esto permite la identificación de compuestos presentes en la muestra.

La absorción de energía por parte de la molécula está determinada por la diferencia energética entre su estado fundamental y el excitado. Puesto que la energía de un fotón es inversamente proporcional a su longitud de onda, podemos afirmar

que cuanto menor sea la diferencia de energía entre estos estados, mayor será la longitud de onda de la radiación absorbida.

Cada banda de absorción se caracteriza por su posición e intensidad. La posición corresponde a la longitud de onda de la radiación que la molécula absorbe, revelando así la diferencia energética entre sus niveles electrónicos. La intensidad, en cambio, depende de la probabilidad de interacción del fotón con los electrones de la molécula, así como de la polaridad del estado excitado resultante [35].

Un espectrofotómetro UV-Vis opera conforme a la ley de Beer-Lambert, la cual indica que la absorbancia de una muestra es directamente proporcional tanto a la concentración de la sustancia que absorbe la radiación como a la longitud del camino óptico. Este dispositivo emite luz en diferentes longitudes de onda sobre la muestra y registra la cantidad de luz absorbida en cada una. Con los datos obtenidos se puede determinar la concentración de la especie absorbente presente en la muestra.

El espectrofotómetro está conformado por varios componentes esenciales: una fuente luminosa, un monocromador o filtro que selecciona la longitud de onda deseada, una celda donde se coloca la muestra, y un detector que mide la cantidad de luz transmitida o absorbida por la muestra (Figura 3.10). Además, algunos modelos incorporan funciones extras, como la realización de escaneos de espectro completo, estudios cinéticos y la capacidad de medir absorbancias en distintos intervalos de longitud de onda.

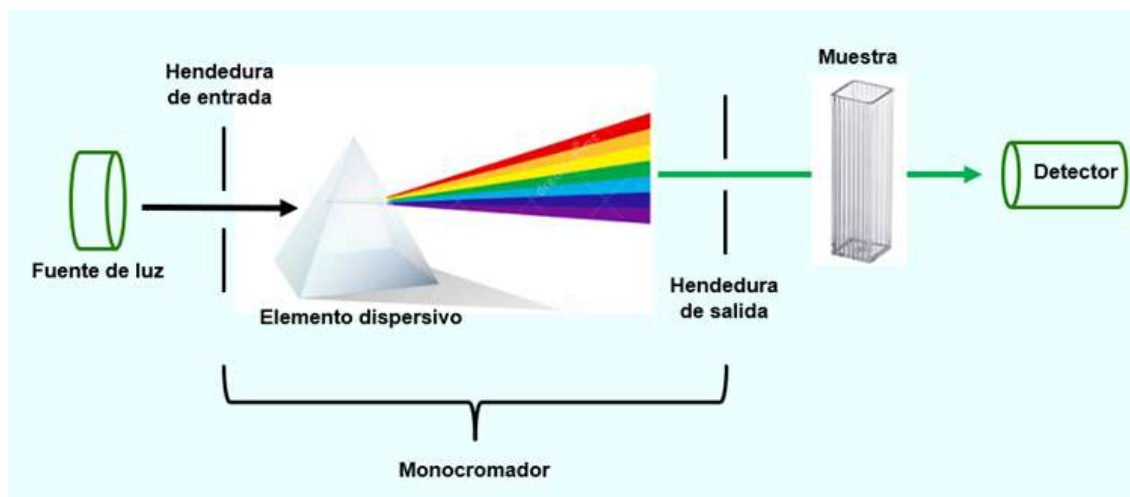


Figura 3.10: Esquema de un espectrofotómetro.

Teoría de bandas específicas

La brecha de energía en el rango UV-Vis está determinada por la diferencia entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO). Cuando una molécula absorbe un fotón en el rango ultravioleta-visible, uno de sus electrones se excita desde el HOMO hasta el LUMO, situación que requiere que la energía del fotón coincida exactamente con esta diferencia. Como resultado, las moléculas con estructuras químicas distintas poseen diferentes brechas de energía y exhiben espectros de absorción característicos, que varían en función de su composición. Las transiciones electrónicas más frecuentes en este rango son $\pi \longrightarrow \pi^*$ y $n \longrightarrow \pi^*$: los orbitales π se originan en enlaces dobles, mientras que los orbitales n corresponden a pares de electrones no enlazantes. De este modo, tanto la posición como la intensidad de las bandas dependen directamente de la brecha energética característica de cada molécula [40]. En este trabajo se empleó un espectrofotómetro Evolution 60S de la marca Thermo Scientific, trabajando en un rango de longitud de onda de 250 a 800 nm. La Figura 3.11 muestra el equipo empleado.



Figura 3.11: Espectrofotómetro Thermo Scientific.

Los espectros de absorción se registraron en el rango de 200 a 800 nm para:

- Fe_3O_4 (espinela),
- Extracto acuoso de henna,
- Nanocompuestos funcionalizados.

Se utilizó el método de Tauc para estimar la brecha de energía (band gap) a partir de los espectros obtenidos.

El método de Tauc es una herramienta que permite la obtención de la brecha energética, también conocida como *band gap* (E_g), de los materiales semiconductores, a partir de las propiedades ópticas obtenidas mediante espectroscopía UV-Visible. Este método relaciona el coeficiente de absorción óptica (α) con la energía del fotón incidente ($h\nu$) según la ecuación:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g),$$

donde α representa el coeficiente de absorción en cm^{-1} , $h\nu$ es la energía del fotón incidente en eV, B es una constante característica del material, E_g es la energía de banda prohibida, y n es un parámetro que depende del tipo de transición electrónica, tomando valores de 2 para transiciones directas y 1/2 para transiciones indirectas, respectivamente.

El coeficiente de absorción de la muestra está relacionado con la absorbancia (A) mediante la ecuación:

$$\alpha = \frac{2.302A}{d},$$

donde A es la absorbancia de las muestras y d es el espesor óptico de la muestra. Considerando que el camino óptico es constante, el método de Tauc se puede expresar en función de la absorbancia como:

$$(Ah\nu)^n = B^*(h\nu - E_g).$$

Mediante una linealización, se busca la intersección en el eje X , con el fin de obtener el valor de la brecha energética [39].

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

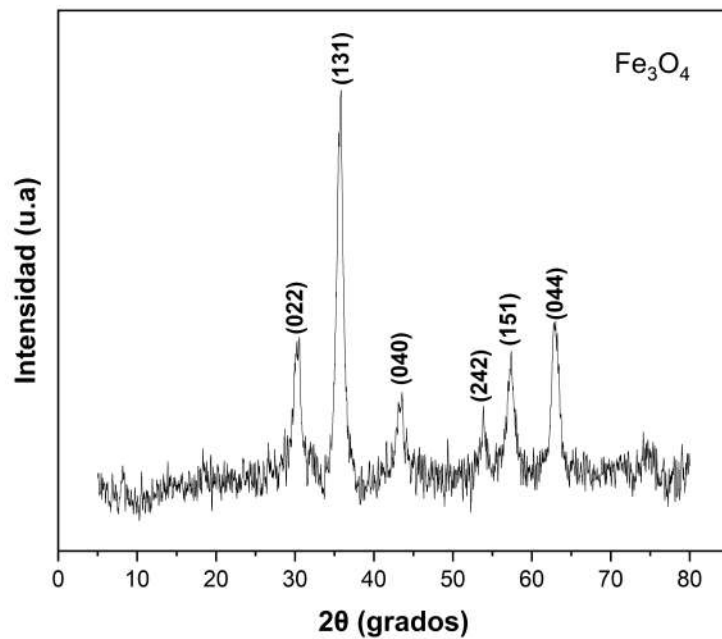


Figura 4.1: Patrón de difracción de rayos X para la muestra de Fe_3O_4 .

La Figura 4.1 muestra el patrón de DRX para la muestra de magnetita sintetizada por coprecipitación. En la gráfica se muestran máximos centrados en 30.3,

35.7, 43.3, 53.8, 57.3, y 62.9°, correspondientes a las familias de planos cristalinos $\{0\ 2\ 2\}$, $\{1\ 3\ 1\}$, $\{0\ 4\ 0\}$, $\{2\ 4\ 2\}$, $\{1\ 5\ 1\}$, $\{0\ 4\ 4\}$, respectivamente, de la fase magnetita Fe_3O_4 (JCPDS No. 04-008-4511), la cual es una estructura cristalina tipo espinela inversa perteneciente al grupo espacial $\text{Fd-}3\text{m}$ (277). La relación señal-ruido, así como el ancho a altura media (FWHM) de los picos presentes en el patrón de difracción es característico de muestras nanoestructuradas, como lo son los polvos obtenidos vía coprecipitación química. Mediante la indexación de los picos, se pudo obtener un valor para el parámetro de red $a = 8.356\ \text{\AA}$. Asimismo, utilizando la ecuación de Scherrer para el pico de difracción más intenso, i.e. el plano (311), se puede obtener un tamaño de cristal de 8.8 nm. De igual manera, la muestra presenta microtensiones con valor de 1.28 %.

La Tabla 4.1 muestra los valores de tamaño de cristal y microdeformaciones para cada uno de los picos obtenidos.

Plano cristalográfico	Tamaño de cristal (nm)	Microdeformación (%)
(0 2 2)	9.46	1.40
(1 3 1)	8.84	1.28
(0 4 0)	9.71	0.97
(2 4 2)	9.44	0.81
(1 5 1)	9.59	0.75
(0 4 4)	8.55	0.78

Tabla 4.1: Tamaño de cristalito y microdeformaciones para los planos cristalinos de la Fe_3O_4

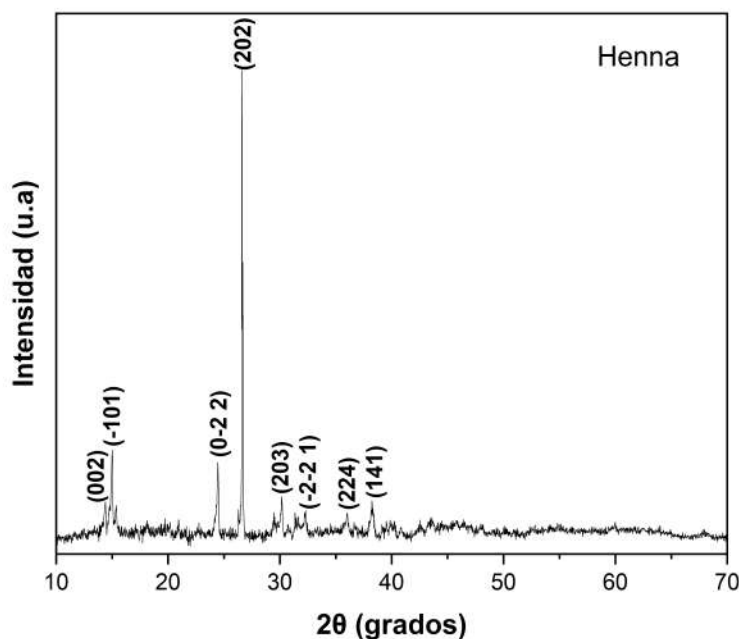


Figura 4.2: Patrón de difracción de rayos X para la muestra de Henna.

En la Figura 4.2 podemos observar el patrón de difracción correspondiente a la muestra de henna, la cual evidencia un patrón característico de materiales predominantemente amorfos, como es común en compuestos de origen vegetal. El difractograma muestra picos bien definidos en posiciones angulares consistentes con su estructura cristalina característica de su componente principal, la lausona. Los máximos de difracción fueron ubicados en 14.7, 16.3, 25.0, 27.0, 30.3, 32.1, 36.1, 37.6° y corresponden a los planos cristalográficos (0 0 2), (-1 0 1), (0 -2 2), (2 0 2), (2 0 3), (-2 -2 1), (2 2 4) y (1 4 1) del compuesto orgánico lausona (JCPDS No. 00-050-2383), la cual tiene una estructura cristalina triclinica con grupo espacial P-1(2). La intensidad relativa de los picos refleja la distribución simétrica de los planos cristalinos dentro de la estructura molecular. El ancho moderado de estos picos sugiere un tamaño de cristal relativamente uniforme, sin presencia significativa de fases secundarias o impurezas amorfas, lo cual se corrobora por la ausencia de señales adicionales en el difractograma.

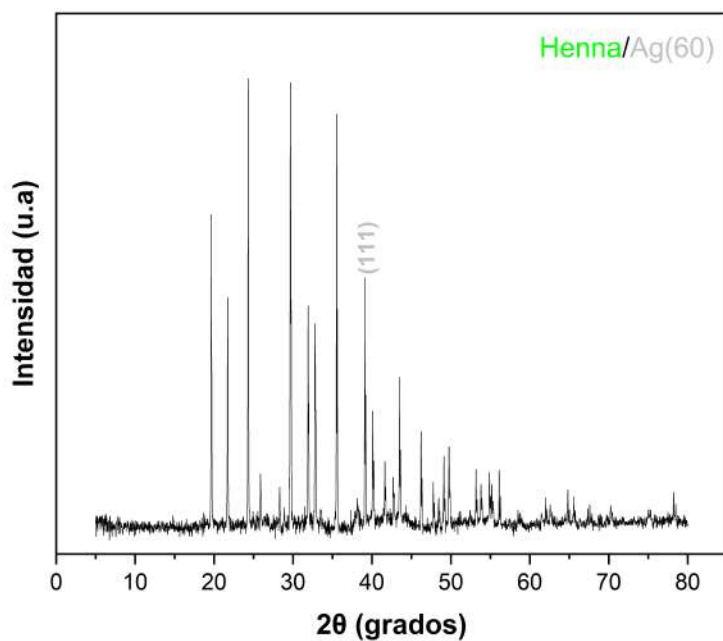


Figura 4.3: Patrón de difracción de rayos X para la muestra de Henna/Ag(60).

La Figura 4.3 muestra el patrón de difracción obtenido para los polvos de Henna-plata formados utilizando 60 mL de la disolución de nitrato de plata (0.1 M). En el difractograma se pueden observar picos estrechos y bien definidos, lo cual es característico en muestras con alta cristalinidad. La reflexión marcada como (1 1 1) corresponde a la reflexión mas intensa de la plata (JCPDS No. 00-004-0783), la cual tiene estructura cúbica con grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225). Los máximos restantes se encuentran en las posiciones angulares características de la henna.

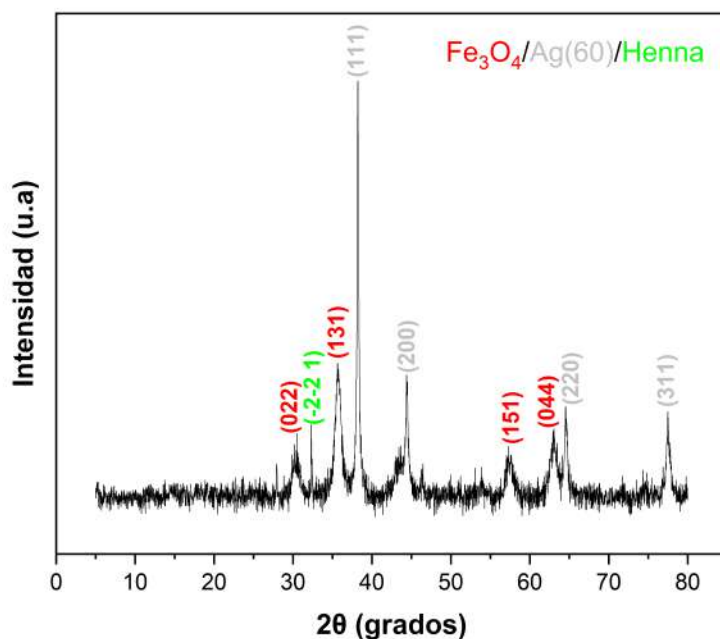


Figura 4.4: Patrón de difracción de rayos X para la muestra de Fe₃O₄/Ag (60)/Henna.

La Figura 4.4 muestra el patrón de DRX obtenido para la estructura Fe₃O₄/Ag(60)/Henna, la cual fue formada utilizando 60 mL de nitrato de plata (0.1 M). Los planos cristalográficos señalados como (0 2 2), (1 3 1), (1 5 1), (0 4 4) corresponden a la fase magnetita Fe₃O₄ (JCPDS No. 04-008-4511). Asimismo, las reflexiones indicadas con los planos cristalográficos (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) corresponden a la plata con estructura cúbica perteneciente al grupo espacial Fm3m (225) (JCPDS No. 00-004-0783). Para el pico de mayor intensidad correspondiente a la plata se obtuvo un tamaño de cristal de 40.8 nm con microdeformación de 0.26 %.

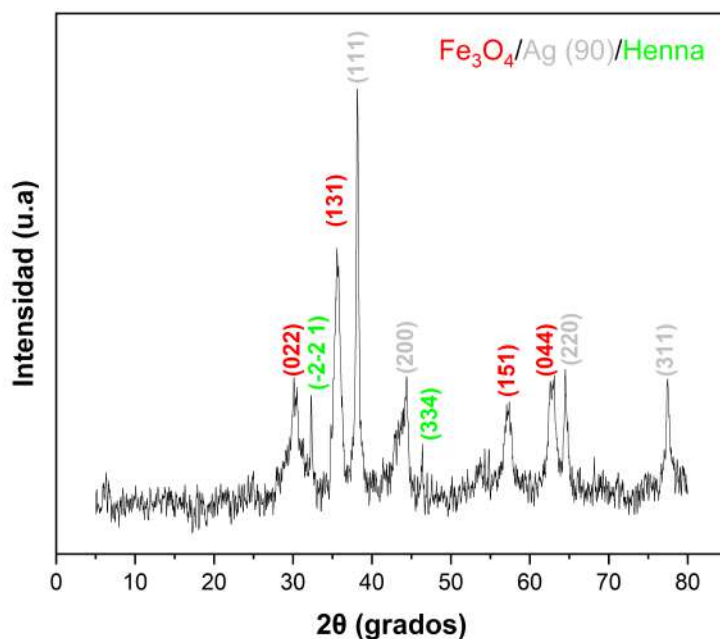


Figura 4.5: Patrón de difracción de rayos X para la muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag (90)}/\text{Henna}$.

El difractograma para la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag(90)}/\text{Henna}$, realizada utilizando 90 mL de disolución de AgNO_3 (0.1 M) se presenta en la Figura 4.5. En comparación con el patrón de difracción de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag(60)}/\text{Henna}$, el difractograma muestra la una mayor intensidad para la reflexión (3 3 4) de lausona. La presencia de Fe_3O_4 en el sistema se corroboró mediante las reflexiones (0 2 2), (1 3 1), (1 5 1) y (0 4 4), correspondientes a la fase espinela inversa de magnetita (JCPDS No. 04-008-4511). Asimismo, la presencia de Ag se detectó mediante las reflexiones (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) y (3 1 1) de la fase cúbica de Ag (JCPDS No. 00-004-0783). El análisis del pico (1 1 1) de la plata revela un tamaño de cristal de 25.7 nm y un microstrain de 0.42 % para $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag(90)}/\text{Henna}$, en comparación con los 40.8 nm y 0.26 % obtenidos para $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag(60)}/\text{Henna}$. La reducción del tamaño de cristal junto con el aumento de la microdeformación indica que, al incrementar la cantidad de plata, se generan cristales más pequeños y con mayor deformación

interna, debido a una mayor densidad de defectos y tensiones acumuladas durante el proceso de síntesis.

4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

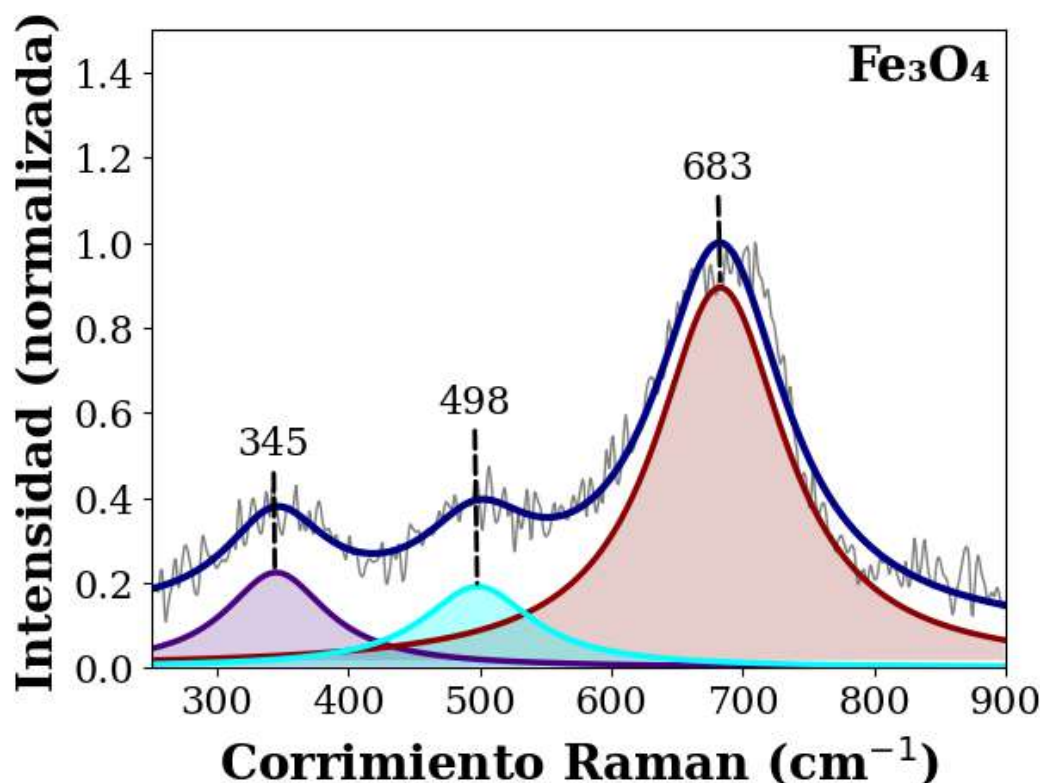


Figura 4.6: Dispersión Raman para Fe_3O_4 .

El espectro Raman de la muestra de nanopartículas de magnetita obtenidas por el método de coprecipitación se muestra en la Figura 4.6. El espectro se puede deconvolucionar en tres bandas características localizadas en 345, 498 y 683 cm^{-1} , correspondientes a los modos vibracionales característicos de la estructura espinela inversa de esta fase del óxido de hierro (Fe_3O_4) [41]. La banda más intensa aparece en 683 cm^{-1} , la cual es asignada al modo simétrico A_{1g} , asociado a la vibración del estiramiento simétrico de los aniones de oxígeno (O^{2-}) contra los cationes de hierro (Fe^{3+}) localizados en los sitios tetraédricos de la estructura espinela inversa [42]. Esta banda es típica de la magnetita bien cristalizada, indicando una estructura ordenada en la red. La banda localizada en 498 cm^{-1} se atribuye al modo $T_{2g}(2)$, el cual corresponde al estiramiento asimétrico de los aniones O^{2-} con respecto a los cationes Fe^{3+} , mientras que la banda centrada en 345 cm^{-1} corresponde al modo $T_{2g}(3)$, que

indica el modo de flexión del enlace de los aniones O^{2-} con respecto a los cationes Fe^{2+}/Fe^{3+} en los sitios octaédricos [42, 43, 44]. La presencia de estos picos confirma la formación de la fase magnetita, sin evidencias de bandas adicionales que indiquen fases secundarias. El ancho a altura media (FWHM) amplio de las bandas revela que los polvos de magnetita obtenidos por coprecipitación están nanoestructurados. La Tabla 4.2 resume la asignación y descripción de los modos vibracionales de las NPs de magnetita.

Centro (cm^{-1})	FWHM (cm^{-1})	Asignación	Descripción
345	46.68 ± 6.70	$T_{2g}(3)$	Flexión del enlace de los aniones O^{2-} con respecto a los cationes Fe^{2+}/Fe^{3+} en los sitios octaédricos
498	56.74 ± 8.90	$T_{2g}(2)$	Estiramiento asimétrico de los aniones O^{2-} con respecto a los cationes Fe^{3+} en los sitios octaédricos
683	93.86 ± 1.70	A_{1g}	Estiramiento simétrico de los aniones O^{2-} con respecto a los cationes Fe^{3+} localizados en los sitios tetraédricos

Tabla 4.2: Asignación de modos vibracionales para la Fe_3O_4 .

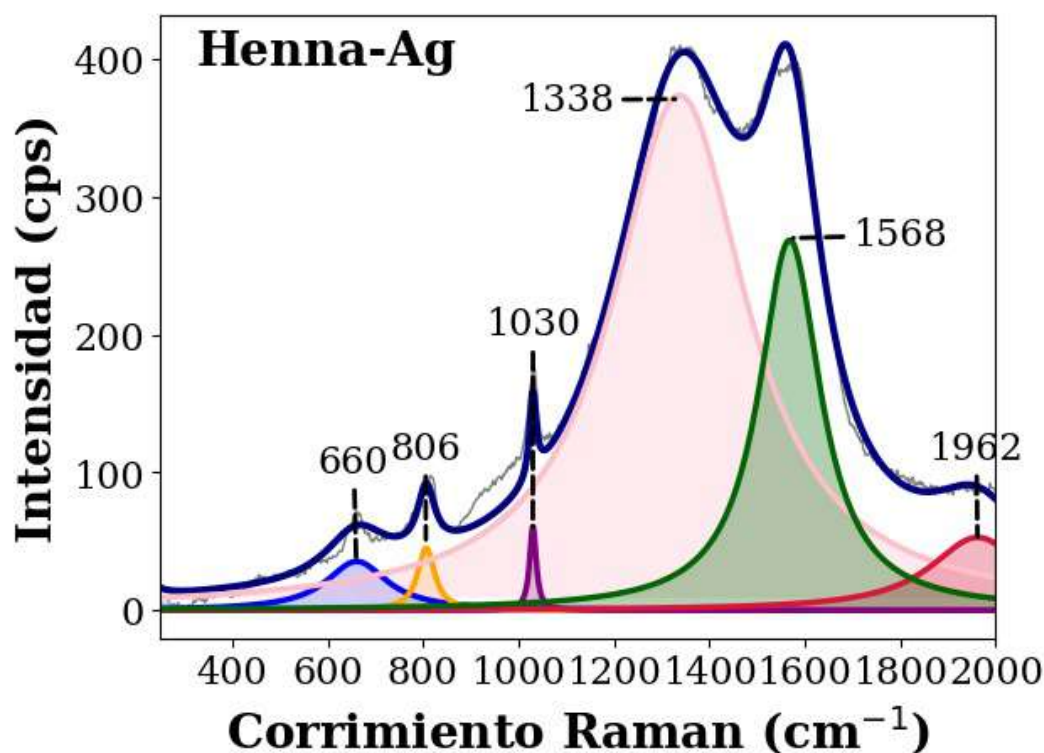


Figura 4.7: Dispersión Raman para Henna/Ag (60).

En la Figura 4.7 se presenta el espectro Raman correspondiente a la muestra Henna-Ag (60), obtenida mediante la síntesis con extracto vegetal de henna y 60 mL de disolución de nitrato de plata (0.1 M). El espectro se puede descomponer en seis bandas prominentes localizadas en 660, 806, 1030, 1338, 1568 y 1962 cm^{-1} , cada una asociada a modos vibracionales específicos de los componentes orgánicos presentes en la henna.

En el espectro para la muestra Henna-Ag(60), la banda centrada en 660 cm^{-1} se asocia a deformaciones fuera del plano de anillos aromáticos, lo cual es característico de vibraciones del tipo C-H o C-C en sistemas conjugados [45]. El pico a 806 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace C-C en anillos bencénicos, indicando la presencia de estructuras aromáticas estables [45]. La banda localizada en 1043 cm^{-1} está relacionada con el modo vibracional correspondiente al estiramiento simétrico del enlace C-O del grupo C-OH [46]. Asimismo, el espectro Raman de la

muestra Henna-Ag (60) muestra dos bandas intensas centradas en 1336 y 1568 cm^{-1} . El modo vibracional asociado a la banda en 1336 cm^{-1} es el estiramiento del enlace C-C del anillo aromático, mientras que la banda localizada en 1568 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace C=C de los anillos aromáticos, ambas vibraciones características de la estructura química de la lausona [45]. Finalmente, la banda Raman centrada en 1962 cm^{-1} podría interpretarse como la vibración asociada al enlace C=O, la cual está desplazada de sus valores debido al cambio estructural de la lausona, pasando de su forma keto a la forma enol, la cual es la forma aniónica de este compuesto y permite la estabilización de las nanopartículas de plata mediante una interacción coulombica, coordinando los cationes Ag^+ a átomos de oxígeno, dando lugar a corrimientos en las bandas de los espectros Raman [46]. De acuerdo con simulaciones de teoría del funcional de la densidad (DFT), la coordinación del sistema Ag-lausona se realiza mediante la coordinación de los cationes Ag^+ con los átomos de oxígeno presentes en la naftoquinona, y la posición más estable de este compuesto es de manera perpendicular a la superficie de las NPs [47].

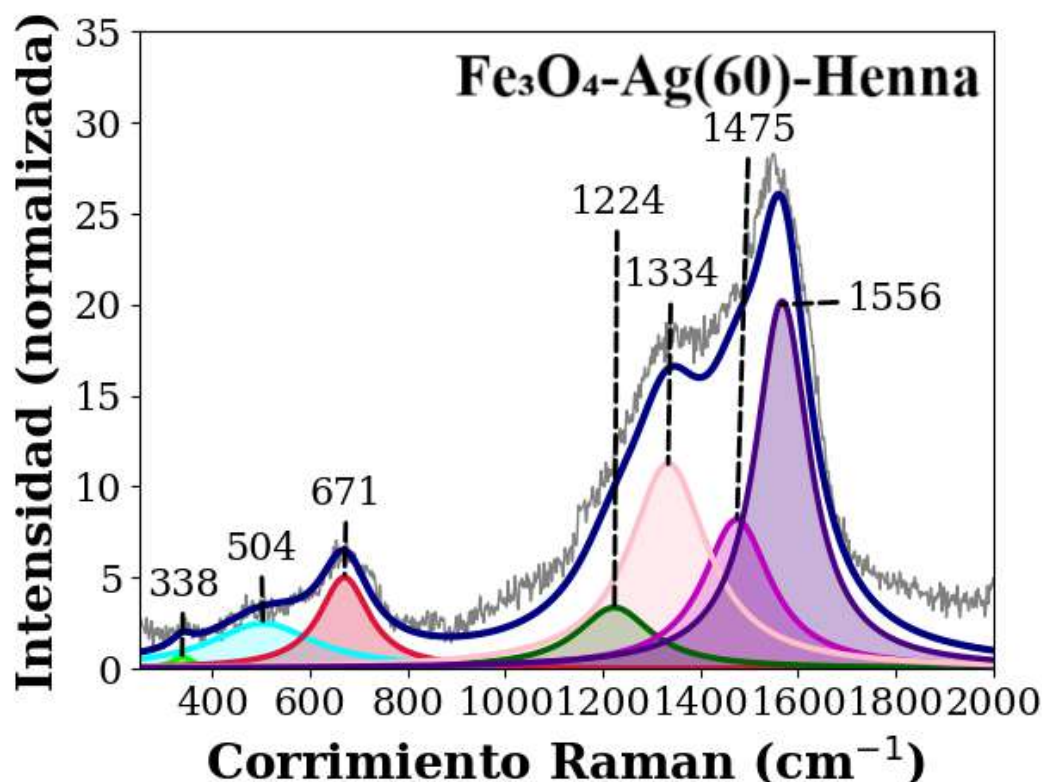


Figura 4.8: Dispersión Raman para Fe₃O₄/Ag (60) /Henna.

La Figura 4.8 muestra el espectro Raman de la muestra Fe₃O₄/Ag (60) /Henna, obtenido mediante síntesis verde. El espectro Raman se puede descomponer en siete bandas prominentes, localizadas en 338, 504, 671, 1224, 1334, 1475 y 1556 cm⁻¹. Las primeras tres bandas (338, 504 y 671 cm⁻¹) se relacionan con modos vibracionales del óxido de hierro, mientras que las señales a mayores desplazamientos se asocian con compuestos orgánicos derivados de la henna y su interacción con las nanopartículas de plata. La banda en 338 cm⁻¹ corresponde al modo T_{2g} (3), asociado a la flexión del enlace de los aniones O²⁻ con respecto a los cationes Fe²⁺/Fe³⁺ en los sitios octaédricos de la fase espinela inversa [47, 43, 44]. En 504 cm⁻¹, se observa el modo T_{2g} (2), característico del estiramiento asimétrico de los aniones O²⁻ con respecto a los cationes Fe³⁺ en los sitios octaédricos de la espinela inversa [47, 43, 44]. Asimismo, la banda centrada en 671 cm⁻¹, corresponde al modo A_{1g} de Fe₃O₄, el cual representa el estiramiento simétrico de los aniones O²⁻ con respecto a los cationes

Fe^{3+} localizados en los sitios tetraédricos [47, 43, 44]. El desplazamiento en los centros de los modos vibracionales asociados a la magnetita en la muestra Henna con respecto a los modos detectados para las NPs sin funcionalizar (muestra Fe_3O_4) es debido a la presencia de Henna y Ag en el sistema, los cuales interactúan con la superficie de las NPs de magnetita, provocando cambios en los enlaces superficiales al ser quimisorbidos. La región de $1000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ corresponde a las vibraciones del material orgánico presente en la muestra. La banda ubicada en 1224 cm^{-1} se asocia con deformaciones del grupo C–OH, mientras que la de 1334 cm^{-1} está relacionada con estiramientos C–C aromáticos. La señal intensa en 1475 cm^{-1} corresponde a la vibración del doble enlace C=C en anillos aromáticos, amplificada por el efecto SERS de las NPs de Ag. La banda en 1556 cm^{-1} puede atribuirse a modos de estiramiento del enlace C=C en compuestos altamente conjugados, indicando una fuerte interacción molécula (lausona)-metal[4]. Aliaga y sus colaboradores asocian la banda en 1556 cm^{-1} a la estructura aniónica de la lausona (enol), la cual permite acomplejar los cationes Ag^+ mediante la coordinación con los átomos de oxígeno en la molécula formando interacciones Coulombicas Ag–O[y,z].

4.3 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER

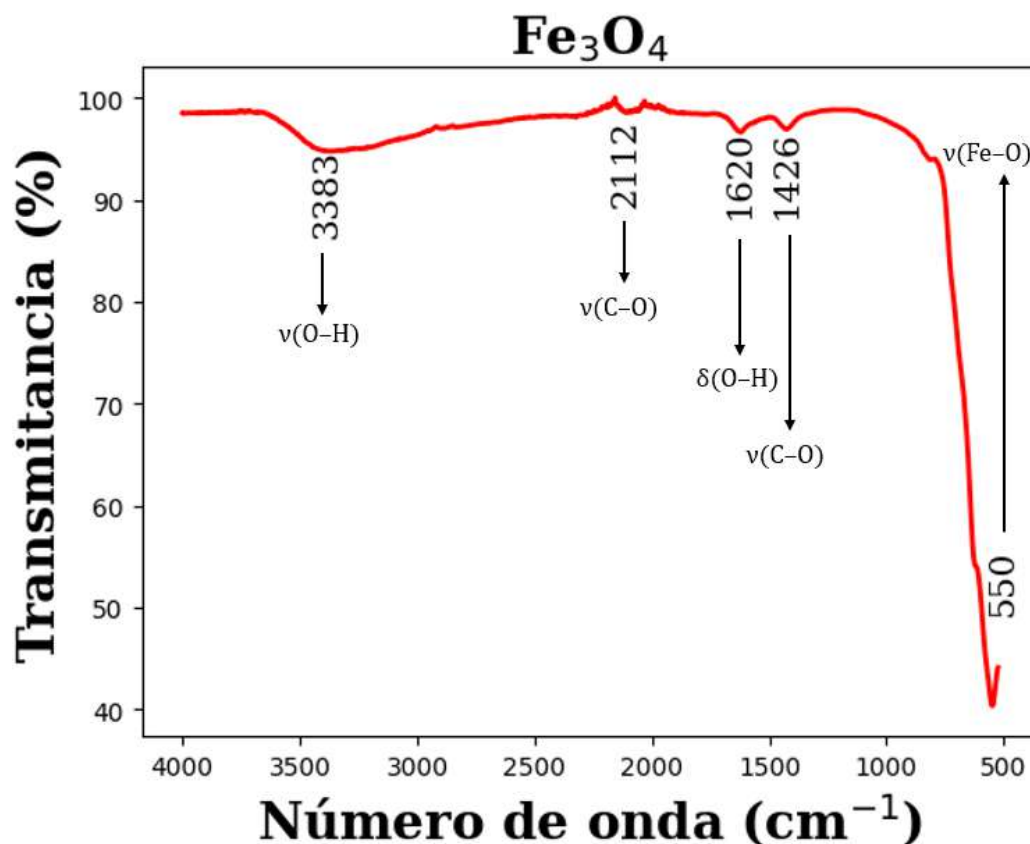
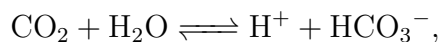


Figura 4.9: Espectro FTIR para la Fe_3O_4 .

El espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las nanopartículas de Fe_3O_4 pura (sin funcionalización) en agua sintetizadas por coprecipitación se muestra en la Figura 4.9. El espectro muestra cinco bandas de absorción, correspondientes con los mínimos locales de la transmitancia, en el rango de 4000–500 cm^{-1} , las cuales se encuentran centradas en 3383, 2112, 1620, 1426 y 550 cm^{-1} , respectivamente. La banda más prominente, centrada en 550 cm^{-1} , corresponde con el modo de flexión del enlace Fe–O en la red cristalina (tipo espinela inversa) de la magnetita [48]. Las bandas adicionales corresponden con los grupos funcionales que se encuentran adsorbidos en las facetas de las nanopartículas de magnetita. En este

sentido, la presencia de agua en la superficie de las NPs de magnetita fue confirmada mediante las bandas ubicadas en 3383 y 1620 cm^{-1} . Por un lado, la banda situada en 3383 cm^{-1} corresponde al estiramiento de los grupos hidroxilo (O–H) [49], mientras que la banda situada en 1620 cm^{-1} corresponde a la flexión del enlace H–O–H [50]. La presencia de hidratación en las nanopartículas es común, sobre todo en el caso de partículas sin funcionalización, y está asociada al medio de la reacción química utilizada para la coprecipitación química. La presencia de carbono adsorbido en las NPs de Fe_3O_4 se confirmó mediante las bandas ubicadas en 2112 y 1426 cm^{-1} . La banda centrada en 2112 cm^{-1} está relacionada con el estiramiento asimétrico del enlace C=O de la molécula de dióxido de carbono (CO_2), la cual está reportada en la literatura en el rango 2500–2000 cm^{-1} [51]. Asimismo, la banda ubicada en 1426 cm^{-1} corresponde con el estiramiento asimétrico del enlace C=O en el ión bicarbonato (HCO_3^-), la cual está reportada en el rango 1400–1500 cm^{-1} [52]. La presencia de CO_2 se debe a que este gas se puede disolver en agua durante el proceso de síntesis,



reduciendo levemente el pH del medio, i.e., acidificando el agua. No obstante, la baja intensidad de estas dos últimas bandas nos indica que dichos grupos funcionales no representan impurezas significativas. La Tabla 4.3 resume la asignación y descripción de los modos de vibración para las bandas detectadas en la muestra de NPs de Fe_3O_4 .

Tabla 4.3: Asignación de modos vibracionales observados en el espectro FTIR de las NPs de Fe_3O_4 .

Centro (cm^{-1})	Asignación	Descripción
3383	$\nu(\text{O}-\text{H})$	Estiramiento del enlace $\text{O}-\text{H}$.
2112	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Estiramiento asimétrico del enlace $\text{C}=\text{O}$ de la molécula de dióxido de carbono (CO_2).
1620	$\delta(\text{O}-\text{H})$	Flexión del enlace $\text{H}-\text{O}-\text{H}$.
1426	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Estiramiento asimétrico del enlace $\text{C}=\text{O}$ en el ión carbonato (CO_3^{2-}).
550	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$	Estiramiento del enlace $\text{Fe}-\text{O}$ en la estructura cristalina de magnetita.

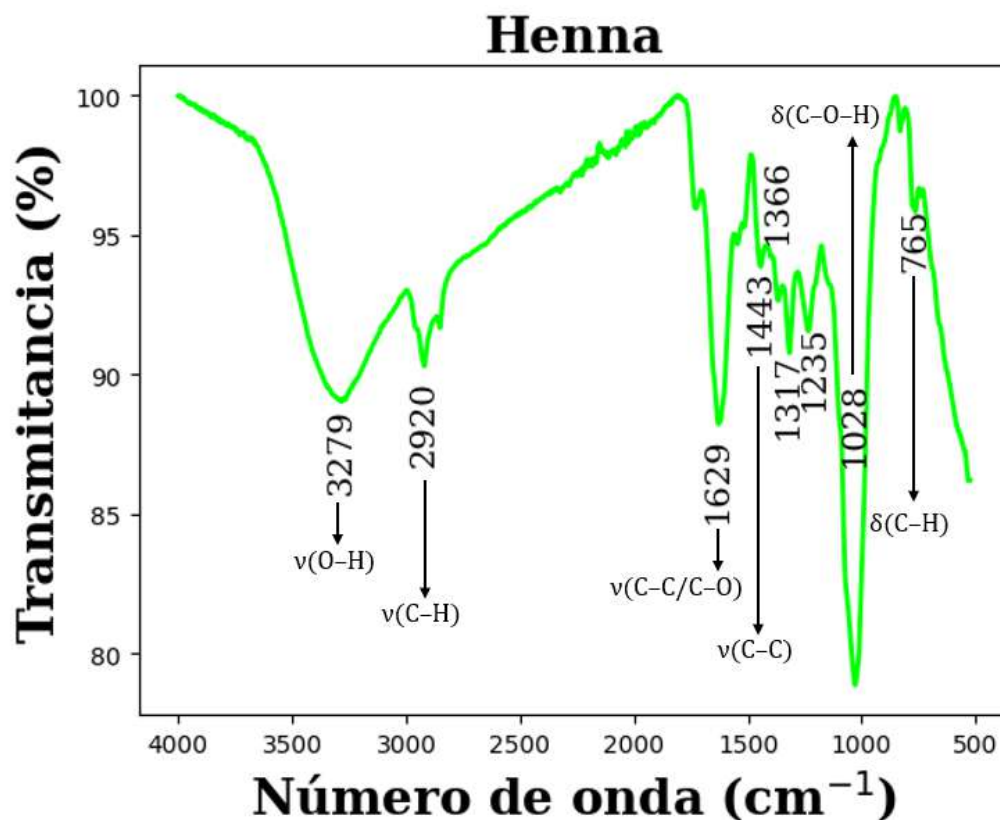


Figura 4.10: Espectro FTIR para la Henna.

La Figura 4.10 muestra el espectro de FTIR para el polvo de henna, el cual se utilizó como precursor del extracto. El espectro está compuesto por diferentes bandas en el rango de 4000–500 cm^{-1} , las cuales corresponden a distintos grupos funcionales orgánicos. La banda centrada en 3279 cm^{-1} corresponde con el estiramiento del grupo OH, el cual está presente en la lausona (2-hidroxi-1,4-naftoquinona) [53]. La banda FTIR localizada en 2920 cm^{-1} puede relacionarse con las vibraciones correspondientes al estiramiento del enlace C–H [54]. La banda ubicada en 1629 cm^{-1} se puede relacionar con una combinación de vibraciones, asociadas al estiramiento del enlace doble C=O, así como al estiramiento del enlace doble C=C, los cuales están presentes en los anillos de la lausona y han sido reportados en el rango de 1700–1600 cm^{-1} [55]. La banda en 1443 cm^{-1} puede estar relacionada con los modos de estiramiento del enlace C–C en los anillos aromáticos, reportados en el rango de 1500–1430 cm^{-1} , los cuales están presentes en los anillos aromáticos de la lausona

[55]. La banda centrada en 1366 cm^{-1} puede relacionarse con la flexión del enlace C–H, mientras que la banda centrada en 1028 cm^{-1} puede relacionarse con la flexión del enlace C–O, en enlaces tipo C–O–H [46]. Por último, la vibración asociada a la banda en 765 cm^{-1} puede ser la deformación de los anillos aromáticos, caracterizadas principalmente por la flexión fuera del plano de enlaces C–H, reportada en el rango de $900\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ [46]. La presencia de estas bandas en el espectro de FTIR son indicios del contenido de lausona en el polvo de henna. La Tabla 4.4 resume la asignación y descripción de los modos vibracionales asociados a la lausona.

Adicionalmente, tres bandas de FTIR fueron detectadas en 1366 , 1317 y 1235 cm^{-1} . Las bandas centradas en 1366 y 1317 cm^{-1} se pueden relacionar con las vibraciones de flexión del enlace C–H y la vibración del enlace CH_2 , pertenecientes a la celulosa [56]. La celulosa es un polímero lineal compuesto de glucosa (polisacárido), el cual es la base de la estructura de las plantas. La banda ubicada en 1235 cm^{-1} puede estar relacionada a dos distintos tipos de vibraciones. Por un lado, de acuerdo con el estudio de Yang y sus colaboradores, las fibras de celulosa II presentan una banda de vibración en 1261 cm^{-1} correspondiente a la flexión del enlace C–H [56]. Por otro lado, se ha reportado que las vibraciones en la región $1300\text{--}1175\text{ cm}^{-1}$ corresponden con la banda de vibración de las amidas III, constituidas por los modos de estiramiento y flexión de los enlaces C–N y N–H, respectivamente [52]. Las amidas son los constituyentes de las proteínas, las cuales se encuentran presentes en las plantas, para participar en los procesos de metabolismo, como la fotosíntesis.

Asignación	Descripción	Este trabajo (cm^{-1})	Valores re- portados (cm^{-1})
$\nu(\text{O}-\text{H})$	Estiramiento del enlace $\text{O}-\text{H}$	3279	3500–3400 [53]
$\nu(\text{C}-\text{H})$	Estiramiento del enlace $\text{C}-\text{H}$	2920	2906–2899 [54]
$\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O})$	Estiramiento combinado del enlace $\text{C}=\text{O}$ y $\text{C}=\text{C}$ en estructuras aromáticas	1629	1700–1600 [55]
$\nu(\text{C}-\text{C})$	Estiramiento del enlace $\text{C}-\text{C}$ en anillos aromáticos	1443	1500–1430 [55]
$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	Flexión del enlace $\text{C}-\text{O}$ en enlaces tipo $\text{C}-\text{O}-\text{H}$	1028	1300–1000 [46]
$\delta(\text{C}-\text{H})$	Flexión fuera del plano de enlaces $\text{C}-\text{H}$	765	900–650 [46]

Tabla 4.4: Asignación de bandas vibracionales para la Henna.

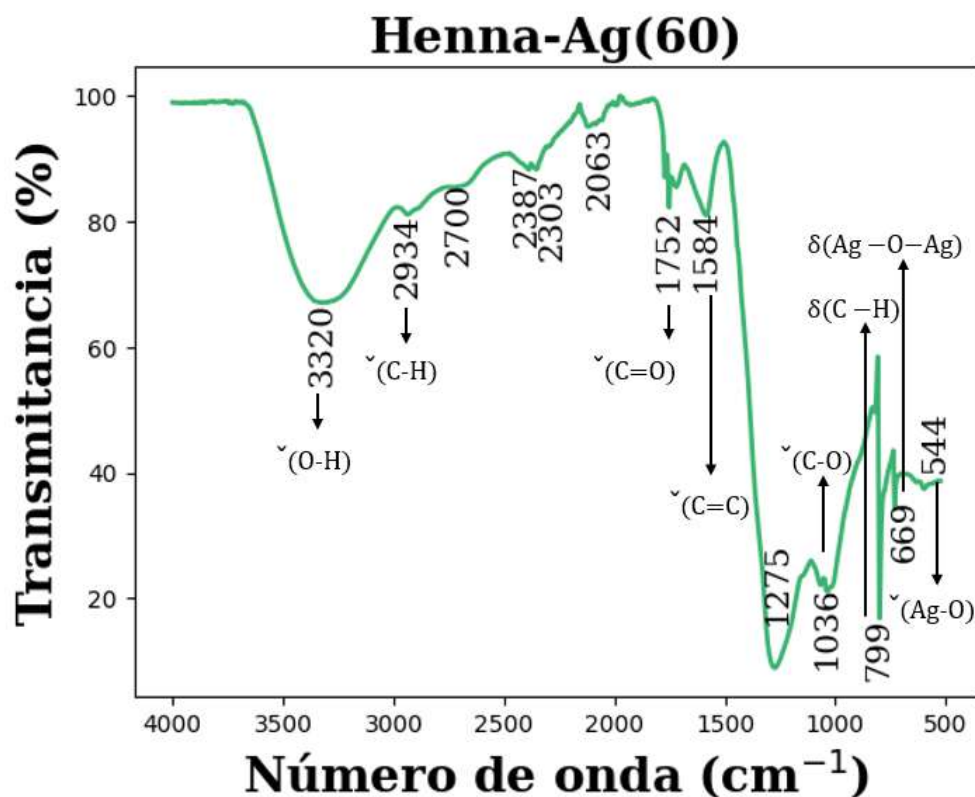


Figura 4.11: Espectro FTIR para la Henna/Ag (60).

La Figura 4.11 muestra el espectro FTIR del nanocompuesto Henna-Ag (60), sintetizada mediante agregando 60 mL de disolución de nitrato de plata (0.1 M) al extracto natural de henna. La banda ancha en 3320 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento del grupo hidroxilo O–H, presente en la estructura química de la lausona [53]. La banda centrada en 2934 cm^{-1} indica el estiramiento del enlace C–H, propias de moléculas orgánicas del extracto natural [54].

La banda centrada en 1752 cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento del enlace C=O, mientras que la banda localizada en 1584 cm^{-1} corresponde al modo de estiramiento del enlace C=C, ambas características de la lausona [W]. La banda vibracional localizada en 1036 cm^{-1} corresponde con el estiramiento del enlace C–O, perteneciente al grupo C–OH, parte de la estructura química de la lausona [46]. De acuerdo con Ariaga y sus colaboradores, la resolución de las bandas correspondiente

a los enlaces C=C y C=O, pasando de una banda única en 1629 cm^{-1} (ver Figura 4.10) a dos bandas de 1752 y 1584 cm^{-1} , habla de la transformación de la lausona de su forma *keto* a su forma aniónica tipo *enol*, la cual interactúa electroestáticamente con los cationes Ag^+ , logrando su estabilización [46].

La banda en 799 cm^{-1} corresponde con la flexión fuera del plano del enlace C–H, presente en los anillos aromáticos de la lausona [46]. En comparación con las posiciones de los modos vibracionales de la henna (ver Tabla 4.4), los modos vibracionales para la muestra Henna-Ag (60) presentan corrimientos batocrómicos, i.e., hacia mayor número de onda, los cuales se deben a un aumento en las interacciones de los enlaces por la presencia de las nanopartículas de plata en el sistema.

En la región de bajos números de onda, i.e., en el rango $700\text{--}500\text{ cm}^{-1}$, aparecen bandas en el espectro FTIR que se pueden relacionar con los modos normales de vibración de las NPs de plata. Las bandas ubicadas en 669 y 544 cm^{-1} están relacionadas con las vibraciones de flexión del enlace Ag–O–Ag y estiramiento del enlace Ag–O [46, 57]. Por lo tanto, la formación de nanopartículas de plata se debe a la estabilización de los iones Ag^+ utilizando el extracto de la henna, principalmente a través del efecto quelante de los enlaces C=O y C–O, lo cual coincide con trabajos reportados en la literatura [57, 47]. La Tabla 4.5 resume la asignación de modos vibracionales para la lausona y las nanopartículas de Ag.

Tabla 4.5: Asignación de bandas vibracionales para la Henna/Ag (60)

Centro (cm^{-1})	Asignación	Descripción
3320	$\checkmark(\text{O-H})$	Estiramiento del enlace O–H
2934	$\checkmark(\text{C-H})$	Estiramiento del enlace C–H
1752	$\checkmark(\text{C=O})$	Estiramiento del enlace C=O, correspondiente a grupos carbonilo en lausona
1584	$\checkmark(\text{C=C})$	Estiramiento del enlace C=C en estructuras aromáticas
1036	$\checkmark(\text{C-O})$	Estiramiento del enlace C–O en el grupo C–OH
799	$\delta(\text{C} - \text{H})$	Flexión fuera del plano del enlace C–H en anillos aromáticos
669	$\delta(\text{Ag} - \text{O} - \text{Ag})$	Flexión del enlace Ag–O–Ag
544	$\checkmark(\text{Ag-O})$	Estiramiento del enlace Ag–O

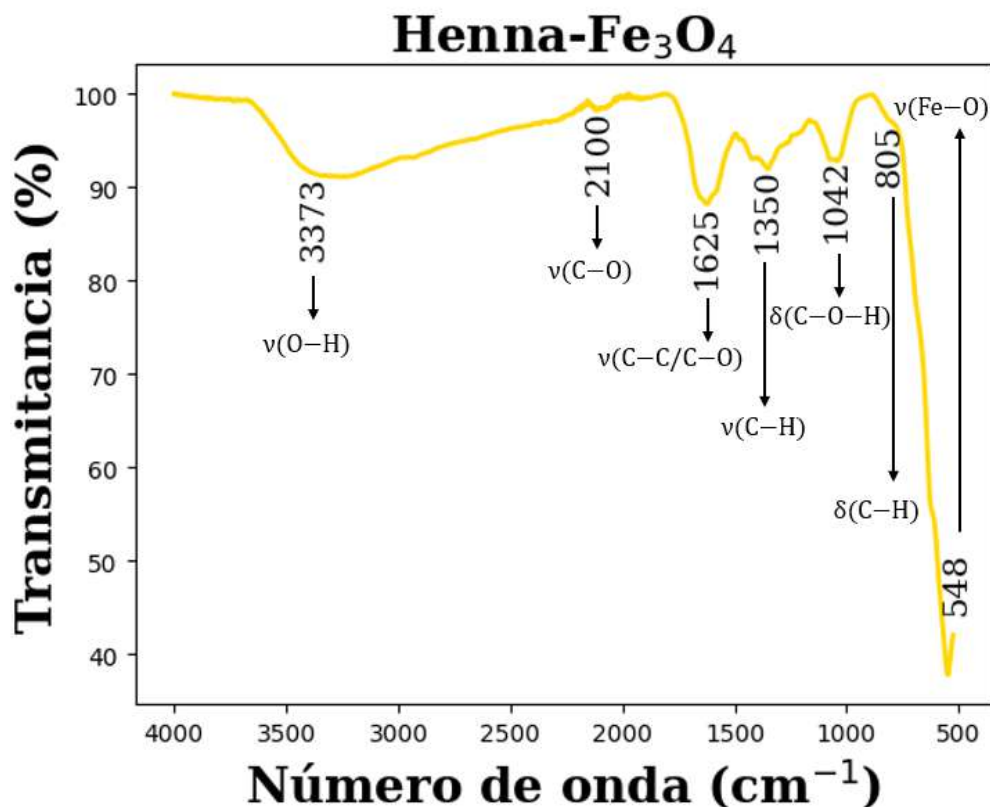


Figura 4.12: Espectro FTIR para la Henna/Fe₃O₄.

La Figura 4.12 muestra el espectro FTIR de la muestra Henna-Fe₃O₄ en la región de 4000–500 cm⁻¹. Las bandas centradas en 3373, 2100, 1625 y 548 cm⁻¹ aparecen en el espectro FTIR para la muestra de nanopartículas de Fe₃O₄ sintetizadas por coprecipitación, sin funcionalización. Las bandas localizadas en 3373 y 1625 cm⁻¹ se deben a los estiramientos del grupo hidroxilo O–H, adsorbido en la superficie de las nanopartículas magnéticas [49, 50], mientras que el estiramiento del enlace Fe–O de la fase magnetita se reporta mediante la banda centrada en 548 cm⁻¹ [48]. La banda vibracional ubicada en 2100 cm⁻¹ podría corresponder a los estiramientos del enlace C=O del CO₂ disuelto en el agua destilada durante el proceso de síntesis [51]. El ligero corrimiento hacia números de onda inferiores se debe a la interacción de la magnetita con los grupos funcionales de la henna.

La presencia de lausona en el sistema se confirmó mediante las siguientes ban-

das vibracionales:

1. La banda en 3373 cm^{-1} corresponde con el estiramiento del grupo hidroxilo, el cual se encuentra en la estructura química de la lausona (2-hidroxi-1,4-naftoquinona) [53].
2. La señal centrada en 1625 cm^{-1} podría estar relacionada a la convolución del estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$, así como el estiramiento del enlace $\text{C}=\text{C}$ de la lausona en su forma keto [55].
3. La banda centrada en 1350 cm^{-1} puede relacionarse con la flexión del enlace $\text{C}-\text{H}$, mientras que la banda centrada en 1042 cm^{-1} puede relacionarse con la flexión del enlace $\text{C}-\text{O}$ en enlaces tipo $\text{C}-\text{O}-\text{H}$ [46].
4. La banda localizada en 805 cm^{-1} podría estar relacionada con las flexiones fuera del plano de los enlaces $\text{C}-\text{H}$ en los anillos de la lausona [46].

En este caso, mediante la espectroscopía FTIR se pudo corroborar que la lausona funcionalizó las nanopartículas de magnetita mediante la adsorción de grupos funcionales como lo son el grupo hidroxilo (OH) y el grupo carbonilo ($\text{C}=\text{O}$). La Tabla 4.6 muestra un resumen de la asignación de modos vibracionales para la muestra Henna- Fe_3O_4 .

Tabla 4.6: Asignación de bandas vibracionales para la muestra Henna-Fe₃O₄

Centro (cm ⁻¹)	Asignación	Descripción
3373	$\nu(\text{O-H})$	Estiramiento del enlace O-H
2100	$\nu(\text{C=O})$	Estiramientos del enlace C=O del CO ₂ disuelto en el agua destilada
1625	$\nu(\text{C=C/C=O})$	Combinación de los modos de estiramiento del enlace C=O y el estiramiento del enlace C=C en estructuras aromáticas
1350	$\nu(\text{C-H})$	Estiramiento del enlace C-H en los anillos aromáticos
1042	$\delta(\text{C-O-H})$	Flexión del enlace C-O, en enlaces tipo C-O-H
805	$\delta(\text{C-H})$	Flexión fuera del plano de enlaces C-H
548	$\nu(\text{Fe-O})$	Estiramiento del enlace Fe-O

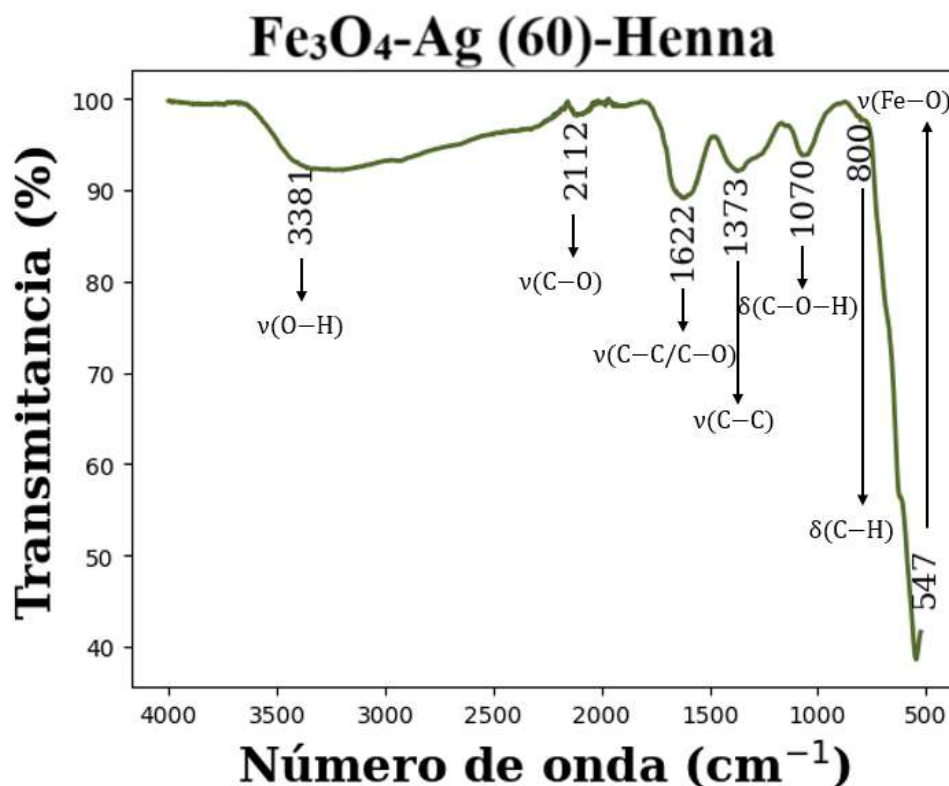


Figura 4.13: Espectro FTIR para la $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag(60)}/\text{Henna}$.

El espectro de FTIR para la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag(60)}/\text{Henna}$, sintetizada agregando 60 mL de disolución de nitrato de plata (0.1 M) y 12 mL de magnetita al extracto de henna. El espectro FTIR muestra siete mínimos locales en la región de 4000–500 cm^{-1} . Mediante comparación con el espectro para la muestra de nanopartículas de magnetita sin funcionalización, sintetizadas por coprecipitación (ver Figura 4.9), se pueden relacionar las bandas del espectro FTIR localizadas en 3381, 2112 y 547 cm^{-1} con los modos que confirman la magnetita. La banda centrada en 3381 cm^{-1} se puede relacionar con el modo de estiramiento del grupo hidroxilo adsorbido en las nanopartículas de magnetita [49]. La banda en 2112 cm^{-1} podría estar relacionada con las vibraciones del enlace C=O del ion carbonato, cuya presencia puede estar relacionada con la disolución de CO_2 en el agua destilada durante el proceso de síntesis en condiciones ambientales, logrando una leve acidificación del

sistema [51]. Más aún, la banda más prominente, centrada en 547 cm^{-1} , confirma la fase magnetita del óxido de hierro mediante la detección del estiramiento del enlace Fe–O [48].

Además de la presencia de magnetita, el espectro FTIR confirma la presencia de lausona mediante las bandas en 3381 , 1622 , 1373 , 1070 y 800 cm^{-1} . La banda vibracional centrada en 3381 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo O–H, característico de la lausona [53], mientras que la banda vibracional localizada en 1622 cm^{-1} puede estar relacionada con la convolución de los modos de estiramiento del enlace C=C aromático y al estiramiento del enlace C=O, ambos característicos de la estructura química de lausona [55]. De igual manera, la banda localizada en 1373 cm^{-1} corresponde con la flexión en el plano del enlace C–H [46], mientras que la banda centrada en 1070 cm^{-1} corresponde con la flexión del enlace C–O, en enlaces tipo C–O–H [46]. Estos enlaces sufren un corrimiento hacia números de onda mayores, debido a una mayor interacción de este enlace con el sistema, sobre todo con la presencia de Ag. Aliaga y sus colaboradores argumentan que la presencia de Ag en el sistema Ag-Lausona favorece las vibraciones del enlace C=O de la lausona en su forma aniónica tipo enol, la cual podría estabilizar los cationes Ag^+ formando complejos Ag–O, aprovechando el efecto quelante de los grupos funcionales carbonilo C=O y C–O [46].

Tabla 4.7: Asignación de bandas vibracionales para la $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (60)/Henna

Centro (cm^{-1})	Asignación	Descripción
3381	$\nu(\text{O}-\text{H})$	Estiramiento del enlace $\text{O}-\text{H}$
2112	$\nu(\text{C}=\text{O})$	Estiramientos del enlace $\text{C}=\text{O}$ del CO_2 disuelto en el agua destilada
1622	$\nu(\text{C}=\text{C}/\text{C}=\text{O})$	Combinación de los modos de estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$ y el estiramiento del enlace $\text{C}=\text{C}$ en estructuras aromáticas
1373	$\nu(\text{C}-\text{C})$	Flexión en el plano del enlace $\text{C}-\text{H}$
1070	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$	Flexión del enlace $\text{C}-\text{O}$, en enlaces tipo $\text{C}-\text{O}-\text{H}$
800	$\delta(\text{C}-\text{H})$	Flexión fuera del plano de enlaces $\text{C}-\text{H}$
547	$\nu(\text{Fe}-\text{O})$	Estiramiento del enlace $\text{Fe}-\text{O}$

4.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

4.4.1 MAGNETITA SIN FUNCIONALIZAR

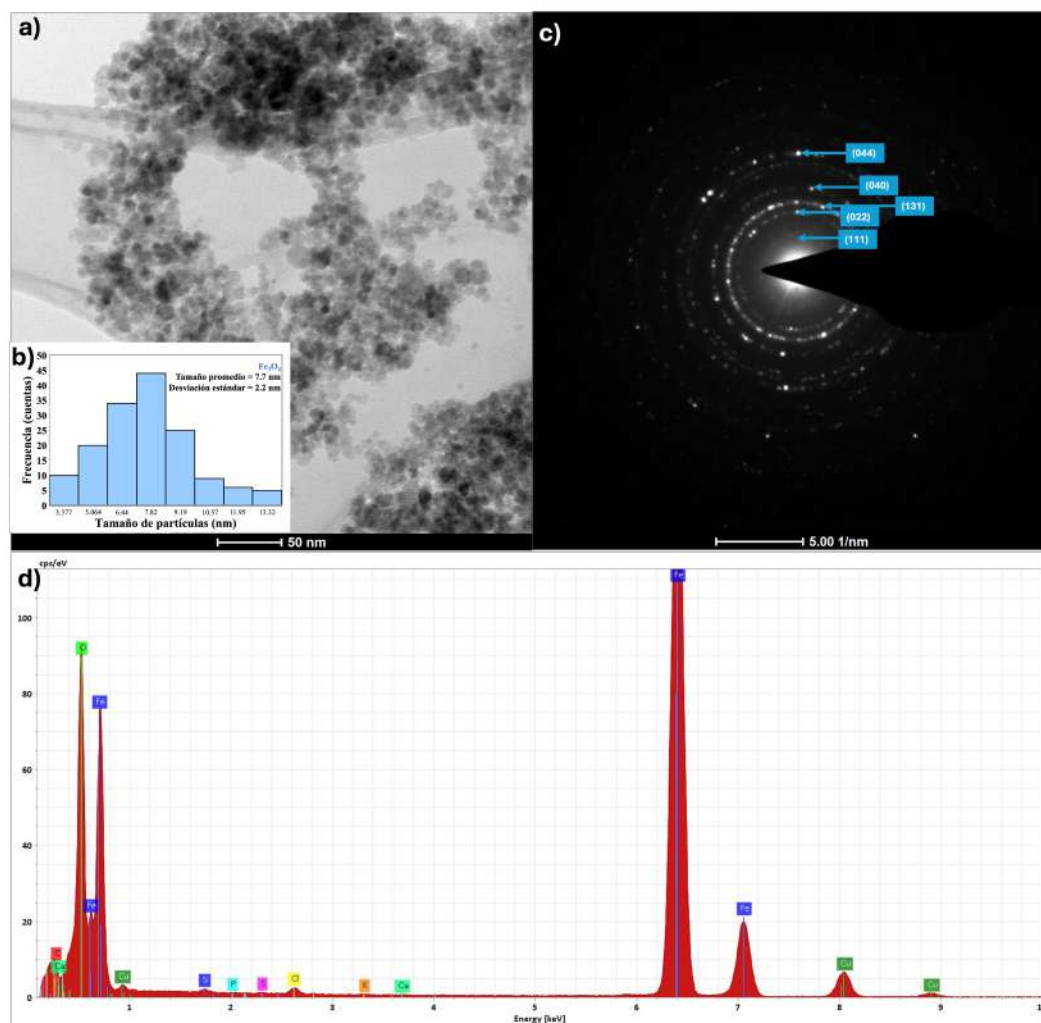


Figura 4.14: a) Micrografía de transmisión electrónica, b) Distribución de tamaños para la muestra, c) Patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED) y d) Espectro EDX para la muestra de magnetita sin funcionalizar.

El análisis morfológico de las nanopartículas de magnetita sintetizadas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM) como se observa en la Figura 1a. Las nanopartículas presentan una morfología cuasiesférica y tienden

a agruparse formando agregados, fenómeno común en sistemas magnéticos debido a las fuerzas de dipolares entre nanopartículas. El tamaño de las partículas fue estimado midiendo al menos 160 nanopartículas en diferentes campos visuales. Los resultados se muestran en forma de histograma (ver Figura 4.14). La distribución de tamaño (diámetro esférico) de nanopartículas presenta un valor promedio de 7.7 nm y desviación estándar de 2.2 nm, lo que indica una buena homogeneidad en el sistema y una distribución relativamente estrecha. El tamaño de partícula concuerda con el tamaño de cristalito calculado por la ecuación de Scherrer para 3 1 1 (ver sección DRX). La Figura 4.14c presenta el patrón de difracción electrónica de área seleccionada (SAED), el cual presenta anillos concéntricos, característicos de los nanomateriales policristalinos. Los anillos observados se corresponde con los planos cristalográficos típicos de la Fe_3O_4 en estructura cúbica tipo espinela (grupo espacial $\text{Fd-}3\text{m}$), confirmando la presencia de esta fase. Los anillos más destacados corresponden a los planos (1 1 1), (0 2 2), (1 3 1), (0 4 0) y (0 4 4), los cuales también son observables en los patrones de difracción por rayos X (DRX) reportados para esta fase. La Figura 4.14d presenta el espectro de energía dispersa (EDX) para la muestra de magnetita sin funcionalizar. El espectro muestra la presencia de Fe y O, los cuales son los componentes principales de la magnetita (Fe_3O_4). Asimismo, el espectro EDX muestra la presencia de cobre (Cu) y carbono (C), los cuales provienen de la rejilla de cobre recubierta de carbono. En el espectro de EDX se detectaron trazas de elementos como calcio (Ca), silicio (Si), fósforo (P), azufre (S), cloro (Cl) y potasio (K). No obstante, su baja intensidad sugiere que podrían deberse a contaminaciones superficiales o residuos de síntesis, y no representan un componente significativo en la estructura de la magnetita sintetizada. La Tabla 4.8 muestra la composición en %at. de la muestra luego de restarle la contribución de la rejilla. La razón de átomos de Fe a átomos de O en la muestra de magnetita sin funcionalizar es de 0.78, la cual es cercana a la razón estequiométrica teórica ($\text{Fe/O} = 0.75$), indicando un ligero exceso de átomos de Fe.

Elemento	Composición (at. %)
O	55.78
Fe	43.53
Cl	0.38
Si	0.20
K	0.05
S	0.04
Ca	0.02
Total	100.00

Tabla 4.8: Composición de la muestra de magnetita sin funcionalizar.

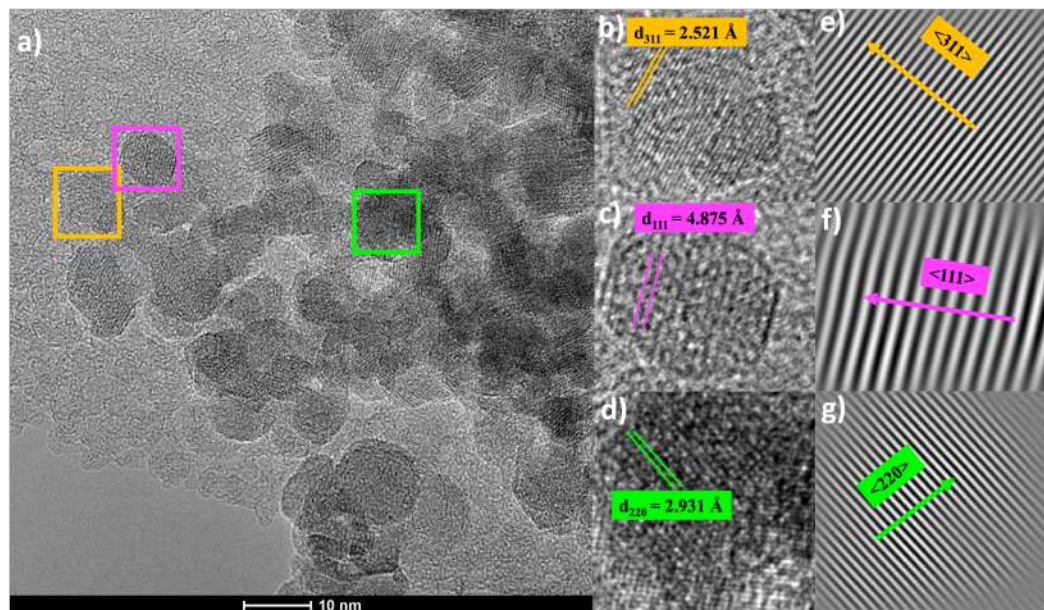


Figura 4.15: a) Micrografía HRTEM para la muestra de magnetita sin funcionalizar. Ampliaciones de las nanopartículas de magnetita en las zonas b) naranja, c) rosa y d) verde. Reconstrucción de los planos y orientaciones cristalinas de las nanopartículas de magnetita en las zonas e) naranja, f) rosa y g) verde.

La Figura 4.15a presenta una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) correspondiente a la muestra de Fe_3O_4 . La micrografía HRTEM nos revela la estructura cristalina de las nanopartículas de magnetita, con resolución atómica. Las zonas cuadradas de colores indican regiones seleccionadas para el análisis cristalográfico, mientras que las Figuras 4.15b, 4.15c y 4.15d muestran las ampliaciones de las regiones seleccionadas para el análisis, mientras que las Figuras 4.15e, 4.15f y 4.15g muestran la reconstrucción de los planos atómicos mediante la transformada de Fourier (FFT), para observar las orientaciones cristalinas presentes en la muestra con mayor claridad. En la región naranja, ampliada en la Figura 4.15b, se puede observar una distancia interplanar de $d_{311} = 2.521 \text{ \AA}$, la cual corresponde a la familia de planos $\{311\}$ de la fase espinela inversa de la magnetita, cuya orientación es la familia de direcciones $\langle 311 \rangle$, mostrada en la Figura 4.15e. La región rosa, ampliada en la Figura 4.15c, muestra una distancia interplanar de $d_{111} = 4.875 \text{ \AA}$, la cual corresponde a la familia de planos $\{111\}$ de la fase espinela

inversa de la magnetita, cuya orientación es la familia de direcciones $\langle 111 \rangle$, mostrada en la Figura 4.15f. Por último, la región verde, ampliada en la Figura 4.15d, presenta una distancia interplanar de $d_{220} = 2.931 \text{ \AA}$, correspondiente a la familia de planos $\{220\}$, cuya orientación cristalina es $\langle 220 \rangle$, representada en la Figura 4.15g. Como se puede apreciar, las nanopartículas presentan diferentes orientaciones cristalinas, lo cual es característico de materiales policristalinos, lo que concuerda con las observaciones del patrón SAED mostrado en la Figura 4.15.

4.4.2 NANOPARTÍCULAS DE AG-HENNA

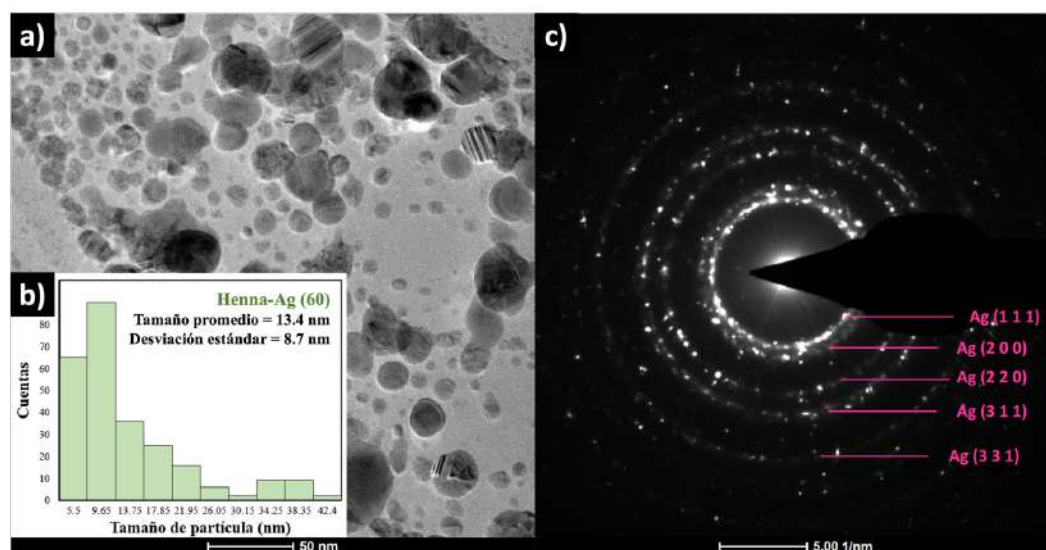


Figura 4.16: a) Micrografía de transmisión electrónica, b) Distribución de tamaños para la muestra y c) patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED).

El análisis morfológico de las nanopartículas de Ag sintetizadas se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), como se observa en la Figura 4.16a. Las nanopartículas presentan una morfología cuasiesférica y tienden a agruparse formando agregados, fenómeno común en sistemas magnéticos debido a las fuerzas dipolares entre nanopartículas. La Figura 4.16b muestra una distribución de tamaño (diámetro esférico) de nanopartícula con un valor promedio de 13.4 nm y desviación estándar de 8.7 nm, lo que indica que se obtuvo una muestra polidispersa,

típica de la síntesis verde. La Figura 4.16c presenta el patrón de difracción electrónica de área seleccionada (SAED), el cual muestra anillos concéntricos característicos de los nanomateriales policristalinos. Los anillos observados se corresponden con los planos cristalográficos típicos de la Ag con estructura cúbica centrada en las caras (grupo espacial $Fm\bar{3}m$), confirmando la presencia de esta fase. Los anillos más destacados corresponden a los planos (331), (311), (220), (200) y (111).

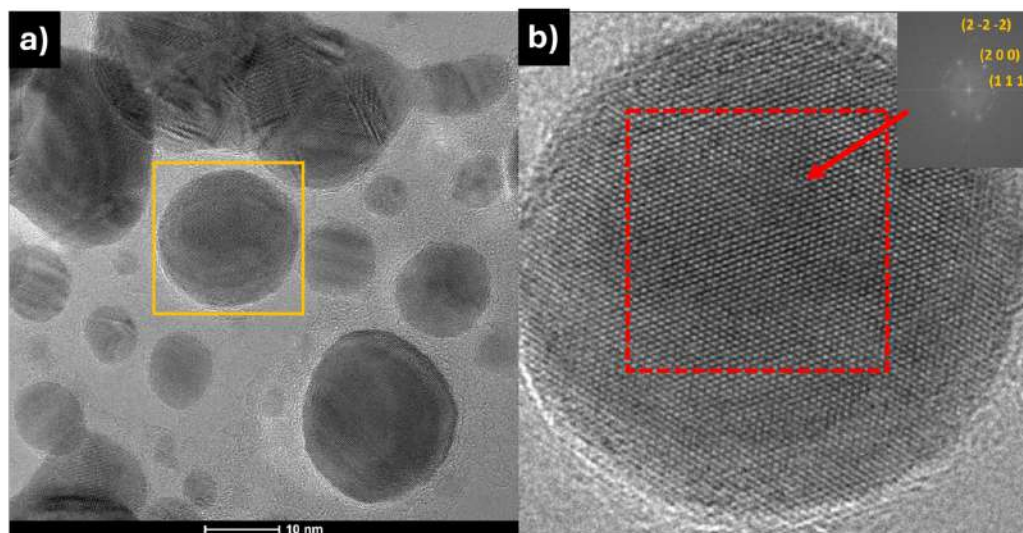


Figura 4.17: a) Micrografía HRTEM para la muestra Ag-Henna. b) Ampliación de nanopartícula de Ag en la zona amarilla con patrón de difracción de electrones.

La Figura 4.17a presenta una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) correspondiente a la muestra de nanopartículas de Ag, donde se pueden apreciar partículas altamente cristalinas. La zona amarilla indica la región seleccionada para el análisis cristalográfico, la cual se muestra en la Figura 4.17b. La ampliación muestra un recubrimiento amorfo en el perímetro de la nanopartícula. Este recubrimiento se debe a la henna, que actúa como agente estabilizante de las nanopartículas, logrando la reducción de cationes Ag^+ a Ag^0 . Dentro de la Figura 4.17b se aprecia el patrón de difracción de electrones obtenido mediante la transformada de Fourier (FFT), en el cual se observa un comportamiento monocristalino, con los planos (200) y (111), vistos desde el eje de zona [002].

4.4.3 NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA-HENNA

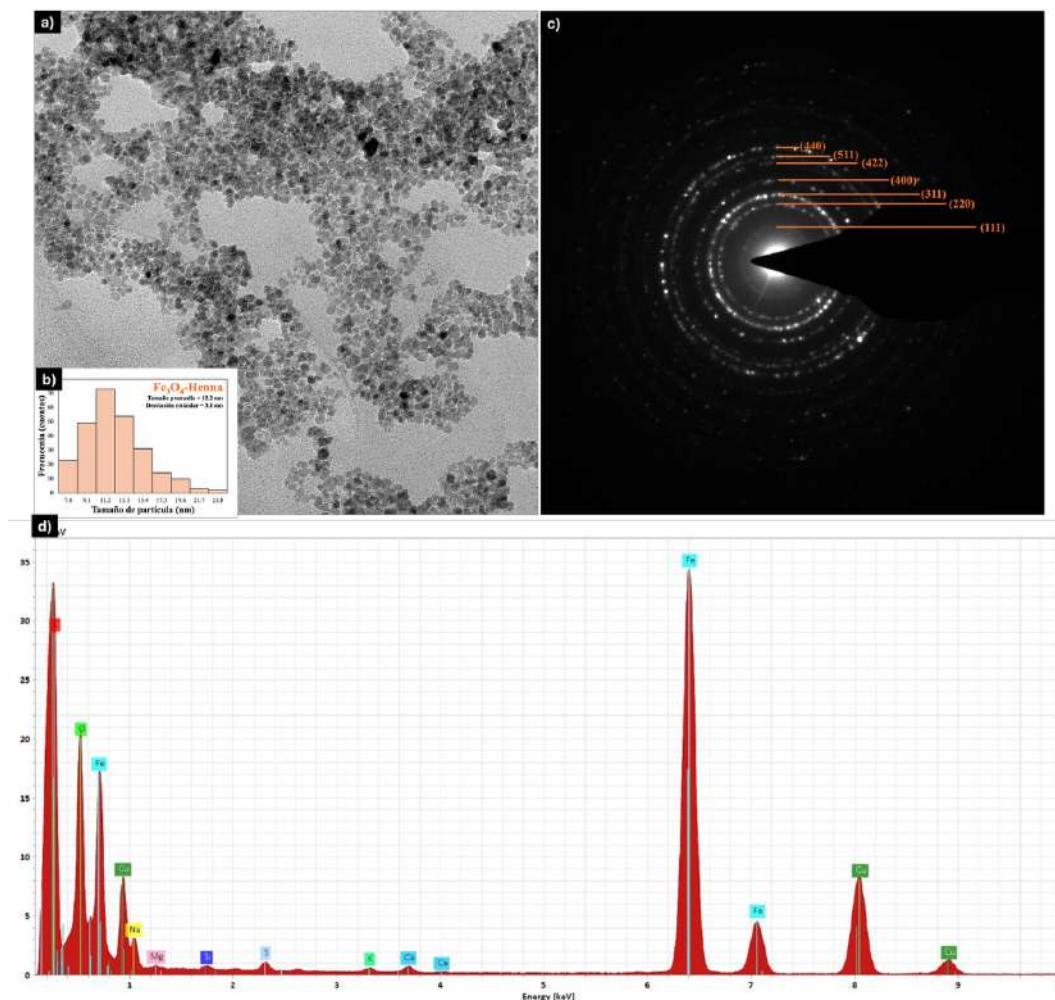


Figura 4.18: a) Micrografía de transmisión electrónica, b) Distribución de tamaños para la muestra, c) patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED).

El análisis morfológico de las nanopartículas de magnetita funcionalizadas con henna (lausona) se llevó a cabo mediante TEM, como se observa en la Figura 4.18a. Las nanopartículas presentan una morfología cuasiesférica y tienden a formar agregados, fenómeno común en sistemas magnéticos debido a las fuerzas dipolares entre nanopartículas. El grado de aglomeración es menor que en el caso de nanopartículas sin funcionalizar, por lo que se corrobora que la lausona puede utilizarse como agente estabilizador de las nanopartículas, reduciendo la energía superficial de las NPs y,

por ende, las fuerzas de atracción entre ellas.

El tamaño de las partículas fue estimado midiendo al menos 200 nanopartículas en diferentes magnificaciones. Los resultados se muestran en forma de histograma (ver Figura 4.18b). La distribución de tamaño (diámetro esférico) de nanopartículas presenta un valor promedio de 12.2 nm y desviación estándar de 3.1 nm, lo que indica una buena homogeneidad en el sistema y una distribución relativamente estrecha. El tamaño de partícula es mayor que en el caso de nanopartículas sin funcionalizar. Este aumento puede estar relacionado al recubrimiento con lausona, así como a un crecimiento debido a procesos de disolución-recristalización (maduración de Ostwald) durante el proceso de funcionalización.

La Figura 4.18c presenta el patrón de difracción electrónica de área seleccionada (SAED), el cual muestra anillos concéntricos característicos de los nanomateriales policristalinos. Los anillos observados se corresponden con los planos cristalográficos típicos de la Fe_3O_4 en estructura cúbica tipo espinela (grupo espacial $Fd-3m$), confirmando la presencia de esta fase. Los anillos más destacados corresponden a los planos (111), (220), (311), (400), (442), (511) y (440), los cuales también son observables en los patrones de difracción por rayos X (DRX) reportados para esta fase.

La Figura 4.18d presenta el espectro de energía dispersiva de rayos X (EDX) para la muestra de magnetita funcionalizada. El espectro muestra la presencia de Fe y O, los cuales son los componentes principales de la magnetita (Fe_3O_4). Asimismo, el espectro EDX muestra la presencia de cobre (Cu) y carbono (C), los cuales provienen de la rejilla de cobre recubierta de carbono. El pico prominente de carbono está relacionado, a su vez, con la molécula orgánica (lausona) que funcionalizó las NPs de magnetita.

En el espectro EDX se detectaron trazas de elementos como sodio (Na), magnesio (Mg), silicio (Si), azufre (S) y potasio (K), entre otros. No obstante, su baja intensidad sugiere que podrían deberse a residuos de síntesis y no representan un

componente significativo en la estructura de la magnetita sintetizada. La Tabla 4.9 muestra la composición en % at. de la muestra luego de restarle la contribución de la rejilla. La razón de átomos de Fe a átomos de O en la muestra de magnetita funcionalizada es de 0.76, lo cual es cercana a la razón estequiométrica teórica ($\text{Fe/O} = 0.75$).

Tabla 4.9: Composición de la muestra de Fe_3O_4 -Henna.

Elemento	Composición (at. %)
C	25.88
O	35.81
Na	1.65
Si	0.20
S	0.51
K	0.24
Ca	0.34
Fe	27.14
Cu	7.84
Mg	0.14
Cl	0.12
Zr	0.13
Total	100.00

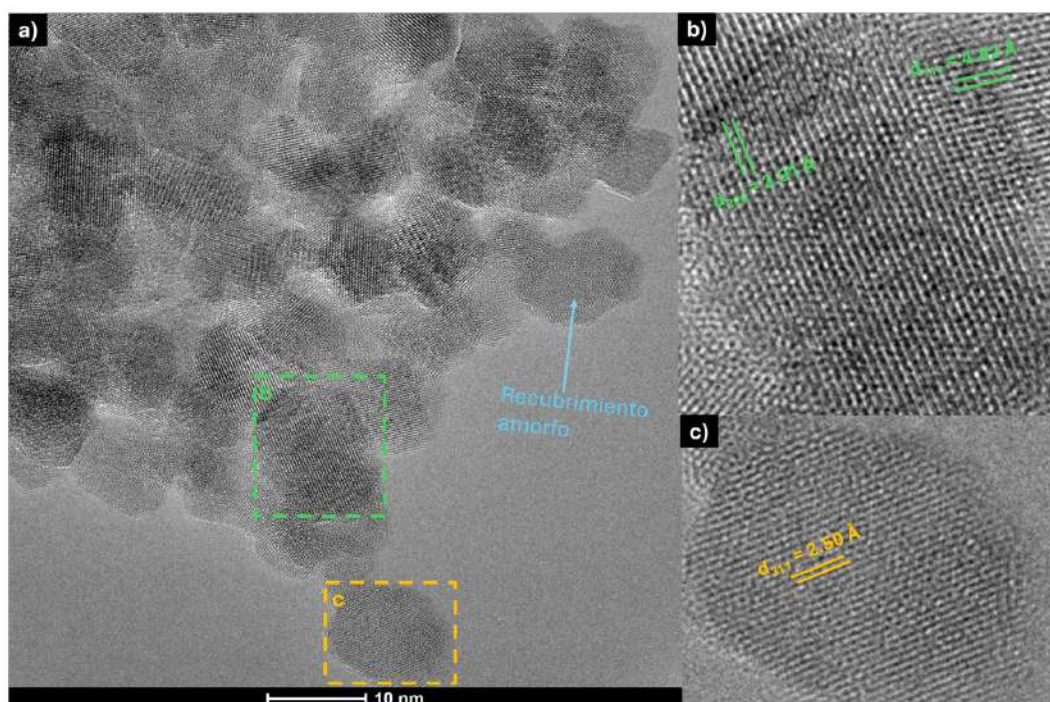


Figura 4.19: a) Micrografía HRTEM para la muestra Fe_3O_4 -Henna. b) Ampliación de nanopartícula de Ag en la zona amarilla con patrón de difracción de electrones.

La Figura 4.19a presenta una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) correspondiente a la muestra de Fe_3O_4 -Henna. La micrografía muestra nanopartículas (NPs) de magnetita recubiertas por una capa amorfa, atribuida al agente funcionalizante (lausona). Las zonas cuadradas de colores indican las regiones seleccionadas para el análisis cristalográfico de las NPs. Las Figuras 4.19b y 4.19c muestran ampliaciones de dichas regiones.

En la región verde, ampliada en la Figura 4.19b, se observa una distancia interplanar de $d_{220} = 2.91 \text{ \AA}$, correspondiente a la familia de planos $\{220\}$ de la fase espinela inversa de la magnetita. En la región amarilla, ampliada en la Figura 4.19c, se observa una distancia interplanar de $d_{311} = 2.50 \text{ \AA}$, correspondiente a la familia de planos $\{311\}$, con una orientación cristalina de la familia de direcciones $\langle 311 \rangle$.

Como se puede apreciar, las NPs presentan una alta cristalinidad, ya que las orientaciones cristalinas están bien definidas. Además, se observan diferentes orien-

taciones entre partículas, lo cual es característico de materiales policristalinos. Esta observación concuerda con el patrón de difracción electrónica (SAED) mostrado en la Figura 4.18.

4.4.4 NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA-AG(90)-HENNA

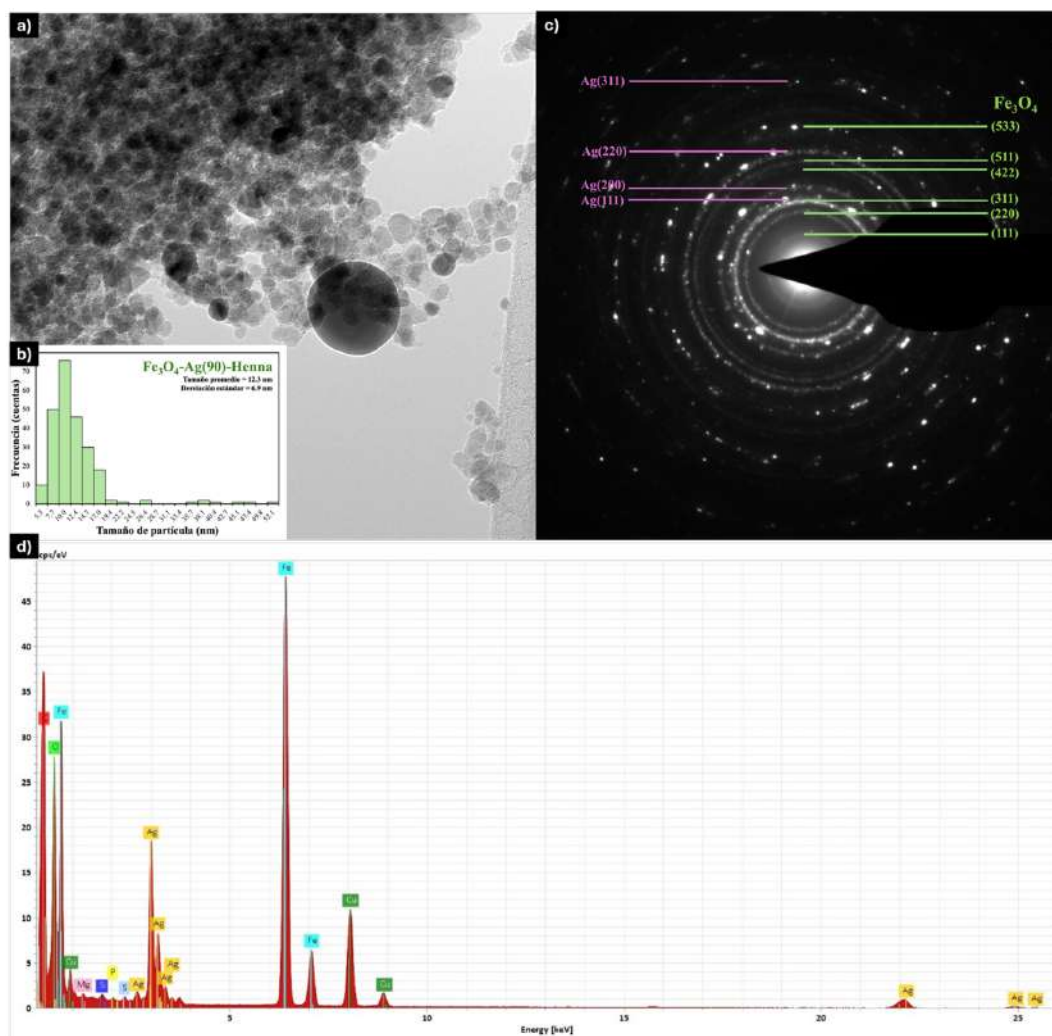


Figura 4.20: a) Micrografía de transmisión electrónica, b) Distribución de tamaños para la muestra y c) patrón de difracción de electrones de área selecta (SAED).

El análisis morfológico de los nanocompuestos de Fe₃O₄/Ag/Henna, sintetizados utilizando 90 mL de AgNO₃ 0.1 M, se llevó a cabo mediante microscopía

electrónica de transmisión (TEM), como se observa en la Figura 4.20a. Las nanopartículas presentan una morfología cuasiesférica y tienden a formar agregados, fenómeno común en sistemas magnéticos debido a las fuerzas dipolares entre nanopartículas. El grado de aglomeración es menor que en el caso de nanopartículas sin funcionalizar, lo que corrobora que la lausona puede utilizarse como agente estabilizador, reduciendo la energía superficial de las NPs y, por ende, las fuerzas de atracción entre ellas.

El tamaño de partícula fue estimado midiendo al menos 200 nanopartículas en diferentes magnificaciones. Los resultados se presentan en forma de histograma (Figura 4.20b). La distribución de tamaño (diámetro esférico) mostró un valor promedio de 12.3 nm y una desviación estándar de 6.9 nm. En este caso, la desviación estándar aumentó respecto a las muestras de Fe_3O_4 pura y Fe_3O_4 -Henna, debido a la formación de nanopartículas de plata en la superficie de las partículas de magnetita. Este incremento en el tamaño puede atribuirse al recubrimiento con Ag-Henna, así como a procesos de disolución-recristalización (maduración de Ostwald) durante la funcionalización.

La Figura 4.20c presenta el patrón de difracción electrónica de área seleccionada (SAED), el cual muestra anillos concéntricos característicos de nanomateriales policristalinos. En este caso, se observan anillos correspondientes a los distintos componentes del nanocompuesto: magnetita y plata. Los planos cristalográficos identificados para la fase Fe_3O_4 , con estructura cúbica tipo espinela (grupo espacial $Fd-3m$), son: (111), (220), (311), (400), (442), (511) y (440), los cuales también son observables en los patrones de difracción de rayos X (DRX) reportados para esta fase. Asimismo, los planos cristalográficos asignados a la plata con estructura cúbica centrada en las caras (grupo espacial $Fm3m$) corresponden a: (111), (200), (220) y (311).

La Figura 4.20d muestra el espectro de energía dispersiva de rayos X (EDX) correspondiente al nanocompuesto. El espectro confirma la presencia de los principa-

les elementos constituyentes: Fe, O y Ag. También se identifican señales de Cu y C, atribuibles a la rejilla de cobre recubierta con carbono utilizada como soporte. El pico prominente de carbono también está relacionado con la molécula orgánica de lausona que funcionaliza las NPs. Además, se detectaron trazas de elementos como Si, S, Mg y P. Dado que estas señales tienen baja intensidad, se sugiere que corresponden a residuos de síntesis y no representan un componente estructural significativo.

La Tabla 4.10 muestra la composición atómica (%) de la muestra, luego de corregir la contribución de la rejilla. La razón atómica Fe/O en el nanocompuesto es de 0.79, cercana a la relación estequiométrica teórica ($\text{Fe/O} = 0.75$). A su vez, la razón $\text{Ag/Fe}_3\text{O}_4$, calculada como $\% \text{at. Ag} / (\% \text{at. Fe} + \% \text{at. O})$, es de 0.16, lo que revela un contenido elevado de plata en la muestra.

Tabla 4.10: Composición de la muestra de Fe_3O_4 -Ag-Henna.

Elemento	Composición (at. %)
C	83.34
O	8.02
Si	0.03
S	0.02
Ag	2.24
Fe	6.31
Mg	0.05
P	0.00
Total	100.00

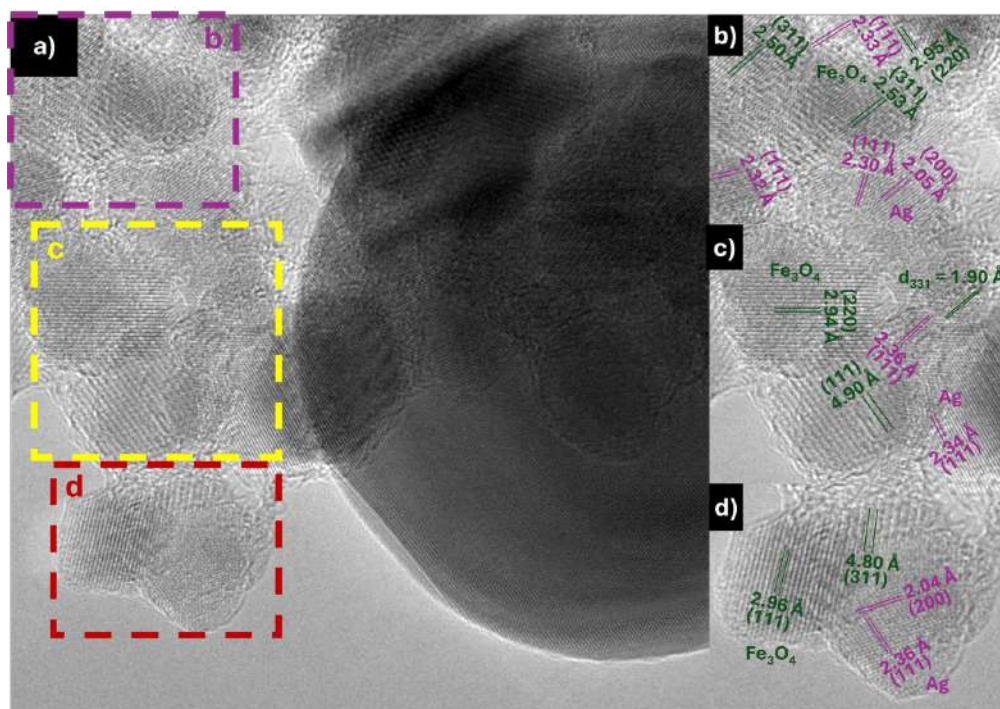


Figura 4.21: a) Micrografía HRTEM para la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}(90)\text{-Henna}$. b), c) y d) Ampliación de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}(90)\text{-Henna}$ en distintas zonas.

La Figura 4.21a presenta una imagen de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) correspondiente a la muestra de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}(90)\text{-Henna}$. Las micrografías HRTEM muestran aglomerados de partículas, sugiriendo que 90 mL de Henna crea nanopartículas de Fe_3O_4 decoradas con Ag y recubiertas por Henna. El recubrimiento de henna se puede apreciar en las capas amorfas que rodean a los aglomerados. Se analizaron tres zonas: la zona morada, la zona amarilla y la zona roja, ampliadas en las Figuras 4.21b-4.21d, respectivamente.

En la región morada, ampliada en la Figura 4.21b, se pueden apreciar NPs de magnetita decoradas con NPs esféricas de Ag. Las NPs de magnetita tienen distintas orientaciones cristalográficas, con distancias interplanares $d_{311} = 2.50 \text{ \AA}$, $d_{220} = 2.95 \text{ \AA}$, correspondientes a las familias de planos $\{311\}$ y $\{220\}$, respectivamente. Las NPs de Ag se encuentran rodeando aglomerados de NPs de Fe_3O_4 . Las NPs de Ag muestran distintas orientaciones cristalográficas, con distancias interplanares

$d_{111} = 2.33 \text{ \AA}$, $d_{200} = 2.05 \text{ \AA}$, correspondientes a las familias de planos $\{111\}$ y $\{200\}$, respectivamente.

De igual manera, en la región amarilla, ampliada en la Figura 4.21c, se pueden apreciar NPs de magnetita decoradas con NPs esféricas de Ag. Las NPs de magnetita tienen distintas orientaciones cristalográficas, con distancias interplanares $d_{220} = 2.94 \text{ \AA}$, $d_{331} = 1.90 \text{ \AA}$ y $d_{111} = 4.90 \text{ \AA}$, correspondientes a las familias de planos $\{220\}$, $\{331\}$ y $\{111\}$, respectivamente. Las NPs de Ag se encuentran en las superficies de las NPs de magnetita, con distancias interplanares $d_{111} = 2.34 \text{ \AA}$ y $d_{111} = 2.36 \text{ \AA}$, correspondientes a las familias de planos $\{111\}$.

Asimismo, la Figura 4.21c muestra la ampliación de la región roja, donde se pueden apreciar NPs de magnetita decoradas con NPs esféricas de Ag. Las NPs de magnetita tienen distintas orientaciones cristalográficas, con distancias interplanares $d_{311} = 4.80 \text{ \AA}$, $d_{111} = 2.96 \text{ \AA}$, correspondientes a las familias de planos $\{311\}$ y $\{111\}$, respectivamente. Las NPs de Ag se encuentran en las superficies de las NPs de magnetita, con distancias interplanares $d_{200} = 2.04 \text{ \AA}$ y $d_{111} = 2.36 \text{ \AA}$, correspondientes a las familias de planos $\{200\}$ y $\{111\}$.

Como se puede apreciar, las NPs presentaron alta cristalinidad, puesto que las orientaciones cristalinas están bien definidas. Además, las nanopartículas presentan diferentes orientaciones cristalinas, lo cual es característico de materiales policristalinos, lo cual concuerda con las observaciones en el patrón SAED de la Figura 4.21. En este caso, utilizar 90 mL de AgNO_3 en el proceso de síntesis resultó en una condición de exceso de cationes Ag^+ , los cuales precipitan formando NPs de Ag en presencia de la lausona, en vez de formar un recubrimiento en la superficie de Fe_3O_4 .

4.4.5 ESTIMACIÓN DEL ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO DE PLATA

4.4.5.1 ESTEQUIOMETRÍA DE LA REACCIÓN QUÍMICA PARA LA OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

En la obtención de polvos nanoestructurados de magnetita (Fe_3O_4), se hace reaccionar 1.5g de cloruro férrico (FeCl_3) y 0.9g de cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ambos disueltos en 60mL de agua destilada. A esta solución se le agregan 9mL de solución de hidróxido de amonio (NH_4OH) al 28-30 % p/p. La ecuación química que representa este proceso es la siguiente:



En primer lugar, se determinan las cantidades de moles de los reactivos.

Reactivo	Masa (g)	Masa molar (g/mol)	n (mol)
FeCl_3	1.5	162.204	0.009247614116
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.9	198.811	0.004526912495
NH_4OH	2.4435	35.05	0.0697146933

Tabla 4.11: Cálculo de moles a partir de las masas y masas molares de los reactivos

La proporción molar entre los precursores de Fe^{3+} y Fe^{2+} corresponde aproximadamente a 1:2, la cual garantiza la formación de magnetita estequiométrica. En el caso del hidróxido de amonio, convertimos los 9 de solución al 30 % (%w/w) utilizados en gramos, utilizando la densidad promedio de 0.905, de los cuales el 30 % corresponden a la masa del NH_4OH . En este caso, el hidróxido de amonio se encuentra en exceso para garantizar la formación de magnetita.

El reactivo limitante de la síntesis es el cloruro ferroso tetrahidratado. Por lo tanto, para reaccionar 4.53×10^3 mol de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para formar Fe_3O_4 , se requieren

9.05×10^{-3} mol de FeCl_3 . En nuestro caso, se cumple la cantidad de moles necesaria para lograr la síntesis, dejando 1.94×10^{-4} mol de FeCl_3 (0.0314) sin reaccionar. El exceso de precursores, así como de productos de reacción indeseados, se eliminan mediante el lavado de muestra (4 ciclos de decantación magnética y lavado con 100 de agua destilada con 15 de ultrasonido).

Por lo tanto, esta síntesis produce 4.53×10^3 mol de Fe_3O_4 , equivalente a 1.05. Después de la purificación de la muestra, la magnetita se encuentra bien dispersa en 100 de agua destilada, con una concentración de 0.0453M. Esta solución es el precursor de magnetita para los experimentos de formación de nanocompuestos de Fe_3O_4 -Ag-Henna.

4.4.5.2 FUNCIONALIZACIÓN DE Fe_3O_4 CON AG.

La funcionalización con nanopartículas de plata se llevó a cabo utilizando nitrato de plata (AgNO_3). Para los experimentos, se disolvió 1.69 g AgNO_3 en 100 mL, dando una concentración de 0.0995 M (~ 0.1 M). Los experimentos consistieron en agregar a) 60 mL o b) 90 mL de dicha solución a 28 mL de extracto natural + 12 mL de magnetita.

Considerando la disociación completa de la solución de AgNO_3 en agua destilada, un volumen de 60 mL contiene 5.97 mmol de iones Ag^+ , mientras que en un volumen de 90 mL se tienen 8.95 mmol de iones Ag^+ , disponibles para formar los recubrimientos de plata.

En primera instancia, se quiere evidenciar, a través de las relaciones molares, si las nanopartículas de Fe_3O_4 son recubiertas o decoradas, es decir, si la Ag forma una capa continua sobre el material magnético o si solo ancla en algunos sitios, dejando expuesta parte de la superficie de la nanopartícula. Para esto, se puede relacionar el área superficial de las nanopartículas con la cantidad de Ag que se trata de depositar.

El tamaño de partícula se puede estimar en 9 nm, es decir, el tamaño de cristalito para la muestra de magnetita pura obtenida por coprecipitación. Entonces, el área superficial de una nanopartícula esférica de magnetita sería 254 nm^2 . Asimismo, el volumen de una nanopartícula esférica de Fe_3O_4 sería 382 nm^3 .

En todos los experimentos se utilizaron 12 mL de magnetita 0.045 M, equivalente a 0.126 g de Fe_3O_4 . Por lo tanto, el número de nanopartículas se obtiene dividiendo la masa utilizada entre la masa de una nanopartícula, expresada por la multiplicación de la densidad de la magnetita ($5.18 \times 10^{-15} \text{ g/nm}^3$) por el volumen de una nanopartícula esférica de magnetita, dando como resultado un total de 6.36×10^{10} NPs. Por lo tanto, el área superficial total de las NPs de Fe_3O_4 se expresa como la multiplicación del área superficial de una nanopartícula de magnetita y el número de partículas, es decir, $2.43 \times 10^{13} \text{ nm}^2$.

Para ver si se recubre completamente los núcleos de magnetita, se puede pensar en considerar la formación de una monocapa de Ag recubriendo completamente las partículas de magnetita. En este caso, el recubrimiento tendría el espesor de un átomo de Ag (diámetro aproximado de 0.288 nm). Por lo tanto, la masa de una monocapa de Ag se podría expresar mediante la multiplicación del área superficial total de las nanopartículas, el espesor deseado y la densidad del recubrimiento ($1.05 \times 10^{-14} \text{ g/nm}^3$), dando como resultado 0.0730 g. Utilizando la masa molar de la plata, obtenemos un número de moles necesarios para una monocapa de 0.680 mmol.

La razón (R) entre el número de moles utilizados en los experimentos y el cálculo del número de moles necesarios para formar una monocapa de Ag sobre las nanopartículas de magnetita es una cantidad que nos habla de los indicios de la formación de nanopartículas completamente recubiertas o decoradas. Los valores de la razón son 8.78 y 13.2, para los casos de 60 mL y 90 mL de AgNO_3 0.1 M, respectivamente. Los valores mayores a la unidad dan indicios de nanopartículas de magnetita recubiertas completamente con recubrimientos gruesos. Sin embargo, estos valores altos también pueden hablar de la precipitación de nanopartículas de

Ag como subproducto de los experimentos de recubrimiento.

4.4.5.3 ESPESOR DEL RECUBRIMIENTO DE PLATA

En todos los experimentos se utilizaron 12 mL de magnetita 0.045 M, equivalente a 0.543 mmol Fe_3O_4 (0.126 g). El tamaño de partícula se puede estimar en 9 nm, es decir, el tamaño de cristalito para la muestra de magnetita pura obtenida por coprecipitación. Entonces, el área superficial de una nanopartícula esférica de magnetita sería 254 nm^2 . Asimismo, el volumen de una nanopartícula esférica de Fe_3O_4 sería 382 nm^3 . Utilizando la densidad de la fase magnetita Fe_3O_4 ($5.18 \times 10^{-15} \text{ g/nm}^3$), la masa de una nanopartícula de magnetita es $1.98 \times 10^{-12} \text{ g}$. Por lo tanto, el número de partículas de magnetita se puede estimar dividiendo la masa experimental de nanopartículas de Fe_3O_4 entre la estimación de la masa de una partícula esférica de Fe_3O_4 , dando un total de 6.36×10^{10} NPs.

Considerando la disociación completa del AgNO_3 en agua destilada, se tienen 5.97 y 8.95 mmol de iones Ag^+ , para 60 y 90 mL de solución de nitrato de plata 0.1 M. Entonces, el volumen total de Ag en los sistemas se estimaría dividiendo la masa de plata utilizada entre su densidad ($10.49 \times 10^{-15} \text{ g/nm}^3$), dando un total de 6.14×10^{13} y $9.21 \times 10^{13} \text{ nm}^3$, para 60 y 90 mL de disolución 0.1 M, respectivamente. Dividiendo el volumen total de Ag entre el número de núcleos de magnetita, se tendría un volumen de capa de 965 y 1450 nm^3 , para 60 y 90 mL de solución 0.1 M, respectivamente. A partir de estos datos, se puede estimar el espesor del recubrimiento (t) mediante la diferencia entre los radios de las esferas concéntricas, i.e., el núcleo de magnetita (R_{core}) y la coraza de Ag (R_{shell}):

$$t = R_{\text{shell}} - R_{\text{core}} = \sqrt[3]{\frac{3V_{\text{shell}}}{4\pi}} - R_{\text{core}}$$

De tal manera que, para nanopartículas de Fe_3O_4 con diámetro de 9 nm, se esperarían recubrimientos de 1.63 y 2.52 nm de Ag.

De acuerdo con las mediciones de difracción de rayos X, la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}(60)\text{-Henna}$, sintetizada utilizando 60 mL de disolución de AgNO_3 0.1 M, presenta un tamaño de cristalito del máximo de difracción asociado a la familia de planos $\{311\}$ de Fe_3O_4 de 10.2 nm, mientras la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}(90)\text{-Henna}$ tiene un tamaño de cristalito de 9.4 nm, para la misma familia de planos. El crecimiento en el tamaño de cristalito se puede asociar con el recubrimiento de las NPs magnéticas con una capa de plata, cuyo espesor sería la diferencia con respecto al tamaño de cristalito de las NPs sin funcionalizar (8.8 nm), dando valores de 1.4 y 0.6 nm, respectivamente. En el caso de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}(60)\text{-Henna}$, el espesor del recubrimiento aproximado mediante la diferencia en el tamaño de cristalito concuerda con el valor estimado mediante las expresiones molares (1.6 nm). Por otro lado, para el caso de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}(90)\text{-Henna}$, la diferencia entre ambas estimaciones se puede interpretar como que el aumento del 49.9 % en la cantidad de Ag, con respecto a la muestra de 60 mL, es suficiente para precipitar nanopartículas de Ag, disminuyendo el espesor del recubrimiento de Ag en las NPs de magnetita.

Estas estimaciones de espesores se pueden corroborar mediante mediciones de microscopía electrónica de transmisión (TEM), en la cual se comprobaría la formación del recubrimiento o decorado de las NPs magnéticas, así como características morfológicas de las muestras y recubrimientos (como distribución de tamaños, homogeneidad de la coraza, porosidad del recubrimiento, entre otras).

4.5 ESPECTROSCOPÍA UV-VIS

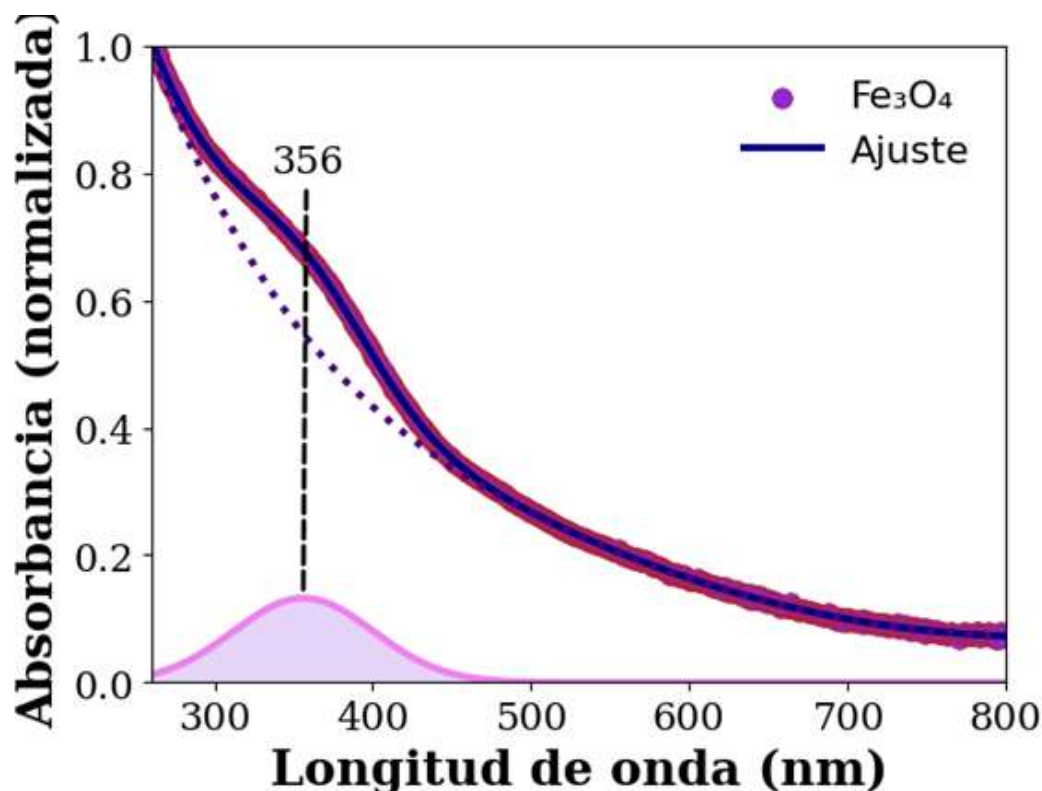


Figura 4.22: Espectro de absorción UV-Vis de las nanopartículas de Fe₃O₄.

La Figura 4.22 muestra el espectro de absorbancia correspondiente a la muestra de nanopartículas de Fe₃O₄ obtenidas mediante el método de coprecipitación. El espectro presenta una banda de absorción intensa en la región del ultravioleta cercano, la cual se extiende hasta la región visible. Dicha banda de absorbancia amplia mostró un máximo centrado en 356 nm. La presencia de esta banda puede atribuirse a transiciones electrónicas del tipo d-d y/o a transiciones de transferencia de carga entre los cationes Fe²⁺ y Fe³⁺ presentes en la estructura de espinela inversa, características de la magnetita. Este comportamiento espectral coincide con lo reportado en la literatura, especialmente para sistemas coloidales estables de magnetita [50].

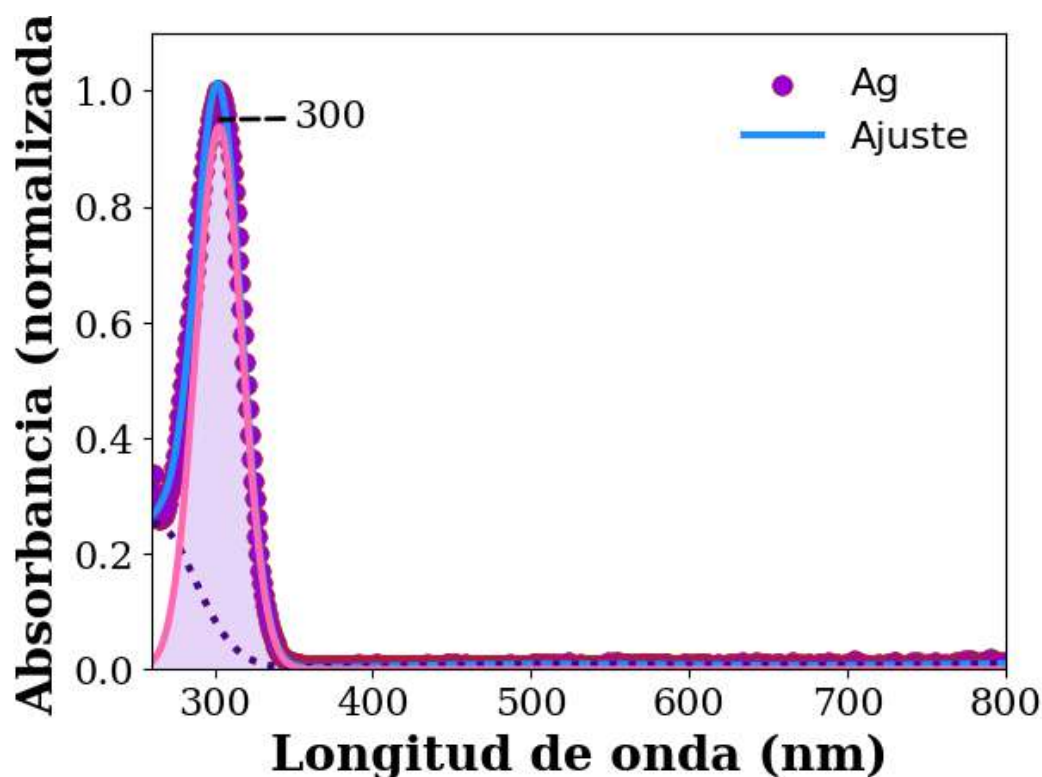


Figura 4.23: Espectro de absorción UV-Vis de las nanopartículas de Ag.

En la Figura 4.23 se muestra el espectro de absorbancia UV-Visible de una dilución 1:9 de la solución de AgNO_3 0.1 M. El espectro presenta una banda de absorbancia bien definida en torno a 300 nm, atribuida principalmente a las transiciones electrónicas del anión NO_3^- , así como a procesos asociados al ion plata Ag^+ . Esta banda se relaciona con transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ en el grupo nitrato, además de contribuciones menores de transiciones $n \rightarrow \pi^*$. La ausencia de bandas adicionales en la región de 400–450 nm indica que no hay evidencia de formación de nanopartículas de plata metálica (Ag^0). Por tanto, el espectro confirma que el compuesto se mantiene en su forma iónica (Ag^+), sin procesos de reducción o nucleación metálica.

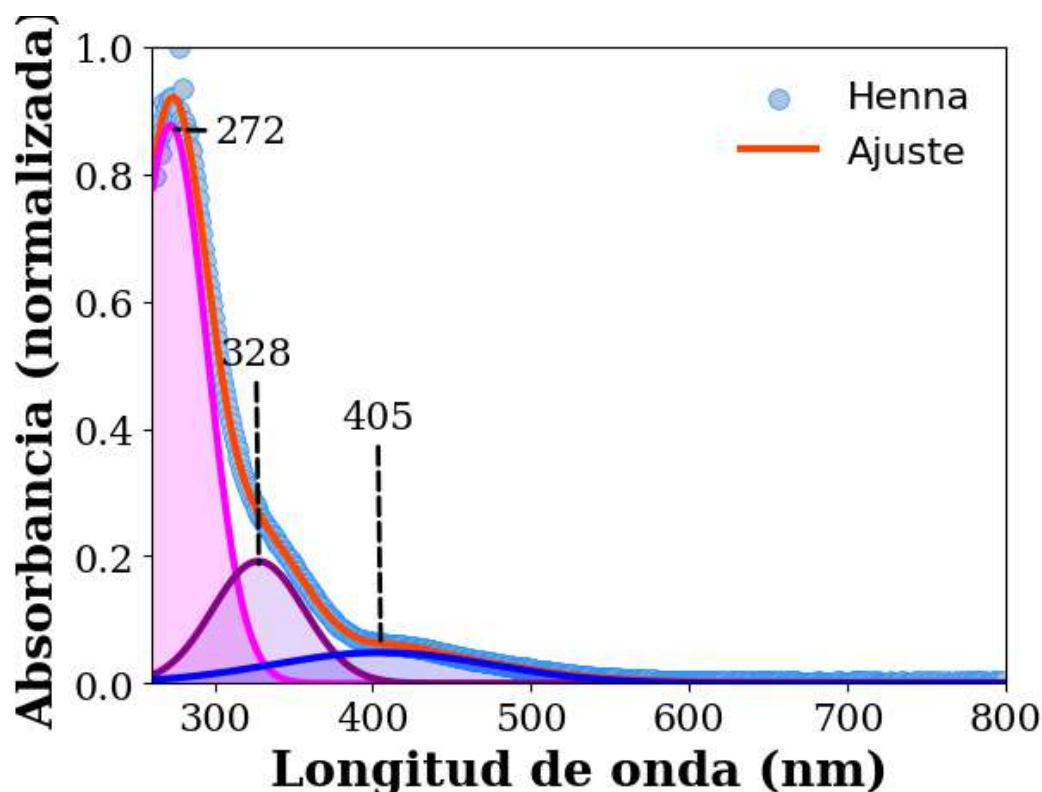


Figura 4.24: Espectro de absorción UV-Vis de la Henna.

Para el caso del extracto de henna se obtiene el espectro de absorbancia mostrado en la Figura 4.24, el cual exhibe tres bandas de absorbancia centradas en 272, 328 y 405 nm, respectivamente. Estas bandas se asocian a los compuestos fenólicos y naftoquinonas presentes en el extracto natural, principalmente en la lausona (2-hidroxi-1,4-naftoquinona), que es el principal componente de la henna. Las bandas centradas en 272 y 328 nm se atribuyen a transiciones electrónicas del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ presentes en los enlaces dobles C=C de los anillos aromáticos, característicos de los compuestos fenólicos del extracto natural, *i.e.*, henna. La banda en 405 nm corresponde a transiciones $n \rightarrow \pi^*$, las cuales están asociadas a los electrones no enlazantes del grupo carbonilo (C=O), característico de las quinonas, particularmente la lausona [58].

De acuerdo con Aliaga y colaboradores [46], las variaciones de color de la lausona dependen del pH del solvente, ya que los átomos de hidrógeno (H) presentes

en el solvente pueden interactuar con la lausona dando lugar a enlaces de hidrógeno y, por lo tanto, tener distintas formas de la lausona, como lo son las formas *keto* y *enol*, así como sus formas cargadas. La forma *keto* de la lausona contiene bandas de absorción en 270, 340 y 460 nm, en orden de mayor a menor intensidad. En este caso, el pH del extracto de lausona fue de 4.4 y el espectro corresponde a la forma *keto* de la lausona.

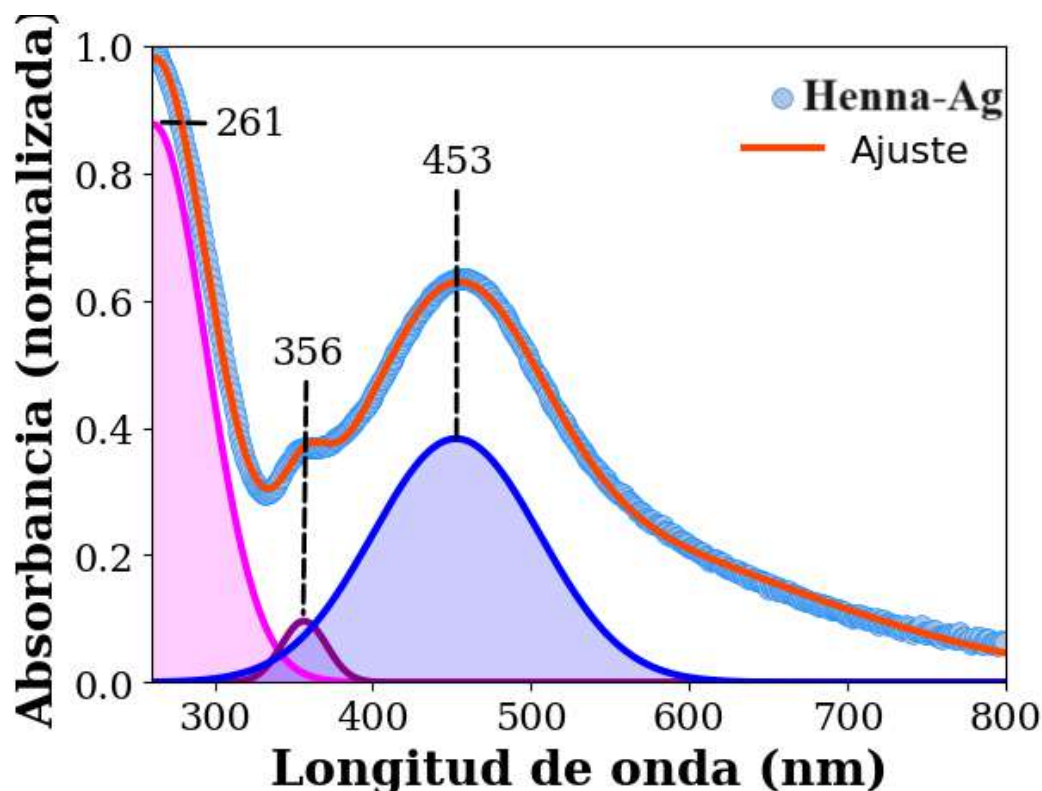


Figura 4.25: Espectro de absorción UV-Vis de la Henna/Ag (60).

El espectro de absorción UV-Vis correspondiente a la mezcla de 28 mL del extracto de henna con 60 mL de la solución de AgNO_3 (0.1 M) se muestra en la Figura 4.25. El espectro presenta tres bandas de absorbancia características, ubicadas en 261, 356 y 453 nm, que reflejan las interacciones químicas entre los componentes del sistema. Las bandas de absorbancia centradas en 261 y 356 nm pueden atribuirse a las transiciones electrónicas tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ de enlaces $\text{C}=\text{C}$ presentes en los anillos aromáticos de la lausona. El corrimiento hipsocrómico para la banda centrada en 261 nm, así como el corrimiento batocrómico para la banda centrada en 356 nm, con

respecto a las bandas del extracto natural (henna), podrían estar relacionados con el cambio en las propiedades dieléctricas del medio debido a la presencia de coloides de plata (Ag) en el sistema. El corrimiento de los máximos de absorbancia de la lausona en presencia de nanopartículas de plata ha sido reportado previamente por Aliaga y sus colaboradores [46].

Sumado a esto, la banda de absorbancia centrada en 453 nm es particularmente relevante, ya que sugiere la formación inicial de nanopartículas de plata metálica. Esta banda está asociada a la resonancia de plasmones superficiales (SPR), un fenómeno óptico característico de nanopartículas metálicas en el rango visible [59]. Además, la lausona se estabiliza en su forma cargada tipo *enol* en presencia de suspensiones coloidales de plata; este anión involucra cargas adicionales en el enlace C₂–O de la lausona, incrementando la contribución de la banda centrada en 453 nm a la absorbancia de la muestra. La aparición de esta última banda es un indicio de que el extracto de henna actúa como agente reductor, reduciendo los cationes Ag⁺ a plata metálica (Ag⁰) y recubriéndolos para formar nanopartículas.

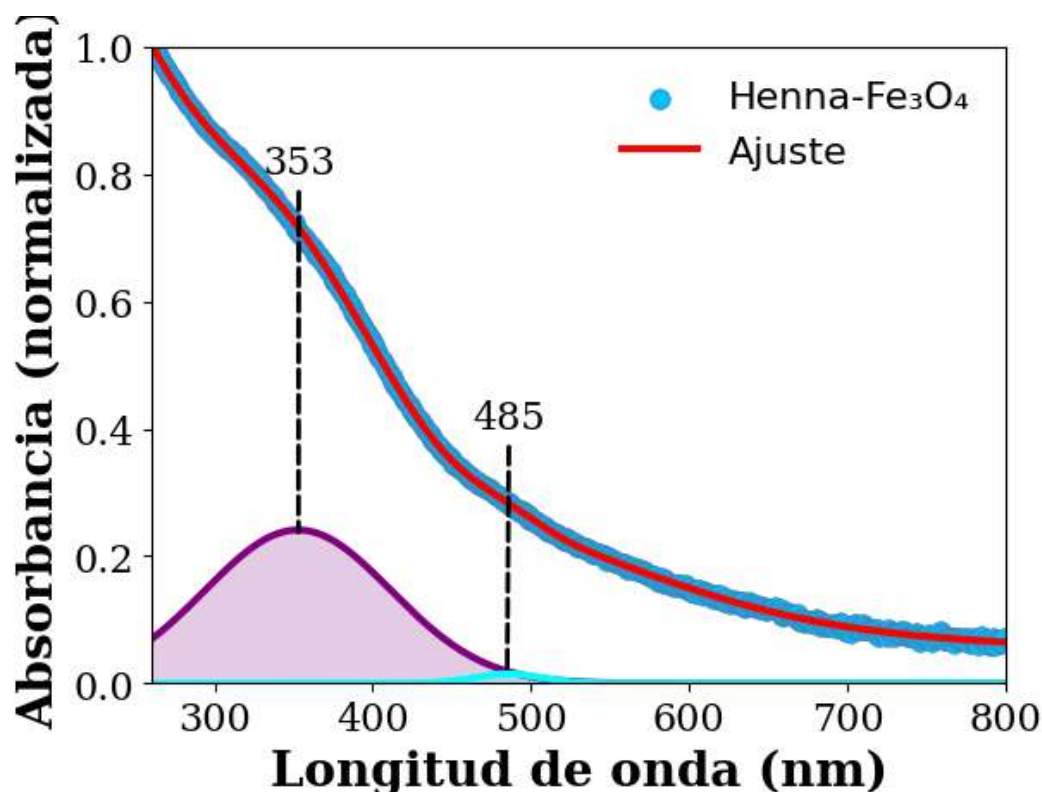


Figura 4.26: Espectro de absorción UV-Vis de la Henna/Fe₃O₄.

La Figura 4.26 muestra el espectro de absorbancia UV-Vis para el nanocompuesto formado por Fe₃O₄ y extracto de henna. El espectro presenta dos bandas de absorbancia que reflejan la interacción entre la fase inorgánica (magnetita) y los compuestos orgánicos presentes en el extracto vegetal. La banda de absorbancia centrada en 353 nm se puede atribuir a la transición electrónica de la magnetita. En particular, este pico puede estar asociado a transiciones de carga $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+}$ en la estructura de espinela inversa.

Asimismo, la banda de absorbancia centrada en 485 nm indica una modificación del entorno electrónico del sistema, que pudiese estar vinculada a interacciones entre los grupos funcionales del extracto y la superficie de las nanopartículas de magnetita. Por lo tanto, esta señal puede ser el resultado de la formación de un recubrimiento orgánico sobre la superficie de las nanopartículas de Fe₃O₄, lo cual genera una absorción desplazada hacia la región visible del espectro electromagnético.

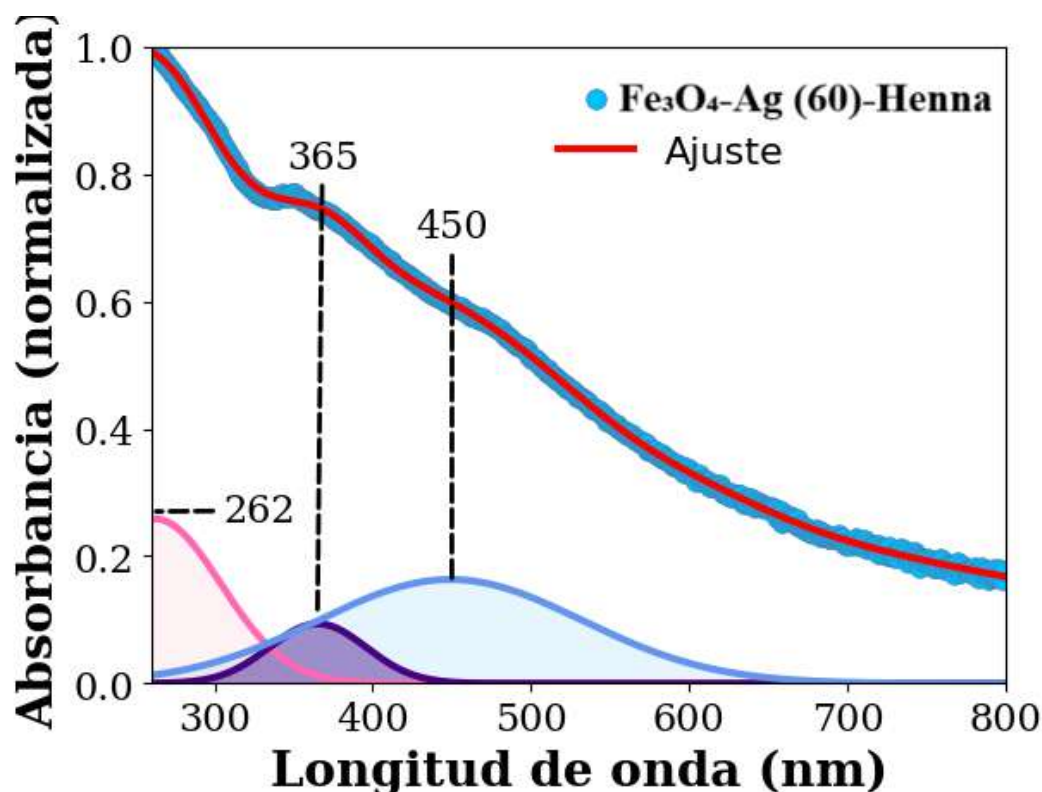


Figura 4.27: Espectro de absorción UV-Vis de la $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag (60)}/\text{Henna}$.

En la Figura 4.27 se presenta el espectro de absorción UV-Vis para el nanocompuesto híbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag (60)}/\text{Henna}$, formado utilizando 60 mL de nitrato de plata (AgNO_3) 0.1 M. El espectro revela tres bandas de absorbancia, centradas en 262, 365 y 450 nm, las cuales reflejan las contribuciones ópticas de cada uno de los componentes y sus posibles interacciones.

La banda de absorbancia centrada en 262 nm se debe a transiciones electrónicas del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ provenientes de los enlaces dobles $\text{C}=\text{C}$ presentes en los anillos aromáticos de la lausona [58]. La banda de absorbancia centrada en 365 nm puede estar vinculada a transiciones electrónicas en la estructura de la magnetita. El corrimiento batocrómico de esta banda, con respecto al caso de nanopartículas de Fe_3O_4 pura (sin funcionalizar) dispersas en agua destilada, se puede relacionar con el aumento del diámetro de las nanopartículas debido a la funcionalización con el extracto natural y la plata, así como a un corrimiento resultante de la convolución de

las transiciones electrónicas de la magnetita con las transiciones debidas al extracto natural.

La banda de absorción ubicada en 450 nm es característica de la resonancia de plasmones superficiales (SPR) de nanopartículas de plata metálica [60]. La presencia de esta banda de absorción indica que el ion Ag^+ ha sido reducido a su forma metálica (Ag^0), muy probablemente mediante los compuestos reductores, como la lausona, presentes en el extracto de henna. La presencia simultánea de estas bandas evidencia la formación efectiva del nanocompuesto $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (60)/Henna.

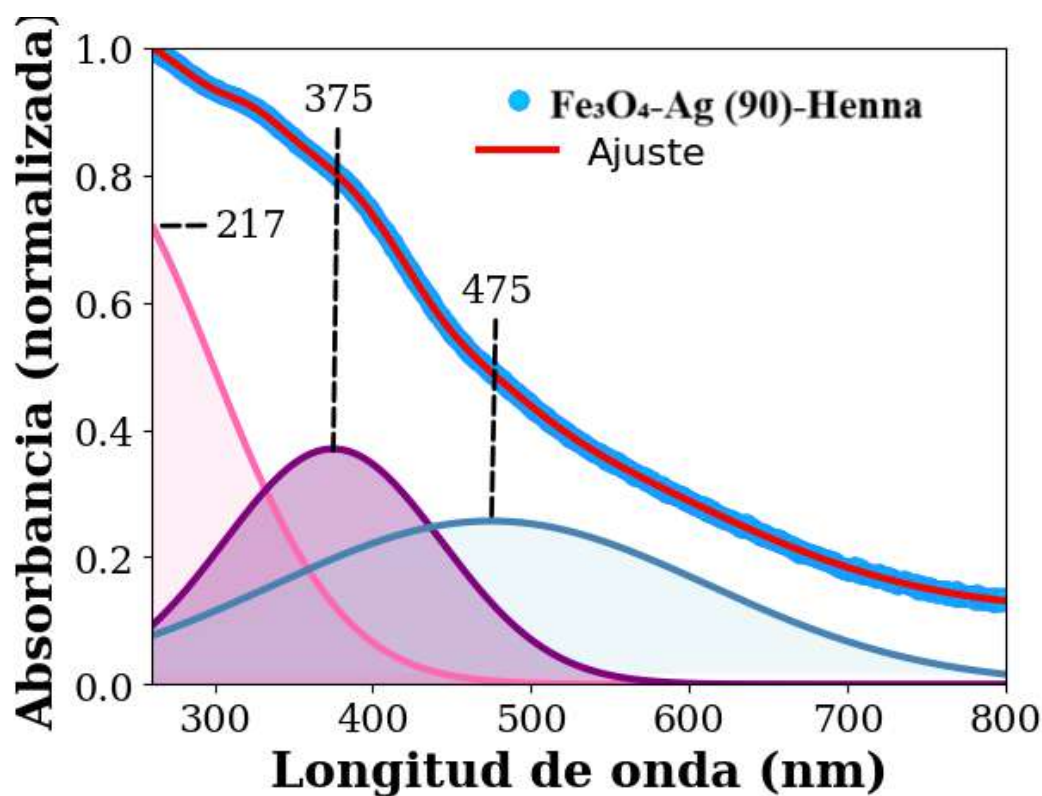


Figura 4.28: Espectro de absorción UV-Vis de la $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (90)/Henna.

La imagen anterior (Figura 4.28) muestra el espectro de absorción para el nanocompuesto Henna/ $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$, utilizando 90 mL de solución de nitrato de plata (AgNO_3). El espectro refleja un cambio en el entorno químico y óptico del sistema debido al incremento del contenido de plata.

La banda de absorción centrada en 217 nm corresponde a transiciones electróni-

cas del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ presentes en los enlaces C=C de los anillos aromáticos de compuestos fenólicos y naftoquinonas del extracto de henna. El corrimiento hipsocrómico de esta banda, con respecto a la muestra anterior (muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (60)/Henna, ver Figura 4.27), puede indicar una mayor interacción entre los grupos funcionales orgánicos y los iones metálicos.

La banda de absorbancia centrada en 375 nm puede deberse a transiciones electrónicas características de las nanopartículas de Fe_3O_4 . El corrimiento batocrómico de esta banda con respecto a la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}$ (60)/Henna podría relacionarse con el aumento en el tamaño de las nanopartículas debido a un recubrimiento de Ag con mayor espesor, así como a una mayor funcionalización superficial producto del incremento en la cantidad de nanopartículas de Ag. También puede reflejar una mayor interacción del sistema con el medio, como consecuencia de un cambio en sus propiedades dieléctricas asociado al aumento en la concentración de coloides de plata en el sistema.

La banda de absorbancia centrada en 475 nm es cercana a la resonancia de plasmones superficiales (SPR) de nanopartículas de plata metálica (Ag^0) [60], y su desplazamiento batocrómico en comparación con la muestra anterior (450 nm) puede estar relacionado con un aumento en el tamaño de las nanopartículas de plata o con un mayor grado de agregación. También puede indicar una mayor densidad óptica debido a una mayor concentración de Ag^0 en el sistema.

Este comportamiento espectral confirma que el incremento en la cantidad de nitrato de plata (de 60 a 90 mL) durante la síntesis tiene un impacto directo en la formación y crecimiento de nanopartículas de plata, así como en su interacción con la matriz orgánico-inorgánica compuesta por henna y magnetita. El desplazamiento de la banda SPR es una evidencia indirecta del aumento en el tamaño o en la cantidad de Ag^0 .

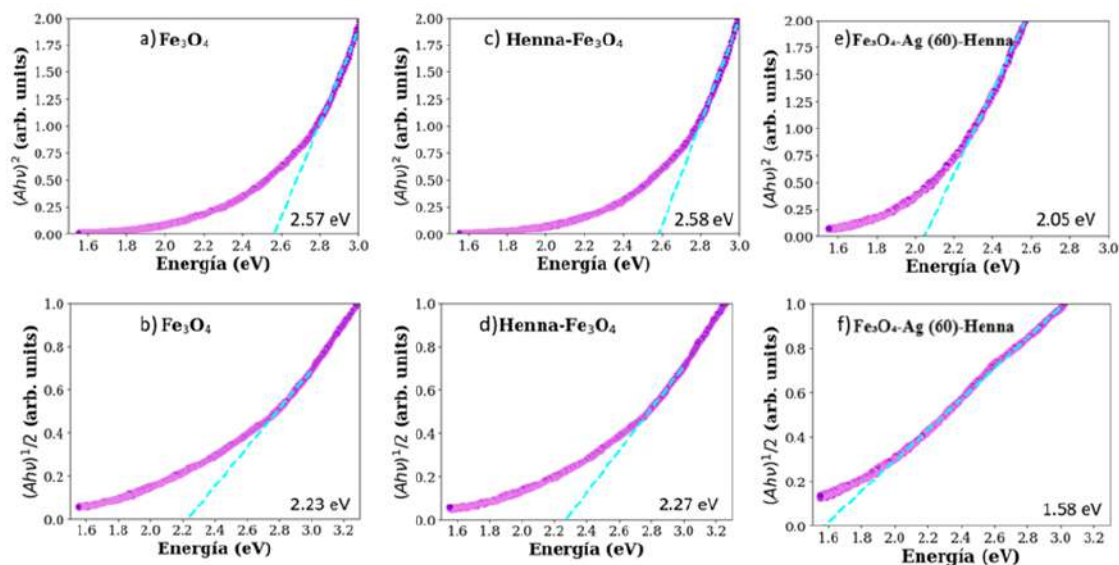


Figura 4.29: Band gap directo e indirecto de los nanocompuestos: a,b) Fe_3O_4 ; c,d) Henna- Fe_3O_4 ; e,f) Fe_3O_4 -Ag(60)-Henna.

La Figura 4.29 muestra las gráficas de Tauc para las transiciones directas (Figura 4.29a, c, e) e indirectas (Figura 4.29b, d, f) de las nanopartículas de Fe_3O_4 , así como de los compuestos Henna/ Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}(60)/\text{Henna}$. En el caso de las nanopartículas de magnetita sintetizadas vía coprecipitación, los valores de E_g para las transiciones directa e indirecta fueron 2.57 y 2.23 eV, respectivamente (ver Figura 4.29a-b). Estos valores coinciden con los reportados en la literatura para nanopartículas de magnetita [61].

Al añadir el extracto de henna al sistema (muestra Henna/ Fe_3O_4), se obtienen valores muy similares de E_g : 2.58 y 2.27 eV para las transiciones directa e indirecta, respectivamente (ver Figura 4.29c-d). Esto sugiere que la interacción entre la matriz orgánica de henna y la magnetita no afecta sustancialmente la estructura electrónica del material inorgánico, aunque podría influir en otras propiedades superficiales o químicas del sistema.

La incorporación de 60 mL de nitrato de plata (muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}(60)/\text{Henna}$) generó un cambio notorio en los valores de la brecha energética. En este caso, se

obtuvieron valores de E_g de 2.05 y 1.58 eV para el caso directo e indirecto, respectivamente (ver Figura 4.29e-f). Esta disminución puede explicarse por la formación de niveles electrónicos intermedios generados por las nanopartículas de Ag^0 , que facilitan la inyección de electrones en la banda de conducción de los semiconductores mediante el fenómeno de resonancia de plasmón de superficie, característico de las nanopartículas metálicas [62]. Asimismo, la fuerte interacción entre la Ag y los compuestos orgánicos de henna contribuye a una mayor deslocalización electrónica y una mejor absorción en el rango visible.

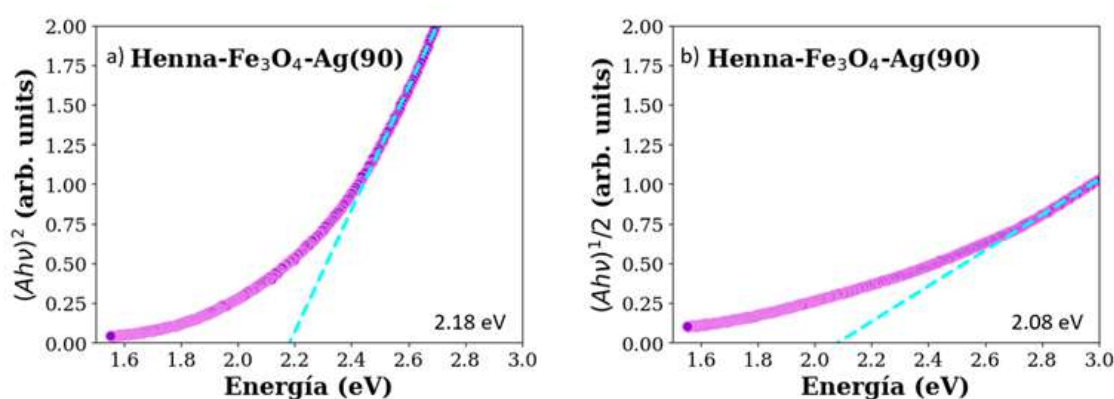


Figura 4.30: Band gap directo e indirecto del nanocompuesto: a,b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag}(90)\text{-Henna}$.

La Figura 4.30 muestra los valores de *band gap* directo e indirecto para la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Ag}(90)/\text{Henna}$, donde se utilizaron 90 mL de plata en lugar de 60 mL (ver Figura 4.29e-f). El incremento en la cantidad de Ag ocasionó un aumento en ambos *band gap*. Esto podría deberse a una mayor incorporación de plata metálica en el sistema, lo cual podría inducir efectos de confinamiento cuántico o cambios en la densidad electrónica del sistema híbrido; a una modificación en la estructura electrónica global del nanocompuesto (la plata puede alterar el acoplamiento entre la magnetita y los componentes orgánicos del extracto de henna, afectando las transiciones electrónicas); o a un aumento en la cristalinidad o dispersión óptica. Un valor de E_g mayor podría traducirse en menor absorción en el visible, pero también podría implicar una mejor estabilidad electrónica del material.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

5.1 CONCLUSIONES

Con respecto al trabajo realizado en esta investigación, se pueden concluir las siguientes ideas:

- Utilizando el método de coprecipitación química, se pueden obtener nanopartículas de magnetita pura en agua destilada con tamaño de cristalito de 8.9 nm, partiendo de cloruro férrico, cloruro ferroso tetrahidratado y solución de hidróxido de amonio.
- Se pueden obtener nanocompuestos de Fe_3O_4 -Ag-Henna mediante la mezcla de disoluciones de magnetita (12 mL), henna (28 mL) y nitrato de plata (60, 90 mL).
- El análisis conjunto de las técnicas DRX, Raman, FTIR y UV-Vis permitió confirmar la formación del nanocompuesto híbrido basado en magnetita funcionalizada con plata y extracto natural, así como caracterizar sus propiedades estructurales, electrónicas y vibracionales.
- La difracción de rayos X evidenció la presencia de picos característicos de la fase cúbica de espinela inversa correspondiente a la magnetita, localizados en

las posiciones 2θ : 30.3, 35.7, 43.3, 53.8, 57.3, y 62.9^o, correspondientes a las familias de planos cristalinos $\{0\ 2\ 2\}$, $\{1\ 3\ 1\}$, $\{0\ 4\ 0\}$, $\{2\ 4\ 2\}$, $\{1\ 5\ 1\}$, $\{0\ 4\ 4\}$, respectivamente. La presencia de los picos adicionales se asignó a los planos cristalinos $(1\ 1\ 1)$, $(2\ 0\ 0)$, $(2\ 2\ 0)$ y $(3\ 1\ 1)$ de la plata metálica con estructura cúbica centrada en las caras (FCC), confirmando su deposición sobre la Fe_3O_4 . El análisis mediante la ecuación de Scherrer indicó tamaños de cristalito en el rango nanométrico, con variaciones según la cantidad de plata y la presencia del extracto.

- Los espectros Raman mostraron una banda dominante alrededor de 683 cm^{-1} , correspondiente al modo A_{1g} de vibración del oxígeno en el entorno tetraédrico de la estructura espinela de la fase magnetita. Esta banda, característica de la magnetita, se conservó tras la incorporación de plata y henna, lo que indica que la estructura cristalina principal se mantiene, aunque se observaron ligeros desplazamientos y ensanchamientos, atribuibles a tensiones superficiales o modificaciones en el entorno químico (enlaces químicos) de la superficie.
- Los espectros FTIR confirmaron la presencia de vibraciones características de los enlaces Fe-O en la región de $547\text{-}550\text{ cm}^{-1}$. También se identificaron señales asociadas a grupos funcionales del extracto vegetal, como O-H, C=O y C-O. Estas bandas, además de confirmarse en el extracto puro, presentaron desplazamientos en el nanocompuesto, lo que sugiere la interacción directa de estos grupos funcionales con la superficie de las nanopartículas, actuando como agentes reductores y estabilizantes, tanto en el caso de las muestras $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag-Henna}$, como en el caso de nanopartículas de Ag.
- El espectro UV-Vis del nanocompuesto mostró una banda de absorción intensa centrada en 356 nm, asociada a las transiciones electrónicas d-d y de transferencia de carga $\text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$, propias de la estructura de Fe_3O_4 . Adicionalmente, la aparición de una banda de plasmones de superficie localizada (SPR) en torno a 453 nm confirmó la presencia de nanopartículas de plata. La modificación en la forma y posición de las bandas entre muestras sugiere

interacción entre los distintos componentes del sistema.

- A partir de las relaciones molares de las muestras, se pudo realizar una estimación de los espesores de los recubrimientos de Ag en las NPs de magnetita, de 1.32 y 1.65 nm, para los casos de 60 y 90 mL de disolución de AgNO_3 0.1 M, respectivamente. De acuerdo con las mediciones de difracción de rayos X, la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag (60)-Henna}$, sintetizada utilizando 60 mL de disolución de AgNO_3 0.1 M, presenta un tamaño de cristalito de Fe_3O_4 de 10.2 nm, mientras la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag (90)-Henna}$ tiene un tamaño de cristalito de 9.4 nm. Por lo tanto, se puede estimar el espesor mediante los cambios en el tamaño de cristal, dando valores de 1.4 y 0.6 nm, respectivamente. En el caso de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag (60)-Henna}$, el espesor del recubrimiento aproximado mediante la diferencia en el tamaño de cristal concuerda con el valor estimado mediante las expresiones molares (1.6 nm). Por otro lado, para el caso de la muestra $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Ag (90)-Henna}$, la diferencia entre ambas estimaciones se puede interpretar como que el aumento del 49.92 % en la cantidad de Ag, con respecto a la muestra de 60 mL, es suficiente para precipitar nanopartículas de Ag, disminuyendo el espesor del recubrimiento de Ag en las NPs de magnetita.

5.2 TRABAJO A FUTURO

- Medir propiedades morfológicas de las muestras funcionalizadas, tales como radio hidrodinámico, mediante la técnica de dispersión dinámica de luz (DLS).
- Estudiar la respuesta magnética de los nanocompuestos de Fe_3O_4 –Ag–Henna, mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM).
- Analizar el comportamiento de los nanocompuestos con el aumento de la temperatura mediante pruebas de termogravimetría (TGA).
- Realizar pruebas biológicas para la aplicación propuesta (combate contra bacterias).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Ariga, Q. Ji, W. Nakanishi, J. P. Hill, and M. Aono. Nanoarchitectonics: a new materials horizon for nanotechnology. *Materials Horizons*, 2(4):406–413, 2015.
- [2] J. A. Shatkin. Introduction: assessing nanotechnology health and environmental risks. In *Nanotechnology*, pages 1–29. Crc Press, 2017.
- [3] M. Nasrollahzadeh, S. M. Sajadi, M. Sajjadi, and Z. Issaabadi. An introduction to nanotechnology. In *Interface science and technology*, volume 28, pages 1–27. Elsevier, 2019.
- [4] H. Huang and J. F. Lovell. Advanced functional nanomaterials for theranostics. *Advanced Functional Materials*, 27(2):1603524, 2017.
- [5] N. Wongkaew, M. Simsek, C. Griesche, and A. J. Baeumner. Functional nanomaterials and nanostructures enhancing electrochemical biosensors and lab-on-a-chip performances: recent progress, applications, and future perspective. *Chemical Reviews*, 119(1):120–194, 2018.
- [6] J. Natsuki, T. Natsuki, and Y. Hashimoto. A review of silver nanoparticles: synthesis methods, properties and applications. *International Journal of Materials Science and Applications*, 4(5):325–332, 2015.
- [7] K. N. Koo, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, N. Bidin, and M. A. Rahman. Preparation and characterization of superparamagnetic magnetite (feo) nanoparti-

- cles: A short review. *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 15(1):23–31, 2019.
- [8] S. N. A. Safri, M. T. H. Sultan, M. Jawaidd, and K. Jayakrishna. Impact behaviour of hybrid composites for structural applications: A review. *Composites Part B: Engineering*, 133:112–121, 2018.
- [9] S. Thomas and A. R. Nochehdehi, editors. *Handbook of magnetic hybrid nanoalloys and their nanocomposites*. Springer Nature, 2022.
- [10] M. B. Gawande, A. Goswami, T. Asefa, H. Guo, A. V. Biradar, D. L. Peng, and R. S. Varma. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(21):7540–7590, 2015.
- [11] M. Khatami, H. Q. Alijani, and I. Sharifi. Biosynthesis of bimetallic and core-shell nanoparticles: their biomedical applications—a review. *IET Nanobiotechnology*, 12(7):879–887, 2018.
- [12] R. Jenjob, T. Phakkeeree, and D. Crespy. Core-shell particles for drug-delivery, bioimaging, sensing, and tissue engineering. *Biomaterials Science*, 8(10):2756–2770, 2020.
- [13] C. V. Reddy, B. Babu, and J. Shim. Synthesis, optical properties and efficient photocatalytic activity of cdo/zno hybrid nanocomposite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 112:20–28, 2018.
- [14] M. H. Facure, L. A. Mercante, L. H. Mattoso, and D. S. Correa. Detection of trace levels of organophosphate pesticides using an electronic tongue based on graphene hybrid nanocomposites. *Talanta*, 167:59–66, 2017.
- [15] G. Vinodhkumar, J. Wilson, S. S. R. Inbanathan, I. V. Potheher, M. Ashokkumar, and A. C. Peter. Solvothermal synthesis of magnetically separable reduced graphene oxide/feo hybrid nanocomposites with enhanced photocatalytic properties. *Physica B: Condensed Matter*, 580:411752, 2020.

-
- [16] V. Jabbari, J. M. Veleta, M. Zarei-Chaleshtori, J. Gardea-Torresdey, and D. Villagrán. Green synthesis of magnetic mof@ go and mof@ cnt hybrid nanocomposites with high adsorption capacity towards organic pollutants. *Chemical Engineering Journal*, 304:774–783, 2016.
- [17] C. Su. Environmental implications and applications of engineered nanoscale magnetite and its hybrid nanocomposites: A review of recent literature. *Journal of Hazardous Materials*, 322:48–84, 2017.
- [18] H. L. Andersen, M. Saura-Múzquiz, C. Granados-Miralles, E. Canévet, N. Lock, and M. Christensen. Crystalline and magnetic structure–property relationship in spinel ferrite nanoparticles. *Nanoscale*, 10(31):14902–14914, 2018.
- [19] D. Levy, R. Giustetto, and A. Hoser. Structure of magnetite (feo) above the curie temperature: a cation ordering study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 39:169–176, 2012.
- [20] L. S. Ganapathe, M. A. Mohamed, R. Mohamad Yunus, and D. D. Berhanuddin. Magnetite (feo) nanoparticles in biomedical application: From synthesis to surface functionalisation. *Magnetochemistry*, 6(4):68, 2020.
- [21] J. Wallyn, N. Anton, and T. F. Vandamme. Synthesis, principles, and properties of magnetite nanoparticles for in vivo imaging applications—a review. *Pharmaceutics*, 11(11):601, 2019.
- [22] G. Rosales, M. García, B. Rosales, C. Reyes, G. Ramos, and C. Boone. Formación de maghemita a partir de magnetita obtenida por coprecipitación química. *Revista Iberoamericana de Ciencias*, 8(1):49–56, 2021.
- [23] C. B. Martínez, N. T. Gómez, D. I. G. Gutiérrez, and A. R. V. Néstor. Síntesis hidrotermal de nanomateriales. In *Materiales Avanzados y Nanomateriales: Aprovechamiento de fuentes naturales y sus beneficios al medio ambiente*, pages 239–280. OmniaScience, 2022.

-
- [24] Elmer Cruz and Juan Segura Sosa. Nanoestructuras metálicas y su resonancia de plasmones superficial. *Ciencia Latina Revista Científica Multidisciplinar*, 5(6):–, 2021.
- [25] Araz Norouz Dizaji, Mehmet Yilmaz, and Erhan Piskin. Silver or gold deposition onto magnetite nanoparticles by using plant extracts as reducing and stabilizing agents. *Artificial Cells, Nanomedicine, and Biotechnology*, 44(4):1109–1115, 2016.
- [26] Jun Natsuki, Toshiaki Natsuki, and Yoshio Hashimoto. A review of silver nanoparticles: Synthesis methods, properties and applications. *International Journal of Materials Science and Applications*, 4(5):325–332, 2015.
- [27] C. M. Ramírez-Acosta, J. Cifuentes, J. C. Cruz, and L. H. Reyes. Patchy core/shell, magnetite/silver nanoparticles via green and facile synthesis: Routes to assure biocompatibility. *Nanomaterials*, 10(9):1857, 2020.
- [28] P. C. L. Muraro, S. R. Mortari, B. S. Vizzotto, G. Chuy, C. Dos Santos, L. F. W. Brum, and W. L. da Silva. Iron oxide nanocatalyst with titanium and silver nanoparticles: Synthesis, characterization and photocatalytic activity on the degradation of rhodamine b dye. *Scientific Reports*, 10(1):3055, 2020.
- [29] M. Rashidi Huyeh, S. Balouchzehi, M. Shafiee Afarani, and P. Khajegi. Magnetite-silver core-shell nanoparticles: synthesis, characterizes, and optical properties. *Plasmonics*, 17(6):2385–2390, 2022.
- [30] T. Singam, N. B. Marsi, A. H. B. Abdul Rashid, S. H. B. Nasir, S. A. B. Ibrahim, M. N. B. Roslan, and M. H. B. Mohd Fodzi. A review on characteristics and potential applications of henna leaves (*lawsonia inermis*). *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 17(2-3):603–612, 2020.
- [31] D. A. Abd-El-Haleem. Back to nature: henna extracts from nanotech to environmental biotechnology—a review. *BioTechnologia*, 104(4):421, 2023.

- [32] Araz Norouz Dizaji, Mehmet Yilmaz, and Erhan Piskin. Silver or gold deposition onto magnetite nanoparticles by using plant extracts as reducing and stabilizing agents. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 44(4):1109–1115, 2016.
- [33] David Alejandro Cavazos Rubio. Síntesis y caracterización de nanoestructuras de Fe_3O_4 para hipertermia magnética y transporte de fármacos. Maestría thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2022. Disponible en: <https://cdigital.dgb.uanl.mx/te/1130395334.pdf>.
- [34] OpenStax. *Difracción de rayos X*. 2024.
- [35] Alexander Vicente Lara Martínez. Síntesis de nanocompositos magnéticos, luminiscentes y biocompatibles (feo@sio@cdteqds/chitosan) con potencial aplicación en nanobiotecnología. Master’s thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2024.
- [36] J. Ramos, A. E. Castro, C. M. Villanueva, and M. Ortiz. Espectroscopía raman y sus aplicaciones. *Optica Pura y Aplicada*, pages 83–95, 2013.
- [37] Libretexts. 4.3: Raman spectroscopy, January 2025. Consultado el 6 de enero de 2025.
- [38] M. M. Eid. Caracterización de nanopartículas mediante ftir y microscopía ftir. In *Manual de nanoproductos de consumo*, pages 1–30. Springer Singapur, Singapur, 2022.
- [39] F. J. Solís Pomar. *Síntesis de nanoestructuras en 1D de ZnO para su uso en aplicaciones de energía y ambientales*. PhD thesis, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2012. [Tesis doctoral].
- [40] E. G. Rojas Escobar. *Estado sólido. Enlaces en sólidos: Iónicos, covalentes, metálicos. Cristales moleculares. Teoría cuántica de los metales. Teoría de bandas de los sólidos. Semiconductores. Circuitos integrados. Superconductividad*. 2021.

- [41] L. Slavov et al. Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferrofluids. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322:1904–1911, 2010.
- [42] O. N. Shebanova and P. Lazor. Raman spectroscopic study of magnetite (Fe_3O_4): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry*, 174:424–430, 2003.
- [43] C. Guo, Y. Hu, H. Qian, J. Ning, and S. Xu. Magnetite (Fe_3O_4) tetrakaidcahedral microcrystals: Synthesis, characterization, and micro-Raman study. *Materials Characterization*, 62:148–151, 2011.
- [44] O. Ivashchenko, J. Jurga-Stopa, E. Coy, B. Peplinska, Z. Pietralik, and S. Jurga. Fourier transform infrared and Raman spectroscopy studies on magnetite/Ag/antibiotic nanocomposites. *Applied Surface Science*, 2015.
- [45] J.-Y. Heo et al. Enhanced Raman spectrum of lawsone on Ag surface: Vibrational analyses, frequency shifts, and molecular geometry. *Spectrochimica Acta Part A*, 83:425–431, 2011.
- [46] A. E. Aliaga, P. Leyton, R. E. Clavijo, and M. M. Campos-Vallette. Fluorescence and surface-enhanced vibrational spectroscopies of lawsone and plumbagin. *Spectroscopy Letters*, 49(5):326–335, 2016.
- [47] Byeong-Seo Cheong and Han-Gook Cho. Enhanced Raman spectrum of juglone on Ag surface: Is it similar to that of lawsone? *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 34(1):68–74, 2013.
- [48] C. Donga, S. B. Mishra, L. N. Ndlovu, A. S. Abd-El-Aziz, A. T. Kuvarega, and A. K. Mishra. Magnetic magnetite-graphene oxide (Fe_3O_4 -GO) nanocomposites for removal of dyes from aqueous solution. *Journal Of Inorganic And Organometallic Polymers And Materials*, 34(9):4192–4202, 2024.

- [49] A. K. Das, A. Marwal, and R. Verma. Bio-reductive synthesis and characterization of plant protein coated magnetite nanoparticles. *Nano Hybrids*, 7:69–86, 2014.
- [50] S. Chatterjee, N. Guha, S. Krishnan, et al. Selective and recyclable congo red dye adsorption by spherical Fe_3O_4 nanoparticles functionalized with 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid. *Scientific Reports*, 10:111, 2020.
- [51] F. Azzolina-Jury and F. Thibault-Starzyk. Mechanism of low pressure plasma-assisted CO_2 hydrogenation over Ni -usy by microsecond time-resolved ftir spectroscopy. *Topics in Catalysis*, 60:1709–1721, 2017.
- [52] Y Ji, X Yang, Z Ji, L Zhu, N Ma, D Chen, X Jia, J Tang, and Y Cao. Dft-calculated ir spectrum amide i, ii, and iii band contributions of n-methylacetamide fine components. *acs omega* 5: 8572–8578, 2020.
- [53] N. Ben Amor, F. Hadrich, M. Bouaziz, and M. A. Ayadi. Phytochemical characterization and antioxidant properties of lawsonia inermis (henna) powder using ftir and uv–vis spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 264:120270, 2022.
- [54] R. Azarmi, A. Ashjarian, S. Nourbakhsh, and A. Talebian. Plant extract delivery and antibacterial properties of nano bacterial cellulose in the presence of dendrimer, chitosan, and herbal materials. *Journal of Industrial Textiles*, 52, 2022.
- [55] F Zulkifli, Nora'aini Ali, M Sukeri M Yusof, Wan M Khairul, Rafizah Rahmathullah, MIN Isa, and WB Wan Nik. The effect of concentration of lawsonia inermis as a corrosion inhibitor for aluminum alloy in seawater. *Advances in Physical Chemistry*, 2017(1):8521623, 2017.
- [56] YP Yang, Y Zhang, YX Lang, and MH Yu. Structural atr-ir analysis of cellulose fibers prepared from a naoh complex aqueous solution. In *IOP conference series*:

- materials science and engineering*, volume 213, page 012039. IOP Publishing, 2017.
- [57] Kamal Kayed, Mayada Issa, and Hammoud Al-ourabi. The ftir spectra of ag/ag₂o composites doped with silver nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*, 19(1):2336227, 2024.
- [58] S Sreeja and Bala Pesala. Plasmonic enhancement of betanin-lawsone co-sensitized solar cells via tailored bimodal size distribution of silver nanoparticles. *Scientific reports*, 10(1):8240, 2020.
- [59] C Devi, Suresh Sagadevan, and Priya Murugasen. Structural, optical and morphological properties of silver nanoparticles using green synthesis. *International Journal of Chemical Technical Research*, 7:2620–2624, 2015.
- [60] Amirmostafa Amirjani, Farzad Firouzi, and Davoud Fatmehsari Haghshenas. Predicting the size of silver nanoparticles from their optical properties. *Plasmonics*, 15:1077–1082, 2020.
- [61] B Sahu, O Fe, J Siregar, and W Septiani. Effect of template on structural and band gap behaviors of magnetite nanoparticles effect of template on structural and band gap behaviors of magnetite nanoparticles. *J. Phys*, 1093:012020, 2018.
- [62] Li Zhou, Qijia Huang, and Younan Xia. Plasmon-induced hot electrons in nanostructured materials: Generation, collection, and application to photochemistry. *Chemical Reviews*, 124(14):8597–8619, 2024.

RESUMEN AUTOBIOGRÁFICO

Lic. Claudia Garcia Rodriguez

Candidato a obtener el título de
Maestría en Ingeniería Física Industrial

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas

Tesis:

NANOCOMPUESTOS DE MAGNETITA/PLATA/HENNA PARA SU
APLICACIÓN EN BIOMEDICINA

Nació el 29 de abril de 2000 en La Habana, Cuba.

APÉNDICE I: CARTAS CRISTALOGRÁFICAS

Date: 28/05/2025 Time: 11:29:19 p. m.

File: H Fe3O4 Ag 28 12 90

User: rramc

Name and formula

Reference code: 00-004-0783

Mineral name: Silver-3 C, syn

Compound name: Silver

PDF index name: Silver

Empirical formula: Ag

Chemical formula: Ag

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

Space group: Fm3m

Space group number: 225

a (Å): 4.0862

b (Å): 4.0862

c (Å): 4.0862

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 10.50

Measured density (g/cm³): 10.50

Volume of cell (10⁶ pm³): 68.23

Z: 4.00

RIR: 5.20

Subfiles and Quality

Subfiles: Alloy, metal or intermetallic
Common Phase
Educational pattern
Forensic
Inorganic
Mineral
NBS pattern

Quality: Indexed (I)

Comments

Color: Light gray metallic

Creation Date: 01/01/1970

Modification Date: 01/01/1970

Color: Light gray metallic

Sample Source or Locality: Sample obtained from Johnson Matthey Company, Ltd. Purity >99.999%

Analysis: Spectrographic analysis indicated faint traces of Ca, Fe and Cu

Temperature of Data Collection: Pattern taken at 27 C

Optical Data: B=0.181

Melting Point: 960.6°

Opaque mineral optical data on specimen from Great Bear Lake, Canada: $RR_2R_e=94.1$, Disp.=16, $VHN_{100}=55-63$, Color values .314, .321, 94.2, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF.

Date: 28/05/2025 Time: 11:29:19 p. m.

File: H Fe3O4 Ag 28 12 90

User: rramc

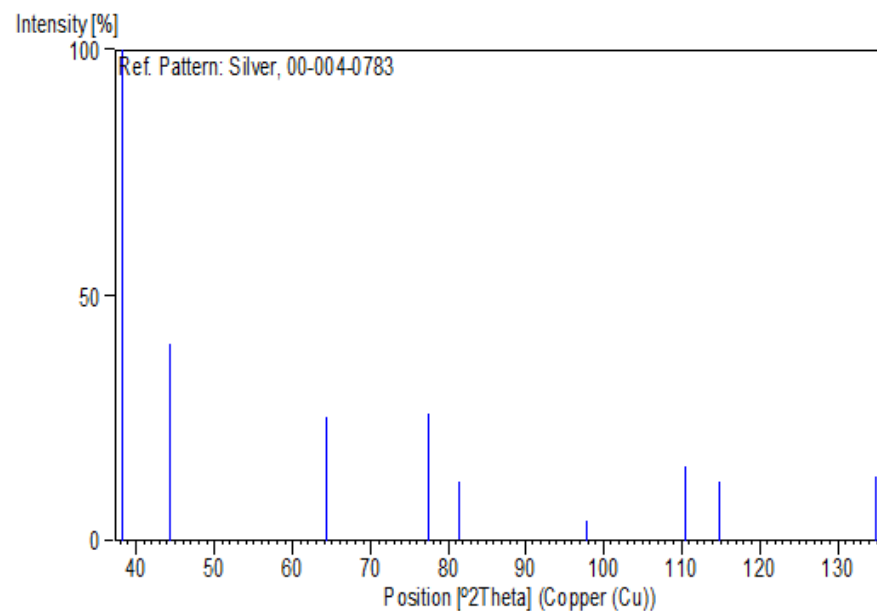
References

Primary reference: Swanson, Tatge., *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, I*, 23, (1953)
Optical data: Winchell., *Elements of Optical Mineralogy, II*, 17

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	2.35900	38.117	100.0
2	2	0	0	2.04400	44.279	40.0
3	2	2	0	1.44500	64.428	25.0
4	3	1	1	1.23100	77.475	26.0
5	2	2	2	1.17960	81.539	12.0
6	4	0	0	1.02150	97.891	4.0
7	3	3	1	0.93750	110.501	15.0
8	4	2	0	0.91370	114.928	12.0
9	4	2	2	0.83410	134.890	13.0

Stick Pattern



00-050-2383

May 20, 2025 9:22 AM (RIGAKU)

PDF Card

Status: Primary **Quality Mark:** Indexed **Environment:** Ambient
Temperature of Data Collection: 298.0 K (Assigned by ICDD editor)
Chemical Formula: C₁₀ H₆ O₃ **Empirical Formula:** C₁₀ H₆ O₃
Weight %: C68.97 H3.47 O27.56 **Atomic %:** C52.63 H31.58 O15.79
Compound Name: Lawsone **Alternate Name:** 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone
CAS Number: 83-72-7 **Entry Date:** 09/01/2000

Experimental

Radiation: CuK α 1 (1.5406 Å) **d-spacing:** Diffractometer **Cutoff:** 17.70 Å
Intensity: Diffractometer - Peak

Physical

Crystal System: Triclinic (Anorthic) **SPGR:** P-1 (2)

Author's Unit Cell

a: 7.159(5) Å	b: 9.616(12) Å	c: 12.457(12) Å
α: 82.15(11)°	β: 75.63(14)°	γ: 76.90(8)°
Volume: 806.17 Å ³	Z: 4.00	MolVol: 201.54
c/a: 1.740	a/b: 0.744	c/b: 1.295

Calculated Density: 1.435 g/cm³ **Color:** Yellow **SS/FOM:** F(30) = 3.3(0.0330, 273)

Crystal

ICDD Calculated Parameters

Space Group: P-1 (2) **Molecular Wt:** 174.15 g/mol

Crystal Data

a: 9.616 Å	b: 12.457 Å	c: 7.159 Å
α: 104.37°	β: 103.10°	γ: 82.15°
Volume: 806.17 Å ³	Z: 4.00	c/a: 0.744
a/b: 0.772	c/b: 0.575	

00-050-2383

May 20, 2025 9:22 AM (RIGAKU)

Reduced Cell		
a: 7.159 Å	b: 9.616 Å	c: 12.457 Å
α: 82.15°	β: 75.63°	γ: 76.90°
Volume: 806.17 Å ³		

Structure

Crystal (Symmetry Allowed): Centrosymmetric

Classifications

Subfiles: Organic **Pearson Symbol:** aP76.00 **Pearson Symbol w/o H:** aP52

References

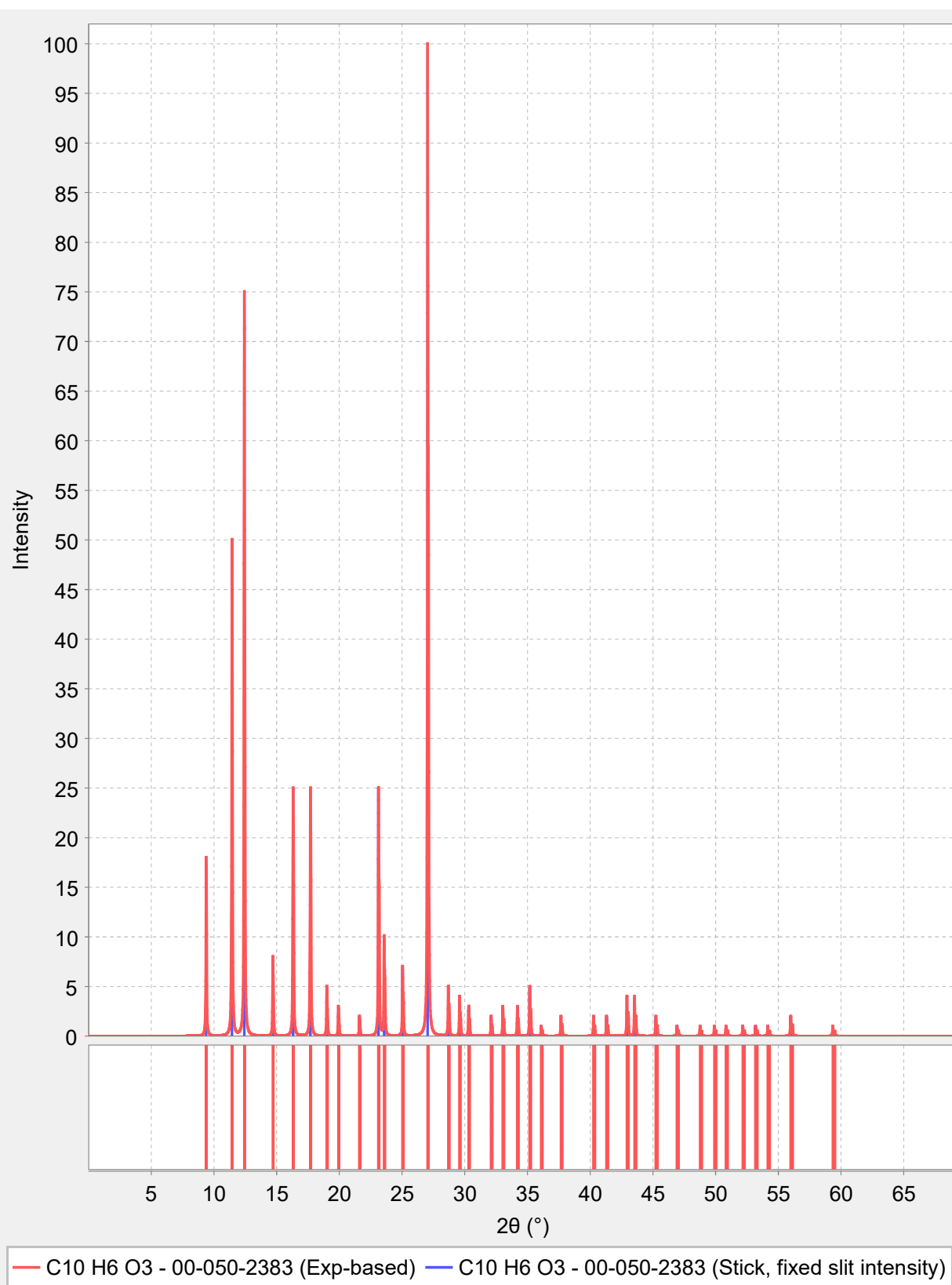
Type	DOI	Reference
Primary Reference		Mayer, I., Hebrew Univ., Jerusalem, Israel. ICDD Grant-in-Aid 1998.
Unit Cell		Dekkers, J., Kooijman, H., Kroon, J., Grech, E. Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 1996, 52, 2896.

Comments

Database Comments: Warning: Lines with abs(delta 2Theta)>0.06 DEG.

d-spacings (37) - C10 H6 O3 - 00-050-2383 (Stick, fixed slit intensity) - X-ray (Cu K α 1)

2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*	2 θ (°)	d (Å)	I	h	k	l	*
9.381	9.420	18	0	1	0		35.178	2.549	5	-1	-3	2	
11.438	7.730	50	0	1	1		36.100	2.486	1	2	2	4	
12.421	7.120	75	0	-1	1		37.669	2.386	2	1	4	1	
14.703	6.020	8	0	0	2		40.264	2.238	2	-1	-2	4	
16.311	5.430	25	-1	0	1		41.304	2.184	2	2	4	1	
17.688	5.010	25	-1	1	0		42.930	2.105	4	-3	1	0	
19.000	4.667	5	0	2	0		43.538	2.077	4	0	-3	4	
19.922	4.453	3	-1	1	1		45.233	2.003	2	0	0	6	
21.599	4.111	2	1	-1	2		46.916	1.935	1	3	3	4	
23.119	3.844	25	0	2	2		48.761	1.866	1	0	5	0	
23.573	3.771	10	-1	-2	1		49.902	1.826	1	1	5	3	
25.042	3.553	7	0	-2	2		50.824	1.795	1	2	5	0	
27.039	3.295	100	2	0	2		52.164	1.752	1	0	3	6	
28.690	3.109	5	0	3	0		53.177	1.721	1	2	-4	2	
29.584	3.017	4	2	1	3		54.162	1.692	1	1	-5	1	
30.314	2.946	3	2	0	3		55.990	1.641	2	0	-5	3	
32.101	2.786	2	-2	-2	1		59.345	1.556	1m	0	6	0	
33.039	2.709	3	-2	0	2		59.345	1.556	1m	1	1	8	
34.195	2.620	3	2	1	4								



Date: 24/05/2025 Time: 11:14:29 p. m.

File: Fe3O4

User: rramc

Name and formula

Reference code: 96-900-5814

Mineral name: Magnetite

Compound name: Magnetite

Common name: Magnetite

Chemical formula: $\text{Fe}_{24.00}\text{O}_{32.00}$

Crystallographic parameters

Crystal system: Cubic

Space group: $F d -3 m$

Space group number: 227

a (Å): 8.3580

b (Å): 8.3580

c (Å): 8.3580

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm³): 5.27

Volume of cell (10⁶ pm³): 583.86

RIR: 5.19

Subfiles and Quality

Subfiles: User Inorganic
User Mineral

Quality: None ()

Comments

Creation Date: 03/02/2023 09:05:20 p. m.

Modification Date: 03/02/2023 09:05:20 p. m.

Structure TIDY: TRANS Origin 1/2 1/2 1/2

Publication title: High-pressure crystal chemistry of spinel (MgAl₂O₄) and magnetite (Fe₃O₄): comparisons with silicate spinels Sample: P = 13 kbar

COD database code: 9005813

References

Structure: Finger, L. W., Hazen, R. M., Hofmeister, A. M., *Physics and Chemistry of Minerals*, **13**, 215 - 220, (1986)

Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	1	4.82549	18.371	8.4
2	0	2	2	2.95500	30.220	28.6
3	1	3	1	2.52003	35.597	100.0
4	2	2	2	2.41275	37.237	7.8

Date: 24/05/2025 Time: 11:14:29 p. m.				File: Fe3O4		User: rramc
5	0	4	0	2.08950	43.265	21.1
6	1	3	3	1.91746	47.373	0.6
7	2	4	2	1.70607	53.681	9.2
8	1	5	1	1.60850	57.226	24.2
9	0	4	4	1.47750	62.846	40.7
10	1	5	3	1.41276	66.083	0.9
11	2	4	4	1.39300	67.143	0.0
12	0	6	2	1.32152	71.308	3.2
13	3	5	3	1.27458	74.365	8.1
14	2	6	2	1.26002	75.373	3.5
15	4	4	4	1.20637	79.364	2.6
16	1	5	5	1.17035	82.322	0.4
17	2	6	4	1.11688	87.211	3.6