Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América
Facultad de Ciencias Físicas
Escuela Profesional de Física

Nanopartículas de Óxido de Cerio Sintetizadas por Ruta Verde Asistida por Extracto de Tara (Caesalpinia spinosa): Síntesis y Caracterización Estructural y Superficial

TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Luis Francisco SANCHEZ SOVERO

ASESOR

Mg. María Luisa CERÓN LOAYZA

Lima, Perú

2026



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Sanchez, L. (2026). *Nanopartículas de Óxido de Cerio Sintetizadas por Ruta Verde Asistida por Extracto de Tara (Caesalpinia spinosa): Síntesis y Caracterización Estructural y Superficial*. [Trabajo de suficiencia profesional de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios

Datos de autor 1	
Nombres y apellidos	Luis Francisco Sanchez Sovero.
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	47667181
URL de ORCID	https://orcid.org/0009-0005-5036-4026
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	Mg. María Luisa Cerón Loayza
Tipo de documento de identidad	DNI
Número de documento de identidad	100132268
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0002-9655-2883
Datos del jurado	
Presidente del jurado	
Nombres y apellidos	Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	09613168
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Mg. Alejandro Ladislao Trujillo Quinde
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	37680611
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Mg. Jenny Aleida Montoya Burga
Tipo de documento	DNI
Número de documento de identidad	16764364

Datos de investigación	
Línea de investigación	A.2.1.5. Propiedades estructurales de las nanopartículas
Grupo de investigación	Materiales Funcionales- Matefun
Agencia de financiamiento	Sin financiamiento.
Ubicación geográfica de la investigación	Dirección: Ciudad Universitaria de la UNMSM (Av. Venezuela s/n, Lima). Edificio: Instituto de Investigación de Física. País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Lima Latitud: -12.059234 Longitud: -77.081239
Año o rango de años en que se realizó la investigación	Marzo 2026 - Julio 2026
URL de disciplinas OCDE	Física de la materia condensada https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02

Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TRABAJO DE SUFICIENCIA PROFESIONAL PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA

Siendo las 12:40 horas del sábado 18 de julio de 2026, en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la Presidencia del Dr. Carlos Vladimir Landauro Saénz (Presidente), Mg. Alejandro Ladislao Trujillo Quinde (Miembro Titular), Mg. Mg. María Luisa Cerón Loayza (Asesora) y Mg. Jenny Aleida Montoya Burga (Miembro Suplente), se dio inicio a la sesión pública de Sustentación de Trabajo de Suficiencia Profesional para optar el Título Profesional de Licenciado en Física (según Art. 45.2 de la Ley N° 30220), de la bachiller:

LUIS FRANCISCO, SANCHEZ SOVERO

Dando lectura al Resumen del Expediente, el presidente del Jurado, invitó al bachiller Luis Francisco Sanchez Sovero, realizar su exposición del Trabajo de Suficiencia Profesional titulado: *"Nanopartículas de Óxido de Cerio Sintetizadas por Ruta Verde Asistida por Extracto de Tara (Caesalpinia spinosa): Síntesis y Caracterización Estructural y Superficial"* .

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente, invitó al bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado, el Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz invitó al candidato y al público a pasar a la Sala de Sesión, para dar lectura al resultado de la deliberación. Ha obtenido la calificación de:

18	Dieciocho	Aprobado con honores
(NÚMERO)	(LETRAS)	(MENCIÓN)

Finalmente, el presidente del Jurado, propone al consejo de la Facultad que se le declare Licenciado en Física al bachiller Luis Francisco Sanchez Sovero. Siendo las 14:15 horas, se levanta la sesión.

Dr. Carlos Vladimir Landauro Sáenz
Presidente

Mg. Alejandro Ladislao Trujillo Quinde
Miembro Titular

Mg. María Luisa Cerón Loayza
Asesora

Mg. Jenny Aleida Montoya Burga
Miembro Suplente

Scanned with CamScanner

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE
SAN MARCOS
Universidad del Perú, Decana de América

Anexo 1

CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo, María Luisa Cerón Loayza en mi condición de asesora acreditada mediante Acuerdo Comité de Gestión N° 058-EPF-FCF-26 del trabajo de suficiencia profesional, cuyo título es Nanopartículas de Óxido de Cerio Sintetizadas por Ruta Verde Asistida por Extracto de Tara (Caesalpinia spinosa): Síntesis y Caracterización Estructural y Superficial, presentado por el bachiller Luis Francisco Sanchez Sovero para optar el título profesional de Licenciado en Física, CERTIFICO que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de Investigación y Producción Intelectual. Según la revisión, análisis y evaluación mediante la plataforma PIDS, el documento evaluado cuenta con el 6% de similitud, nivel PERMITIDO para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación en el repositorio institucional.**

Se emite el presente certificado en cumplimiento de lo establecido en las normas vigentes, como uno de los requisitos para la obtención del título profesional de Licenciado en Física.

Lima, 30 de setiembre del 2026

Firma del Asesor _____

Nombres y Apellidos del asesor: María Luisa Cerón Loayza

DNI: 10013268

* Según corresponda: bachiller, magíster, doctor; título profesional o título de segunda especialidad

La vigencia del presente certificado corresponde a un período de noventa (90) días desde la fecha de su emisión; siempre que no haya observaciones en el texto durante el proceso de revisión por el jurado informante o surja alguna contingencia.

Dedicatoria

A todos los investigadores del mundo que, a pesar de las limitaciones de financiamiento y las escasas oportunidades, poseen ideas brillantes y una inquebrantable vocación científica.

Este trabajo está dedicado especialmente a quienes, enfrentando fracasos, errores en el uso de equipos y recursos limitados, persisten con esfuerzo y creatividad. Porque en la ciencia, más allá de los resultados perfectos, lo más valioso es el talento humano; perderlo por falta de oportunidades es una de las mayores pérdidas que podemos tener como sociedad.

Que esta investigación contribuya, aunque sea modestamente, a construir bases científicas sólidas que, a gran escala, permitan desarrollar soluciones sostenibles, accesibles y de alto impacto para mejorar la calidad de vida de las comunidades y avanzar en el bienestar de toda la sociedad.

Agradecimientos

A Dios, por guiar cada paso de este camino y concederme las fuerzas necesarias para culminar este trabajo.

A mis padres, por su amor incondicional, comprensión y apoyo constante a lo largo de toda mi formación académica.

Mi más sincero agradecimiento al ***Dr. Ángel Bustamante Domínguez****,* ***jefe del grupo de Matefun*** *(Materiales Funcionales) de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos (UNMSM), por su valiosa orientación científica, por compartir generosamente sus conocimientos y por abrirme las puertas de su laboratorio, brindándome las herramientas y el ambiente propicio para el desarrollo de esta investigación.*

Asimismo, expreso mi gratitud a la ***Dra. María del Rosario Sun, jefa del Grupo GICA*** *(Grupo de Investigación de metodologías aplicadas al control ambiental y eficiencia energética) de la Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP) por permitirme el acceso a su laboratorio y por su apoyo en la realización de diversos ensayos experimentales.*

Un especial reconocimiento al ***Dr. Narsi Boya*** *y a la* ***MSc. Fabiola Bravo*** *por su paciencia, dedicación y estrecha colaboración durante la preparación y optimización de la síntesis verde.*

De manera especial y muy destacada, deseo agradecer al MSc. Henry Sánchez Cornejo y investigador Melvin James Godoy *por su generoso acompañamiento,*

sus acertados consejos y su significativo aporte científico a lo largo de todo este trabajo de investigación. Su experiencia, orientación técnica y constante disposición fueron fundamentales para la correcta ejecución de la metodología, la resolución de desafíos experimentales y la culminación exitosa de esta tesis. Su apoyo ha sido clave en los aciertos y avances más importantes de este estudio.

Finalmente, agradezco a la ***MSc. María Luisa Cerón*** *por su valioso apoyo y orientación durante la etapa final de redacción y culminación de este trabajo de suficiencia profesional.*

Índice

1. Introducción 1

1.1 Situación Problemática 3

1.2 Motivación 4

1.3 Justificación 5

2. Objetivos 6

2.1 Objetivo General 6

2.2 Objetivos Específicos 6

3. Marco Teórico 7

3.1 Antecedentes y Estudios Previos 7

3.2 Base Teórica 8

3.2.1 Óxido de Cerio (CeO_2) 8

3.2.2 Síntesis Verde de Nanopartículas de Óxido De Cerio 9

4. Parámetros Experimentales y Metodología de la síntesis 10

4.1 Parámetros Experimentales 10

4.2 Metodología de la síntesis 10

4.2.1 Preparación Del Extracto Acuoso De Vainas De Tara 11

4.2.2 Síntesis Verde De Nanopartículas De Óxido De Cerio 13

5. Diseño Experimental 17

5.1 Técnicas Empleadas 17

6. Resultados y discusión 23

6.1 Análisis 23

6.1.1. Análisis por Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier 23

6.1.2 Análisis por Espectroscopia Raman 25

6.1.3 Análisis por Espectroscopia de Dispersión de Energía de Rayos X 29

7.Conclusiones y recomendaciones 33

7.1 Conclusiones 33

7.2 Recomendaciones 33

Referencias Bibliográficas 34

Anexos / Glosario 39

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 *Cantidades Utilizadas en la Preparación del Extracto Acuoso de Tara* 12

Tabla 2 *Masas Atómicas/Moleculares de los Compuestos Involucrados* 13

Tabla 3 *Datos Estequiométricos y Cantidades Utilizadas en la Síntesis Verde de CeO_2-NPs* 14

Tabla 4 *Valores del Ancho de Altura Media (Γ) del Modo Vibracional F_2g y el Correspondiente Tamaño de Cristalito (D) a Diferentes Temperaturas de Calcinación* 29

Tabla 5 *Picos Característicos Identificados en el Espectro EDS de Nanopartículas de CeO_2* 32

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 *Celda Unitaria del Óxido de Cerio (CeO_2) con Estructura Fluorita Cúbica* 2

Figura 2 *Proceso de Preparación de Extracto Acuoso de Vainas de Tara en Síntesis Verde de Nanopartículas de CeO_2* 12

Figura 3 *Procedimiento Experimental de Síntesis Verde de Nanopartículas de Óxido de Cerio* 16

Figura 4 *Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y las Principales Señales Generadas por la Interacción del Haz de electrones Con la Muestra* 19

Figura 5 *Esquema de un Montaje de Micro Espectroscopía Raman* 20

Figura 6 *Configuración Experimental de un Interferómetro de Michelson Utilizado en Espectroscopia FTIR* 21

Figura 7 *Espectros ATR-FTIR de Nanopartículas de CeO_2 Sometidos a Diferentes Temperaturas de Calcinación* 24

Figura 8 *Espectros Raman de Nanopartículas de CeO_2 Calcinados a Diferentes Temperaturas* 26

Figura 9 *Evolución del Tamaño de Cristalito (D) en Función de la Temperatura de Calcinación* 28

Figura 10 *Espectros de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) de Nanopartículas de CeO_2* 31

Resumen

La presente investigación describe la síntesis verde de nano partículas de óxido de cerio (CeO_2-NPs) utilizando extracto acuoso de vainas de Tara (*Caesalpinia spinosa*), rico en ácido tánico, como agente reductor y estabilizante natural. Se optimizó el proceso de precipitación asistida por fitocompuestos y se evaluó el efecto de la temperatura de calcinación (350 °C, 500 °C y 650 °C). Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en modo ATR (ATR-FTIR), espectroscopia Raman y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS). Los resultados confirmaron la formación exitosa de CeO_2 con estructura cristalina fluorita cúbica, una fuerte funcionalización superficial mediante complejos fenolato-Ce y un aumento progresivo del tamaño de cristalito (de 19,8 nm a 70,9 nm) y de la cristalinidad con la temperatura de calcinación. Esta metodología representa una alternativa sostenible, limpia y de bajo costo a las rutas químicas convencionales para obtener nanoceria con propiedades estructurales y superficiales controlada.

Palabras clave**:** Nanopartículas de óxido de cerio, síntesis verde, extracto de Tara, *Caesalpinia spinosa*, ácido tánico, ATR-FTIR, espectroscopía Raman, EDS.

Abstract

This research describes the green synthesis of cerium oxide nanoparticles (CeO_2-NPs) using an aqueous extract of Tara pods (*Caesalpinia spinosa*), rich in tannic acid, as a natural reducing and stabilizing agent. The phytocompound-assisted precipitation process was optimized and the effect of calcination temperature (350 °C, 500 °C and 650 °C) was evaluated. The obtained nanoparticles were characterized by attenuated total reflectance Fourier-transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR), Raman spectroscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The results confirmed the successful formation of CeO_2 with cubic fluorite crystalline structure, strong surface functionalization through phenolate-Ce complexes, and a progressive increase in crystallite size (from 19.8 nm to 70.9 nm) and crystallinity with calcination temperature. This methodology represents a sustainable, clean and low-cost alternative to conventional chemical routes for obtaining nanoceria with controlled structural and surface properties.

Keywords: Cerium oxide nanoparticles, green synthesis, Tara extract, *Caesalpinia spinosa*, tannic acid, ATR-FTIR, Raman spectroscopy, EDS.

1. Introducción

Los nanomateriales se definen como aquellos materiales que poseen al menos una dimensión externa en el rango de tamaño aproximado de 1 a 100 nm (Lizarazo-Salcedo et al., 2018; Nyoka et al., 2020). En la ciencia moderna, la nanotecnología ha ganado una creciente atracción en el ámbito de la investigación debido a su capacidad para sintetizar materiales con propiedades únicas y mejoradas, derivadas del efecto cuántico y del elevado porcentaje de átomos en superficie.

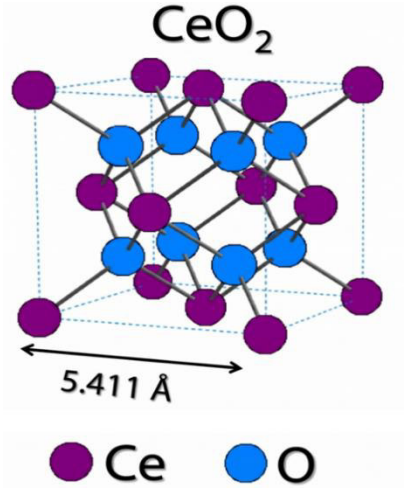
Los nanomateriales abarcan una amplia variedad de estructuras, entre las que destacan los puntos cuánticos (quantum dots), liposomas, nanopartículas de óxido de hierro, nanotubos de carbono, nanopartículas de oro, nanopartículas poliméricas, dendrímeros, nanoagregados y nanopartículas funcionalizadas, entre otros. Estas estructuras presentan propiedades excepcionales tales como mayor resistencia mecánica, estabilidad térmica, actividad catalítica elevada, conductividad eléctrica y magnética mejorada, propiedades ópticas especiales y reusabilidad, lo que las hace atractivas para aplicaciones en remediación ambiental, celdas fotovoltaicas, sensores y aplicaciones biológicas (Singh et al., 2020).

Entre los diferentes tipos de nanomateriales, los óxidos metálicos han recibido especial atención debido a su versatilidad y alto potencial tecnológico. En particular, las nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2-NPs o nanoceria) constituyen uno de los óxidos metálicos más prometedores en la actualidad.

Estas nanopartículas de óxido de cerio (CeO2-NPs o nanoceria) constituyen un material de gran relevancia en la física de materiales gracias a su estructura cristalina cúbica fluorita (Fm3m, parámetro de red ($a = 5.41\ \dot{A}$) Figura 1, su elevada concentración intrínseca de vacancias de oxígeno y su capacidad redox reversible Ce^{4+}/Ce^{3+}. Estas características le confieren propiedades funcionales de gran interés, entre las que destacan la actividad antioxidante enzimo-mimética (superóxido dismutasa y catalasa), un band gap ajustable (3.0-3.9 eV), gran estabilidad térmica y química. Esta investigación aborda la preparación de síntesis verde de CeO_2-NPs y su caracterización.

Figura 1

Celda Unitaria del Óxido de Cerio (CeO_2) con Estructura Fluorita Cúbica



Nota. Parámetro de red ($a = 5.41\ \dot{A}$). Los átomos de Cerio (Púrpura) y Oxígeno (Azul).

Mediante el empleo de extractos vegetales como agentes reductores y estabilizantes naturales, se busca obtener nanopartículas con superficies funcionalizadas, defectos controlados y compatibilidad interfacial optimizada.

El propósito principal es optimizar los parámetros de síntesis verde (preparación del extracto vegetal y condiciones de calcinación) para lograr un control preciso sobre tamaño, morfología, vacancias de oxígeno y propiedades superficiales de las CeO_2-NPs. evaluando su impacto en la microestructura y ser usados en diferentes posibles potenciales aplicaciones debido a sus destacadas propiedades estructurales, electrónicas, alta reactividad superficial, capacidad redox y antioxidantes.

1.1 Situación Problemática

La síntesis convencional de nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2-NPs) se basa principalmente en métodos químicos y físicos que implican el uso de reactivos tóxicos (como agentes reductores fuertes, estabilizantes orgánicos sintéticos y solventes volátiles), altas temperaturas, presiones elevadas y tiempos de reacción prolongados. Estos procesos generan residuos peligrosos, elevados costos energéticos y ambientales, además de presentar riesgos para la salud humana y la contaminación del medio ambiente (Nyoka et al., 2020; Singh et al., 2020).

Ante esta situación problemática, surge la necesidad de desarrollar rutas de síntesis más sostenibles. La síntesis verde (o biosíntesis) representa una alternativa prometedora que utiliza extractos vegetales como agentes reductores y estabilizantes. Este enfoque ofrece múltiples ventajas: es ecológico, económico, no tóxico, opera en condiciones suaves (temperatura y presión ambiente), reduce el consumo energético y produce nanopartículas con mayor biocompatibilidad y estabilidad (Mim et al., 2024; Vinitha et al., 2025).

En el presente trabajo, se aborda esta problemática mediante la optimización de la síntesis verde de CeO_2-NPs utilizando extracto acuoso de vainas de Tara (*Caesalpinia spinosa*), rico en polifenoles como el ácido tánico. Esta ruta permite obtener nanopartículas con propiedades estructurales y superficiales controladas, contribuyendo al desarrollo de una nanotecnología más sostenible y alineada con los principios de la Química Verde.

1.2 Motivación

La motivación principal de la presente investigación radica en el creciente interés por desarrollar materiales nanométricos sostenibles que combinen alto desempeño funcional con bajo impacto ambiental. Las nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2-NPs) destacan por sus excepcionales propiedades multifuncionales, derivadas de su estructura fluorita cúbica, su capacidad redox reversible (Ce^{3+}/Ce^{4+}) y la presencia de vacancias de oxígeno, lo que las

convierte en un material versátil con aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología.

La síntesis verde de CeO_2-NPs utilizando extractos vegetales, como el de vainas de Tara (*Caesalpinia spinosa*), representa una alternativa ecológica y económicamente viable frente a los métodos químicos tradicionales que emplean reactivos tóxicos y condiciones energéticamente intensivas. Este enfoque permite no solo reducir el impacto ambiental, sino también obtener nanopartículas con mejor biocompatibilidad y funcionalización superficial natural. Investigaciones con *Moringa oleifera* (Valsaraj et al., 2019), *Linum usitatissimum* (Foroutan et al., 2024), *Cucurbita pepo* (Mahmoodi et al., 2023), *Chelidonium majus* y *Viscum album* [Fifere et al. 2023] reportan estructuras fluorita cúbica (9-30 nm), morfología esférica y bandgap de 3.0-3.3 eV. Su alta densidad de vacancias de oxígeno potencia propiedades foto catalíticas y antioxidantes, permitiendo la degradación de contaminantes con alta biocompatibilidad (Valsaraj et al., 2019; Foroutan et al., 2024; Mahmoodi et al., 2023; Fifere et al., 2023).

Las CeO_2-NPs destacan por sus propiedades estructurales y electrónicas. Su estructura fluorita cúbica y tamaño controlado las convierten en excelentes candidatos para actuar como centros de pinning artificiales en matrices superconductoras de tipo REBCO, particularmente en $Dy_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (DyBaCO). Al introducirse en la matriz, mejoran la inmovilización de vórtices magnéticos, incrementando la densidad de corriente crítica (J_c) en presencia de campos magnéticos (Hartati et al., 2021; Mahmoodi et al., 2023; Fifere et al., 2023; Antončík et al., 2020; Eley et al., 2021).

Gracias a su alta reactividad superficial y capacidad redox, las CeO_2-NPs son eficientes adsorbentes de colorantes orgánicos (dyes) en aguas residuales. Su gran área superficial y las vacancias de oxígeno facilitan la adsorción y degradación fotocatalítica de contaminantes, contribuyendo significativamente a la remediación de efluentes industriales (Murugadoss et al., 2021; Guzmán Aponte et al., 2020).

Asimismo, las nanopartículas de CeO_2 exhiben fuertes propiedades antioxidantes debido a su capacidad para alternar entre estados de oxidación Ce^{3+}/Ce^{4+}, lo que les permite actuar como scavengers de especies reactivas de oxígeno (ROS). Esta característica las posiciona como agentes protectores contra el estrés oxidativo en aplicaciones biomédicas, tales como antioxidantes celulares, agentes antiinflamatorios y componentes en nanomedicina (Nelson et al., 2016; Dhall et al., 2018).

La realización de esta investigación se justifica por la necesidad de optimizar una ruta de síntesis verde reproducible y de bajo costo que permita obtener CeO_2-NPs con propiedades controladas, contribuyendo al avance de la química verde y al desarrollo de nanomateriales con potencial aplicación en física de materiales, química ambiental y biomedicina.

1.3 Justificación

La realización de esta investigación se justifica por su relevancia tanto institucional como nacional. A nivel académico, se fortalecen líneas de investigación en física de materiales y materia condensada, genera publicaciones de alto impacto, contribuye a la formación avanzada de recursos humanos y posibilita colaboraciones interdisciplinarias e internacionales, elevando el posicionamiento científico de la institución. A nivel nacional, se alinea con prioridades de sostenibilidad (ODS 7, 9 y 12), reduce dependencia de procesos químicos importados, aprovecha biodiversidad vegetal y avanza en tecnologías HTS estratégicas (imanes, levitación, transmisión de energía eficiente), promoviendo soberanía tecnológica y mitigación ambiental.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Optimizar la síntesis verde de nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2-NPs) utilizando extracto de Tara (Caesalpinia spinosa) como agente reductor y estabilizante natural, con el fin de obtener nanopartículas con propiedades estructurales y superficiales controladas mediante la variación de la temperatura de calcinación.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2-NPs) utilizando extracto acuoso de vainas de Tara (*Caesalpinia spinosa*) como agente reductor y estabilizante.
- Evaluar el efecto de la temperatura de calcinación (350 °C, 500 °C y 650 °C) sobre las propiedades de las CeO_2-NPs.
- Caracterizar las nanopartículas obtenidas mediante ATR-FTIR, espectroscopia Raman y EDS para determinar su funcionalización superficial, modos vibracionales, tamaño de cristalito y composición elemental.

3. Marco Teórico

3.1 Antecedentes y estudios previos

En los últimos años, la síntesis verde de nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2-NPs) ha emergido como una alternativa sostenible y ecológica a los métodos químicos convencionales (precipitación, hidrotermal, sol-gel o pirólisis), que emplean reactivos tóxicos y generan residuos ambientales persistentes. Diversos estudios han demostrado la eficacia de extractos vegetales ricos en polifenoles, flavonoides y taninos como agentes reductores y estabilizantes naturales.

Valsaraj y Divyarthana (2019) sintetizaron CeO_2-NPs utilizando extracto de hojas de *Moringa oleifera*, obteniendo nanopartículas con estructura cristalina fluorita cúbica, tamaño entre 9-30 nm y propiedades antimicrobianas. De manera similar, (Foroutan et al., 2024) emplearon extracto de semillas de *Linum usitatissimum*, mientras que (Mahmoodi et al., 2023) utilizaron extracto de cáscara de *Cucurbita pepo* (calabacín), reportando partículas esféricas con buena actividad fotocatalítica y citotóxica. (Fifere et al., 2023) prepararon nanoceria mediante extractos de *Chelidonium majus* y *Viscum album*, confirmando la formación de nanopartículas con bandgap óptico entre 3.0-3.3 eV y elevada concentración de vacancias de oxígeno. (Hartati et al., 2021) revisaron diversos métodos de síntesis de nanoceria, destacando las ventajas de las rutas verdes para aplicaciones electroquímicas y de caracterización.

Estudios específicos han explorado el uso de ácido tánico (principal componente activo del extracto de Tara). Daré et al. 2023 demostraron que la conjugación de CeO_2-NPs con ácido tánico mejora significativamente su capacidad antioxidante y protectora frente al estrés oxidativo inducido por UVB. Haddadi et al., 2022 y Ahmad et al., 2023 reportaron la formación de complejos de coordinación fenolato-Ce estables, que confieren excelente funcionalización superficial, estabilidad coloidal y propiedades foto-catalíticas y antibacterianas.

Bursali et al., 2024 también evidenció el potencial del ácido tánico para la modificación superficial de óxidos metálicos.

En el ámbito de la física de materiales avanzados, la incorporación de nanopartículas de CeO_2 como centros de pinning artificial (APCs) en matrices superconductoras tipo REBCO ha sido investigada por Bartuněk et al. (2019) y Antončík et al. (2020), quienes demostraron que nanopartículas de tamaño comparable a la longitud de coherencia ($2\xi \approx 2$-4 nm) incrementan la densidad de corriente crítica Jc en campos magnéticos elevados mediante mecanismos de core pinning e interfacial. Moe Aye et al. (2022) y Eley et al. (2021) resaltaron la importancia de una dispersión homogénea y controlada de defectos superficiales para optimizar el pinning volumétrico.

Aunque existe una amplia literatura sobre síntesis verde de CeO_2-NPs con diversos extractos vegetales y sobre su aplicación como centros de pinning en superconductores, el uso específico del extracto acuoso de vainas de Tara (*Caesalpinia spinosa*), una especie abundante en el Perú y rica en taninos hidrolizables, para la síntesis y caracterización de nanopartículas de óxido de cerio. La presente investigación contribuye a llenar este vacío mediante la optimización de una ruta verde localmente disponible.

3.2 Base Teórica

3.2.1 Óxido de cerio (CeO_2)

El óxido de cerio (CeO_2), también conocido como nanoceria cuando se encuentra en escala nanométrica, cristaliza en una estructura fluorita cúbica (grupo espacial Fm3m) con parámetro de red aproximado de ($a = 5.41\ \dot{A}$). En esta estructura, cada ion Ce^{4+} está coordinado con ocho iones oxígeno en posiciones tetraédricas.

Una de sus características más importantes es la facilidad con la que el cerio cambia entre los estados de oxidación +4 (Ce^{4+}) y +3 (Ce^{3+}). Esta redox reversible genera vacancias de oxígeno (V_o) en la red, según la reacción:

$$Ce^{4+} + O^{2-} \rightarrow Ce^{3+} + V_o + \frac{1}{2}O_2$$

Estas vacancias confieren a la nanoceria una elevada capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno (Oxygen Storage Capacity, OSC), propiedades antioxidantes enzimo-miméticas (similares a superóxido dismutasa y catalasa), y alta reactividad superficial. En nanopartículas, el efecto tamaño es pronunciado: a menor diámetro (< 10-20 nm), aumenta la proporción de Ce^{3+} en superficie y la concentración de vacancias de oxígeno, modificando significativamente el bandgap (3.0 - 3.9 eV) y las propiedades catalíticas y de defectos (Gunawan et al., 2019).

3.2.2 Síntesis verde de nanopartículas de óxido de cerio

La síntesis verde consiste en el uso de extractos vegetales, como las vainas de Tara (*Caesalpinia spinosa)* usados como agentes reductores, estabilizantes y capping agents en lugar de reactivos químicos tóxicos. Este enfoque se alinea con los principios de la química verde (baja toxicidad, condiciones suaves de reacción, menor generación de residuos y uso de recursos renovables).

Los extractos vegetales contienen metabolitos secundarios (polifenoles, flavonoides, taninos, terpenos y alcaloides) capaces de reducir iones metálicos y estabilizar las nanopartículas formadas mediante coordinación superficial. En el caso particular del extracto de Tara (Caesalpinia spinosa), el principal componente activo es el ácido tánico (TA), un polifenol hidrolizable rico en grupos hidroxilo fenólicos. Estos grupos permiten la reducción de Ce^{3+} a especies intermedias y su posterior oxidación a Ce^{4+}, la formación de complejos de coordinación multidentada (fenolato-Ce) en la superficie de las nanopartículas y la estabilización coloidal que reduce la aglomeración. La síntesis verde de CeO_2-NPs con extractos vegetales suele producir partículas de 5-30 nm con morfología esférica o cuasi-esférica, alta densidad de vacancias de oxígeno y funcionalización orgánica residual que mejora su dispersabilidad y reactividad superficial.

4. Parámetros experimentales y Metodología de Síntesis

4.1 Parámetros experimentales

En la presente investigación se utilizaron los siguientes parámetros experimentales para la síntesis verde y caracterización de las nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2-NPs):

Materia prima vegetal: 10 g de vainas maduras de Tara (*Caesalpinia spinosa*) molidas y tamizadas (< 0,5 mm).

Precursor metálico: 0,267 g de nitrato de cerio (III) hexahidratado $Ce(NO_3)_3.6H_2O$ disuelto en 60 mL de agua destilada.

Extracto vegetal: 60 mL de extracto acuoso clarificado de Tara (relación 1:1 con la solución del precursor).

Condiciones de reacción: Agitación magnética a 70–75 °C durante 1–3 h, ajuste de pH a 8,1 con NaOH 1 M y sedimentación a 4 °C durante 12–13 h.

Tratamiento térmico: Calcinación en horno tubular a 350 °C, 500 °C y 650 °C durante 3 h en atmósfera de aire

Muestras analizadas: Tres lotes de nanopartículas calcinadas a las temperaturas mencionadas, denominadas CeO_2-350°C, CeO_2-500°C y CeO_2-650°C

4.2 Metodología de la síntesis

La síntesis de nanopartículas de óxido de cerio se realizó siguiendo el procedimiento que se detalla a continuación:

- ✓ Preparación del extracto acuoso de vainas de Tara
- ✓ Síntesis de nanopartículas de óxido de cerio.

El método de síntesis verde de nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2-NPs) presenta claras ventajas frente a las rutas químicas convencionales (precipitación, hidrotermal, sol-gel

o pirólisis). Utiliza extractos vegetales naturales (como el de Tara) como reductores y estabilizantes, eliminando el empleo de precursores tóxicos, disolventes orgánicos y agentes sintéticos. Opera bajo condiciones suaves de temperatura y presión, lo que reduce drásticamente el consumo energético, los costos y la generación de residuos ambientales peligrosos. Además, produce nanopartículas con funcionalización superficial orgánica natural, mayor estabilidad coloidal y biocompatibilidad.

4.2.1 Preparación del extracto acuoso de vainas de Tara (Caesalpinia spinosa)

Para obtener el agente reductor y estabilizante natural, se preparó un extracto acuoso de vainas de Tara ricas en ácido tánico. La cantidad de materia prima, detallada en la Tabla 1 se seleccionó con el fin de obtener un extracto con alta concentración de polifenoles.

Se siguió el siguiente procedimiento secuencial:

1. *Selección de materia prima*: Se utilizaron vainas maduras de Tara de color rojo o naranja (indicador de alta concentración de taninos hidrolizables).
2. *Molienda eléctrica:* Las vainas se molieron en una moledora eléctrica convencional hasta obtener un polvo fino.
3. *Tamizado:* El polvo fue tamizado con malla de abertura < 0.5 mm para enriquecer la fracción rica en taninos y eliminar fibras celulósicas.
4. *Extracción acuosa:* El extracto acuoso de vainas de Tara (*Caesalpinia spinosa*), rico en ácido tánico, se preparó según el procedimiento esquematizado en la *Figura 2*. Se pesaron 10 g de polvo tamizado y se suspendieron en 100 mL de agua destilada en un matraz Erlenmeyer de 250 mL (*Tabla 01)*. La mezcla se agitó magnéticamente a 70 °C durante 30 minutos. Se ajustó el pH inicial de ≈ 2.0 a un pH final de 3.0 mediante adición gradual de $NaHCO_3$:

$$NaHCO_3 + H^+ \rightarrow Na^+ + H_2O + C_2O$$

5. *Filtración por gravedad:* El extracto se filtró utilizando papel filtro Whatman.

6. *Filtración por centrifugación:* El filtrado se centrifugó a 6000 rpm durante 15 minutos (3 ciclos) para obtener un extracto acuoso clarificado, de color marrón oscuro, rico en taninos hidrolizables y polifenoles.

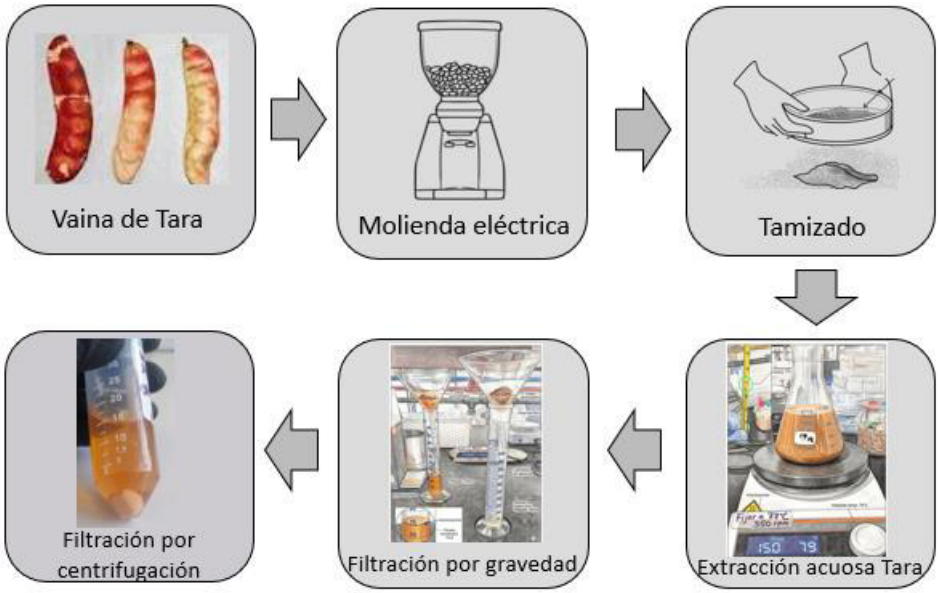
Tabla 1

Cantidades Utilizadas en la Preparación del Extracto Acuoso de Tara

Material	Cantidad utilizada	Observación
Vainas maduras de Tara	10 g	Molidas y tamizadas (< 0.5 mm)
Agua destilada	100 mL	Para extracción inicial
Extracto final clarificado	60 mL	Utilizado en la síntesis

Figura 2

Proceso de Preparación de Extracto Acuoso de Vainas de Tara en Síntesis Verde de Nanopartículas de CeO_2



Nota. Se muestra la secuencia desde la vaina de Tara hasta la obtención del extracto acuoso empleado como agente reductor y estabilizante.

4.2.2 Síntesis verde de nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2-NPs)

La síntesis de las nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2-NPs) se realizó mediante el método de precipitación (Min et al., 2024: Putri et al., 2021; Solis et al., 2024) asistida por extracto acuoso de vainas de Tara (*Caesalpinia spinosa*), según el procedimiento esquematizado en la Figura 3.

Se utilizó nitrato de cerio (III) hexahidratado [$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$] como precursor. Los cálculos estequiométricos se realizaron considerando la relación molar 1:1. Durante el proceso se ajustó el pH a 8.1 para favorecer la precipitación y oxidación de Ce^{3+} a Ce^{4+}. A continuación, se presenta la Tabla 2 y Tabla 3 de las masas atómicas de los compuestos y los datos estequiométricos involucrados en la síntesis:

Tabla 2

Masas Atómicas/Moleculares de los Compuestos Involucrados

Elemento / Compuesto	**Símbolo / Fórmula**	**Masa Molecular**
Cerio	Ce	140.116 g/mol
Oxígeno	O	15.999 g/mol
Nitrato de cerio (III) hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434.220 g/mol
Óxido de cerio (IV)	CeO_2	172.115 g/mol

Cálculos estequiométricos:

Tabla 3

Datos Estequiométricos y Cantidades Utilizadas en la Síntesis Verde de CeO_2-NPs

Compuesto / Reactivo	**Fórmula**	**Masa molar (g/mol)**	**Cantidad**
Nitrato de cerio (III) hexahidratado	$Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	434.22	0.267 g
Óxido de cerio (IV)	CeO_2	172.115	0.106 g
Extracto acuoso de Tara	—	—	60 mL
Agua destilada (solvente)	H_2O	—	60 mL
Hidróxido de sodio 1 M	NaOH	40.00	-----

1. *Moles de precursor utilizados:*

$$n = \frac{0.267\ g}{434.22\ g/mol} = 6.15 \times 10^{-4}\ moles$$

2. *Masa teórica de CeO_2:*

$$m(CeO_2) = 6.15 \times 10^{-4} \times 172.115\ \ gmol^{-1} = 0.106\ g$$

Reacción simplificada (incluyendo ajuste de pH):

$$Ce(NO_3)_3.6H_2O + 3OH^{-1} \xrightarrow{pH=8.1-Calcinación} CeO_2 + \frac{15}{2}H_2O + 3NO_3$$

El ajuste de pH a 8.1 con NaOH 1 M es crítico, ya que en medio básico se favorece la hidrólisis del ion cerio y su posterior oxidación a Ce^{4+}, promoviendo la formación de nanopartículas de óxido de cerio.

El proceso consistió en las siguientes etapas:

1. *Solvatación del precursor:* Se disolvieron 0.267 g de nitrato de cerio (III) hexahidratado ($Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) en 60 mL de agua destilada bajo agitación magnética a 30 °C hasta obtener una solución completamente transparente.
2. *Incorporación del extracto:* Se añadió gota a gota 60 mL del extracto clarificado de Tara a la solución del precursor durante aproximadamente 30 minutos, elevando progresivamente la temperatura hasta 70 – 75°C. La mezcla se mantuvo bajo agitación magnética durante 1-3 horas.
3. *Ajuste de pH y oxidación:* La solución se enfrió a 30–40 °C y se modificó el pH. Se ajustó el pH inicial de ≈ 4.6 a un pH final de 8.1 mediante adición gota a gota de $NaOH_{(ac)}$ 1 M bajo agitación magnética (facilitando la oxidación de Ce^{3+} a Ce^{4+}).

$$Ce^{3+} + 3OH \rightarrow Ce(OH)H_3$$

$$Ce(OH)_3 + O_2 \rightarrow 4CeO_2 + 6H_2O$$

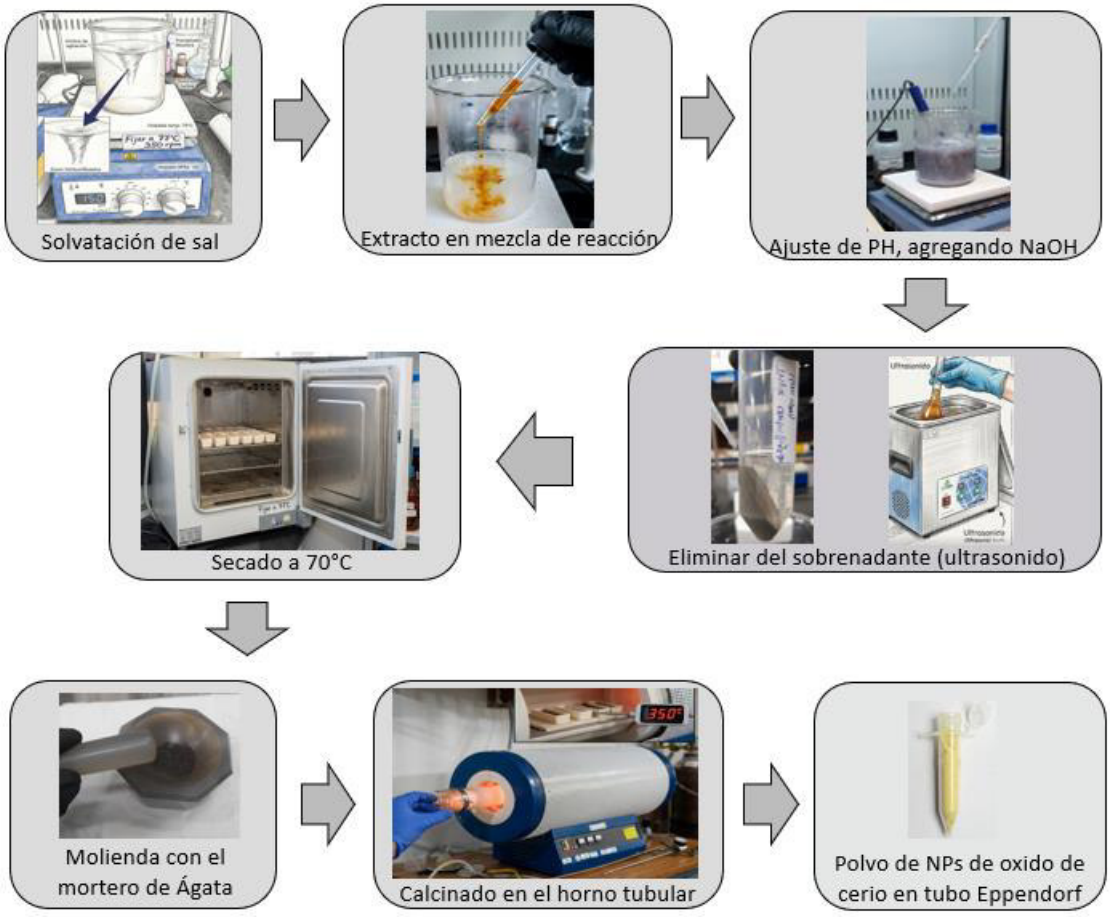
4. *Precipitación y sedimentación:* La mezcla se transfirió a tubos de centrífuga y se refrigeró a 4 °C durante 12–13 horas para favorecer la sedimentación de las nanopartículas.
5. *Eliminación del sobrenadante y lavado:* Se decantó el sobrenadante y el precipitado se lavó con una solución etanol: agua (1:1). Cada ciclo incluyó centrifugación a 5000 rpm (15 min) + ultrasonido durante 10 minutos. El lavado se repitió tres veces.
6. *Secado:* El sólido se secó en estufa a 70 °C durante 12–24 horas.
7. *Molienda:* El polvo seco se molió finamente en un mortero de ágata.
8. *Calcinación:* El polvo precursor se calcinó en horno tubular a diferentes temperaturas (350°C, 500°C y 650 °C) durante 3 horas en atmósfera de aire.

$$2Ce(OH)_3 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2CeO_2 + 3H_2O$$

9. *Producto final:* Polvo fino de color amarillo pálido de nanopartículas de CeO_2, almacenado en tubos Eppendorf.

Figura 3

Procedimiento Experimental de Síntesis Verde de Nanopartículas de Óxido de Cerio



Nota. Se muestran las etapas desde la solvatación de la sal precursora hasta la obtención del polvo de nanopartículas.

5. Diseño Experimental

5.1 Técnicas empleadas

Se emplearon tres técnicas complementarias: microscopía electrónica de barrido (MEB/SEM) acoplada a espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), espectroscopía Raman (ER) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR). Estas técnicas permitieron confirmar la formación del óxido, evaluar la cristalinidad, determinar el tamaño de cristalito, identificar defectos (vacancias de oxígeno) y verificar la funcionalización superficial orgánica derivada del ácido tánico.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB o SEM)

El microscopio electrónico de barrido (MEB) es un equipo que permite observar la superficie de las muestras con alta resolución (hasta el orden de nanómetros) mediante el empleo de un haz de electrones en lugar de luz visible. El principio de funcionamiento se basa en el bombardeo de la muestra con un haz de electrones incidentes de alta energía, el cual genera diversas señales que son detectadas y procesadas para obtener información morfológica, topográfica y composicional. Como se muestra en la Figura 4, el haz de electrones incidentes interactúa con la muestra generando las siguientes señales principales:

Electrones secundarios: Electrones de baja energía usados para obtener imágenes topográficas de alta resolución de la superficie de las nanopartículas.

Electrones retrodispersados: Electrones que rebotan de la muestra y generan contraste composicional según el número atómico de los elementos.

Emisión de rayos X (EDX): Emisión de rayos X característicos que permite identificar y cuantificar elementos como cerio y oxígeno.

Electrones Auger: Electrones de baja energía que aportan información química superficial de la muestra.

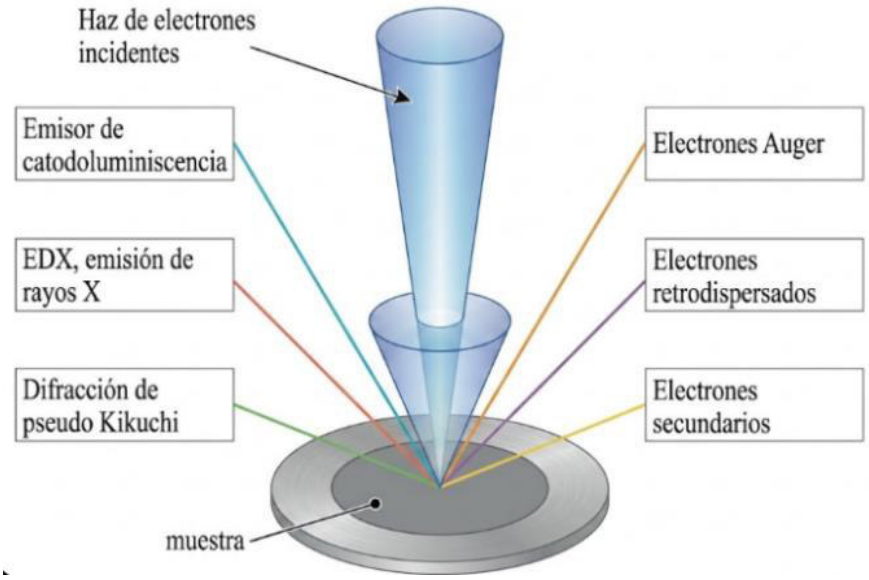
Emisor de catodoluminiscencia: Emisión de luz visible o ultravioleta inducida por el haz de electrones, útil para detectar defectos e impurezas.

La combinación de estas señales permite una caracterización completa de las nanopartículas de óxido de cerio, tanto en su morfología como en su composición elemental. La microscopía electrónica de barrido se empleó para observar la morfología, tamaño y distribución de las nanopartículas de CeO_2.

Las muestras fueron preparadas mediante dispersión del polvo en etanol y deposición sobre un soporte de aluminio recubierto con cinta de carbono conductora. Las imágenes fueron adquiridas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) utilizando un equipo de sobremesa modelo EM-30N (COXEM). Este microscopio cuenta con una resolución espacial inferior a 5 nm, un rango de magnificación de 15X a 150.000X y un voltaje de aceleración variable entre 1 y 30 kV. El análisis elemental cualitativo y semicuantitativo se realizó mediante espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS) acoplada al equipo, utilizando un detector de silicio drift para identificar los picos característicos de cerio (series M y L) y oxígeno (Kα), confirmando la estequiometria aproximada de CeO_2 y la alta pureza del material.

Figura 4

Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) y las Principales Señales Generadas por la Interacción del Haz de electrones Con la Muestra



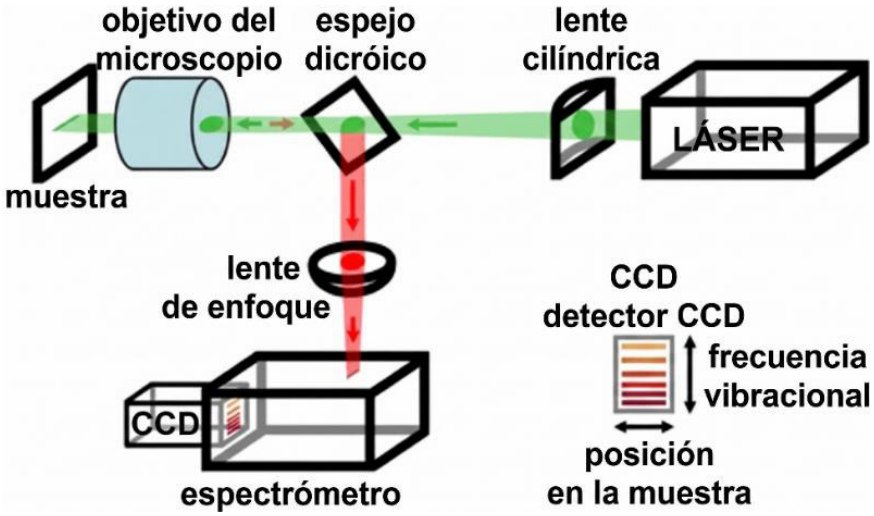
Nota. Se muestran las principales señales generadas: electrones secundarios, electrones retrodispersados, emisión de rayos X (EDX), electrones Auger, catodoluminiscencia.

Espectroscopía Raman (ER)

La espectroscopia Raman es una técnica de dispersión inelástica de la luz que proporciona información detallada sobre la estructura cristalina, los modos vibracionales y los defectos presentes en los materiales. Cuando un haz láser monocromático incide sobre la muestra, la mayor parte de la luz se dispersa elásticamente (dispersión Rayleigh), mientras que una pequeña fracción experimenta un cambio de energía (efecto Raman), generando corrimientos de frecuencia característicos de las vibraciones moleculares (Figura 5).

Figura 5

Esquema de un Montaje de Micro Espectroscopía Raman



Nota. Se ilustra el trayecto de la luz desde la fuente láser hasta el detector CCD, permitiendo el mapeo espacial y el análisis de la frecuencia vibracional.

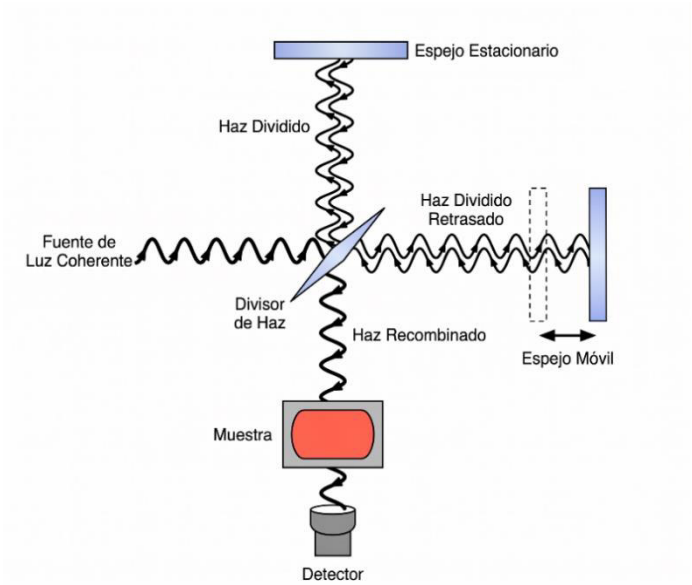
La espectroscopía Raman se utilizó para investigar la estructura cristalina, la cristalinidad y la presencia de defectos (principalmente vacancias de oxígeno) en las nanopartículas. Los espectros se obtuvieron mediante espectroscopía Raman utilizando un sistema AvaRaman de fibra óptica (Avantes). El equipo opera con un láser de excitación de 785 nm (50 mW) y un espectrómetro AvaSpec-HERO enfriado termoeléctricamente hasta -35 °C. El rango espectral cubre de 100 a 4400 cm^{-1} con una resolución de 10 cm^{-1}. Las mediciones se realizaron en modo backscattering a temperatura ambiente, acumulando 10-20 espectros por muestra con tiempos de integración de 10-30 s. Los espectros fueron normalizados respecto a la banda principal F_2g y desplazados verticalmente para facilitar la comparación entre las muestras calcinadas a 350 °C, 500 °C y 650 °C. El ancho a media altura (FWHM) de la banda F_2g permitió estimar el tamaño de cristalito mediante el modelo de confinamiento fonónico.

Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier en modo reflectancia atenuada (ATR-FTIR) es una técnica analítica que permite identificar los grupos funcionales y enlaces químicos presentes en la superficie de las muestras. La caracterización micro espectroscópica infrarroja de las nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2) y de los recubrimientos orgánicos derivados del extracto de tara se realizó mediante un Microscopio FTIR Spot light Aurora (PerkinElmer) mediante la absorción de radiación infrarroja en el rango de 4000-400 cm^{-1}. Además, el sistema cuenta con un detector MCT termoeléctrico enfriado (TE-MCT), modo de micro-ATR automático con sensor de presión y el software Spectrum IR con flujos de trabajo automatizados, en este modo ATR, un cristal genera una onda evanescente que penetra superficialmente en la muestra (aproximadamente 1-5 µm), lo que facilita el análisis directo sin necesidad de preparación extensa ni destrucción de la muestra (Figura 6).

Figura 6

Configuración Experimental de un Interferómetro de Michelson Utilizado en Espectroscopia FTIR



Esta técnica es particularmente útil para caracterizar nanopartículas de óxido de cerio sintetizadas por ruta verde, ya que permite detectar tanto las vibraciones Ce–O características de la estructura fluorita cúbica (bandas en la región de bajas frecuencias, 400-700 cm^{-1}) como las bandas asociadas a la funcionalización orgánica derivada del ácido tánico del extracto de Tara (estiramientos C=O, C=C aromático y C–O fenólico). Los desplazamientos y la intensidad de estas bandas confirman la coordinación fenolato-Ce y la estabilidad de la capa orgánica incluso después de la calcinación.

6. Resultados y Discusión

6.1. Análisis

6.1.1. Análisis por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier en modo ATR (ATR-FTIR)

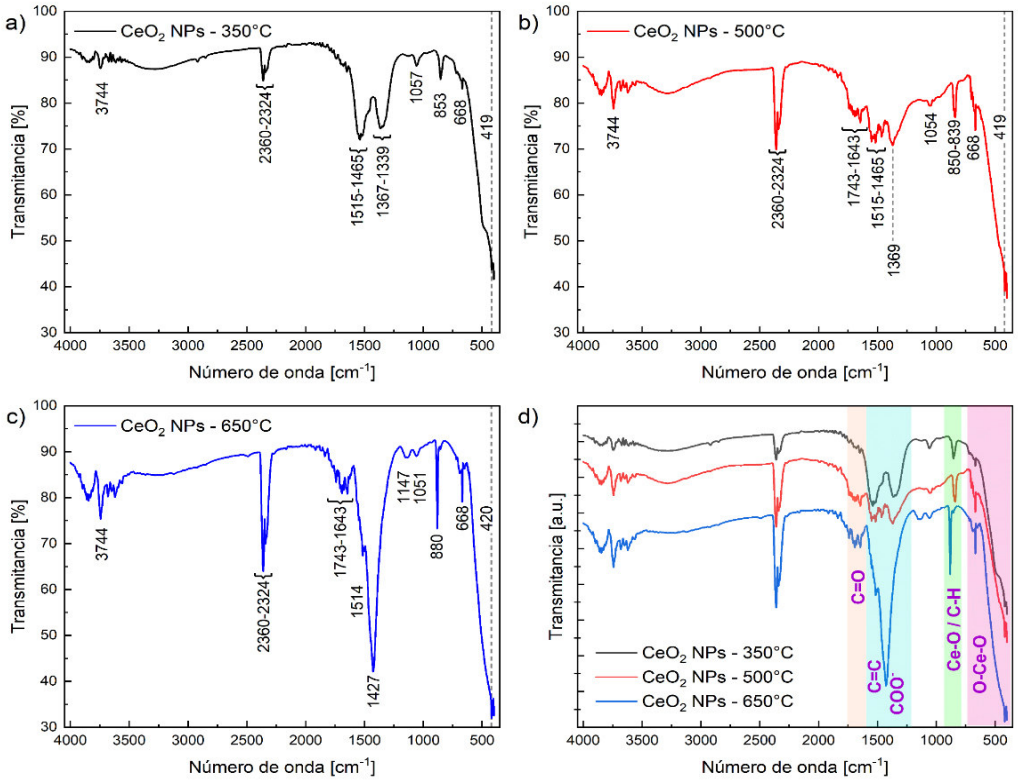
El espectro ATR-FTIR de las nanopartículas de CeO_2 sintetizadas por vía verde con extracto de tara (*Caesalpinia spinosa*), rico en ácido tánico (TA), evidenció la formación exitosa óxido de cerio (IV) y su funcionalización superficial (capping orgánico), asociado a residuos del polifenol utilizado. En la Figura 7, se muestran y comparan las bandas vibracionales, características del CeO_2 y del TA, de las muestras bajo tratamientos térmicos a diferentes temperaturas (350°C, 500°C y 650°C).

Las bandas de baja energía a 668 y 419 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de estiramiento Ce–O, características de nanopartículas de CeO_2 obtenidas por síntesis verde (Ahmad et al., 2023). Así mismo, la banda a 880 cm^{-1} se atribuyó a contribuciones de vibraciones metal-oxígeno y deformaciones (C–H) fuera del plano de los anillos aromáticos residuales del TA. Estas señales confirmaron la formación de nanopartículas de CeO_2.

En la región de frecuencias medias-altas, la banda ancha entre 1743-1643 cm^{-1} reveló la presencia de grupos carbonilo (C=O). Mientras que el TA libre exhibe una intensa vibración de estiramiento carbonílico $\boldsymbol{\nu}$(C=O) centrada alrededor de 1713 cm^{-1} (Bursalı et al. 2024; Daré et al., 2023), la señal obtenida presentó un ensanchamiento y desplazamiento hacia menores números de onda. Esto sugiere la formación de complejos de coordinación fenolato-Ce entre los grupos hidroxilo fenólicos del TA y los sitios superficiales de CeO_2. Una interacción similar fue descrita por Daré et al. (Daré et al., 2023) y por Haddadi et al. (2022), donde múltiples grupos –OH fenólicos del TA forman complejos reversibles con iones Ce^{3+}, lo que resalta la elevada afinidad del ácido tánico por especies de cerio y su capacidad para funcionalizar superficies de óxidos metálicos mediante coordinación multidentada.

Figura 7

Espectros ATR-FTIR de Nanopartículas de Ceo_2 Sometidos a Diferentes Temperaturas de Calcinación



Nota. (a) 350°C, (b) 500°C y (c) 650°C. (d) Comparación de tres espectros con asignación de bandas características.

La banda a 1514 cm^{-1} se asignó al estiramiento aromático $\boldsymbol{\nu}$(C=C) de los anillos gálicos del TA, mientras que la señal a 1427 cm^{-1} corresponde a una superposición de deformaciones δ(C–H) y estiramiento simétrico $\boldsymbol{\nu}_s(COO^-)$ de grupos carboxilato/fenolato (Bursalı, 2024; Daré et al., 2023). Las bandas intensas a 1147 y 1051 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de estiramiento C–O fenólico/éster ($\boldsymbol{\nu}$(C–O)) y deformaciones δ(C–H) in-plane, modos vibracionales asociados a TA y sus conjugados con óxidos metálicos (Daré et al., 2023;

Ahmad et al., 2023; Haddadi et al., 2022). Estas señales orgánicas, de intensidad significativa y bien definidas, demuestran una cobertura superficial densa y robusta por el ácido tánico, responsable de la estabilización coloidal y las propiedades antioxidantes del nanomaterial.

Adicionalmente, la banda observada a 2360 cm^{-1} corresponde a la vibración asimétrica $\boldsymbol{\nu}_{as}(CO_2)$ de moléculas de dióxido de carbono atmosférico adsorbidas, que revelan la alta reactividad superficial de las nanopartículas de ceria (He et al., 2013).

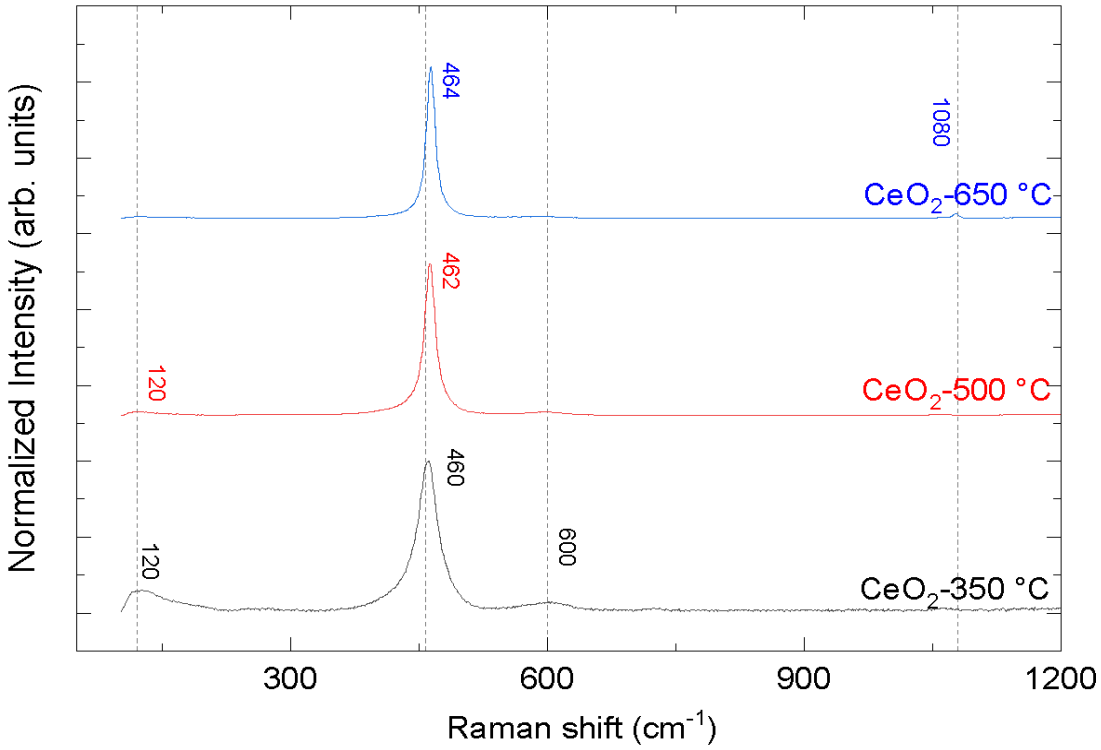
En conjunto, el análisis ATR-FTIR demuestra que la síntesis verde con extracto de tara rico en TA no solo genera nanopartículas de CeO_2, sino que induce una quimisorción selectiva del polifenol mediante coordinación fenolato-Ce y formación de complejos superficiales. Esta funcionalización orgánica confiere excelente dispersabilidad, reduce la aglomeración y potencia las propiedades fotocatalíticas, antioxidantes y antibacterianas del material, consolidándose como una plataforma nanomaterial sostenible y de alto desempeño para aplicaciones en remediación ambiental y biomedicina. Los resultados validan la eficacia del método verde como alternativa limpia frente a las rutas químicas convencionales.

6.1.2 Análisis por espectroscopia Raman

La Figura 8 muestra los espectros Raman en el rango de 200 -1200 cm^{-1} de las nanopartículas de óxido de cerio obtenidos a tres distintas temperaturas de calcinación. Los espectros han sido normalizados y desplazados verticalmente para facilitar su comparación. Cada espectro presenta bandas que representan los modos de vibración característicos a las nanopartículas de óxido de Cerio.

Figura 8

Espectros Raman de Nanopartículas de Ceo_2 Calcinados a Diferentes Temperaturas



Nota. Espectros han sido normalizados respecto a la banda F_2g y desplazados verticalmente para mayor claridad. Negro: 350 °C; rojo: 500 °C; azul: 650 °C.

La banda principal F_2g, es el modo vibracional simétrico de los enlaces Ce-O, confirma la estructura fluorita cúbica de las nanopartículas. Se observa que a la temperatura de calcinación de 350°C esta se encuentra centrada en 460 cm^{-1} mientras que a 500°C se desplaza ligeramente a 462 cm^{-1} y por último a la temperatura de 650°C aparece a 464 cm^{-1} el cual presenta mayor intensidad y menor anchura de altura media (Jayakuma et al., 2019).

El desplazamiento hacia número de onda más alta y mayor intensidad y definición de la banda con la temperatura indican una progresiva mejora en la cristalinidad y aumento en el orden estructural del material (Loridant et al., 2020).

La banda a 600 cm^{-1} que se observa en la muestra calcinada a 350 °C se atribuye generalmente a defectos de vacancias de oxígeno. Su desaparición a temperaturas superiores sugiere una reducción de los defectos y la formación de una estructura más estequiométrico (Cheng et al., 2025).

La banda a bajas energías de 120 cm^{-1} que está presente en las muestras de 350°C y 500°C se les atribuye a modos de red de baja energía o impureza residuales que se eliminan a 650°C.

Las bandas de alta energía alrededor de 1080 cm^{-1} suelen relacionarse con modos overtone (2xF_2g) o vibraciones superficiales y se ven más prominente en muestras con mayor cristalinidad.

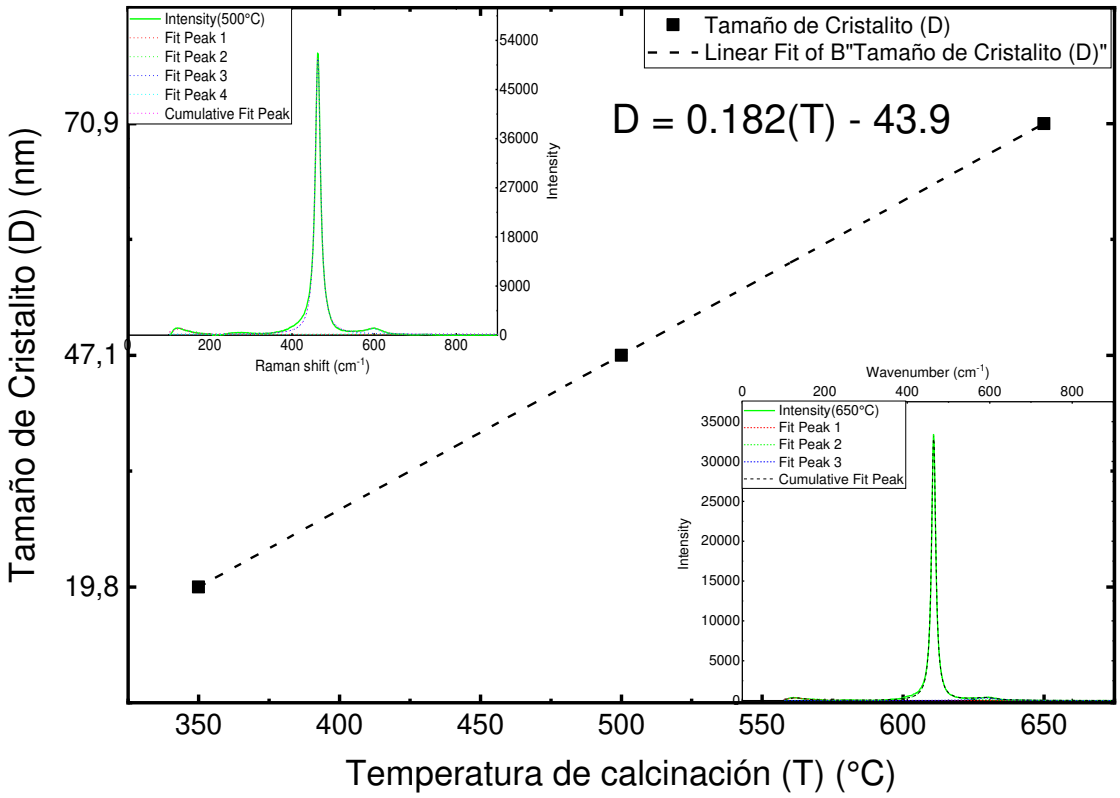
La Figura 9 muestra el cambio del tamaño de cristalito en función de la calcinación de la muestra. El tamaño de cristalito (D) se estimó a partir del ancho a media altura del modo Raman F_2g utilizando la relación empírica derivada del modelo de confinamiento fonónico:

$$\Upsilon = 5 + 518\, D^{-1}$$ (Lin et al. 2001 ; Weber et al. 1993).

Los valores obtenidos del tamaño de cristalito para las nanopartículas de CeO_2 se presentan en la Tabla 4.

Figura 9

Evolución del Tamaño de Cristalito (D) en Función de la Temperatura de Calcinación



Nota. Se incluye la deconvolución de los espectros Raman representativos y el ajuste lineal de la relación entre el tamaño de cristalito y la temperatura de calcinación.

Tabla 4

Valores del Ancho de Altura Media (Γ) del Modo Vibracional F_{2g} y el Correspondiente Tamaño de Cristalito (D) a Diferentes Temperaturas de Calcinación

Temperatura (°C)	**Ancho de altura media Υ $(\mathbf{cm^{-1}})$**	**Tamaño de cristalito $\mathbf{D}$ $(\mathbf{nm})$**
350	$31{,}20 \pm 0{,}16$	$19{,}8 \pm 0{,}1$
500	$16{,}00 \pm 0.05$	$47{,}1 \pm 0{,}2$
650	$12{,}30 \pm 0.02$	$70{,}9 \pm 0{,}1$

Nota. Los valores de Γ se obtuvieron de los espectros Raman. El tamaño de cristalito se calculó mediante el modelo de confinamiento fotónico.

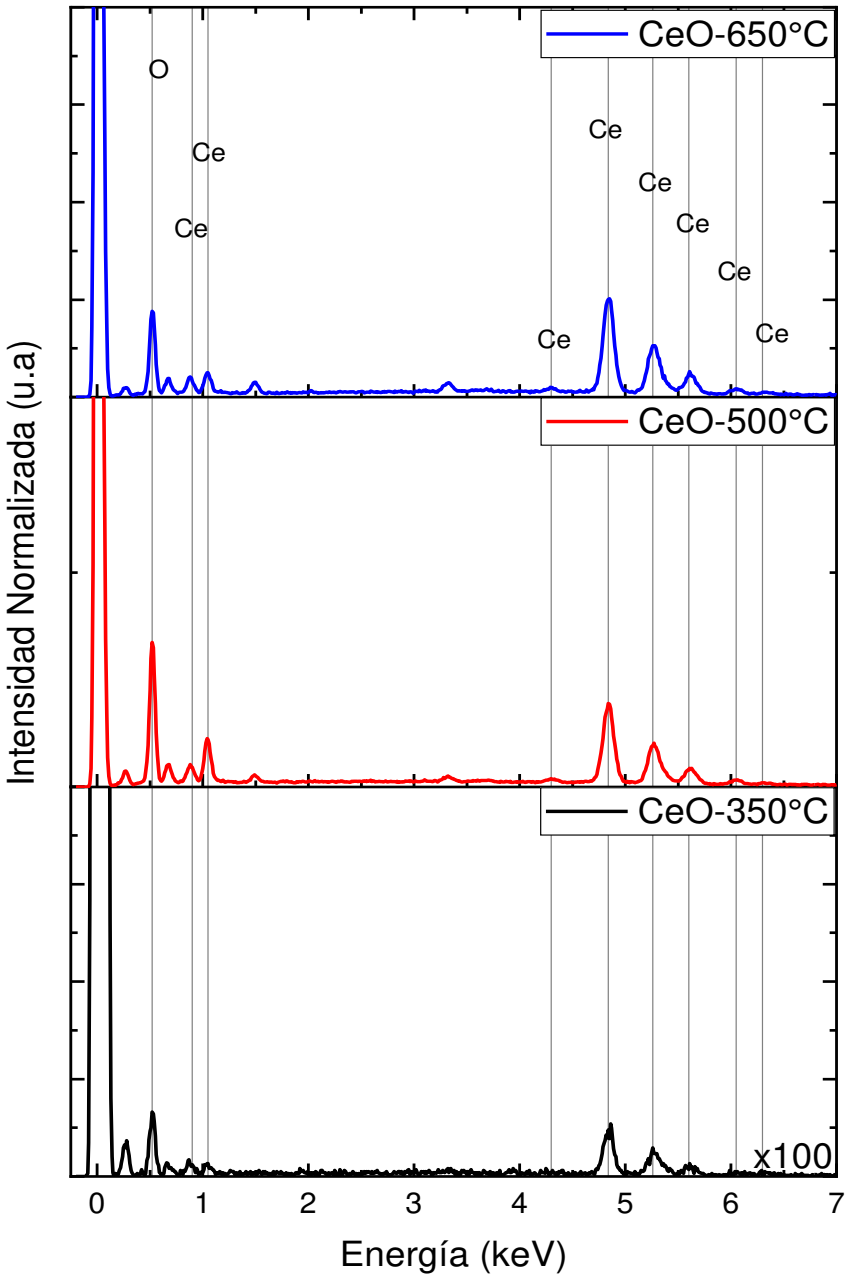
6.1.3. Análisis por Espectroscopia de Dispersión de Rayos X

La Figura 10 muestra los espectros de energía dispersiva de rayos X (EDS) de las nanopartículas de CeO_2 calcinadas a 350 °C, 500 °C y 650 °C. Se detecta cerio y oxigeno que son identificados en las transiciones de energía típicos de estos elementos en la siguiente Tabla 5 donde se identifican claramente las señales características del oxígeno (pico O K_α alrededor de 0,52 keV) y del cerio (picos Ce M_α/M_β entre 0,88–0,93 keV y picos Ce L_α, L_β y L_γ en el rango de 4,84–6,20 keV). La ausencia de señales adicionales significativas indica que las muestras presentan una alta pureza elemental, sin evidencias de contaminantes detectables. Se observa un aumento progresivo de la intensidad de los picos de cerio y oxígeno a medida que se incrementa la temperatura de calcinación.

Este comportamiento está relacionado con el crecimiento del tamaño de cristalito y la mejora de la cristalinidad del material, lo que genera un mayor volumen de interacción con el haz de electrones y, por tanto, una señal EDS más intensa. Cabe destacar que el espectro correspondiente a la muestra calcinada a 350 °C fue multiplicado por un factor de ×100 para facilitar su visualización, lo que confirma su menor intensidad relativa respecto a las muestras tratadas a temperaturas superiores.

Figura 10

Espectros de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS) de Nanopartículas de CeO_2



Nota. Espectros normalizados de las muestras calcinadas a 350 °C, 500 °C y 650°C. Se identifican las señales características del cerio (Ce) y oxigeno (O).

Tabla 5

Picos Característicos Identificados en el Espectro EDS de Nanopartículas de CeO_2

Energía (keV)	Elemento y Línea	Intensidad relativa	Comentario
0.52	O (Kα)	Alta	Pico del oxígeno
0.88 – 0.93	Ce (Mα / Mβ)	Muy alta	Primer pico del cerio
1.0	Ce M (otras)	Media-baja	Hombro
4.84	Ce (Lα)	Moderada-alta	Pico característico del Cerio
5.26	Ce ($L\beta_1$)	Moderada	Cerio
5.6 – 5.8	Ce ($L\beta_2$)	Baja	Cerio
6.0 – 6.2	Ce (L_γ)	Muy baja	Cerio

Nota. Espectros correspondientes a las muestras calcinadas a diferentes temperaturas.

Los resultados obtenidos demuestran la viabilidad y eficacia de la síntesis verde asistida por extracto de Tara para producir nanopartículas de CeO_2 con propiedades estructurales y superficiales controladas. La combinación de ATR-FTIR, Raman y EDS permitió confirmar tanto la formación del óxido como el efecto de la temperatura de calcinación sobre la cristalinidad, tamaño de cristalito y funcionalización superficial.

En conjunto, las tres técnicas muestran que la ruta verde no solo evita reactivos tóxicos, sino que genera nanopartículas de alta pureza con una robusta funcionalización orgánica estable y un control preciso del tamaño cristalino mediante la temperatura de calcinación. Estos hallazgos cumplen plenamente con los objetivos de síntesis y caracterización propuestos.

7. Conclusiones y recomendaciones

7.1 Conclusiones

De acuerdo con los objetivos planteados, se concluye que:

- Se optimizó exitosamente la síntesis verde de nanopartículas de óxido de cerio (CeO_2-NPs) utilizando extracto acuoso de vainas de Tara (*Caesalpinia spinosa*), rico en ácido tánico, como agente reductor y estabilizante natural.
- El análisis ATR-FTIR evidenció una fuerte funcionalización superficial mediante complejos fenolato-Ce, la cual se mantiene incluso después de la calcinación a 650 °C.
- Los espectros Raman demostraron que el aumento de la temperatura de calcinación mejora la cristalinidad y permite controlar el tamaño de cristalito, el cual se incrementó de 19,8 nm (350 °C) a 70,9 nm (650 °C).
- El análisis EDS corroboró la composición estequiométrica aproximada de CeO_2 y la ausencia de impurezas significativas, validando la eficacia y reproducibilidad de la ruta verde desarrollada.

7.2 Recomendaciones

Se recomienda complementar la caracterización con difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y análisis de bandgap (UV-Vis) para evaluar propiedades ópticas y fotocatalítica. Asimismo, sería valioso estudiar el comportamiento antioxidante y la estabilidad coloidal de las nanopartículas en diferentes medios.

Referencias

Ahmad, A., Javed, M. S., Khan, S., Almutairi, T. M., Mohammed, A. A. A., & Luque, R. (2023). Green synthesized Ag decorated CeO_2 nanoparticles: Efficient photocatalysts and potential antibacterial agents. *Chemosphere, 310*, Article 136841. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136841

Antončík, F., Jankovský, O., Hlásek, T., & Bartůněk, V. (2020). Nanosized pinning centers in the rare earth-barium-copper-oxide thin-film superconductors. *Nanomaterials, 10*(8), 1429. https://doi.org/10.3390/nano10081429

Bartůněk, V., Luxa, J., Sedmidubský, D., Hlásek, T., & Jankovský, O. (2019). Microscale and nanoscale pinning centres in single-domain REBCO superconductors. *Journal of Materials Chemistry C, 7*(43), 13101–13109. https://doi.org/10.1039/C9TC04559A

Bursalı, E. (2024). Novel tannic acid-modified cobalt-based metal–organic framework: Synthesis, characterization, and antimicrobial activity. *ACS Omega, 9*(17), 18946–18956. https://doi.org/10.1021/acsomega.3c09169

Chen, S., Costley-Wood, L., Lezcano-Gonzalez, I., Campbell, E., Weng, Z., Asuncion Molina, M., Wu, Y., & Beale, A. M. (2025). Understanding defect generation on CeO_2 and its utilization for enhanced metal-support interactions in Ni/CeO_2 catalysts for improved CO_2 methanation performance. *Applied Catalysis B: Environment and Energy, 366*, Article 125029. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2025.125029

Daré, R. G., Kolanthai, E., Neal, C. J., Fu, Y., Seal, S., Nakamura, C. V., & Lautenschlager, S. O. S. (2023). Cerium oxide nanoparticles conjugated with tannic acid prevent UVB-induced oxidative stress in fibroblasts: Evidence of a promising anti-photodamage agent. *Antioxidants, 12*(1), 190. https://doi.org/10.3390/antiox12010190

Dhall, A., et al. (2018). Cerium oxide nanoparticles: A brief review of their antioxidant applications in biology and medicine. *Antioxidants & Redox Signaling, 29*(14), 1433–1453. https://doi.org/10.1089/ars.2018.7572

Eley, S., Glatz, A., & Willa, R. (2021). Challenges and transformative opportunities in superconductor vortex physics. *Journal of Applied Physics, 130*(5), Article 050901. https://doi.org/10.1063/5.0055611

Fifere, N., Airinei, A., Doroftei, F., Ardeleanu, T. S., Dobromir, M., Timpu, D., & Ursu, E.-L. (2023). Phytomediated-assisted preparation of cerium oxide nanoparticles using plant extracts and assessment of their structural and optical properties. *International Journal of Molecular Sciences, 24*(11), 8917. https://doi.org/10.3390/ijms24118917

Foroutan, Z., Sabouri, Z., Afshari, A. R., Mostafapour, A., Farasati Far, B., Jalili-Nik, M., & Darroudi, M. (2024). Green synthesis of cerium oxide nanoparticles via *Linum usitatissimum* seeds extract and assessment of its biological effects. *Micro & Nano Letters*. Advance online publication. https://doi.org/10.1049/mna2.12003

Gunawan, C., Lord, M. S., Lovell, E., & Slowing, I. I. (2019). Oxygen-vacancy engineering of cerium-oxide nanoparticles for antioxidant activity. *ACS Omega, 4*(5), 9473–9479. https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00521

Guzmán Aponte, Á., et al. (2020). Cerium oxide nanoparticles for color removal of indigo carmine and methylene blue solutions. *AIMS Materials Science, 7*(4), 468–485. https://doi.org/10.3934/matersci.2020.4.468

Haddadi, S. A., Najmi, P., Keshmiri, N., Tanguy, N., van der Kuur, C., Yan, N., Mekonnen, T., & Arjmand, M. (2022). Cerium-doped tannic acid-reduced graphene oxide nanoplatform/epoxy nanocomposite coatings with enhanced mechanical and bi-functional corrosion protection properties. *Composites Part B: Engineering, 239*, Article 109969. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109969

Hartati, Y. W., Topkaya, S. N., Gaffar, S., Bahti, H. H., & Cetin, A. E. (2021). Synthesis and characterization of nanoceria for electrochemical sensing applications. *RSC Advances, 11*(11), 16216–16235. https://doi.org/10.1039/D0RA10673A

He, Y., Liang, X., & Chen, B. (2013). Surface selective growth of ceria nanocrystals by CO absorption. *Chemical Communications, 49*(79), 9000–9002. https://doi.org/10.1039/C3CC44642E

Jayakumar, G., Albert Irudayaraj, A., & Dhayal Raj, A. (2019). A comprehensive investigation on the properties of nanostructured cerium oxide. *Optical and Quantum Electronics, 51*(9), Article 312. https://doi.org/10.1007/s11082-019-2029-z

Lin, X. M., Li, L. P., Luo, X., & Su, W. H. (2001). Transport property and Raman spectra of nanocrystalline solid solutions $Ce_{0.8}Nd_{0.2}O_{2-}\delta$ with different particle size. *Materials Chemistry and Physics, 69*(1-3), 236–240. https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00409-0

Lizarazo-Salcedo, C. G., et al. (2018). Nanomateriales: Un acercamiento a lo básico. *Revista de la Facultad de Medicina*.

Loridant, S. (2021). Raman spectroscopy as a powerful tool to characterize ceria-based catalysts. *Catalysis Today, 373*, 98–111. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.044

Mahmoodi, P., MotavalizadehKakhky, A., Darroudi, M., Mehrzadi, J., & Zhiani, R. (2023). Green synthesis of cerium oxide nanoparticles using zucchini peel extract for cytotoxic and photocatalytic properties. *Bioprocess and Biosystems Engineering, 46*(7), 1163–1173. https://doi.org/10.1007/s00449-023-02888-z

Mim, J., et al. (2024). Green mediated synthesis of cerium oxide nanoparticles by *Oroxylum indicum* fruit extract. *RSC Advances*. https://doi.org/10.1039/D4RA04132A

Moe Moe Aye, M., Rivasto, E., Rijckaert, H., Granroth, S., Palonen, H., Huhtinen, H., Van Driessche, I., & Paturi, P. (2022). Role of the deposition distance on nanorod growth and flux pinning in $BaZrO_3$-doped $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ thin films: Implications for superconducting tapes. *ACS Applied Nano Materials, 5*(12), 18159–18167. https://doi.org/10.1021/acsanm.2c04154

Murugadoss, G., et al. (2021). Silver decorated CeO_2 nanoparticles for rapid photocatalytic degradation of textile rose bengal dye. *Scientific Reports, 11*, Article 1080. https://doi.org/10.1038/s41598-020-79993-6

Nelson, B. C., et al. (2016). Antioxidant cerium oxide nanoparticles in biology and medicine. *Antioxidants, 5*(2), 15. https://doi.org/10.3390/antiox5020015

Nyoka, M., et al. (2020). Synthesis of cerium oxide nanoparticles using various methods: Implications for biomedical applications. *Nanomaterials, 10*(2), 242. https://doi.org/10.3390/nano10020242

Putri, G. E., et al. (2021). Highly antimicrobial activity of cerium oxide nanoparticles synthesized using *Moringa oleifera* leaf extract by a rapid green precipitation method. *Journal of Materials Research and Technology, 15*, 1234–1245.

Singh, K. R. B., et al. (2020). Cerium oxide nanoparticles: Properties, biosynthesis and biomedical applications. *RSC Advances, 10*(47), 27194–27214. https://doi.org/10.1039/D0RA04736H

Solís, B. S. M., et al. (2024). Síntesis verde de partículas de CeO_2 por los métodos hidrotermal y precipitación utilizando extracto de cáscara de plátano como agente reductor. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*.

Valsaraj, P. V., & Divyarthana. (2019). Structural, optical and antimicrobial properties of green synthesized cerium oxide nanoparticles. *AIP Conference Proceedings, 2162*, Article 020022. https://doi.org/10.1063/1.5130232

Vinitha, P. (2025). A review on green synthesis and applications of CeO_2 nanoparticles. *Next Nanotechnology, 7*, 100052. https://doi.org/10.1016/j.nxnano.2024.100052

Weber, W. H., Hass, K. C., & McBride, J. R. (1993). Raman study of CeO_2: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. *Physical Review B, 48*(1), 178–185. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.178

Anexos

Glosario

Ácido tánico (TA): Polifenol hidrolizable rico en grupos hidroxilo fenólicos, principal componente activo del extracto acuoso de vainas de Tara (*Caesalpinia spinosa*). Actúa como agente reductor y estabilizante natural en la síntesis verde de nanopartículas, formando complejos de coordinación fenolato-Ce en la superficie de las CeO_2-NPs.

Calcinación: Tratamiento térmico en atmósfera oxidante (350 °C, 500 °C y 650 °C) que transforma el precursor amorfo o hidróxido de cerio en óxido de cerio cristalino (CeO_2), mejorando la cristalinidad, aumentando el tamaño de cristalito y eliminando parcialmente los residuos orgánicos.

CeO_2-NPs (Nanopartículas de óxido de cerio o nanoceria): Nanopartículas de CeO_2 con dimensiones entre 1 y 100 nm. Presentan estructura cristalina fluorita cúbica y destacan por su capacidad redox reversible (Ce^{4+}/Ce^{3+}) y alta concentración de vacancias de oxígeno.

Complejos fenolato-Ce: Complejos de coordinación formados entre los grupos hidroxilo fenólicos del ácido tánico y los iones de cerio en la superficie de las nanopartículas. Proporcionan funcionalización superficial orgánica, mejoran la estabilidad coloidal y confieren propiedades antioxidantes adicionales.

Cristalinidad: Grado de ordenamiento estructural a nivel atómico en un material cristalino. En las CeO_2-NPs aumenta con la temperatura de calcinación, lo que se evidencia por el estrechamiento de la banda F_2g en los espectros Raman y el aumento del tamaño de cristalito.

Estructura fluorita cúbica: Estructura cristalina característica del CeO_2 (grupo espacial Fm3m, parámetro de red $a = 5.41\ \dot{A}$), en la cual cada ion Ce^{4+} está coordinado con ocho iones oxígeno en posiciones tetraédricas.

Extracto acuoso de Tara (*Caesalpinia spinosa*): Preparado a partir de vainas maduras ricas en taninos. Actúa como agente reductor y estabilizante natural en la síntesis verde de CeO_2-NPs, sustituyendo reactivos químicos tóxicos.

Funcionalización superficial: Modificación química de la superficie de las nanopartículas mediante la adsorción o coordinación de moléculas orgánicas (en este caso, ácido tánico). Mejora la dispersabilidad, estabilidad coloidal y propiedades funcionales de las CeO_2-NPs.

Síntesis verde: Método de obtención de nanopartículas que utiliza extractos vegetales naturales como reductores y estabilizadores, en lugar de reactivos químicos tóxicos. Se alinea con los principios de la Química Verde al ser ecológico, económico y de bajo impacto ambiental.

Vacancias de oxígeno (V_o): Defectos puntuales en la red cristalina del CeO_2 generados por la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+}. Confieren al material alta capacidad de almacenamiento y liberación de oxígeno (Oxygen Storage Capacity, OSC), propiedades antioxidantes y reactividad superficial elevada.