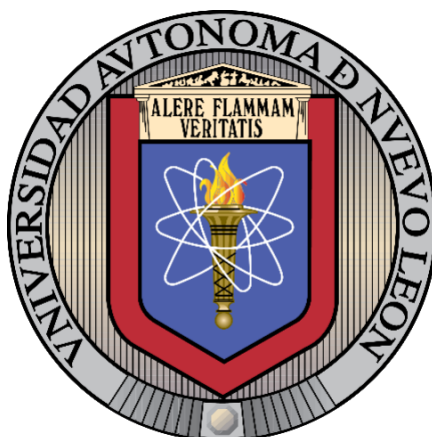


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS**

**Estudio de las propiedades estructurales, magnéticas y magnetotérmicas de nanocompositos de ferritas  $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$  con potencial aplicación en hipertermia magnética**

**POR**

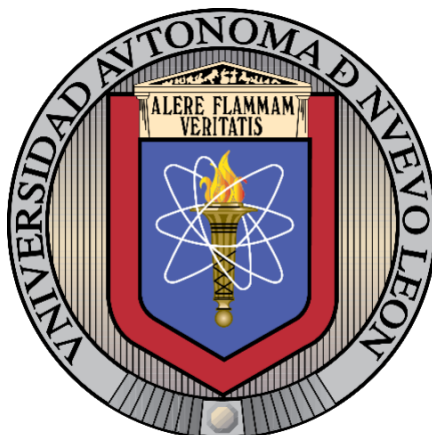
**CLARISSÉ HERNÁNDEZ SANTANA**

**Como requisito para obtener el grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en Química de los Materiales.**

**ENERO 2025**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS**

**Estudio de las propiedades estructurales, magnéticas y magnetotérmicas de nanocompositos de ferritas  $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$  con potencial aplicación en hipertermia magnética**

**POR**

**CLARISSÉ HERNÁNDEZ SANTANA**

**Como requisito para obtener el grado de MAESTRÍA EN CIENCIAS con Orientación en Química de los Materiales.**

---

**Dr. Tomás Constantino Hernández García**  
**Director de Tesis**

**ENERO 2025**

**Estudio de las propiedades estructurales, magnéticas y magnetotérmicas de nanocompositos de ferritas  $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$  con potencial aplicación en hipertermia magnética**

**Aprobación de la Tesis:**

---

**Dr. Tomás C. Hernández García**

Presidente

---

**Dr. Víctor M. Jiménez Pérez**

Secretario

---

**Dr. Francisco J. Garza Méndez**

Vocal

---

**Dra. María Elena Cantú Cárdenas**

Sub-Directora de Estudios de Posgrado

**Estudio de las propiedades estructurales, magnéticas y magnetotérmicas de nanocompositos de ferritas  $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$  con potencial aplicación en hipertermia magnética**

**Revisión de la Tesis:**

---

**Dr. Boris Ildusovich Kharissov**

Codirector de Tesis

---

**Dr. Ricardo López Antón**

Codirector de Tesis

---

**Dr. Víctor M. Jiménez Pérez**

Revisor

---

**Dra. Yolanda Peña Méndez**

Revisor

---

**Dr. Francisco J. Garza Méndez**

Revisor

---

**Dra. María Elena Cantú Cárdenas**

Sub-Directora de Estudios de Posgrado

## RESUMEN

I.Q. Clarissé Hernández Santana

Enero 2025

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

**Título de estudio:** Estudio de las propiedades estructurales, magnéticas y magnetotérmicas de nanocompositos de ferritas  $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$  con potencial aplicación en hipertermia magnética.

**Número de páginas:** 132

Candidata para el grado de Maestría en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.

**Área de estudio:** Materiales magnéticos.

**Propósito y Método de estudio:** El objetivo de la investigación es estudiar las propiedades estructurales, magnéticas y magnetotérmicas de nanocompositos de ferritas  $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.5}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$  mediante el proceso de síntesis sol-gel asistido por autocombustión, un método combinado conocido por ser de bajo costo, utilizar bajas temperaturas de síntesis, tener un control de la estequiometría y de la morfología del sólido. Al obtener estos nanocompuestos en forma de nanopartículas y con posible contribución superparamagnética, se abre la posibilidad de su uso en aplicaciones biomédicas, como la hipertermia magnética.

**Contribuciones y conclusiones:** Se logró sintetizar los compuestos por el método propuesto. Se confirmaron la cristalinidad y la estructura de espinela de las muestras. Se obtuvo una morfología esférica con un tamaño promedio de 18 nm, aunque con conglomerados en ciertas áreas. Se confirmó la presencia de todos los elementos en las muestras. El espectro FT-IR mostró las bandas características de vibraciones M-O. Además, se confirmaron las propiedades semiconductoras de las muestras con un rango de  $E_g$  de 1.34-1.50 eV. Se observó una posible contribución superparamagnética en las muestras. Se controló el calor generado por inducción magnética a 43.9 °C la cual es la temperatura adecuada y necesaria para provocar el daño a las células cancerosas por medio de hipertermia magnética.

**FIRMA DEL ASESOR:**

---

Dr. Tomás Constantino Hernández García

*“Tú mismo debes ser el cambio que quieres  
ver en el mundo”*

*Mahatma Gandhi (1869-1948)*

Esta tesis se realizó en el Laboratorio de Materiales I del Centro de Laboratorios Especializados (CELAES), de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León, bajo la dirección del Dr. Tomás C. Hernández García.

Se realizó una estancia en el Laboratorio de Biocerámicos, del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados unidad Saltillo, bajo el asesoramiento de la Dra. Dora Alicia Cortés Hernández.

Se otorgó una beca por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONAHCyT) con número de becario 1268047.

## DEDICATORIA

**Dedico este proyecto de tesis:**

**A mis padres, Luis Enrique Hernández Aragonés y María Esther Santana Hernández,** quienes, con su amor incondicional, fortaleza espiritual y guía constante, me han ayudado a lo largo de este camino. Aunque no siempre estuvieron presentes físicamente, su apoyo trascendió lo material, brindándome el ánimo y la sabiduría necesarios para seguir adelante. Este logro es tan suyo como mío, y les estaré eternamente agradecida por todo lo que me han enseñado y por creer en mí siempre.

**A mi amado esposo Balmer Díaz Milá,** con quien he compartido los últimos 15 años de mi vida y con quien llevo casada dos años maravillosos. Gracias por ser mi compañero incondicional, por apoyarme en cada paso de este viaje y por el amor y la paciencia que me brindas cada día. Estos años juntos han sido una bendición, y no puedo esperar para seguir construyendo más recuerdos a tu lado. Este logro es también tuyo, porque sin tu apoyo, nada de esto hubiera sido posible.

**A mi querida hermana Marizé Hernández Santana,** quien ha sido mi compañera incansable en este viaje académico. Juntas enfrentamos cada reto, estudiando y aprendiendo lo mismo, apoyándonos mutuamente en cada paso. Este logro es tanto tuyo como mío, porque sin ti, el camino habría sido mucho más difícil. Gracias por tu compañía, tu motivación y por estar siempre a mi lado. No puedo imaginar haber recorrido este viaje sin ti.



## **AGRADECIMIENTOS**

A lo largo de este arduo pero gratificante viaje académico, me gustaría expresar mi sincero agradecimiento a todas las personas e instituciones que han desempeñado un papel fundamental en la realización de esta tesis de maestría.

Primero y, ante todo, quiero expresar mi profundo agradecimiento a mi asesor Dr. Tomás C. Hernández García, cuya orientación experta, paciencia y apoyo constante fueron fundamentales para el desarrollo y conclusión de este trabajo. Su dedicación a la excelencia académica ha sido una fuente constante de inspiración. Quiero agradecer a este país por darme la oportunidad de residir y estudiar y conocer personas muy humildes y cariñosas. También quiero agradecer la colaboración de Dr. Boris Ildusovich Kharissov y Dr. Ricardo López Antón ya que han enriquecido significativamente mi enfoque de investigación, aportando perspectivas clave que han fortalecido la calidad de este trabajo, también por su disposición constante para abordar mis preguntas y preocupaciones. Sin duda, su apoyo ha sido esencial para lograr los objetivos establecidos.

Agradezco a los miembros de mi comité tutorial de tesis Dr. Víctor M. Jiménez Pérez, Dra. Yolanda Peña Méndez y Dr. Francisco J. Garza Méndez, por sus valiosas sugerencias, críticas constructivas y dedicación a mejorar la calidad de esta investigación. Sus aportes han enriquecido enormemente mi enfoque académico.

Mi reconocimiento se dirige también a mis colegas y compañeros de clase Alberto Baeza Pérez y Jiliany Jessy Nabet, quienes compartieron ideas, conocimientos y experiencias a lo largo de este viaje. Sus contribuciones fueron esenciales para mi crecimiento académico y personal.

A mis padres por darme la vida y por todo el apoyo incondicional que me dan, aunque no estén a mi lado. A mis hermanos por sacar siempre lo mejor de mí. Pero más importante a mi esposo por aguantarme y apoyarme en todas mis decisiones, por su confianza, su amor y sus masajitos en la espalda.

Quiero extender mi gratitud a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por brindarme la oportunidad de embarcarme en este programa de maestría.

Finalmente, quiero expresar mi gratitud a CONACHYT por las fuentes de financiamiento y becas que respaldaron mi investigación.

Este logro no habría sido posible sin el aporte colectivo de todas estas personas e instituciones. A cada uno de ustedes, mi más sincero agradecimiento.

# Tabla de contenido

<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Tablas.....</b>	<b>xiv</b>
<b>Lista de Abreviaturas .....</b>	<b>xv</b>
<b>1. Introducción.....</b>	<b>18</b>
<b>1.1. Nanopartículas .....</b>	<b>18</b>
1.1.1. Nanopartículas magnéticas.....	18
<b>1.2. Espinelas .....</b>	<b>19</b>
<b>1.2. Propiedades magnéticas .....</b>	<b>20</b>
1.2.1. Momento magnético.....	21
1.2.2. Anisotropía magnética.....	22
1.2.3. Dominio magnético.....	23
1.2.4. Clasificación de materiales magnéticos .....	24
1.2.4.1. Diamagnetismo .....	24
1.2.4.2. Paramagnetismo .....	26
1.2.4.3. Ferromagnetismo .....	27
1.2.4.4. Antiferromagnetismo .....	28
1.2.4.5. Ferrimagnetismo .....	29
1.2.4.6. Superparamagnetismo.....	30
1.2.5. Curvas de histéresis.....	30
1.2.5.1. Magnetización de saturación.....	32
1.2.5.2. Remanencia.....	32
1.2.5.3. Coercitividad .....	32
<b>1.3. Tierras raras.....</b>	<b>32</b>
1.3.1. Efectos del dopaje de tierras raras en ferritas tipo espinela.....	33
<b>1.4. Hipertermia magnética.....</b>	<b>34</b>
1.4.1. Métodos de generación de calor. ....	35
1.4.1.1. Relajación de Néel.....	35
1.4.1.2. Relajación de Brown .....	36
1.4.1.3. Pérdida por histéresis magnética .....	38
1.4.2. Recubrimiento de nanopartículas para mejorar la biocompatibilidad. ...	38
1.4.3. Requisitos morfológicos, estructurales y magnéticos de las nanopartículas magnéticas para su uso en hipertermia magnética.....	40

1.4.4.	Coeficiente de Absorción Específica (CAE) .....	41
<b>1.5.</b>	<b>Métodos de síntesis de nanopartículas.....</b>	<b>43</b>
1.5.1.	Método de síntesis combinado de sol-gel autocombustión .....	44
<b>2.</b>	<b>Marco Teórico .....</b>	<b>46</b>
<b>2.1.</b>	<b>Antecedentes.....</b>	<b>46</b>
2.1.1.	Antecedentes sobre la sustitución de tierras raras en ferritas.....	46
2.1.2.	Antecedentes sobre síntesis de nanocompositos de ferritas con tierras raras mediante sol-gel asistido por autocombustión.....	53
2.1.3.	Antecedentes sobre el uso de ferritas sin ser sustituidas por tierras raras en hipertermia magnética. ....	56
2.1.4.	Antecedentes sobre el uso de ferritas sustituidas por tierras raras en hipertermia magnética. ....	59
<b>2.2.</b>	<b>Análisis crítico.....</b>	<b>63</b>
<b>2.3.</b>	<b>Hipótesis .....</b>	<b>64</b>
<b>2.4.</b>	<b>Objetivo general .....</b>	<b>64</b>
<b>2.5.</b>	<b>Objetivos específicos.....</b>	<b>65</b>
<b>2.6.</b>	<b>Metas .....</b>	<b>65</b>
2.6.1.	Metas académicas y científicas.....	65
<b>3.</b>	<b>Materiales y métodos .....</b>	<b>66</b>
<b>3.1.</b>	<b>Materiales.....</b>	<b>66</b>
<b>3.2.</b>	<b>Síntesis de los nanocompositos.....</b>	<b>66</b>
<b>3.3.</b>	<b>Ajuste de parámetros para obtener la síntesis de nanocompositos. ....</b>	<b>68</b>
<b>3.4.</b>	<b>Reacciones que ocurren en la síntesis .....</b>	<b>68</b>
<b>3.5.</b>	<b>Recubrimiento de los nanocompositos con dextrano.....</b>	<b>70</b>
<b>3.6.</b>	<b>Disposición de residuos .....</b>	<b>71</b>
<b>3.7.</b>	<b>Técnicas de caracterización de los nanocompositos .....</b>	<b>72</b>
3.7.1.	Difracción de Rayos X (DRX).....	72
3.7.2.	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR).....	73
3.7.3.	Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis). Reflectancia Difusa. ....	74
3.7.4.	Microscopía Electrónica de Barrido de emisión de campo (FE-SEM) ...	75
3.7.5.	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	76
3.7.6.	Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID).....	77
3.7.7.	Calentamiento por inducción electromagnética.....	78

<b>4. Resultados y discusión.....</b>	<b>80</b>
<b>4.1. Caracterización por DRX de las muestras obtenidas.....</b>	<b>80</b>
<b>4.2. Caracterización por FT-IR de las muestras obtenidas .....</b>	<b>93</b>
<b>4.3. Análisis morfológico y elemental de las muestras obtenidas por FE- SEM. 95</b>	<b>95</b>
<b>4.4. Análisis de Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia difusa.....</b>	<b>100</b>
<b>4.5. Análisis de las propiedades magnéticas de los compuestos obtenidos (mediante magnetometría SQUID) .....</b>	<b>104</b>
4.5.1. Curvas de histéresis (M-H).....	104
4.5.2. Curvas ZFC y FC .....	108
<b>4.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para comprobar la presencia del recubrimiento en las muestras obtenidas .....</b>	<b>110</b>
<b>4.7. Análisis de las propiedades magnetotérmicas de las muestras recubiertas (Inducción Magnética) .....</b>	<b>114</b>
4.7.1. Metodología del proceso .....	115
4.7.2. Resultados .....	117
4.7.2.1. Curvas de calentamiento Temperatura vs Tiempo.....	117
4.7.2.2. Cálculo del Coeficiente de Absorción Específica (CAE) .....	119
<b>5. Conclusiones .....</b>	<b>121</b>
<b>6. Recomendaciones.....</b>	<b>124</b>
<b>7. Referencias .....</b>	<b>125</b>

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Estructura tipo espinela ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) [9].....	19
<b>Figura 2.</b> a) Estructura Espinela Normal $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ y b) Estructura Espinela Inversa $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ [11]. .....	20
<b>Figura 3.</b> Barra magnética en un campo uniforme [14]. .....	22
<b>Figura 4.</b> Dominio magnético [16]. .....	24
<b>Figura 5.</b> Diamagnetismo. 1. Sin campo externo. 2. En presencia del campo [18]. ...	25
<b>Figura 6.</b> Paramagnetismo [18].....	27
<b>Figura 7.</b> Ferromagnetismo [21].....	28
<b>Figura 8.</b> Comportamiento de un material ferrimagnético [18]. .....	29
<b>Figura 9.</b> Curvas de histéresis magnética [26]. .....	31
<b>Figura 10.</b> Hipertermia Magnética [32].....	35
<b>Figura 11.</b> Relajación de Néel y de Brown [36]. .....	37
<b>Figura 12.</b> Recubrimiento de nanopartículas magnéticas [46]. .....	40
<b>Figura 13.</b> Nanopartícula esférica y recubierta, ideal para hipertermia magnética [51]. .....	41
<b>Figura 14.</b> Diagrama esquemático de los diferentes métodos para evaluar la eficiencia de calentamiento de las NP. a) Método Calorimétrico y b) Método Magnetométrico [54]. .....	42
<b>Figura 15.</b> Reacción de autocombustión [62].....	45
<b>Figura 16.</b> Imágenes FE-SEM de nanopartículas de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Er}_x\text{O}_4$ : (a) $x = 0$ , (b) $x = 0.02$ , (c) $x = 0.04$ , (d) $x = 0.06$ , (e) $x = 0.08$ , and (f) $x = 0.1$ [63]. .....	46
<b>Figura 17.</b> Imágenes FE-SEM de nanopartículas de $\text{CoEu}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ( $x \leq 0.1$ ) [64]. ....	47
<b>Figura 18.</b> Micrografía FE-SEM de las NP de ferrita de cobalto acompañada de la característica de rugosidad [65]. .....	48
<b>Figura 19.</b> Micrografías SEM con EDS de ferritas de $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}(\text{CoZr})_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$ ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ y $0.25$ ) [66]. .....	48
<b>Figura 20.</b> Micrografías TEM e histograma de distribución de tamaño de NP de $\text{CoFe}_{2-x}\text{Dy}_x\text{O}_4$ ( $x = 0.00$ y $0.02$ ) [67]. .....	49
<b>Figura 21.</b> Imágenes FE-SEM con análisis de EDXS de ferritas de CNZEFO [68]. ...	50
<b>Figura 22.</b> Curvas de M-H de nanopartículas de $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_4$ , $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_4$ y $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_4$ con variación de la temperatura de 10 K y 300 K [69]. .....	51

<b>Figura 23.</b> (a) Imágenes FE-SEM de NPs de $MnZnFe_2O_4$ simples y recubiertas. (b) Patrones EDX de NPs de $MnZnFe_2O_4$ simples y recubiertas [70].	52
<b>Figura 24.</b> Curvas de histéresis de $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$ (TR: Nd, Sm, Pr y La) a 2 y 300 K [71].	53
<b>Figura 25.</b> Curvas de histéresis M(H)(a,b) T = 300 K y (c,d) T = 10 K [72].	54
<b>Figura 26.</b> Imágenes SEM de los nanocompositos de $(CNGaGdFO)_x/(ZFO)_y$ (x:y=1:1, 1:2, 2:1) [73].	54
<b>Figura 27.</b> Micrografías SEM de $(Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{12}O_{19})_{1-x}(Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4)_x$ junto con la distribución del tamaño de partícula [74].	55
<b>Figura 28.</b> (a) Micrografía de FE-SEM, (b) Imágenes TEM y (c) Imagen HR-TEM con SAED de los compositos para un valor de x = 0.2 [75].	56
<b>Figura 29.</b> Gráficos que muestran los valores de CAE obtenidos para $CoFe_2O_4$ (rojo), $MnFe_2O_4$ (azul) y $ZnFe_2O_4$ (verde) utilizando 5 mg/mL (A) y 10 mg/mL (B). Concentración de MNPs a una amplitud de campo de 13.3-26.7 k/Am [76].	57
<b>Figura 30.</b> Curva de temperatura en función del tiempo (5 mg/mL (a), 10 mg/mL (b), (c) aumento real de la temperatura ( $\Delta T_{max}$ ) para nanopartículas recubiertas y, (d) CAE a amplitudes de 6.7 a 26.7 k/Am [77].	58
<b>Figura 31.</b> (a) Curva de Temperatura vs tiempo a las distintas concentraciones y, (b) CAE de las muestras [78].	59
<b>Figura 32.</b> Variación del CAE con la concentración de dopante. La línea verde representa la línea de referencia para el CAE de la ferrita de cobalto simple a una potencia de 1,8 kW [79].	60
<b>Figura 33.</b> CAE VS Concentración de dopante [80].	61
<b>Figura 34.</b> a) Curva de temperatura vs tiempo. b) CAE [81].	62
<b>Figura 35.</b> CAE vs CM [82].	63
<b>Figura 36.</b> Diagrama esquemático de la síntesis de los nanocompositos de ferritas por el método sol-gel asistido por autocombustión.	67
<b>Figura 37.</b> Diagrama esquemático del proceso de recubrimiento de los nanocompositos obtenidos.	70
<b>Figura 38.</b> Difractómetro Empyrean Panalytical.	73
<b>Figura 39.</b> Espectrómetro Shimadzu IR-Tracer-100.	74
<b>Figura 40.</b> Espectrofotómetro UV-Vis-NIR Jasco V-770.	75
<b>Figura 41.</b> Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM).	76

<b>Figura 42.</b> Microscopio Electrónico de Transmisión TEM Marca FEI modelo TALOS. .....	77
<b>Figura 43.</b> Equipo SQUID modelo Quantum Design MPMS. ....	78
<b>Figura 44.</b> Equipo de inducción magnética. ....	79
<b>Figura 45.</b> Difractogramas de DRX de las ferritas de F1 y F2, combustible glicina relación molar 1:1, combustión 600 °C y Tratamiento térmico de 900 °C por 4 horas. .....	81
<b>Figura 46.</b> Difractogramas de DRX de las ferritas de F1 y F2, combustible ácido cítrico relación molar 1:1, combustión 600 °C y Tratamiento térmico de 900 °C por 4 horas. .....	82
<b>Figura 47.</b> Difractogramas de nanocompositos de ferritas NC1 y con combustible glicina y ácido cítrico relación molar 1:1, combustión 600 °C y tratamiento térmico 500 °C por 4 horas. ....	83
<b>Figura 48.</b> Difractogramas de DRX de las ferritas de F1 y F2, combustible glicina relación molar 1:1, combustión 350 °C y Tratamiento térmico de 600 °C por 1 hora. .....	85
<b>Figura 49.</b> Difractogramas de DRX de las ferritas de F1 y F2, combustible glicina relación molar 1:0.8, combustión 600 °C y tratamiento térmico de 600 °C por 1 hora. .....	86
<b>Figura 50.</b> Difractogramas de DRX de las ferritas de F1, combustible glicina y surfactante Tritón X-100 relación molar 1:0.8:0.1, combustión 600 °C y tratamiento térmico de 600 °C por 1 hora. ....	88
<b>Figura 51.</b> Difractogramas de nanocompositos de ferritas F1, F2, NC1-NC4 y con combustible glicina, surfactante SDS, combustión 600 °C y sin tratamiento térmico. .....	89
<b>Figura 52.</b> Difractogramas de nanocompositos de ferritas F1, F2, NC1-NC4 y con combustible glicina, surfactante CTAB, combustión 600 °C y sin tratamiento térmico. .....	90
<b>Figura 53.</b> Espectros FT-IR de nanocompositos de ferritas F1, F2 y NC1-NC4. ....	94
<b>Figura 54.</b> Espectros FT-IR de los nanocompositos obtenidos por Abarna, ST y col [92]. .....	95
<b>Figura 55.</b> a) Micrografía FE-SEM de F1, b) Histograma de distribución de tamaño de partículas, c) Análisis elemental EDXS y d) Mapeo Elemental.....	96



<b>Figura 56.</b> a) Micrografía FE-SEM de F2, b) Histograma de distribución de tamaño de partículas, c) Análisis elemental EDXS y d) Mapeo Elemental.....	97
<b>Figura 57.</b> a) Micrografía FE-SEM de NC1, b) Histograma de distribución de tamaño de partículas, c) Análisis elemental EDXS y d) Mapeo Elemental.....	98
<b>Figura 58.</b> a) Micrografía FE-SEM de NC2, b) Histograma de distribución de tamaño de partículas, c) Análisis elemental EDXS y d) Mapeo Elemental.....	98
<b>Figura 59.</b> a) Micrografía FE-SEM de NC3, b) Histograma de distribución de tamaño de partículas, c) Análisis elemental EDXS y d) Mapeo Elemental.....	99
<b>Figura 60.</b> a) Micrografía FE-SEM de NC4, b) Histograma de distribución de tamaño de partículas, c) Análisis elemental EDXS y d) Mapeo Elemental.....	99
<b>Figura 61.</b> Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los nanocompositos F1, F2 y NC1-NC4.....	101
<b>Figura 62.</b> Diagramas de Tauc de los nanocompositos de ferritas (a) F2; (b) NC4; (c) NC3; (d) NC2; e) NC4; (f) F2.....	103
<b>Figura 63.</b> Curvas de histéresis M-H de los nanocompositos de ferrita medidas a 300 K.....	106
<b>Figura 64.</b> Curvas de histéresis M-H de los nanocompositos de ferrita medidas a 5 K. ....	107
<b>Figura 65.</b> Curvas ZFC-FC (obtenidas con un campo de 100 Oe) de las muestras con $x = 1$ (a), $x = 0.8$ (b), $x = 0.6$ (c), $x = 0.4$ (d), $x = 0.2$ (e) y $x = 0$ (f).....	110
<b>Figura 66.</b> Micrografía TEM que obtuvieron Shaterabadi y colaboradores de la magnetita recubierta con dextrano [90]. ....	110
<b>Figura 67.</b> a) Micrografías TEM, b) Capa de recubrimiento, c) SAED y d) Histogramas de la muestra NC1. ....	111
<b>Figura 68.</b> a) Micrografías TEM, b) Capa de recubrimiento, c) SAED y d) Histogramas de la muestra NC2. ....	113
<b>Figura 69.</b> Suspensiones de nanocompositos de ferritas a evaluar dentro del solenoide del equipo de inducción magnetica. ....	115
<b>Figura 70.</b> Muestras precalentándose.....	116
<b>Figura 71.</b> Solenoide donde se colocaba las muestras a evaluar. ....	117
<b>Figura 72.</b> Curvas de calentamiento de las suspensiones con un campo magnético generado de 188.7 Oe y una frecuencia de 353 kHz. a) F2; b) F1; c) NC1; d) NC2; e) NC3 y f) NC4. Línea punteada en rojo representa le región de temperatura para la HM. ....	118

## Lista de Tablas

---

<b>Tabla 1.</b> Criterios para diseño de experimentos para la síntesis de nanocompositos.	68
<b>Tabla 2.</b> Disposición de residuos.....	71
<b>Tabla 3.</b> Comparación de surfactantes utilizados y tamaños de cristalitos calculados mediante la ecuación de Debye-Sherrer. ....	91
<b>Tabla 4.</b> Valores estimados de DI, d (tamaño promedio de los cristales) y a (parámetro de red) de F1, F2, NC1-NC4. ....	92
<b>Tabla 5.</b> Comparación con el trabajo de investigación de Rekha y colaboradores del año 2023 [75], de distancias interplanares y parámetros de red de los nanocompuestos. ....	92
<b>Tabla 6.</b> Valores de $E_g$ de los nanocompositos obtenidos por ERD.....	104
<b>Tabla 7.</b> Parámetros magnéticos analizados a 300 K.....	106
<b>Tabla 8.</b> Parámetros magnéticos analizados a 5 K. ....	108
<b>Tabla 9.</b> Cálculos estimados de distancias interplanares de la muestra NC1 en comparación con la Ficha 00-003-0864. ....	112
<b>Tabla 10.</b> Cálculos estimados de distancias interplanares de la muestra NC2 en comparación con la Ficha 00-003-0864. ....	114
<b>Tabla 11.</b> Temperaturas máximas alcanzadas por los compuestos.....	118
<b>Tabla 12.</b> Eficiencia de calentamiento medidas (CAE) y temperaturas de saturación de los nanocompositos ( $0 < x < 1.0$ ) y una concentración de 10 mg/mL.....	120

## Lista de Abreviaturas

---

<b>NP</b>	Nanopartículas	<b>CIIA</b>	Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica
<b>AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>	Fórmula Global de la ferrita tipo espinela	<b>CIDET</b>	Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico
<b>FCC</b>	Estructura cúbica centrada en las caras (Siglas en inglés)	<b>UANL</b>	Universidad Autónoma de Nuevo León
<b>Fd3m</b>	Grupo espacial	<b>UCLM</b>	Universidad de Castilla de la Mancha
<b>HM</b>	Hipertermia Magnética	<b>IRICA</b>	Instituto Regional de Investigación Científica Aplicada
<b>TR</b>	Tierras raras	<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>CTAB</b>	Bromuro de Hexadeciltriethylamonio	<b>FTIR</b>	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (Siglas en Inglés)
<b>SDS</b>	Sodio Dodecil Sulfato	<b>FE-SEM</b>	Microscopía Electrónica de Barrido de emisión de campo (Siglas en Inglés)
<b>F1</b>	CoEu <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub> (x=1.0)	<b>EDXS</b>	Espectroscopía de energía Dispersiva de Rayos X
<b>F2</b>	Mn <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Sm <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub> (x=0.0)	<b>TEM</b>	Microscopía Electrónica de Transmisión (Siglas en Inglés)
<b>NC1</b>	(CoEu <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> / (Mn <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Sm <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>1-x</sub> (x=0.8)	<b>SAED</b>	Difracción de electrones de área seleccionada (Siglas en Inglés)
<b>NC2</b>	(CoEu <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> / (Mn <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Sm <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>1-x</sub> (x=0.6)	<b>UV-Vis</b>	Ultravioleta-Visibles
<b>NC3</b>	(CoEu <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> / (Mn <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Sm <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>1-x</sub> (x=0.4)	<b>E<sub>g</sub></b>	Energía de banda prohibida
<b>NC4</b>	(CoEu <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>x</sub> / (Mn <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Sm <sub>0.1</sub> Fe <sub>1.9</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>1-x</sub> (x=0.2)	<b>ERD</b>	Espectroscopía de Reflectancia Difusa
<b>°C</b>	Grados Celsius	<b>CINVESTAV</b>	Centro de Investigación y de Estudios Avanzados
<b>FCQ</b>	Facultad de Ciencias Químicas	<b>cm</b>	Centímetro
<b>FIME</b>	Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica	<b>nm</b>	Nanómetro
<b>FIC</b>	Facultad de Ingeniería Civil		

---

<b>A</b>	Armstrong	<b>M<sub>s</sub></b>	Magnetización de saturación
<b>emu</b>	Unidad Electromagnética	<b>M<sub>máx</sub></b>	Magnetización Máxima
<b>L</b>	Litro	<b>M<sub>r</sub></b>	Magnetización de remanencia
<b>g</b>	Gramo	<b>C<sub>f</sub></b>	Concentración final
<b>mL</b>	Mililitro	<b>C<sub>0</sub></b>	Concentración inicial
<b>t</b>	Tiempo	<b>A</b>	Catión de metales de transición divalente en sitio tetraédrico
<b>T</b>	Temperatura	<b>B</b>	Catión de metales de transición trivalentes en sitio octaédrico
<b>T<sub>N</sub></b>	Temperatura de Néel	<b>θ</b>	Ángulo de Bragg
<b>hν</b>	Energía del fotón incidente	<b>°</b>	Grados
<b>h</b>	Constante de Planck	<b>μβ</b>	Magnetón de Bohr
<b>eV</b>	Electronvolt	<b>ZFC</b>	Zero Field Cooling
<b>pH</b>	Potencial de Hidrógeno	<b>FC</b>	Field Cooling
<b>s</b>	Segundos	<b>T<sub>c</sub></b>	Temperatura de Curie
<b>CAE</b>	Coeficiente de Absorción Específica	<b>T<sub>B</sub></b>	Temperatura de bloqueo
<b>SAR</b>	Specific Absorption Rate	<b>d</b>	Tamaño de cristalito
<b>VSM</b>	Magnetometría de Muestra Vibrante (Siglas en Inglés)	<b>DI</b>	Distancia interplanar
<b>SQUID</b>	Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica	<b>k</b>	Constante de Sherrer
<b>FM</b>	Ferromagnético	<b>λ</b>	Longitud de onda
<b>FiM</b>	Ferrimagnético	<b>β</b>	Ancho medio del pico con intensidad máxima
<b>SPM</b>	Superparamagnético	<b>hkl</b>	Índices de Miller
<b>AFM</b>	Antiferromagnético	<b>u.a</b>	Unidades Arbitrarias
<b>Oe</b>	Oersted (Unidad de Campo Magnético)	<b>keV</b>	Energía del electrón
<b>H</b>	Campo Magnético Aplicado	<b><math>\bar{x}</math></b>	Promedio
<b>H<sub>c</sub></b>	Campo Coercitivo	<b>σ</b>	Desviación Estándar
<b>M-H</b>	Curvas de Histéresis	<b>kHz</b>	Unidad de frecuencia
<b>M</b>	Flujo magnético		

<b>mg/mL</b>	Unidad de concentración	<b>PBS</b>	Buffer Fosfato Salino (Siglas en Inglés)
<b>W/g</b>	Unidades de CAE	<b>k/Am</b>	Amplitudes de campo magnético

# 1. Introducción

---

## 1.1. Nanopartículas

Las nanopartículas NP, (nanopolvos, nanoclusters o nanocristales) son partículas de tamaño inferior a 100 nm en sus tres dimensiones. Las nanopartículas están siendo objeto de un gran interés en la investigación científica actual, debido a su enorme potencial de aplicación en áreas diversas como la biomedicina, la óptica, la electrónica, la química a escala nanométrica, y la agricultura [1]. La formación de NP se puede realizar mediante una variedad de técnicas tanto químicas como físicas que permiten tasas de producción más rápidas y un mejor control de tamaño. Sin embargo, las limitaciones de las nanopartículas sintetizadas químicamente incluyen condiciones de trabajo anaeróbicas y altos costos, además de liberar desechos peligrosos y el uso de sustancias químicas nocivas que son tóxicas y cancerígenas. Por lo tanto, es necesario crear métodos de síntesis de NP que sean económicos, ecológicos y biocompatibles. Los investigadores ahora están más interesados en desarrollar NP de metales mediante métodos esenciales [2].

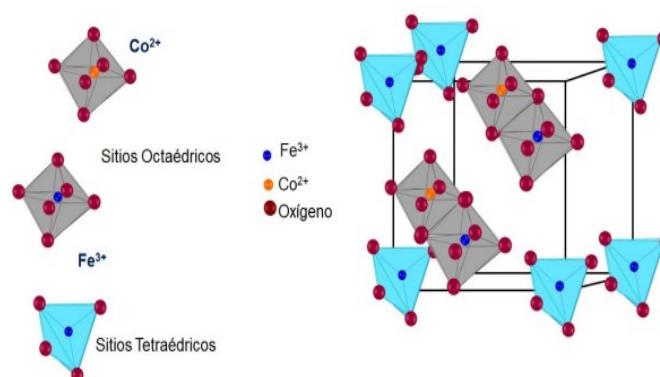
### 1.1.1. Nanopartículas magnéticas

Durante la última década, la nanotecnología ha avanzado hasta el punto en que es posible fabricar, caracterizar y adaptar específicamente las propiedades funcionales de las nanopartículas con fines biomédicos y de diagnóstico [3]. Las nanopartículas magnéticas han captado considerable atención en diversos campos de estudio debido a sus propiedades únicas. Estas partículas poseen características que las hacen potencialmente útiles en aplicaciones tales como catálisis, resonancia magnética, almacenamiento de datos, tratamiento de aguas residuales, filtros ópticos, sensores de cationes, así como en el ámbito biomédico. Su capacidad para actuar como catalizadores basados en nanomateriales también ha sido destacado mostrando gran promesa en el desarrollo de tecnologías innovadoras en varios sectores industriales [4]. Unas de las nanopartículas magnéticas más exploradas y utilizadas son los óxidos de hierro ya que son elementos ideales para la construcción de materiales nanoestructurados y dispositivos con propiedades físicas y química ajustables en biomedicina. En la última década, se han avanzado varios tipos de óxidos de hierro (principalmente maghemita,  $\gamma$ -FeO o magnetita, FeO, con un diámetro de dominio único de aproximadamente 5 a 20 nm) en partículas magnéticas a nanoescala [5].

Las NP magnéticas de ferritas tipo espinela han atraído una creciente atención, debido a su alta abundancia natural, bajo costo, buena actividad catalítica, conductividad eléctrica, alta temperatura mecánica y química, estabilidad química. Además, las propiedades magnéticas intrínsecas de las ferritas, debido a la presencia de los átomos de hierro en la estructura, permiten su fácil separación del medio de reacción y esto trae como consecuencia que se puedan utilizar en diversas aplicaciones tanto biomédicas, electrónicas, catalíticas entre otras [6].

## 1.2. Espinelas

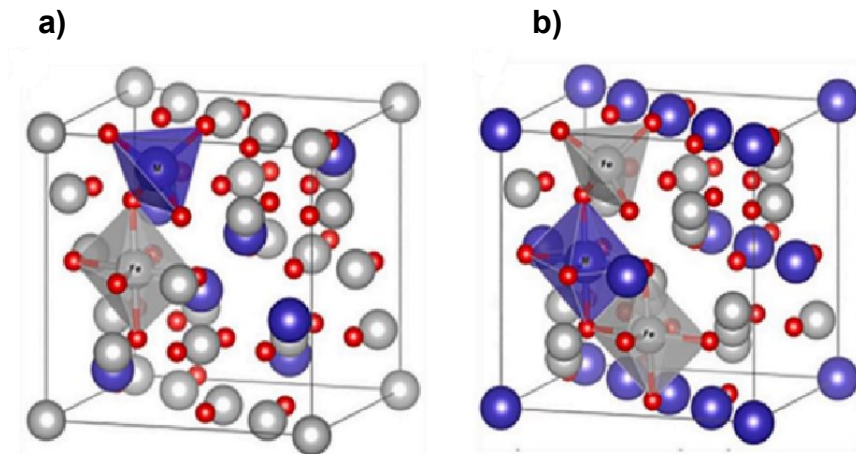
Las espinelas son óxidos metálicos que suelen tener como fórmula general  $AB_2O_4$  donde A y B representan cationes metálicos por ejemplo el hierro (Fe), aluminio (Al), manganeso (Mn), zinc (Zn), entre otros; mientras que el oxígeno (O) está presente en la estructura como aniones. Pertenece al grupo espacial  $Fd\bar{3}m$  y la celda unitaria es cúbica centrada en las caras (FCC) (Figura.1) [6]. La celda unitaria está formada por 56 átomos, 32 aniones de oxígeno dispersos en una estructura cúbica compacta y 24 cationes que ocupan 8 de los 64 sitios tetraédricos (sitios A) y 16 de los 32 sitios octaédricos (sitios B) [7]. La distribución de cada metal depende de su afinidad por ambas posiciones. Esta afinidad depende de la energía de estabilización, el tamaño de los intersticios, el método y las condiciones de síntesis empleadas. La disposición de los cationes en los sitios tetraédricos y octaédricos influye de manera notable en las características físicas y químicas de las estructuras tipo espinela [8].



**Figura 1.** Estructura tipo espinela ( $CoFe_2O_4$ ) [9].

Otra variación de la estructura de espinela es la forma inversa. Como se muestra en la (Figura 2a)  $ZnFe_2O_4$  es el ejemplo típico de la espinela normal donde los iones  $Fe^{3+}$  se ocupan los sitios octaédricos mientras que los iones  $Zn^{2+}$  ocupan los sitios tetraédricos.

Y la espinela inversa (Figura 2b) es  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  donde los iones  $\text{Ni}^{2+}$  y la mitad de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  se encuentran en los sitios octaédricos y la parte restante de los iones  $\text{Fe}^{3+}$  están en los sitios tetraédricos [10].



**Figura 2.** a) Estructura Espinela Normal  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  y b) Estructura Espinela Inversa  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  [11].

En la unidad cúbica, se encuentran un total de 96 espacios entre los iones aniónicos. Sin embargo, en los compuestos de tipo  $\text{AB}_2\text{X}_4$ , solo 24 de los espacios disponibles son ocupados por cationes. De los 64 sitios tetraédricos que se encuentran entre los aniones, solo 8 están ocupados. Los 16 cationes restantes se distribuyen en la mitad de los 32 sitios octaédricos. Los cationes en los sitios tetraédricos forman una subred que sigue una estructura de diamante cúbico, con una repetición que coincide con el parámetro de red “a”. La periodicidad de la subred de cationes en sitios octaédricos también corresponde al valor de este parámetro.

La ubicación de los átomos en la estructura de espinela depende del punto de origen elegido dentro del grupo espacial  $\text{Fd}3\text{m}$ . Hay dos posibles opciones: un punto de origen con simetría puntual  $43\text{m}$  o  $3\text{m}$ , que pueden asociarse a la celda unitaria. Además, este punto puede ubicarse en un sitio ocupado de la red o en un sitio vacío. En la convención, los puntos de origen más comunes son  $43\text{m}$ , ubicado en un catión del sitio A, o  $3\text{m}$ , que corresponde a una vacante octaédrica y sirve como centro de inversión [12].

## 1.2. Propiedades magnéticas

El magnetismo es una característica que permite a ciertos materiales atraer o repeler a otros, resultado de cómo un material interactúa con un campo magnético externo. Esta propiedad ha sido objeto de estudio desde mucho tiempo, hasta convertirse en un



campo científico bien fundamentado. Actualmente, el magnetismo tiene múltiples aplicaciones tecnológicas, como en la generación de electricidad, almacenamiento de datos y medicina, gracias al progreso en la comprensión de los campos magnéticos y la naturaleza de los materiales magnéticos [13].

### 1.2.1. Momento magnético

El momento magnético es una característica clave de un objeto o partícula que determina cómo interactúa con campos magnéticos. Se describe como un vector, lo que significa que tiene tanto una magnitud, que indica su fuerza, como una dirección, que señala hacia dónde apunta la propiedad magnética del objeto o partícula.

Los electrones en átomos tienen momentos magnéticos debidos a su carga eléctrica y su giro angular (espín). Estos momentos magnéticos contribuyen a las propiedades magnéticas de los materiales [14].

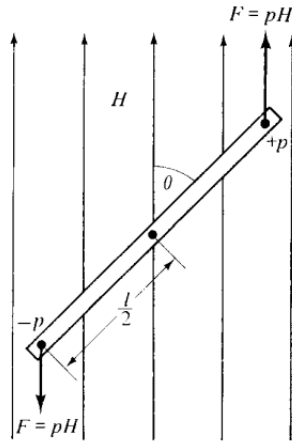
Considere un imán con polos de fuerza  $p$  ubicados cerca de cada extremo y separados por una distancia  $l$ . Suponga que el imán se coloca formando un ángulo  $\theta$  con respecto a un campo uniforme  $H$  (Figura 3). Luego, un torque actúa sobre el imán, tendiendo a hacerlo paralelo al campo. El momento de este torque es (Ecuación 1):

$$(pH \sin \theta) \left(\frac{1}{2}\right) + (pH \sin \theta) \left(\frac{1}{2}\right) = pHl \sin(\theta) \quad (1)$$

Cuando  $H=1$  Oe y  $\theta=90^\circ$  el momento magnético viene dado por:

$$m = pl \quad (2)$$

donde  $m$  es el momento magnético del imán. Es el momento del torque ejercido sobre el imán cuando éste forma ángulo recto con un campo uniforme de 1 Oe. El momento magnético es una cantidad importante y fundamental, ya sea que se aplique a una barra imán o a imanes electrónicos.



**Figura 3.** Barra magnética en un campo uniforme [14].

Aunque  $p$  y  $l$  son cantidades inciertas individualmente, su producto es el momento magnético  $m$ , que puede medirse con precisión. De la figura 3, observamos que un imán que no es paralelo al campo debe tener una cierta energía potencial  $E_p$  relativa a la posición paralela. El trabajo realizado (en ergios) al girarlo en un ángulo  $d\theta$  contra el campo es como se muestra en la ecuación 3:

$$dE_p = 2(pH \sin \theta) \left(\frac{1}{2}\right) = mH \sin(\theta) d\theta \quad (3)$$

Luego es convencional hacer cero la energía cuando  $\theta=90^\circ$ , por lo tanto, queda como se muestra en la ecuación 4.

$$E_p = \int_{90^\circ}^{\theta} mH \sin \theta d\theta = -mH \cos \theta \quad (4)$$

Así  $E_p$  es  $-mH$  cuando el imán es paralelo al campo, cero cuando forma ángulo recto y  $+mH$  cuando es antiparalelo. El momento magnético  $m$  es un vector que se traza desde el polo sur hacia el norte. Entonces la ecuación 4 se convierte en la ecuación 5:

$$E_p = -\mathbf{m} \mathbf{H} \quad (5)$$

Como la energía  $E_p$  está en ergios, la unidad de momento magnético  $m$  es erg/oersted. Esta cantidad es la unidad electromagnética del momento magnético, generalmente, aunque extraoficialmente, llamada simplemente *emu* [14].

### 1.2.2. Anisotropía magnética

La anisotropía magnética es una característica de los materiales magnéticos que refleja cómo sus propiedades, tales como la magnetización y la susceptibilidad magnética,

varían dependiendo de la dirección o de la orientación del material. Esto significa que el comportamiento magnético no es el mismo en todas las direcciones, lo que puede influir en su desempeño en aplicaciones como grabación magnética, sensores y dispositivos electrónicos. La anisotropía puede deberse a varias razones, incluyendo la estructura cristalina del material y las características microscópicas de su organización magnética. Con respecto a la estructura cristalina del material, algunos cristales tienen direcciones preferenciales en las cuales sus momentos magnéticos se alinean más fácilmente, lo que quiere decir que la magnetización será más fuerte en ciertas direcciones y más débil en otras. Con respecto a la forma y la geometría del material, por ejemplo, una partícula alargada tendrá un comportamiento magnético diferente a lo largo de su eje en comparación con el eje corto. También en este concepto influye las tensiones o deformaciones mecánicas ya que la aplicación de fuerzas o tensiones mecánicas puede alterar sus propiedades magnéticas en función de la dirección de las tensiones [15].

La anisotropía magnética se manifiesta en la tendencia de momentos magnéticos del material a alinearse en ciertas direcciones preferenciales debido a la energía mínima asociada con esas orientaciones. Esta tendencia está representada por la energía de anisotropía  $E_a$ , la cual está descrita por la ecuación 6:

$$E_a = Ku \sin^2(\theta) \quad (6)$$

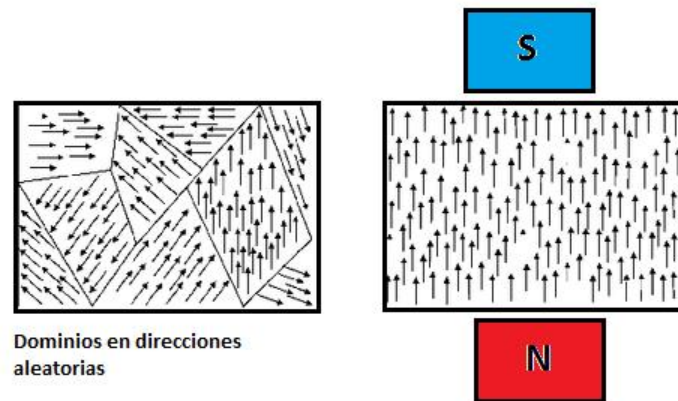
Donde:

- $Ku$  es la constante de anisotropía magnética. Ésta puede ser positiva o negativa según el tipo de anisotropía (por ejemplo, anisotropía uniaxial o anisotropía de forma).
- $\theta$  es el ángulo entre la dirección de magnetización del material y la dirección preferencia (dirección de fácil magnetización). El término  $\sin^2\theta$  describe como la energía magnética varía con la orientación de la magnetización.

### 1.2.3. Dominio magnético

Un material magnético es como un grupo de pequeños imanes que se encuentran en su interior. Estos pequeños imanes, llamados dominios magnéticos, pueden apuntar en diferentes direcciones (Figura 4). Cada dominio magnético es como una zona en la que los imanes están alineados de la misma manera. Cuando no hay ningún campo magnético externo presente, estos dominios magnéticos pueden estar desordenados,

lo que significa que los pequeños imanes apuntan en diferentes direcciones. Cuando se aplica un campo magnético a un material, los dominios magnéticos tienden a alinearse en la dirección de dicho campo. Una vez que el campo es retirado, algunos dominios pueden conservar esa alineación, mientras que otros tienden a volver a su estado original de desorden. La resistencia que muestran los dominios para cambiar su orientación se conoce como coercitividad [14].



**Figura 4.** Dominio magnético [16].

#### 1.2.4. Clasificación de materiales magnéticos

Todos los materiales reaccionan de alguna manera ante campos magnéticos por lo que se puede decir que no existe ningún material que sea completamente no magnético. Al exponer el material a un campo magnético, éste va a responder de diferentes formas.

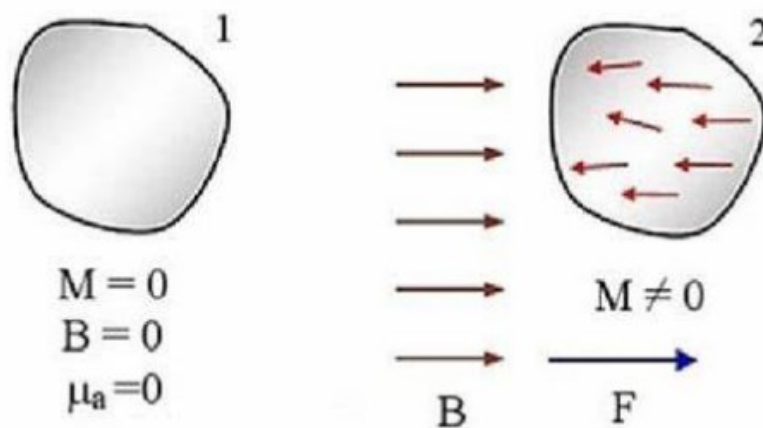
##### 1.2.4.1. Diamagnetismo

Un material diamagnético es una sustancia que presenta lo que podría considerarse como un magnetismo negativo. A pesar de que sus átomos no tienen un momento magnético neto, reaccionan de manera característica ante la aplicación de un campo magnético. Según la teoría, cuando un campo magnético afecta la órbita de un electrón, reduce la corriente efectiva en esa órbita, generando un momento magnético opuesto al campo aplicado (Figura 5). Este efecto, sumado en todos los electrones del átomo, hace que cada átomo se comporte de forma independiente, lo que provoca que los materiales diamagnéticos sean repelidos por un campo magnético externo y debiliten la intensidad del campo dentro de ellos [15].

En realidad, todos los materiales exhiben cierto grado de diamagnetismo debido a la respuesta diamagnética intrínseca de los electrones en movimiento, pero en la mayoría

de los materiales, esta respuesta es tan débil que a menudo se ignora. Otra característica de este tipo de comportamiento es que no retienen magnetismo después de retirar el campo magnético externo. Algunos ejemplos de materiales diamagnéticos son agua, grafito, bismuto y muchos compuestos orgánicos. En estos materiales, los efectos del diamagnetismo son generalmente débiles y a menudo son eclipsados por otros efectos magnéticos en la mayoría de las aplicaciones. Así también los gases nobles monoatómicos He, Ne, Ar, etc., que tienen estructuras electrónicas de capa cerrada, son todos diamagnéticos. Lo mismo ocurre con la mayoría de los gases poliatómicos, como el H<sub>2</sub> y el N<sub>2</sub>, porque el proceso de formación de moléculas suele conducir a capas de electrones llenas y a ningún momento magnético neto por molécula [14].

El mismo principio explica el diamagnetismo en sólidos iónicos como el NaCl. En esta sustancia, el enlace implica la transferencia de un electrón de cada átomo de sodio (Na) hacia un átomo de cloro (Cl), lo que genera iones Na<sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup> con capas electrónicas cerradas, ambos mostrando comportamiento diamagnético. A temperatura ambiente, materiales como cobre, plata, silicio, oro y alúmina también exhiben propiedades diamagnéticas. Los superconductores, por su parte, actúan como diamagnetos perfectos ( $\mu_m \approx 0$ ), pero pierden esta capacidad a temperaturas más altas o en la presencia de un campo magnético [17].



**Figura 5.** Diamagnetismo. 1. Sin campo externo. 2. En presencia del campo [18].

#### 1.2.4.2. Paramagnetismo

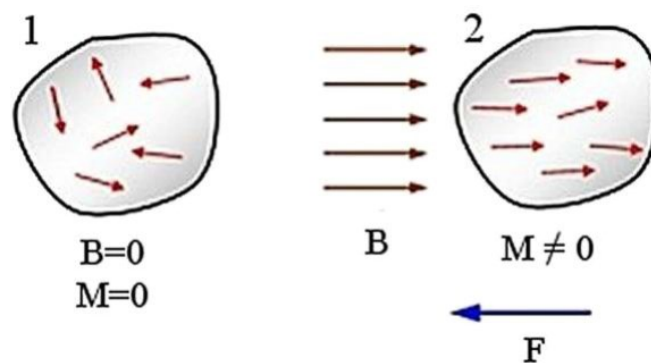
Los materiales paramagnéticos están formados por átomos o moléculas que contienen electrones no apareados, lo que les confiere dipolos magnéticos microscópicos. Antes de aplicar un campo magnético externo, estos dipolos están orientados al azar, lo que da como resultado una magnetización neta nula (Figura 6). No obstante, al aplicar un campo externo, los dipolos comienzan a alinearse en la dirección de dicho campo debido a los torques generados, lo que provoca una magnetización neta distinta de cero. La Figura 6 ilustra cómo la orientación de los dipolos cambia de aleatoria a alineada cuando se aplica un campo magnético uniforme y constante [19].

La magnetización contribuye al campo magnético total, de manera que ahora se describe como la ecuación 7:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (7)$$

Los materiales paramagnéticos experimentan una atracción muy leve hacia las áreas donde el campo magnético es más fuerte.

Otras características del paramagnetismo incluyen que este tipo de materiales exhiben una respuesta magnética débil en comparación con los materiales ferromagnéticos, pero más fuerte que los diamagnéticos. También estos presentan alta susceptibilidad magnética positiva, lo que significa que son altamente permeables al campo magnético aplicado [16]. Dentro de las sustancias paramagnéticas encontramos al  $N_2$ ,  $O_2$ , Al, W, Pt y algunas sales como el sulfato hidratado de cromo potasio,  $CrK(SO_4) \cdot 12H_2O$ . El paramagnetismo desempeña un papel crucial en aplicaciones como la resonancia magnética nuclear (RMN) y la resonancia paramagnética electrónica (EPR), donde se utiliza la respuesta de ciertos átomos y electrones para obtener información sobre la estructura y propiedades de diversas muestras químicas.



**Figura 6.** Paramagnetismo [18].

### 1.2.4.3. Ferromagnetismo

El ferromagnetismo es uno de los tipos más intensos de magnetismo que existen en la naturaleza, asociado frecuentemente con imanes permanentes. En este tipo de material, los momentos magnéticos tienden a orientarse en una dirección específica sin necesidad de un campo magnético externo, un fenómeno conocido como “magnetización espontánea”. Una vez que el material es magnetizado, mantiene su magnetismo incluso después de eliminar del campo magnético utilizado para magnetizarlo [19]. Los dominios magnéticos son zonas donde los momentos magnéticos de los átomos están alineados en una dirección específica, la Figura 7 correspondiente ilustra la distribución de estos dominios a nivel microscópico antes y después de aplicar un campo magnético externo, junto con su característica curva de histéresis. Al aplicar el campo magnético, estos dominios se alinean, resultando en una magnetización neta del material [20]. En la gráfica de histéresis (Figura 7), que muestra la inducción magnética ( $B$ ) en función del campo aplicado ( $H$ ), se puede observar que, incluso al reducir  $H$  a cero,  $B$  no se reduce a cero, sino que queda una inducción remanente ( $B_r$ ). Cuando un material ferromagnético es sometido a un campo externo intenso y luego se retira, no se desmagnetiza por completo. Por lo tanto, un imán permanente se define como cualquier material ferromagnético con suficiente remanencia para mantener gran parte de su magnetización después de un proceso técnico de magnetización. Ejemplos comunes de materiales ferromagnéticos incluyen el hierro (Fe), níquel (Ni), cobalto (Co), varias de sus aleaciones, y algunos óxidos como la magnetita.

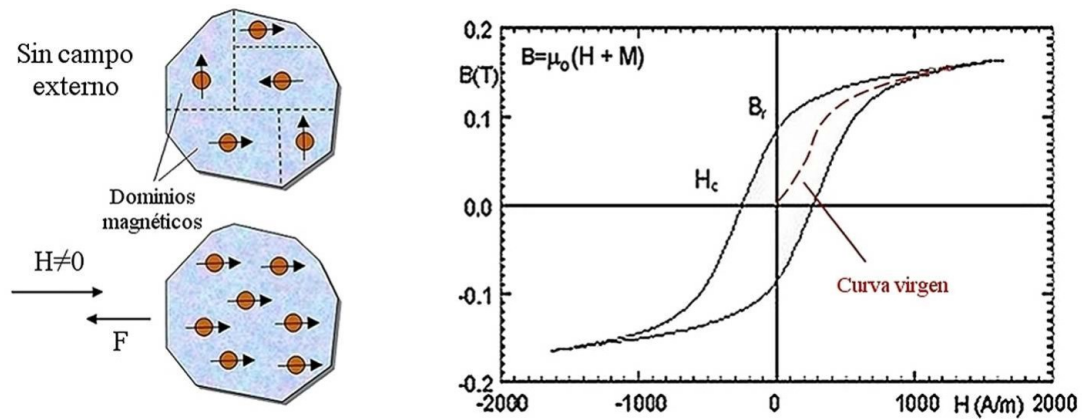


Figura 7. Ferromagnetismo [21].

#### 1.2.4.4. Antiferromagnetismo

Es un fenómeno de magnetismo que se encuentra en ciertos materiales donde los momentos magnéticos de los átomos se alinean de manera que sus direcciones magnéticas son opuestas en paredes adyacentes, lo que resulta en una cancelación mutua de los campos magnéticos locales. En otras palabras, en un material con estas características, los momentos magnéticos de los átomos vecinos se alinean en direcciones opuestas, lo que resulta en una magnetización neta total de cero. Esto implica que no se observa un campo magnético neto fuera del material [14].

Algunos materiales pueden exhibir transiciones de fase entre estados antiferromagnéticos y otros estados como el ferromagnetismo o el paramagnetismo, en función de factores como la temperatura, donde este tipo de materiales presentan poca susceptibilidad a todas las temperaturas. Conforme la temperatura aumenta, la agitación térmica de los átomos o iones se intensifica, dificultando así la conservación de la alineación antiparalela de los momentos magnéticos. Esto provoca que el material pueda dejar de presentar un ordenamiento antiferromagnético tan robusto. A bajas temperaturas, los momentos magnéticos tienden a permanecer opuestos entre sí. Este comportamiento está influenciado por las propiedades particulares del material y por la temperatura crítica relacionada con la transición. La mayoría de los materiales antiferromagnéticos, aunque no todos, son compuestos iónicos como óxidos, sulfuros y cloruros. Estos materiales se utilizan en diversas aplicaciones, incluyendo dispositivos de almacenamiento de información, y son de gran interés científico debido a su comportamiento magnético. Además, tienen relevancia en algunas aplicaciones informáticas que aprovechan la anisotropía de intercambio [17].

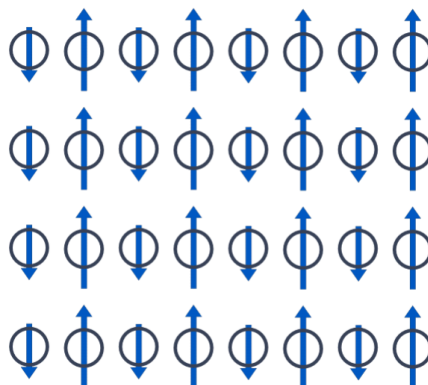


#### 1.2.4.5. Ferrimagnetismo

Esta característica es propia de los materiales que poseen un momento magnético neto permanente, ya que exhiben magnetización espontánea debido a que sus momentos magnéticos tienden a acoplarse de forma antiparalela sin que se produzca una cancelación entre ellos. Aunque comparte similitudes con el ferromagnetismo, como la generación de un campo magnético y la formación de ciclos de histéresis bajo la influencia de un campo externo, existen diferencias clave entre ambos fenómenos. Cuando se supera la temperatura de Curie, el acoplamiento de los momentos magnéticos se interrumpe, lo que provoca que el material adopte un comportamiento paramagnético [22].

La mayoría de los materiales ferrimagnéticos son cerámicos y se caracterizan por ser buenos aislantes eléctricos. Como resultado, las pérdidas eléctricas, también conocidas como pérdidas por corrientes parásitas, son significativamente menores en comparación con las de los materiales ferromagnéticos metálicos. Por esta razón, las ferritas encuentran aplicación en numerosas tecnologías de alta frecuencia.

En el ferrimagnetismo (Figura 8), los momentos magnéticos de los iones están dispuestos de manera que hay una alineación parcial, pero no completa, entre ellos lo que significa que los momentos magnéticos no se cancelan mutuamente como en el antiferromagnetismo. También este tipo de materiales suelen tener una anisotropía magnética, lo que significa que su comportamiento magnético puede depender de la dirección del campo aplicado [23].



**Figura 8.** Comportamiento de un material ferrimagnético [18].

#### 1.2.4.6. Superparamagnetismo

El superparamagnetismo es un fenómeno que combina aspectos del ferromagnetismo y del paramagnetismo. Este comportamiento se presenta en partículas mesoscópicas que, debido a sus interacciones internas ferromagnéticas, son capaces de establecer un orden magnético por debajo de una temperatura crítica específica. Esto significa que, aunque las partículas pueden presentar magnetización bajo ciertas condiciones, su magnetismo puede ser fácilmente alterado al aplicar un campo magnético externo, lo que les permite no retener la magnetización una vez que el campo es removido. No obstante, estas partículas presentan interacciones muy tenues entre sí, impidiendo que el ordenamiento magnético se extienda a todo el sistema. En consecuencia, estas partículas se comportan como paramagnéticos, mostrando momentos magnéticos considerablemente grandes. Al igual que los ferromagnéticos, pueden exhibir ciclos de histéresis magnética o señales de susceptibilidad, aunque esto ocurre solo por encima de una frecuencia crítica, donde el momento magnético inducido ya no puede seguir la dirección del campo aplicado.

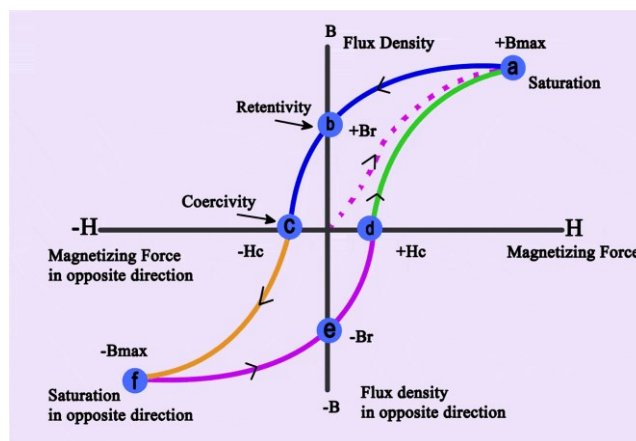
En el caso de NP de pequeño tamaño (dominios magnéticos), la magnetización puede cambiar de manera aleatoria debido a la temperatura. El tiempo promedio necesario para que se produzca este cambio se denomina Relajación de Néel. En situaciones en las que no hay presencia de un campo magnético y el tiempo de medición de la magnetización de las partículas es considerablemente mayor que el tiempo de relajación, se observa que la magnetización promedio de la partícula parece ser nula. En este escenario, se dice que la partícula se encuentra en un estado superparamagnético. Durante este estado, un campo magnético externo tiene la capacidad de magnetizar las NP, de manera similar a lo que ocurre en un material paramagnético. No obstante, la susceptibilidad magnética es significativamente más alta que en los paramagnéticos. Un ejemplo de aplicación de este fenómeno es la magnetofección [24].

#### 1.2.5. Curvas de histéresis

El término “histéresis” se refiere al fenómeno en el que la respuesta de un material depende de su historia previa. En el ámbito del magnetismo, un ciclo de histéresis ilustra cómo varía la magnetización de un material cuando se incrementa y luego se disminuye el campo magnético aplicado (Figura 9). Este fenómeno es crucial para comprender la

respuesta magnética de los materiales y se caracteriza por la diferencia entre la magnetización al aumentar el campo y la que se obtiene al disminuirlo, creando así una curva que muestra el comportamiento del material ante variaciones en el campo magnético. En la figura 9 se muestra el gráfico correspondiente al ciclo de histéresis, el cual representa la relación entre la intensidad del campo magnético aplicado ( $H$ ) y la magnetización resultante del material ( $B$ ). Como se describe en la figura, cuando el campo magnético aumenta, el material responde magnetizándose gradualmente, esto está representado por la curva de puntos rojos desde el origen hasta un punto donde alcanza su saturación magnética ( $B_{\text{máx}}$ ), es decir que ya no puede magnetizarse más incluso si se aumenta el campo magnético. Ahora, si se comienza a reducir el campo magnético, el material no pierde su magnetización de inmediato, sino que el flujo sigue la curva  $ab$  y cae a su magnetización residual también conocida por magnetización remanente ( $B_r$ ). A medida que se disminuye aún más el campo magnético, el material pierde su magnetismo, como lo muestra la curva del punto  $b$  al punto  $c$ , esta fuerza requerida para desmagnetizar completamente al material se llama coercitividad y está representado por  $H_c$ .

Si se continúa disminuyendo el campo magnético, la magnetización de saturación en este caso es en la dirección opuesta y está representada por ( $-B_{\text{máx}}$ ). Desde el punto del valor del campo magnético disminuye hasta el punto de que corresponde a un valor de magnetización cero y esto corresponde al punto ( $-B_r$ ) que significa la remanencia negativa. A medida que la fuerza magnética prosigue aumentando en la dirección positiva la curva desde el punto  $f$  hasta el  $a$  se completa, este ciclo de subida y bajada del campo magnético crea la forma característica de la curva de histéresis [25].



**Figura 9.** Curvas de histéresis magnética [26].

#### 1.2.5.1. Magnetización de saturación

La magnetización de saturación se define como el nivel máximo de magnetización que un material magnético puede alcanzar cuando se le aplica un campo magnético externo. En el ciclo de histéresis, este es el momento en el que el material no puede magnetizarse más, sin importar cuán fuerte se aumente el campo magnético. En esta fase, todos los momentos magnéticos del material están completamente orientados en la misma dirección que el campo magnético externo [18].

#### 1.2.5.2. Remanencia

La remanencia es la magnetización que permanece en un material después de haber sido expuesto a un campo magnético y luego se ha reducido a cero. En otras palabras, es la magnetización residual que el material “recuerda” después de que se ha retirado el campo magnético aplicado. Este punto se encuentra en la parte de la curva de histéresis donde el campo magnético externo es cero, pero el material aún retiene una cierta magnetización [18].

#### 1.2.5.3. Coercitividad

La coercitividad es una medida del campo magnético necesario para desmagnetizar completamente un material que ha sido previamente magnetizado. Es el punto en el ciclo de histéresis donde la magnetización del material se vuelve cero al invertir la dirección del campo magnético. La coercitividad indica la resistencia de un material a perder su magnetización y puede ser baja o alta según las propiedades magnéticas del material [18].

### **1.3. Tierras raras**

En la historia del descubrimiento de los elementos químicos, el grupo de las tierras raras (TR) se destaca por ser uno de los relatos más intrincados e interesantes, marcado por su carácter casi detectivesco y por giros inesperados. Este grupo de elementos ha suscitado un gran interés debido a sus complejas interacciones y su relevancia en diversas aplicaciones, lo que añade capas de fascinación a su historia. Además, ha generado discusiones apasionadas sobre la prioridad en los descubrimientos y la elección de los nombres a medida que se identificaban. Inicialmente, se obtuvieron en forma de óxidos, denominados “tierras” en ese momento, presentes en minerales relativamente escasos, lo que llevó al término original de “tierras

raras” [27]. El tema de interés se refiere a la ubicación de estos elementos en la tabla periódica (6to y 7mo período) y a su distribución electrónica. Al llegar al sexto periodo, se completan los niveles 4d, 5s y 5p, esto le sucede al Xenón al final del periodo anterior. A partir de este punto, los orbitales 5d y 4f están disponibles y estas se vuelven gradualmente más estables a medida que aumenta el número atómico. El lantano que presenta una configuración  $[\text{Xe}]6s^25d^1$  y el elemento que le sigue el cerio  $[\text{Xe}]6s^25d^14f^1$  mientras que para el praseodimio es  $[\text{Xe}]6s^25d^14f^3$ , ya desde este punto, los electrones llenan solo los orbitales 4f, hasta llegar al Yb y al Lu. Todo esto demuestra que, en los lantánidos, los orbitales 4f se van llenando progresivamente al pasar de un elemento a otro [27].

Sus propiedades electromagnéticas pueden adaptarse controlando diferentes tipos y cantidades de sustitución de iones metálicos. Se sabe que los iones de tierras raras (TR) tienen electrones 4f no apareados y un fuerte acoplamiento espín-órbita del momento angular. Cuando se dopan iones de TR en ferritas tipo espinela, empiezan a aparecer fuertes acoplamientos 4f-3d que determinan la anisotropía magnetocristalina y esto provoca que mejoren las propiedades eléctricas y magnéticas de las ferritas espinela. Por lo tanto, los iones TR se están convirtiendo en aditivos prometedores para la mejora de las propiedades electromagnéticas y la eficacia de apantallamiento de las ferritas. Este fenómeno permite una mayor adaptabilidad y eficiencia en diversas aplicaciones, destacando especialmente en campos como la hipertermia magnética y otras tecnologías emergentes [28].

### 1.3.1. Efectos del dopaje de tierras raras en ferritas tipo espinela

Como se mencionaba en el epígrafe anterior, los metales de TR ofrecen la oportunidad de desarrollar nuevas nanopartículas magnéticas con propiedades novedosas ya que mejora las propiedades magnéticas, así como las eléctricas y estructurales. El dopaje puede resultar en una variedad de efectos, tanto positivos como negativos, los cuales dependen de diversos factores, incluyendo el tipo de ion de tierras raras utilizado, la cantidad de dopaje y las condiciones bajo las cuales se lleva a cabo la síntesis. Entre los efectos positivos, se pueden identificar varios aspectos, como la mejora en las propiedades magnéticas debido al incremento del momento magnético total. Por ejemplo, los iones de tierras raras como el neodimio (Nd) y el samario (Sm) poseen momentos magnéticos intrínsecamente elevados. Otro de los efectos positivos es la

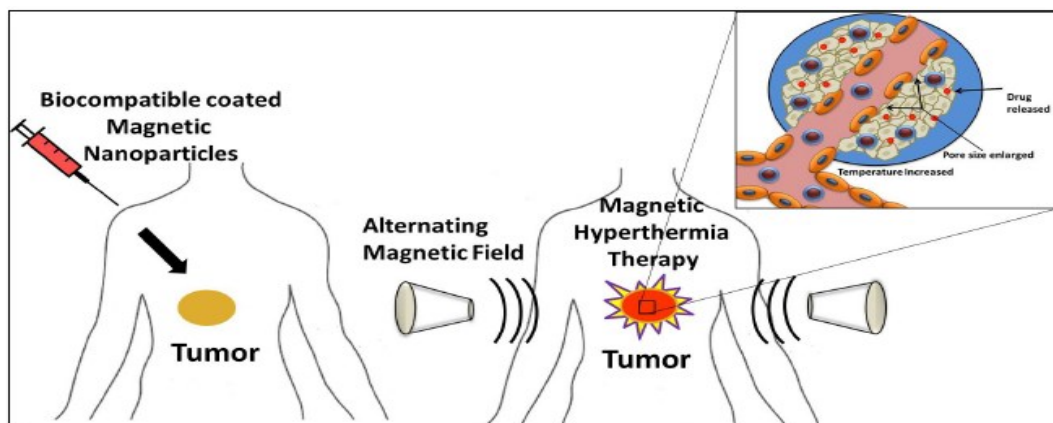
capacidad de algunos iones de TR de aumentar la coercitividad, lo que es un aspecto beneficioso para aplicaciones en imanes permanentes y en dispositivos de almacenamiento. Además, se ha observado que las ferritas dopadas mejoran la estabilidad térmica de las ferritas, permitiendo su uso en condiciones de alta temperatura sin perder sus propiedades magnéticas. En el campo de las aplicaciones biomédicas este tipo de ferritas dopadas son eficaces en tratamientos de hipertermia magnética para el cáncer, ya que pueden generar calor bajo un campo magnético oscilante [29]. Sin embargo, dentro de los efectos negativos encontramos en primer lugar la complejidad del proceso de síntesis debido a que se hay que controlar estrictamente la composición y las condiciones de síntesis lo cual puede incrementar los costos de producción. Además, los iones de TR pueden incluir tensiones o distorsiones en la red cristalina, lo que podría afectar negativamente ciertas propiedades físicas y químicas del material, por eso se debe tener un control adecuado de la estequiometría y además tener en cuenta los radios iónicos de la TR en cuestión a la hora de realizar el dopaje. Otro efecto negativo es la dificultad de lograr una distribución homogénea de los iones de tierras raras en la matriz de la ferrita, ya que esto puede llevar a la formación de impurezas no deseadas, complicando aún más el proceso de fabricación. Finalmente, los elementos de TR son generalmente más caros que otros dopantes, lo que incrementaría el costo total de la síntesis [30].

En conclusión, aunque el dopaje de tierras raras en ferritas tipo espinela presenta múltiples ventajas significativas en términos de propiedades magnéticas, estabilidad térmica, eficiencia electrónica y aplicaciones biomédicas, también es importante considerar y abordar los desafíos asociados a los costos elevados, la complejidad de síntesis y las posibles distorsiones en la red cristalina, son aspectos que deben gestionarse cuidadosamente para maximizar los beneficios de estos materiales avanzados. Todos estos criterios son cruciales para desarrollar métodos más eficientes que puedan hacer frente a estos desafíos y expandir las aplicaciones de las ferritas dopadas en diversas industrias.

#### **1.4. Hipertermia magnética**

La hipertermia magnética (HM) es una técnica terapéutica innovadora utilizada en el tratamiento del cáncer, que se basa en la aplicación de nanopartículas magnéticas (NP) para generar calor al ser sometidas a un campo magnético alterno. Este calor puede elevar la temperatura de los tejidos tumorales hasta niveles que inducen la apoptosis

(muerte celular programada) o necrosis (muerte celular no programada) en las células cancerosas, sin causar un daño significativo a los tejidos sanos circundantes. Las NP magnéticas se administran al paciente y se acumulan preferentemente en el tejido tumoral como se puede apreciar en la Figura 10. Al aplicar un campo magnético alterno, estas nanopartículas producen calor mediante mecanismos como la relajación de Néel y la relajación de Brown. Estos procesos ocurren debido a la reorientación de los momentos magnéticos de las partículas en respuesta al campo aplicado. El calor resultante puede aumentar la temperatura del tejido tumoral entre 42 y 46 °C, lo que es suficiente para causar daño o destruir las células cancerosas [31].



**Figura 10.** Hipertermia Magnética [32].

El primer tratamiento experimental del cáncer mediante hipertermia magnética se llevó a cabo en 1957 por Gilchrist y colaboradores, quienes sugirieron que los óxidos de hierro podrían utilizarse como agentes reductores para las células tumorales [33]. Gracias a esta propuesta, lograron disminuir la metástasis en los ganglios linfáticos. A partir de este trabajo, otros investigadores comenzaron a explorar la posibilidad de desarrollar nuevos materiales para este enfoque terapéutico. Por todo esto es que entran a formar parte las ferritas con estructura de espinela, por ser materiales con buenas propiedades magnéticas y por ser uno de los más utilizados.

#### 1.4.1. Métodos de generación de calor.

##### 1.4.1.1. Relajación de Néel

La relajación de Néel se describe como la reorientación de los momentos magnéticos dentro de una nanopartícula magnética sin el movimiento físico de la partícula misma,

como se puede apreciar en la Figura 11. Este fenómeno se produce cuando los momentos magnéticos alteran su dirección debido a las fluctuaciones térmicas en el material. La energía de activación necesaria para este proceso está relacionada con la anisotropía magnética del material, que mide la energía requerida para modificar la orientación del momento magnético [34].

El tiempo de relajación de Néel ( $\tau_N$ ) se puede describir mediante la ecuación 8, denominada ecuación de Néel-Arrhenius:

$$\tau_N = e^{\frac{K_a V}{k_B T}} \quad (8)$$

Donde:

- $\tau_N$  es el tiempo de relajación característico,
- $K$  es la constante de anisotropía magnética,
- $V$  es el volumen de la partícula,
- $k_B$  es la constante de Boltzmann,
- $T$  es la temperatura.

Cuando la energía térmica es mayor que la energía de anisotropía, los momentos magnéticos pueden volver a orientarse de forma libre, resultando en un comportamiento superparamagnético.

#### 1.4.1.2. Relajación de Brown

La relajación de Brown se describe como la reorientación de la dirección magnética de las nanopartículas debido a la rotación física de toda la partícula en un medio viscoso. En este caso, la partícula misma gira para alinear su momento magnético con el campo magnético aplicado. Este proceso depende de la viscosidad del medio y del tamaño de la partícula [35]. El tiempo de relajación de Brown ( $\tau_B$ ) se puede describir mediante la ecuación 9:

$$\tau_B = \frac{3\eta V_H}{k_B T} \quad (9)$$

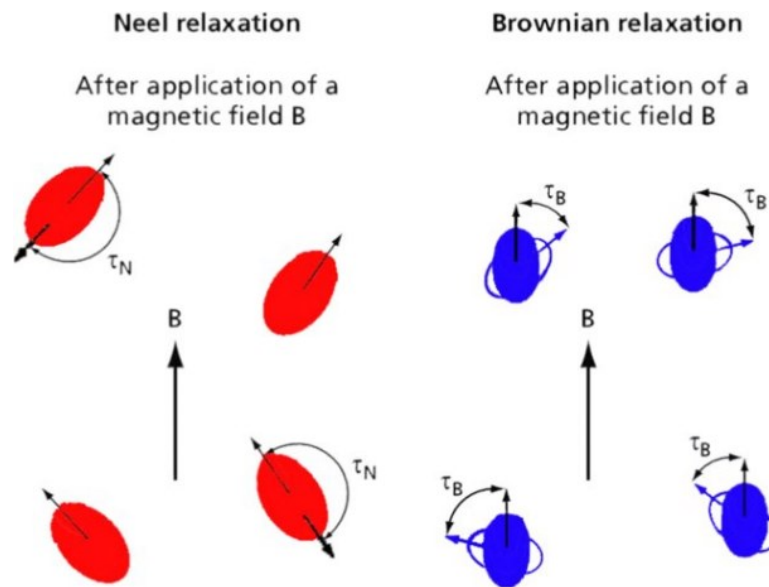
Donde:

- $\eta$  es la viscosidad del medio,



- $V_H$  es el volumen hidrodinámico de la partícula (incluyendo cualquier capa de recubrimiento),
- $K_B$  es la constante de Boltzmann,
- $T$  es la temperatura.

La relajación de Brown es más efectiva en partículas de mayor tamaño y en medios de menor viscosidad, donde la rotación física es más fácil.



**Figura 11.** Relajación de Néel y de Brown [36].

En la hipertermia magnética, tanto la relajación de Néel como la de Brown son cruciales para la generación de calor. Al aplicar un campo magnético a las nanopartículas, estas modifican su magnetización a través de uno o ambos mecanismos de relajación, liberando energía en forma de calor. La eficacia de este proceso está influenciada por las propiedades de las nanopartículas y el medio en el que están suspendidas. Por esta razón, en el contexto de la hipertermia magnética, se hace hincapié en el uso de nanopartículas de óxidos de hierro (ferritas), ya que presentan excelentes propiedades magnéticas, baja toxicidad, alta biocompatibilidad y, por ende, son seguras para aplicaciones biomédicas. Además, su síntesis y modificación son relativamente sencillas, lo que permite controlar tamaños y formas para optimizar sus propiedades magnéticas. Y, por último, que existe una considerable cantidad de estudios preclínicos y clínicos que respaldan el uso de nanoferritas para la HM ya que han demostrado la eficacia en el tratamiento de varios tipos de cáncer al provocar la muerte celular en tumores cuando se aplica un campo magnético alterno. Todas estas características hacen de las NP de óxidos de hierro una opción prometedora para la HM, ofreciendo

una combinación de eficiencia, seguridad y versatilidad para diversas aplicaciones biomédicas [37–39].

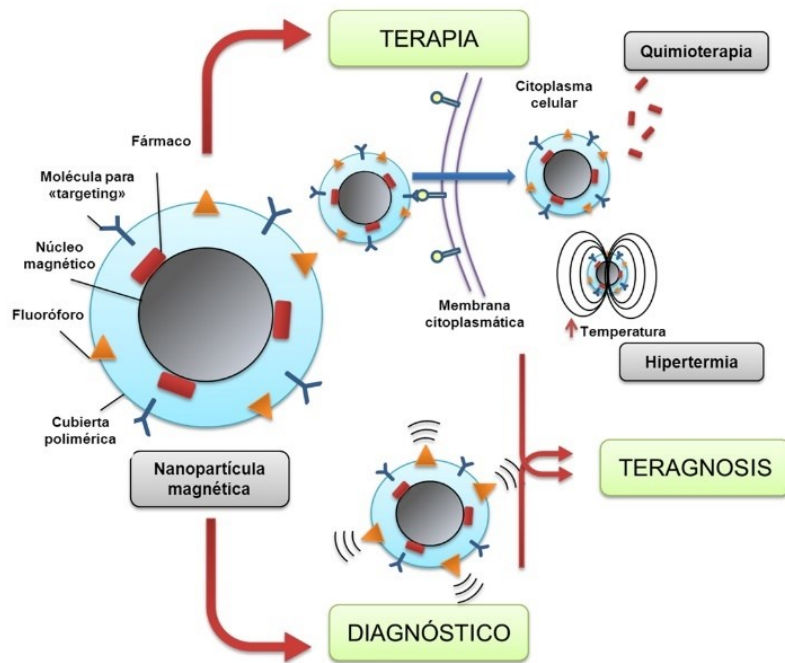
#### 1.4.1.3. Pérdida por histéresis magnética

A nivel atómico, las nanopartículas magnéticas están compuestas por átomos que poseen momentos magnéticos intrínsecos debido a las propiedades magnéticas de los electrones en sus orbitas. Luego estos momentos magnéticos individuales se suman para dar lugar al momento magnético total de la nanopartícula. Cuando se aplica un campo magnético externo, los momentos magnéticos de los átomos en las nanopartículas tienden a alinearse con la dirección del campo. Debido a las imperfecciones y la resistencia a la reorientación, algunos momentos magnéticos no siguen la inversión perfecta del campo aplicado. Esto resulta en pérdidas de energía en forma de calor durante cada ciclo del del campo magnético. Entonces a modo de resumen la energía perdida en forma de calor durante el ciclo del campo magnético contribuye al calentamiento de las nanopartículas; cuanto mayor sea la resistencia a la reorientación, mayores serán las pérdidas de histéresis magnética y, por lo tanto, mayor será la generación de calor [40].

#### 1.4.2. Recubrimiento de nanopartículas para mejorar la biocompatibilidad.

Una de las limitantes o defectos de las nanopartículas en su forma nativa, es que tienden a aglomerarse debido a las interacciones dipolo-dipolo y a su alta área superficial con respecto a su volumen, lo que reduce su estabilidad y dispersión en medios biológicos. Además, pueden ser tóxicas y desencadenar respuestas inmunitarias adversas, dificultando su biocompatibilidad y su seguridad en aplicaciones biomédicas como es el caso de la HM. Para superar estos problemas, las NP se recubren con materiales biocompatibles como el polietilenglicol, el dextrano o el aminosilano, que mejoran su dispersión, reducen la toxicidad y protegen las NP del entorno biológico hostil. Estos recubrimientos también optimizan las propiedades magnéticas y térmicas de las NP, aumentando su capacidad para generar calor bajo un campo magnético aplicado, lo cual es esencial para destruir células cancerosas en tratamientos como la HM [41, 42]. Existen dos tipos de recubrimientos orgánicos e inorgánicos, dentro de los orgánicos están los polímeros como es el caso del Polietilenglicol (PEG), el quitosano, el ácido poliacrílico (PAA) y el dextrano que se usan ampliamente debido a su biocompatibilidad, solubilidad y estabilidad y además por su

capacidad para prolongar la circulación sanguínea de las NP [43]. Un tipo adicional de recubrimiento orgánico está compuesto por proteínas y péptidos, entre los cuales se destaca la Albúmina Sérica Humana (HSA). Esta se utiliza por su capacidad de modificación y su habilidad para transportar fármacos, siendo también empleada en diagnósticos y tratamientos, incluyendo la administración dirigida de medicamentos. Otro ejemplo es el fibrinógeno, que favorece la interacción con células y tejidos, y se utiliza en aplicaciones de ingeniería de tejidos y medicina regenerativa [44]. Dentro de los recubrimientos inorgánicos podemos encontrar al dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) ya que proporciona una superficie química activa que permite la funcionalización adicional y mejora la estabilidad de las nanopartículas y previene su aglomeración; otros ejemplos son el Óxido de Cerio ( $\text{CeO}_2$ ) y el Óxido de Titanio ( $\text{TiO}_2$ ), por sus propiedades antioxidantes y su aplicación en hipertermia magnética; también se incluyen los recubrimientos con metales como el oro (Au) y la plata (Ag) ya que pueden aportar propiedades ópticas útiles en aplicaciones diagnósticas [45]. En la Figura 12 se muestra un ejemplo de nanopartícula recubierta y su efecto en la célula y además para que tipo de aplicación se utiliza. Como conclusión el recubrimiento de nanopartículas magnéticas con grupos funcionales específicos, ya sean polímeros, péptidos o inorgánicos, juegan un papel fundamental en la mejora de sus propiedades y su eficiencia en aplicaciones biomédicas como la hipertermia magnética. Estos grupos funcionales pueden proporcionar estabilidad coloidal y biocompatibilidad, permitiendo una dispersión uniforme en medios biológicos y reduciendo la toxicidad. Cabe añadir que estos grupos funcionales también permiten la funcionalización superficial, lo que facilita el targeting específico hacia células o tejidos, aumentando la eficacia de las NP en el tratamiento contra el cáncer y otras aplicaciones biomédica.



**Figura 12.** Recubrimiento de nanopartículas magnéticas [46].

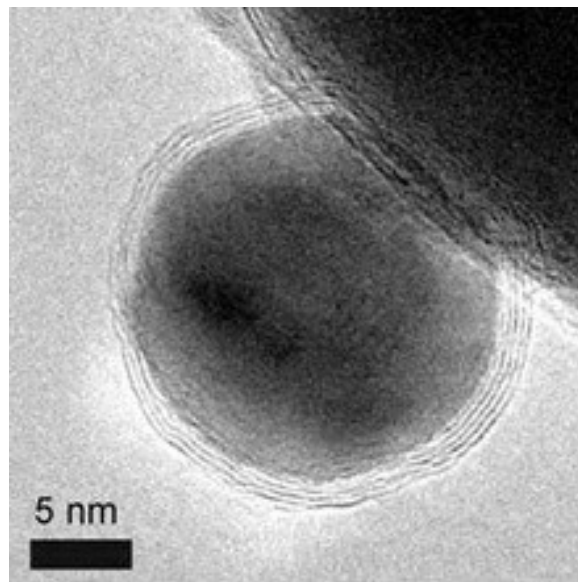
#### 1.4.3. Requisitos morfológicos, estructurales y magnéticos de las nanopartículas magnéticas para su uso en hipertermia magnética.

Para la aplicación efectiva de las NP en la HM estas deben cumplir con ciertos requisitos morfológicos y estructurales. Primero, el tamaño y la morfología de las nanopartículas son cruciales, estas deben tener un tamaño uniforme, generalmente entre 10 y 100 nm, para asegurar un buen equilibrio entre estabilidad coloidal y la eficiencia en la generación de calor [47].

También se garantiza efectividad con una morfología esférica debido a varias razones que están vinculadas a las propiedades magnéticas y a su rendimiento en aplicaciones como la HM (Figura 13). Algunas de las razones clave se encuentra que las NP esféricas presentan una distribución más uniforme de sus momentos magnéticos, lo que facilita la aplicación de un campo magnético externo de manera uniforme sobre todas las partículas y por consiguiente es esencial para garantizar que todas las partículas contribuyan de manera efectiva al calentamiento durante la HM; otra razón de la morfología esférica es que estas tienden a aglomerarse con menor probabilidad que las partículas de formas irregulares, la aglomeración podría afectar negativamente la distribución de las partículas en el tejido y , por lo tanto, su eficacia en HM; Además, de la buena compatibilidad con la biología ya que puede facilitar la circulación de las

NP en el sistema circulatorio, y cabe recalcar que las NP esféricas son menos propensas a ser reconocidas y eliminadas por el sistema inmunológico. En resumen, aunque no todas las NP utilizadas en HM son esféricas, la elección de esta forma a menudo simplifica la fabricación, mejora las propiedades magnéticas y aumenta la eficacia y la biocompatibilidad [48].

Otro requisito vital es la estructura cristalina, ya que una alta cristalinidad y pocos defectos o impurezas estructurales mejoran las propiedades magnéticas haciéndolas más eficientes en la generación de calor donde las estructuras tipo espinela, como  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , son muy comunes debido a su excelente comportamiento magnético [49]. Para la HM también es muy importante las propiedades magnéticas de las NP, éstas deben mostrar superparamagnetismo para evitar la aglomeración en ausencia del campo aplicado y tener una alta magnetización de saturación para maximizar la eficiencia de calentamiento [50]. En resumen, las NP magnéticas diseñadas para su uso en HM deben cumplir con los criterios morfológicos y estructurales anteriormente mencionados, todo con el objetivo de mejorar la eficiencia en el tratamiento por HM.



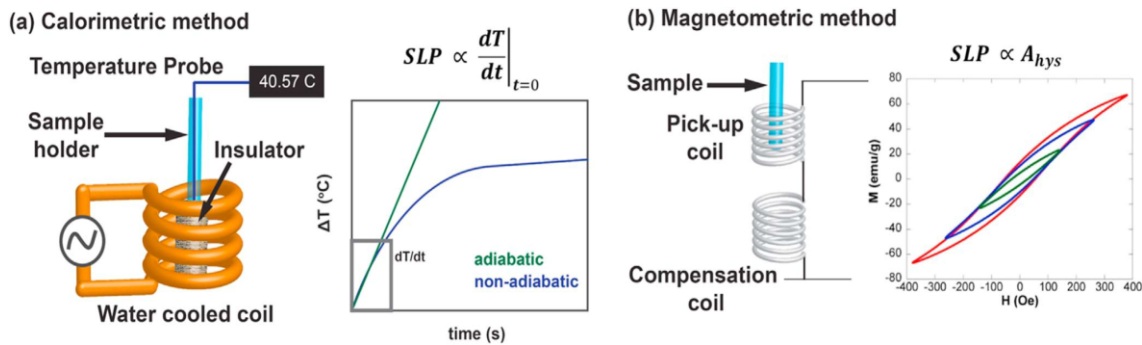
**Figura 13.** Nanopartícula esférica y recubierta, ideal para hipertermia magnética [51].

#### 1.4.4. Coeficiente de Absorción Específica (CAE)

El coeficiente de absorción específica (CAE) es una medida fundamental en la hipertermia magnética, ya que permite evaluar la efectividad del calentamiento inducido [52]. El CAE cuantifica la tasa a la cual las nanopartículas magnéticas convierten la

energía del campo magnético alternante en calor. Se define como la potencia absorbida por unidad de masa de las NP y se expresa en watts por gramo (W/g) [53].

Existen dos métodos principales para calcular el CAE: el método calorimétrico y el método magnetométrico como se observa en la Figura 14.



**Figura 14.** Diagrama esquemático de los diferentes métodos para evaluar la eficiencia de calentamiento de las NP. a) Método Calorimétrico y b) Método Magnetométrico [54].

El método calorimétrico Figura 14a es el más comúnmente utilizado para evaluar las propiedades de HM. En este método, se registra el aumento de la temperatura de una muestra a medida que las NP se exponen a un campo magnético alterno, como se describe más adelante en la Ec.11. El método magnetométrico Figura 14b, por otro lado, mide el SAR de manera indirecta a través de la pérdida de potencia magnética de las nanopartículas en un campo magnético externo. Este método se basa en el hecho de que las NP magnéticas pierden energía cuando sus momentos magnéticos oscilan para alinearse con el campo aplicado. Esta energía se disipa en forma de calor, y la pérdida de potencia magnética se puede medir con un magnetómetro, luego el CAE se calcula a partir de esta pérdida de potencia y la frecuencia del campo magnético aplicado como se describe en la Ec.10. El método magnetométrico es más complejo y requiere equipos especializados, pero puede proporcionar una evaluación detallada de las propiedades magnéticas y disipación de calor de las nanopartículas. La fórmula en la que se basa este método está descrita por la ecuación 10:

$$CAE = \frac{f}{c} \times \oint M(t) dH \quad (10)$$

Donde  $f$  es la frecuencia del campo magnético aplicado,  $c$  es la concentración de las NP en la suspensión y además integrando la magnetización dinámica con respecto a la

intensidad del campo magnético aplicado. En este enfoque el CAE es proporcional al área de las curvas de histéresis [54].

La fórmula general para calcular el CAE por el método calorimétrico es descrita por la ecuación 11:

$$CAE = \frac{\sum_i C_i m_i}{m_{NP}} \times \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (11)$$

Donde  $C_i m_i$  es la capacidad calorífica de cada componente (J/g °C),  $m_{NP}$  es la masa de las nanopartículas en la suspensión líquida, y el término  $\frac{\Delta T}{\Delta t}$  es la pendiente de la curva de Temperatura vs Tiempo [55]. Existen diversos factores que pueden afectar significativamente el CAE dentro de los que se encuentran el tamaño y forma de las NP como se mencionaba en el epígrafe anterior, la morfología idónea es la esférica por presentar un comportamiento más uniforme en la generación de calor; la naturaleza del material es un factor muy importante dentro de los que se destacan los óxidos de hierro por sus propiedades magnéticas intrínsecas que influyen positivamente en el CAE; los recubrimientos a las NP como anteriormente se mencionaba puede mejorar la dispersión y biocompatibilidad y por consiguiente el rendimiento térmico. Otro de los factores significativos es la intensidad del campo magnético aplicado y su frecuencia ya que determinan la cantidad de energía absorbida por las NP, donde cabe recalcar que hay un rango óptimo de frecuencia para maximizar el CAE sin causar daño a los tejidos circundantes; a este factor además se le añade que la viscosidad y las propiedades térmicas del medio donde se suspenden las NP también afectan la eficiencia del calentamiento [56].

El valor de CAE debe ser lo suficientemente alto como para garantizar que el calor generado pueda matar las células cancerosas entre 42 y 45 °C. Sin embargo, los valores de CAE demasiado altos también pueden ser perjudiciales para los tejidos corporales sanos, por lo que se deben optimizar los ajustes del campo magnético y de las partículas magnéticas para garantizar la máxima eficacia y seguridad [57].

### **1.5. Métodos de síntesis de nanopartículas**

Las nanopartículas son materiales que tienen propiedades únicas que los hacen atractivos para aplicaciones en campos como la electrónica, la óptica y en la biomedicina. Algunos investigadores trabajan en nuevas rutas para la síntesis controlable de estos materiales, enfrentando desafíos en el proceso. Los métodos de

síntesis de nanopartículas se dividen en dos enfoques, de arriba hacia abajo (Top Down) y de abajo hacia arriba (Bottom Up) [58]. Los principales métodos de síntesis son la coprecipitación, el tratamiento sorvotermal/hidrotermal, el método de descomposición química o combustión, sol-gel, técnica electroquímica, la molienda de bolas, la litografía por haz de electrones, etc [59]. El método sol-gel es altamente efectivo para la síntesis de óxidos metálicos a partir de precursores en solución. Este proceso implica varios pasos fundamentales, que incluyen la creación del “sol” mediante la hidrólisis y condensación de alquiloóxidos. A continuación, se forma el gel por medio de la policondensación, estableciendo enlaces metal-oxo-metal o metal-hidroxi-metal. Posteriormente, el gel sufre sinéresis o “envejecimiento”, donde la condensación prosigue en la red del gel. Después, se seca el gel para obtener un “xerogel” denso o un aerogel, y finalmente, se eliminan los grupos superficiales M-OH mediante calcinación a altas temperaturas [60].

#### 1.5.1. Método de síntesis combinado de sol-gel autocombustión

El método de síntesis combinado de sol-gel autocombustión es una técnica avanzada para la producción de materiales, especialmente óxidos metálicos y nanopartículas. Este método integra las ventajas del proceso sol-gel con la reacción de autocombustión, resultando en una ruta de síntesis eficiente y de bajo costo para obtener materiales con alta pureza, homogeneidad y control de tamaño de partícula. La técnica sol-gel es un método químico que facilita la creación de una estructura tridimensional de óxidos metálicos mediante la hidrólisis y condensación de precursores metálicos en solución. Este procedimiento generalmente abarca los siguientes pasos:

- 1- Se disuelven los precursores metálicos (por ejemplo, nitratos o alcóxidos metálicos) en un solvente adecuado, inmediatamente después de agregar agua para provocar la hidrólisis.
- 2- La condensación de las especies hidrolizadas forma una red tridimensional que atrapa el solvente, creando un gel.
- 3- El gel se somete a un proceso de secado y calcinación para eliminar los residuos orgánicos y obtener el producto final en forma de polvo o cerámica.

Luego la reacción de autocombustión es un proceso exotérmico que ocurre cuando un gel precursor (compuesto por nitratos metálicos y un combustible orgánico como la urea



o la glicina) es calentado (Figura 15). La reacción libera una gran cantidad de energía en forma de calor, lo que facilita la formación rápida de los óxidos metálicos deseados. Ahora bien, la combinación de los métodos anteriormente explicados consiste en los siguientes pasos:

- 1- Preparación del sol:** Se prepara un sol (solución líquida) utilizando precursores metálicos y combustibles orgánicos.
- 2- Gelificación:** El sol se transforma en gel mediante la evaporación del solvente.
- 3- Autocombustión:** El gel se calienta para inducir la reacción de autocombustión, resultando en la formación de un polvo fino de óxido metálico.
- 4- Molienda:** Ya, una vez obtenidos los polvos de óxidos metálicos se procede a mezclar de manera homogénea la muestra, realizando una molienda con un mortero de Ágata para culminar el proceso de síntesis de manera satisfactoria.

A modo de resumen el método combinado de sol-gel autocombustión posee diversas ventajas, dentro de las cuales se encuentra que permite un adecuado control de la composición y la estructura cristalina del producto final; produce NP con tamaños controlados y distribución uniforme; resulta en materiales de alta pureza debido a la eliminación eficiente de contaminantes orgánicos y además, la reacción de autocombustión es auto-sostenida y consume menos energía [61].



**Figura 15.** Reacción de autocombustión [62].

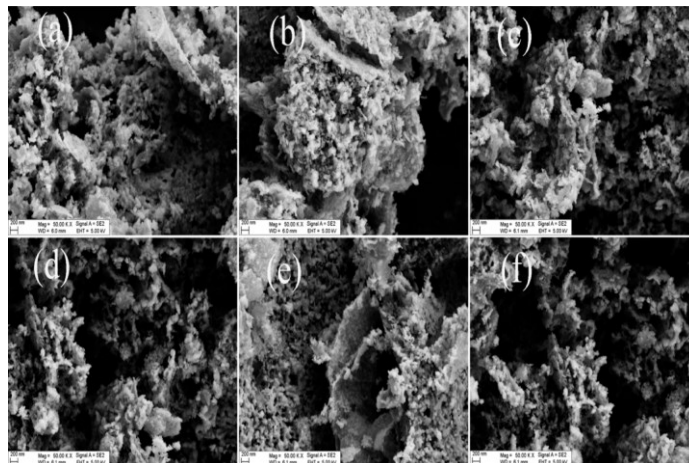
## 2. Marco Teórico

### 2.1. Antecedentes

En períodos recientes, diversas investigaciones han demostrado la creación de nanocompositos de ferritas dopados con tierras raras los cuales han impulsado importantes avances en el campo de la biomedicina, ayudando a reducir efectos secundarios y combatir diversas enfermedades. Estos nanocompuestos también han mostrado aplicaciones prometedoras en HM, así como en dispositivos electrónicos de alta frecuencia, además de su uso en la industria automotriz, de mobiliario, entre otros sectores.

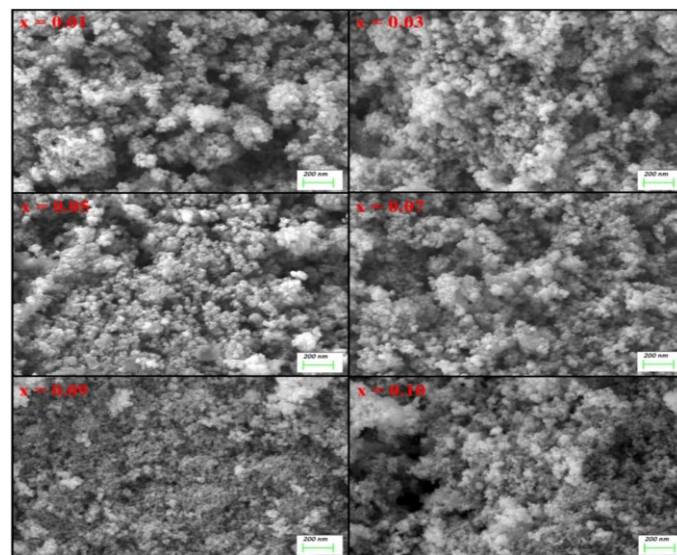
#### 2.1.1. Antecedentes sobre la sustitución de tierras raras en ferritas.

En 2018 D. Changwei y colaboradores [63] evaluaron como afecta la sustitución de  $\text{Er}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  sobre las propiedades estructurales, magnéticas y magnetorestrictivas de la ferrita  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizada por el método sol-gel (Figura 16). Se consiguió la formación de una estructura de espinela cúbica de fase pura con tamaños de cristalitas promedio de 24.8 a 41.5 nm. La sustitución no muestra ningún cambio observable en la morfología. La  $M_s$  y  $H_c$  de las muestras obtenidas están influenciadas por la incorporación de  $\text{Er}^{3+}$  en los sitios B. Las curvas derivadas de magnetorestricción y deformación muestran que la sustitución de  $\text{Er}^{3+}$  hace que la ferrita de cobalto sea más adecuada para sensores de tensión magnetomecánica avanzados y dispositivos actuadores energéticamente eficientes.



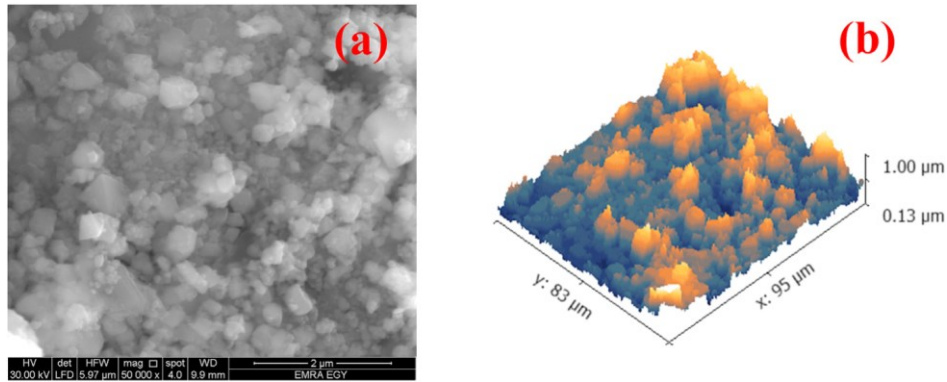
**Figura 16.** Imágenes FE-SEM de nanopartículas de  $\text{CoFe}_{2-x}\text{Er}_x\text{O}_4$ : (a)  $x = 0$ , (b)  $x = 0.02$ , (c)  $x = 0.04$ , (d)  $x = 0.06$ , (e)  $x = 0.08$ , and (f)  $x = 0.1$  [63].

En el año 2019 se analizaron las propiedades magnéticas, ópticas y microestructurales de la ferrita de  $\text{CoEu}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  sustituidas por  $\text{Eu}^{3+}$  y sintetizadas por un método sonoquímico por parte de Almessiere, M. A y colaboradores [64]. Los resultados obtenidos por XRD y FT-IR confirmaron la estructura (espinela cúbica y grupo espacial  $\text{Fd}3\text{m}$ ) y las propiedades espectrales de las muestras de ferrita tipo espinela (Figura 17). Las imágenes de FE-SEM revelaron una aglomeración de granos debido a las interacciones magnéticas. Los parámetros magnéticos como  $M_s$ ,  $H_c$  y  $M_r$  se han evaluado mediante el análisis de mediciones de magnetización frente a campo magnético y se observó una tendencia decreciente de estos valores con sustituciones  $\text{Eu}^{3+}$ .



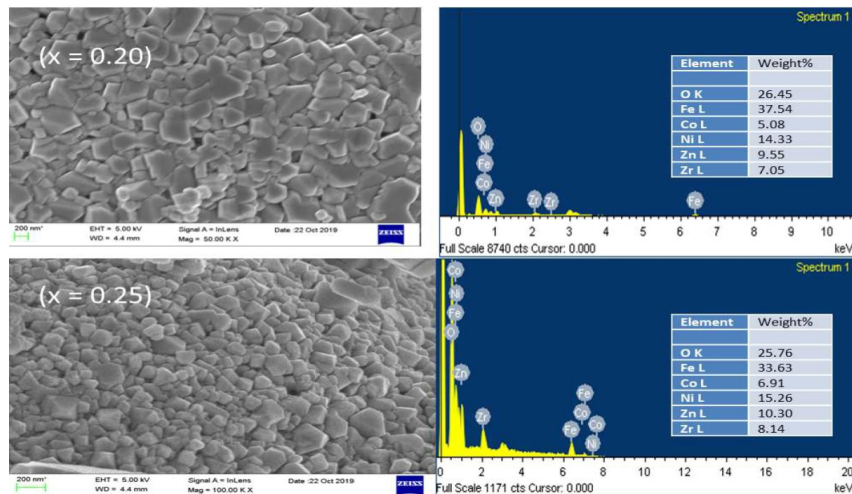
**Figura 17.** Imágenes FE-SEM de nanopartículas de  $\text{CoEu}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $x \leq 0.1$ ) [64].

Un año después Ramadan, R y colegas [65] incorporaron diferentes concentraciones de NP de ferrita de cobalto a la resina epoxi sintetizadas por autocombustión. Se observó que la ferrita de cobalto formó una estructura de fase romboédrica bien definida. Donde las características morfológicas indican que la ferrita de cobalto se ha configurado en granos aglomerados con dimensiones en el rango de 0.31-0.72  $\mu\text{m}$  (Figura 18). El comportamiento tensión-deformación de la resina epoxi se examinó ante la variación del contenido de ferrita de cobalto. Se investigó que las propiedades mecánicas del nanocompuesto realizando un ensayo de tracción mostró que la resistencia progresó de 9.05 a 11.7 MPa de 0.0 y 0.04 % en peso respectivamente.



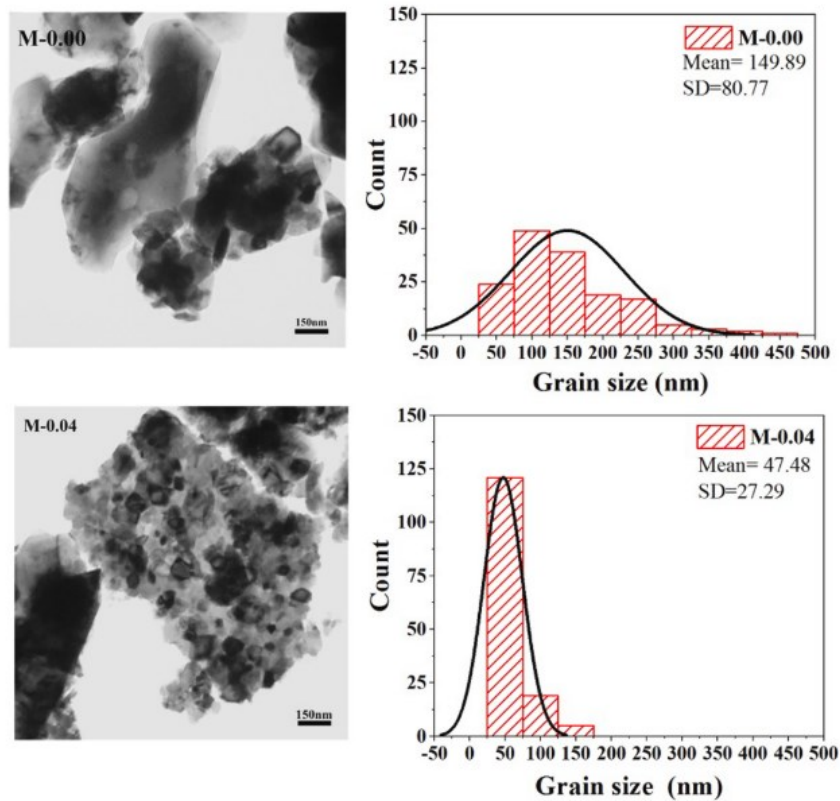
**Figura 18.** Micrografía FE-SEM de las NP de ferrita de cobalto acompañada de la característica de rugosidad [65].

Posteriormente en el 2021, Aggarwal y colaboradores realizaron un estudio exhaustivo del efecto de la sustitución de Co y Zr en ferritas de espinela de Ni-Zn [66] (Figura 19). Las ferritas  $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{CoZr})_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  se han sintetizado con éxito por el método sol-gel con ( $x = 0.05$  a  $0.25$  en pasos de  $0.05$ ). Se confirman la estructura de espinela cúbica monofásica con pequeñas trazas de fases secundarias en composiciones con  $x = 0,20$  y  $x = 0,25$ . Los análisis morfológicos realizados mediante SEM y EDS evidenciaron una distribución uniforme en el tamaño de grano de las partículas, con la proporción estequiométrica adecuada de cada elemento. Se encuentra que la constante de red aumenta mientras que la porosidad de las muestras disminuye con el nivel de sustitución. Estos materiales demuestran ser buenos absorbentes de microondas en la banda de frecuencia estudiada.



**Figura 19.** Micrografías SEM con EDS de ferritas de  $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{CoZr})_x\text{Fe}_{2-2x}\text{O}_4$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$  y  $0.25$ ) [66].

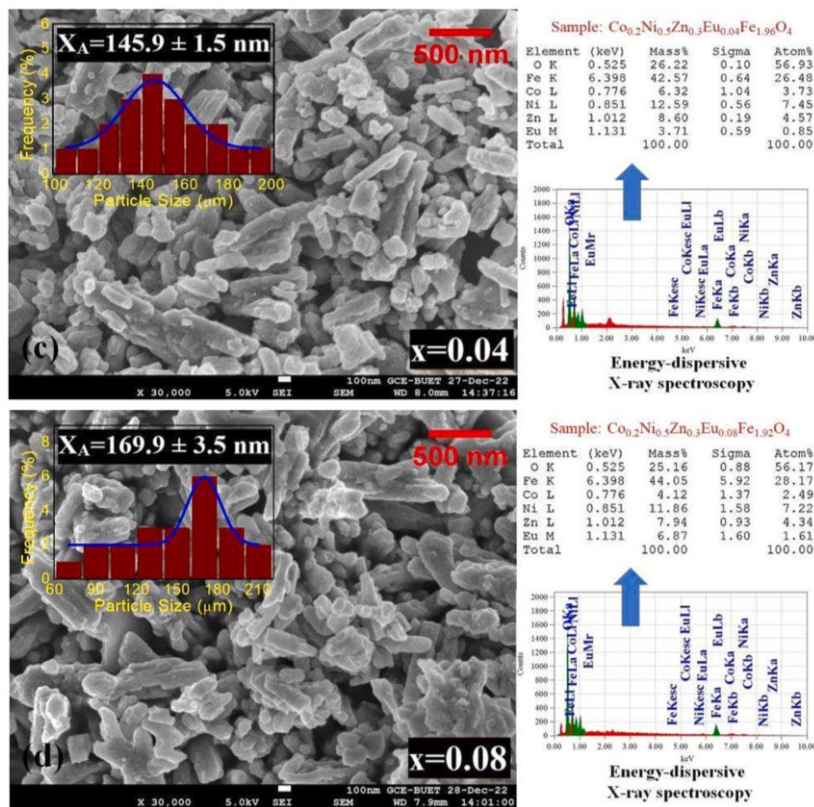
Aziz, C. y colaboradores en el 2022 [67] introdujeron la síntesis de NP de ferrita de cobalto dopadas con disprosio ( $Dy^{3+}$ )  $CoFe_{2-x}Dy_xO_4$  ( $x= 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08$ ) utilizando el método de autocombustión sol-gel, se analizaron los efectos sobre las propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas (Figura 20). Los estudios de DRX confirmaron la formación de una fase de ferrita de espinela cúbica centrada en las caras. Los análisis morfológicos revelaron que la ferrita sustituida con Dy mostró una distribución de tamaño de grano más uniforme. El tamaño de los cristalitas disminuyó con el aumento de la concentración de Dy. El momento magnético observado disminuye con el aumento de la sustitución de iones Dy, lo cual concuerda bien con los valores teóricos esperados. Los hallazgos indican que tanto los diferentes procesos de molienda como la incorporación de disprosio pueden modificar significativamente las propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas de las NP de ferrita de cobalto.



**Figura 20.** Micrografías TEM e histograma de distribución de tamaño de NP de  $CoFe_{2-x}Dy_xO_4$  ( $x = 0.00$  y  $0.02$ ) [67].

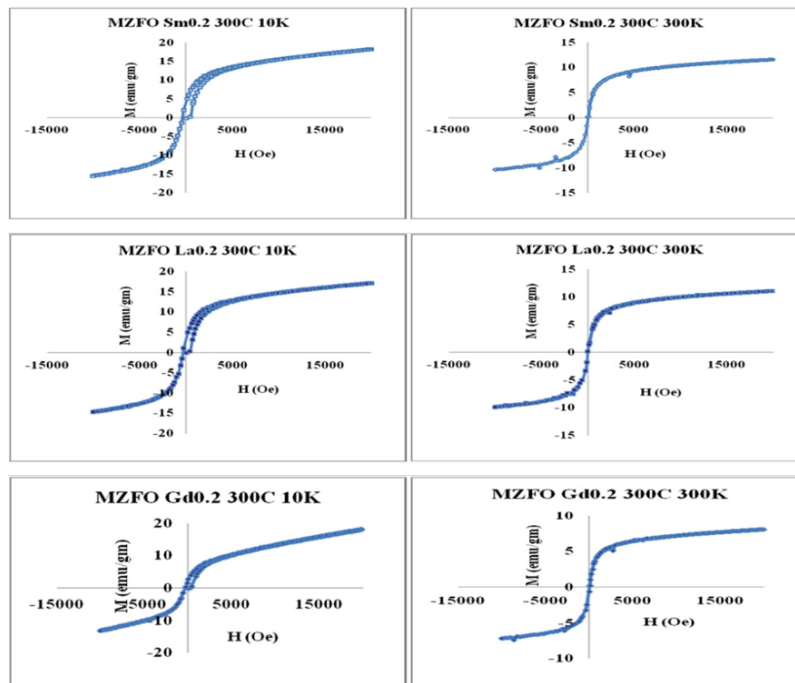
En marzo 2023 se sintetizaron compuestos de  $Co_{0,2}Ni_{0,5}Zn_{0,3}Eu_xFe_{2-x}O_4$  (CNZEFO)( $x=0.00, 0.02, 0.04$  y  $0.08$ ) mediante la técnica convencional de doble sinterización, donde Sikder, M y colaboradores [68] obtuvieron un compuesto de

estructura cúbica de espinela (grupo espacial Fd3m). El tamaño medio del grano se incrementó debido al mayor radio iónico de  $\text{Eu}^{3+}$ . Las micrografías FE-SEM proporcionan el tamaño de grano medio de las muestras, que varía entre 105.1 nm y 169.9 nm. Las mediciones de histéresis magnética se estudiaron a temperatura ambiente, donde la magnetización disminuye con la sustitución de iones Eu. También se notó la mejora de la resistividad y la impedancia al agregar contenido de Eu en CNZEFO (Figura 21). Estas ferritas de cobalto, níquel y zinc dopadas con europio pueden ser fuertes candidatas para posibles aplicaciones de alta frecuencia.



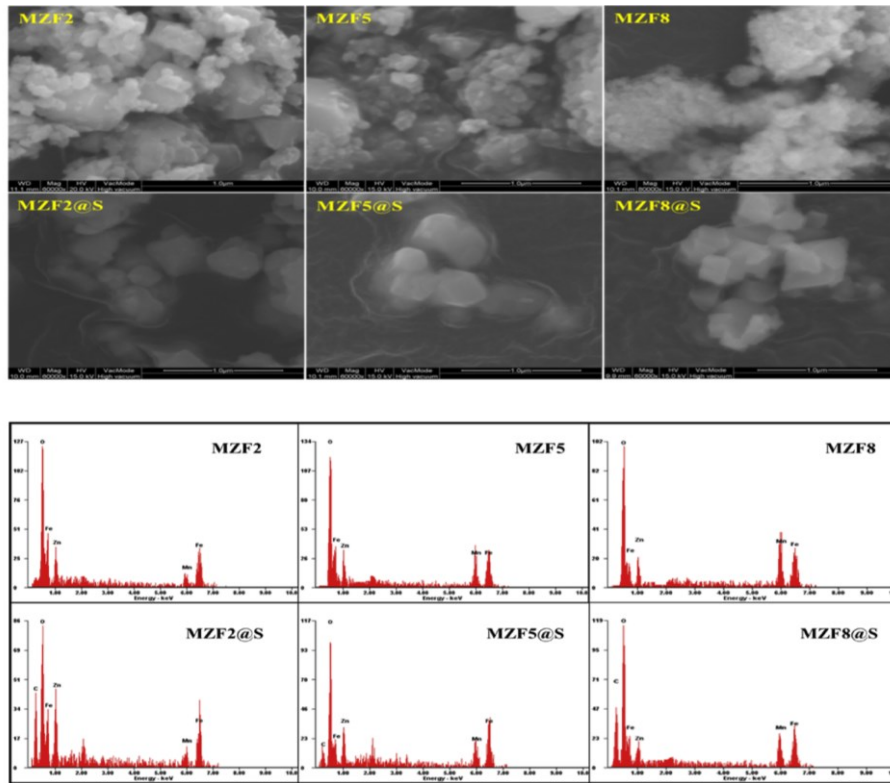
**Figura 21.** Imágenes FE-SEM con análisis de EDXS de ferritas de CNZEFO [68].

Por otro lado, en el año 2018 Rana, A. y colaboradores [69] sintetizaron, por el método de coprecipitación química, la ferrita  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{X}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$  ( $x = \text{Fe, Gd, La, Sm}$ ) y se investigaron las propiedades magnéticas para su potencial uso en dispositivos electrónicos (Figura 22). La síntesis de estas ferritas se realizó mediante el método de coprecipitación, logrando partículas de aproximadamente 20 nm. Las mediciones de saturación de magnetización arrojaron valores de 18.1 emu/g con gadolinio, 17.1 emu/g con lantano y 18.2 emu/g con samario.



**Figura 22.** Curvas de M-H de nanopartículas de  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_4$ ,  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_4$  y  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_4$  con variación de la temperatura de 10 K y 300 K [69].

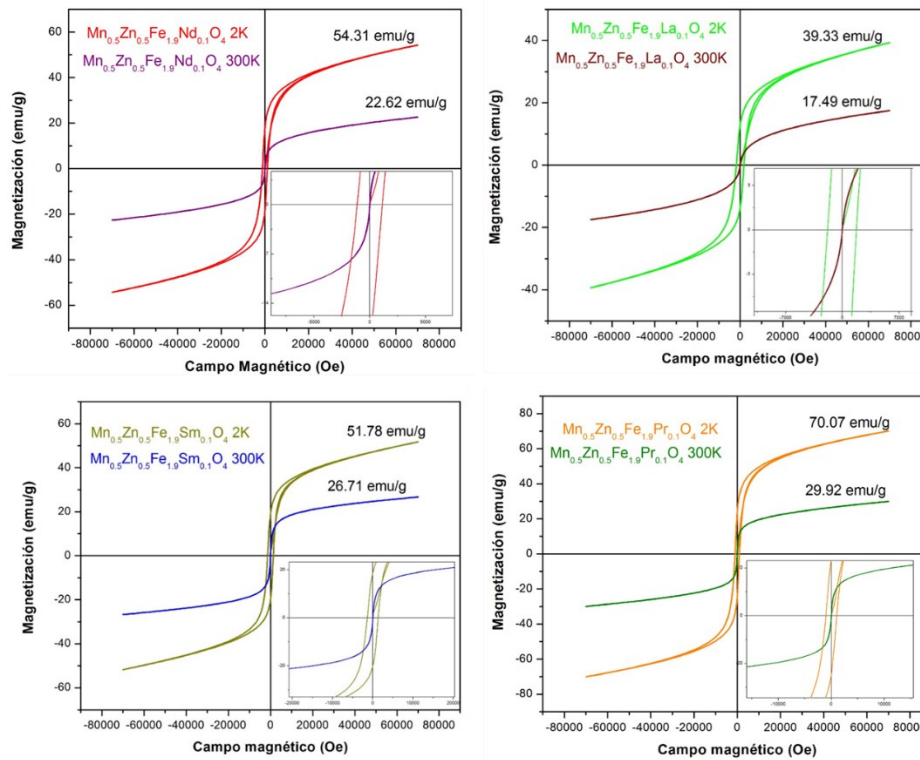
Precisamente en el mismo año, Jadhav, S. y con la asistencia de otros investigadores [70] investigaron la influencia de un recubrimiento en las propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas de NP de ferrita  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  utilizando una sencilla y rentable técnica de síntesis de coprecipitación (Figura 23). Se observó que el tamaño promedio de las NP obtenidas mediante TEM se sitúan en el rango de 12 a 15 nm y presentaron una buena separación con morfología casi esférica. Las propiedades magnéticas muestran que es de naturaleza superparamagnética, con coercitividad y remanencia insignificantes para cualquier muestra. La eficiencia de calentamiento de las NP en un campo magnético alterno se investigó utilizando el CAE. En base a estas características de la muestra, se sugiere que la ferrita  $\text{Mn}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$  puede ser un material candidato potencial para aplicaciones de hipertermia.



**Figura 23.** (a) Imágenes FE-SEM de NPs de  $MnZnFe_2O_4$  simples y recubiertas. (b) Patrones EDX de NPs de  $MnZnFe_2O_4$  simples y recubiertas [70].

En 2019, Ochoa Gamboa, D. L [71] sintetizó NP de espinela  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$  (TR: Nd, Sm, Pr y La) mediante el método de combustión, obtuvo el óxido de grafeno reducido (OGr), mediante el método de Hammers, y además, sintetizó los composites del sistema  $OGr/Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$  por método sonoquímico (Figura 24). Las NP de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$  (TR: Nd, Sm, Pr y La) y los composites se caracterizaron utilizando la técnica de XRD, la cual confirmó las fases cristalográficas deseadas y sin fases secundarias. La morfología de las muestras se analizó mediante SEM, y los resultados indicaron que las partículas son inferiores a 50 nm. Los nanocompuestos  $OGr/Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$ , se caracterizaron utilizando FTIR para verificar la presencia de grupos funcionales de OGr. Las propiedades magnéticas de estos nanocompuestos, que son aproximadamente 50 emu/g, fueron evaluadas mediante VSM. Estos compuestos de (OGr)/ferritas han sido estudiados por sus posibles aplicaciones en diversas áreas, como la eliminación de contaminantes orgánicos, la administración dirigida de fármacos, y en resonancia e hipertermia magnéticas.

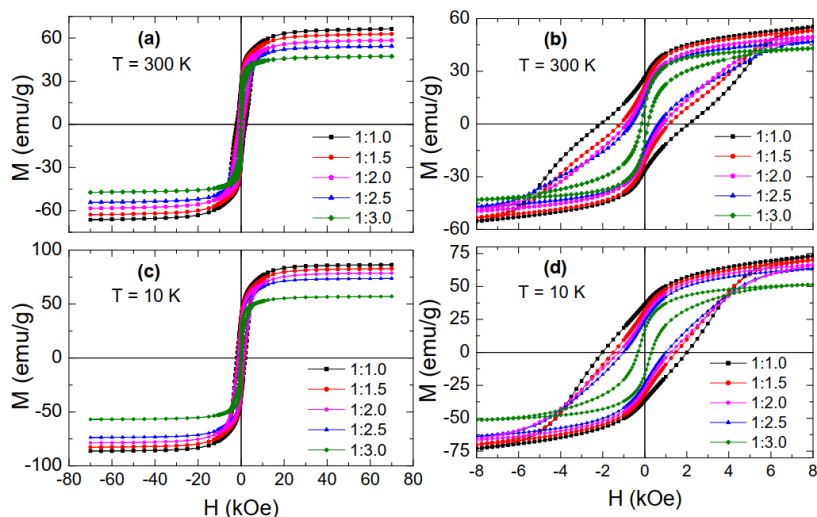




**Figura 24.** Curvas de histéresis de  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$  (TR: Nd, Sm, Pr y La) a 2 y 300 K [71].

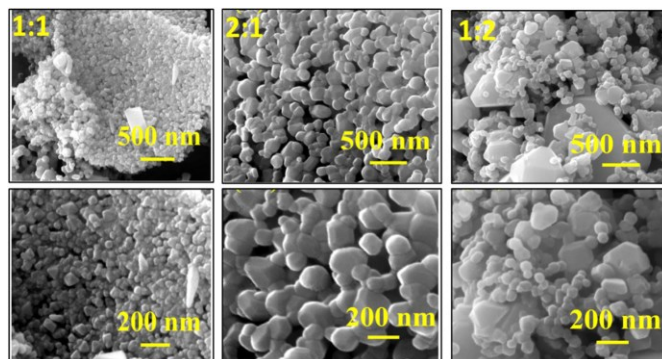
### 2.1.2. Antecedentes sobre síntesis de nanocompositos de ferritas con tierras raras mediante sol-gel asistido por autocombustión

En 2020, Algarou, N. con el apoyo de otros investigadores [72] estudiaron las características estructurales y magnéticas de los nanocompuestos de  $Sr_{0.5}Ba_{0.5}Sm_{0.02}Fe_{11.98}O_{19/x}(Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4)$  donde  $0,0 \leq x \leq 3,0$ . Estos nanocompuestos se sintetizaron utilizando el método sol-gel autocombustión en un solo paso (Figura 25). El análisis XRD de todas las muestras mostraron la existencia de las fases SrBaSmFe y NiZnFe en diferentes proporciones. La morfología de las nanopartículas reveló tres categorías de formas de partículas, como esférica, hexagonal y una combinación de ambas. Las curvas de histéresis magnética indicaron un comportamiento ferrimagnético de todas las muestras, tanto a 300 como a 10 K. Los valores de magnetización ( $M_s$ ,  $M_r$  y  $H_c$ ) fueron los más elevados para el valor de  $x = 1,0$  y se redujeron continuamente al aumentar la fracción en peso de NiZnFe.



**Figura 25.** Curvas de histéresis  $M(H)$ (a,b)  $T = 300$  K y (c,d)  $T = 10$  K [72].

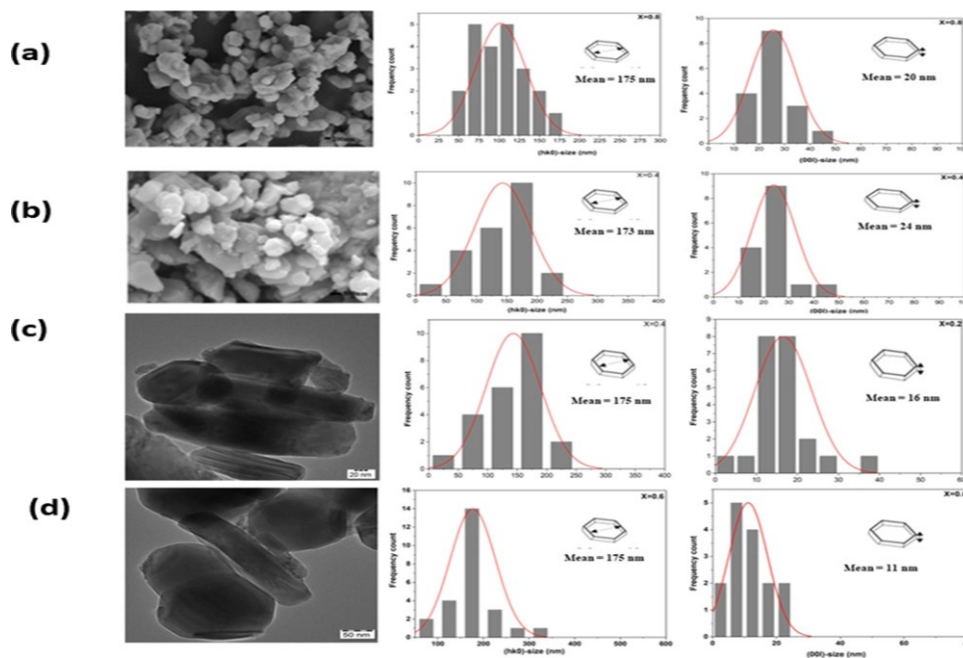
Por otro lado se siguen obteniendo investigaciones sobre nanocompositos de ferritas sustituidas con tierras raras como es el caso de Almessiere, M. y colaboradores en el 2021 [73] sintetizaron a través de un método de autocombustión sol-gel los nanocompuestos  $(\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Ga}_{0.01}\text{Gd}_{0.01}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_4)_x/(\text{ZnFe}_2\text{O}_4)_y$  (Figura 26). Se confirmó la buena cristalización y el tamaño de este estaba entre 39 y 52 nm. Se observó morfología cúbica con la ayuda de (SEM) y (TEM). Las propiedades eléctricas y dieléctricas del nanocomposito se exploraron con un analizador de impedancia con  $f \leq 3.0$  MHz, donde  $f$  es la frecuencia, y dentro del rango de temperatura entre 20 y 120 °C. Parámetros eléctricos y dieléctricos como, la energía de activación, la constante dieléctrica, la pérdida dieléctrica se midieron para cada una de las proporciones de composición dadas.



**Figura 26.** Imágenes SEM de los nanocompositos de  $(\text{CNGaGdFO})_x/(\text{ZFO})_y$  ( $x:y=1:1, 1:2, 2:1$ ) [73].

Más cerca en enero de 2023 Abarna, S. y colaboradores [74] sintetizaron los nanocompositos  $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19})_{1-x}(\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4)_x$  con  $(x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1)$  mediante el método de autocombustión sol-gel. Los análisis XRD confirmaron las fases

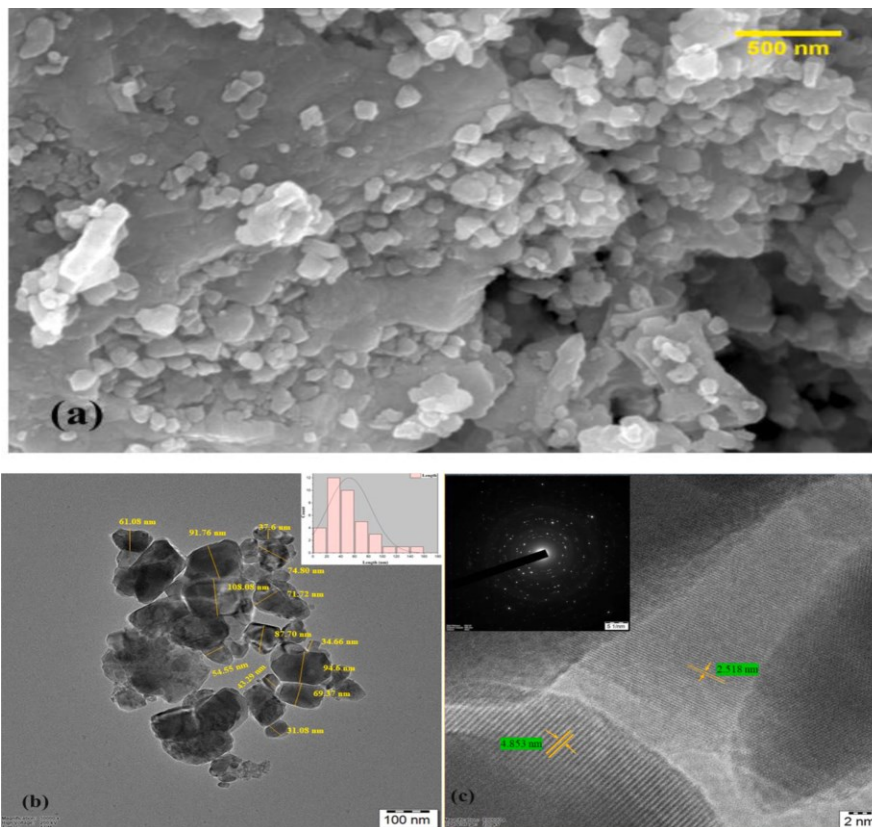
hexagonal y espinela de BSFO/ZCFO (Figura 27). La microscopía SEM conjunto con el análisis composicional arrojó la presencia tanto de la fase dura como de la blanda con forma de barra y no circular. El espectro FT-IR confirmó la formación del enlace M-O correspondiente a los sitios tetraédricos y octaédricos en la estructura de la ferrita. La respuesta magnética de las muestras sintetizadas se estudió mediante magnetometría de muestra vibratoria. Los nanopolvos preparados mostraron una coercitividad  $H_c$  de 6307 Oe para la ferrita dura pura, mientras que la ferrita espinela pura mostró una coercitividad de 80 Oe. Todas las muestras sintetizadas mostraron curvas M-H suaves y un único pico en las curvas  $dM/dH$  contra H, lo que indica que se han conseguido efectos completos de intercambio acoplado entre las fases. La magnetización de saturación aumenta con el incremento del contenido de ferrita espinela, mientras que la coercitividad tiende a disminuir con la misma variación en el contenido de espinela.



**Figura 27.** Micrografías SEM de  $(Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{12}O_{19})_{1-x}(Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4)_x$  junto con la distribución del tamaño de partícula [74].

Aún más reciente en 2023 K. Rekha y colaboradores [75] sintetizaron nanocompositos de ferrita  $(CoFe_2O_4)_x/(Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4)_{1-x}$  con  $(x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8)$  por el método de autocombustión sol-gel (Figura 28). Se reveló por DRX la formación de estructuras cúbicas centradas en las caras la formación del grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ . Los datos de espectroscopia FT-IR de las muestras se utilizaron para confirmar la presencia de

grupos funcionales y la síntesis satisfactoria de las ferritas. A partir de los resultados morfológicos se descubrió la estructura casi esférica de todas las muestras sintetizadas. Los análisis FE-SEM y TEM se realizaron al nanocomposito y estos muestran propiedades mejoradas en hipotermia magnética. La ( $M_s$ ), ( $H_c$ ) y ( $M_r$ ) de las muestras se estudiaron mediante magnetometría de muestras vibrantes, donde todas las muestras poseen una naturaleza ferromagnética. Se ha concluido que las propiedades magnéticas dependen de la concentración de la ferrita y la eficiencia de calentamiento magnético depende de la composición de las muestras.



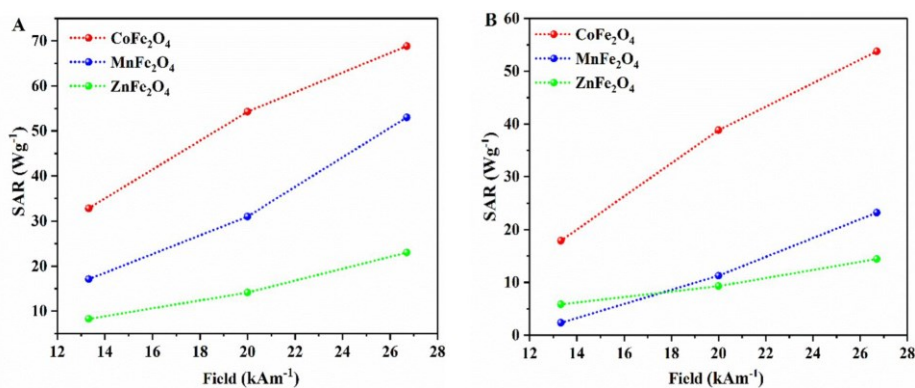
**Figura 28.** (a) Micrografía de FE-SEM, (b) Imágenes TEM y (c) Imagen HR-TEM con SAED de los compositos para un valor de  $x = 0.2$  [75].

### 2.1.3. Antecedentes sobre el uso de ferritas sin ser sustituidas por tierras raras en hipotermia magnética.

Las NP de óxido de hierro son ampliamente investigadas debido a sus propiedades magnéticas ajustables y a su potencial como agentes diagnósticos (por ejemplo, como agentes de contraste para imágenes de resonancia magnética) y terapéuticos (por ejemplo, administración y liberación de fármacos e HM). Al ser excitadas con un campo

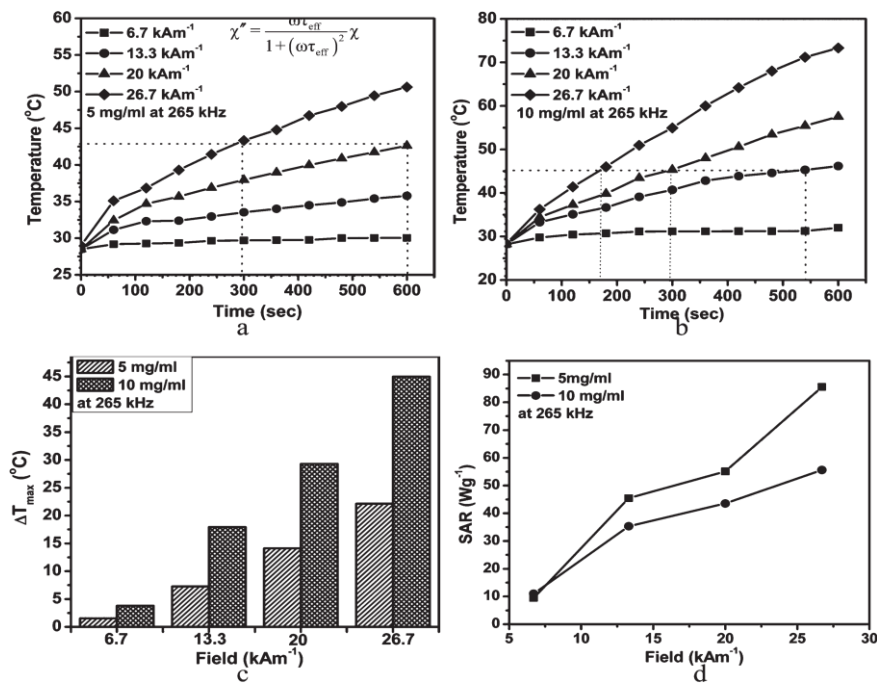
de corriente alterna, estos materiales pueden transformar la energía electromagnética en calor, y este calor generado puede ser utilizado para destruir células cancerosas o microbios patógenos. En la hipertermia magnética, el calentamiento puede ocurrir mediante cualquiera de estos tres mecanismos: (1) calentamiento por corrientes parásitas debido a los efectos de la inducción; (2) calentamiento por fricción inducido por la interacción entre las nanopartículas y el medio circundante, y (3) pérdidas de relajación e histéresis magnética [54].

En 2020 Salokhe y otros colaboradores utilizando el método de descomposición sintetizaron nanopartículas magnéticas (MNP) de  $MFe_2O_4$  sustituyendo M por Co, Mn y Zn (Figura 29). Se caracterizaron las nanopartículas obtenidas mediante DRX, FTIR, Raman y espectroscopia Mossbauer, que corroboraron la síntesis de ferrita espinela cúbica de fase pura con grupo espacial  $Fd\bar{3}m$ . El tamaño, la morfología y el análisis de la composición se realizaron mediante HRTEM y EDX, donde se observó que el tamaño de los MNP era inferior a 10 nm. El rendimiento de hipertermia magnética de los MNP obtenidos se evaluó mediante experimentos de calentamiento por inducción en un rango de campo magnético de 13.3-26.7  $kAm^{-1}$ . Los valores de (CAE) y la potencia de pérdida intrínseca (ILP) se determinaron a diferentes campos magnéticos para evaluar su potencial para la terapia de hipertermia magnética. Las MNP de  $CoFe_2O_4$  muestran un aumento máximo de temperatura de 25 y 35 °C para concentraciones de 5 y 10 mg/mL con aumento de temperatura umbral [76].



**Figura 29.** Gráficos que muestran los valores de CAE obtenidos para  $CoFe_2O_4$  (rojo),  $MnFe_2O_4$  (azul) y  $ZnFe_2O_4$  (verde) utilizando 5 mg/mL (A) y 10 mg/mL (B). Concentración de MNPs a una amplitud de campo de 13.3-26.7  $k/Am$  [76].

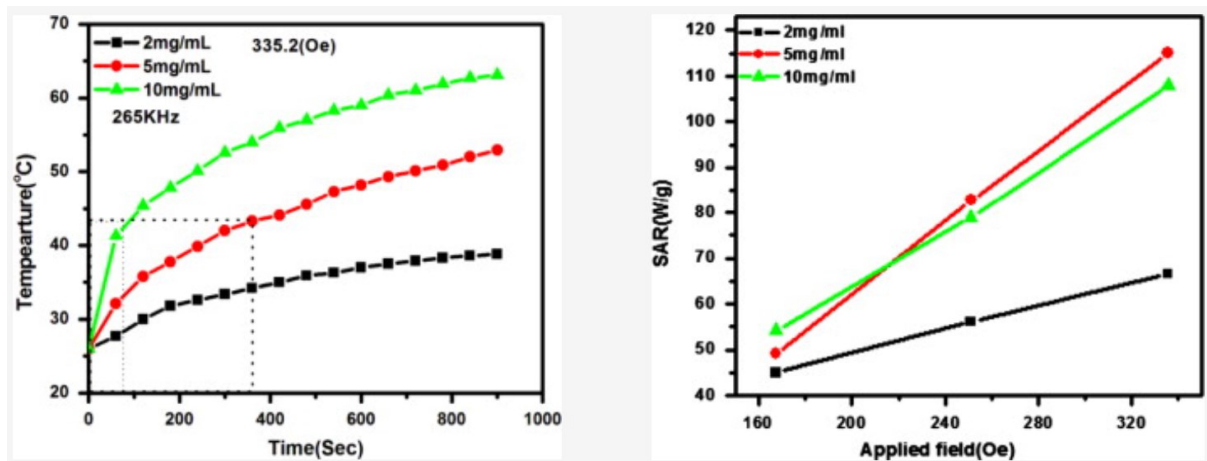
En otras investigaciones Khot y colaboradores estudiaron el comportamiento de nanopartículas de ferritas al ser calentadas por inducción magnética (Figura 30). En este estudio se prepararon nanopartículas de  $MgFe_2O_4$  con tamaños de 20 nm mediante un método de combustión y se han recubrieron con dextrano para sus posibles aplicaciones en hipertermia [77]. El estudio de calentamiento demostró un aumento de la temperatura de autocalentamiento de hasta 50.25 °C y 73.32 °C, utilizando amplitudes de campo magnético, de 6.7 k/Am a 26.7 k/Am a concentraciones de 5 mg/mL y 10 mg/mL en agua, respectivamente. Las nanopartículas recubiertas de dextrano mostraron una tasa de absorción específica (CAE) máxima de unos 85.57 W/g a 26.7 k/Am (265 kHz). Estos hallazgos indican que las nanopartículas producidas pueden ser empleadas como agentes de calentamiento en hipertermia magnética.



**Figura 30.** Curva de temperatura en función del tiempo (5 mg/mL (a), 10 mg/mL (b), (c) aumento real de la temperatura ( $\Delta T_{max}$ ) para nanopartículas recubiertas y, (d) CAE a amplitudes de 6.7 a 26.7 k/Am [77].

En un estudio realizado por Nikam y colaboradores [78] sobre las propiedades estructurales, magnéticas y magnetotérmicas de las NP de  $Co_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$  (CZF NPs) con respecto a la posible aplicación en tratamientos de HM; se obtuvieron resultados satisfactorios (Figura 31). Las CZF NPs fueron sintetizadas mediante el método de coprecipitación química, las cuales fueron caracterizadas por DRX donde resultó que

se obtuvo la fase de espinela cúbica esperada sin impurezas. Se analizó la morfología de las partículas mediante (TEM) revelando la forma casi esférica de las nanopartículas con tamaño promedio de 19 nm. Utilizando un magnetómetro (VSM) se midieron las propiedades magnéticas de las NPs a temperatura ambiente, y además se evaluó su capacidad de calentamiento mediante inducción magnética y arrojó un valor máximo de CAE de 114.98 W/g para una concentración de muestra de 5 mg/mL (265 kHz, 335.2 Oe).



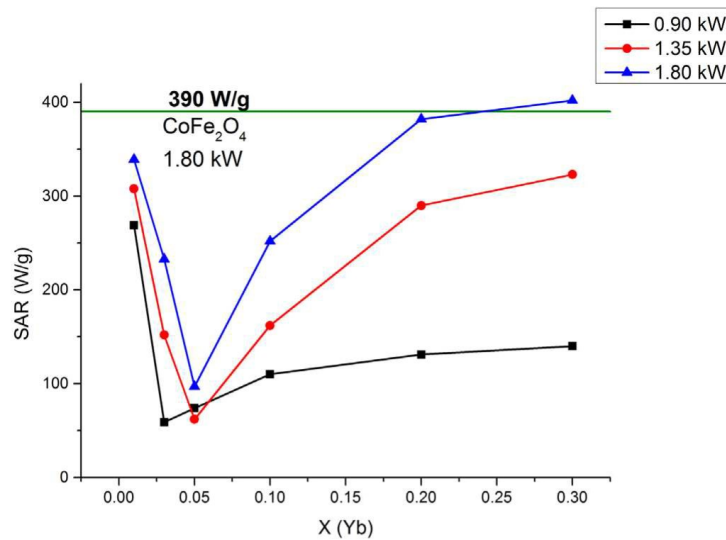
**Figura 31.** (a) Curva de Temperatura vs tiempo a las distintas concentraciones y, (b) CAE de las muestras [78].

#### 2.1.4. Antecedentes sobre el uso de ferritas sustituidas por tierras raras en hipertermia magnética.

Como bien se menciona en la introducción, las tierras raras se convirtieron en aditivos o dopantes prometedores en la estructura de espinela en ferritas, debido al simple hecho de que todas sus propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas y magnetotérmicas han mejorado considerablemente. Por lo que algunas investigaciones recientes demuestran lo anterior.

Con el objetivo de sintetizar y evaluar las aplicaciones potenciales de las NP de ferrita de cobalto dopadas con tierras raras en el tratamiento del cáncer mediante hipertermia, en el año 2016 Virlan y colaboradores sintetizaron ferritas de cobalto con fórmula de  $\text{CoFe}_{2x}\text{RE}_x\text{O}_4$  (donde  $\text{RE}=\text{Yb}, \text{Dy}, \text{Gd}$  y  $x=0.01-0.3$ ) mediante el método de coprecipitación. Los análisis XRD y EDX indicaron la separación de fases para un alto contenido en tierras raras con la aparición de fases secundarias  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  y  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ , lo que

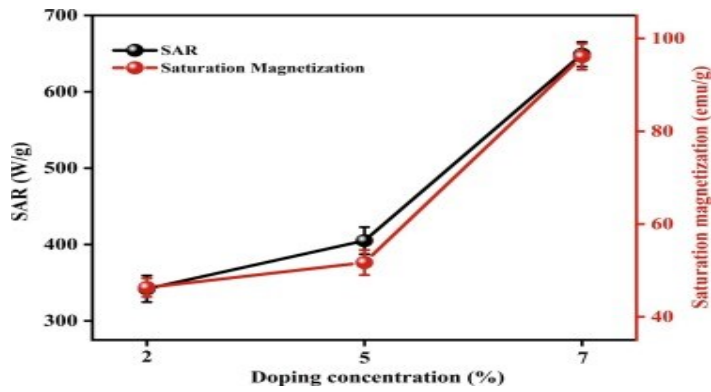
provoca cambios no deseados en las propiedades magnéticas de las nanopartículas y, por consecuencia, en la tasa de absorción específica (CAE) (Figura 32). Las mediciones magnéticas y de la tasa de adsorción específica sugieren aumentos de la magnetización de saturación y del valor CAE en las ferritas dopadas, en comparación con la ferrita simple, de hasta un 26% y un 15% para las muestras dopadas con Dy y Gd respectivamente [79].



**Figura 32.** Variación del CAE con la concentración de dopante. La línea verde representa la línea de referencia para el CAE de la ferrita de cobalto simple a una potencia de 1,8 kW [79].

En un estudio realizado en el año 2022 por Hazarika y colaboradores se demostró que las ferritas dopadas con tierras raras son materiales prometedores para aplicarlos en el tratamiento de hipertemia magnética. Por el método de coprecipitación se sintetizaron ferritas dopadas con Tb con el fin de evaluar sus propiedades morfológicas, estructurales y magnéticas. Las muestras sintetizadas se caracterizaron por XRD, FTIR, TEM y SEM y todas confirmaron la conformación estructural y la pureza de las fases (Figura 33). Además, se realizó un análisis termogravimétrico para la estabilización térmica y para verificar la formación de una fase estable. El dopaje con terbio (Tb) resulta en un incremento de la magnetización de saturación, así como en una disminución tanto de la coercitividad como de la retentividad. La eficiencia de calentamiento de las NPs dopadas se caracterizaron midiendo el CAE. La magnetización de saturación mejorada y el valor CAE enriquecido permiten que los MNP dopados para aplicaciones de hipertermia magnética sean excelentes con una eficacia excelente [80].





**Figura 33.** CAE VS Concentración de dopante [80].

En el mismo año Hemalatha y colaboradores centraron su estudio en la síntesis de NP de ferritas sustituidas con samario para su aplicación en HM. El método de síntesis utilizado fue sol-gel, donde las nanopartículas se funcionalizaron con oleilamina (OAm) y alcohol polivinílico (PVA). Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron mediante (DRX), (FTIR), (TEM), UV-VIS (UV-DRS), (TGA) y (VSM). A partir de los datos de XRD, el tamaño del cristalito estimado de la ferrita dopada con samario recubierta de oleilamina (OAm-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:Sm) y de la ferrita recubierta de PVA3O<sub>4</sub> (PVA- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:Sm) fueron de 9,5 nm y 10,9 nm, respectivamente. Las imágenes TEM se visualizaron como una estructura esférica con aglomeración reducida. UV-DRS arrojó un valor de banda prohibida de 2,3 eV y 2,0 eV respectivamente (Figura 34). Las propiedades magnéticas mostraron un comportamiento superparamagnético. El estudio de citotoxicidad en la línea celular L929 muestra que tanto la oleilamina como la magnetita dopada con samario recubierta de PVA fueron menos tóxicas y biocompatibles en comparación sin recubrimiento. El estudio de hipertermia revela un aumento de la temperatura en pocos segundos con un alto valor de (CAE), lo que confirmó la eficacia del material para la aplicación de hipertermia [81].

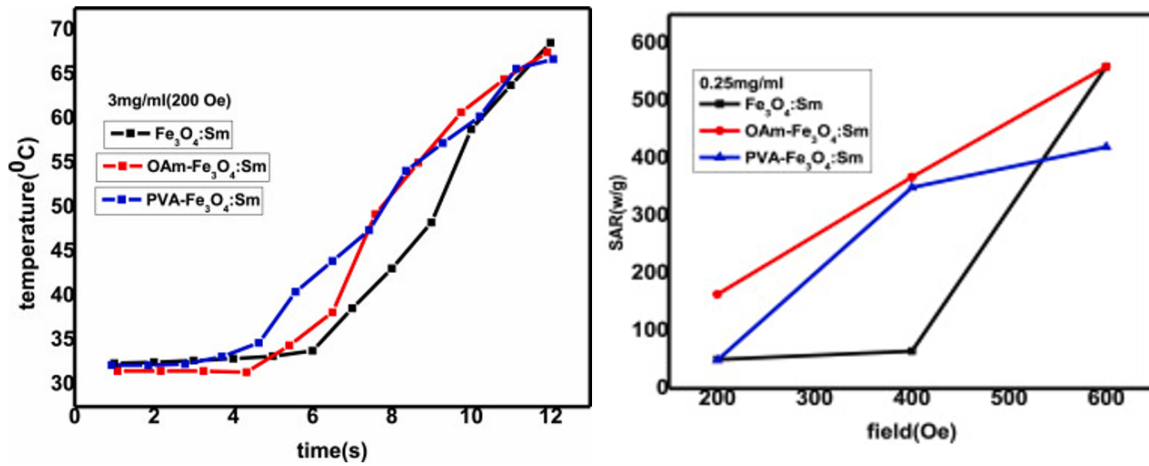


Figura 34. a) Curva de temperatura vs tiempo. b) CAE [81].

Posteriormente en el año 2023 Nguyen y colaboradores presentaron el trabajo donde estudian el impacto del contenido de Gd en las características estructurales de una nanoferrita. Las imágenes de alta resolución de TEM revelan que la ferrita dopada con Gd presenta una distribución estrecha en las estadísticas de tamaño entre 9 y 12,5 nm. Curiosamente, el análisis de diferentes muestras preparadas revela que tanto la magnetización de saturación como la anisotropía magnética disminuyen simultáneamente con el aumento de la banda prohibida, mientras que permanecen independientes del valor de CAE (Figura 35). En un caso específico de Fe<sub>2.75</sub>Gd<sub>0.25</sub>O<sub>4</sub> muestra donde el valor óptimo de x es 0,25, el valor más alto de CAE obtenido es de 237,4 W/g. La evidencia teórica y experimental demuestra plenamente que el dopaje es un enfoque eficaz para aplicaciones de hipertermia [82].

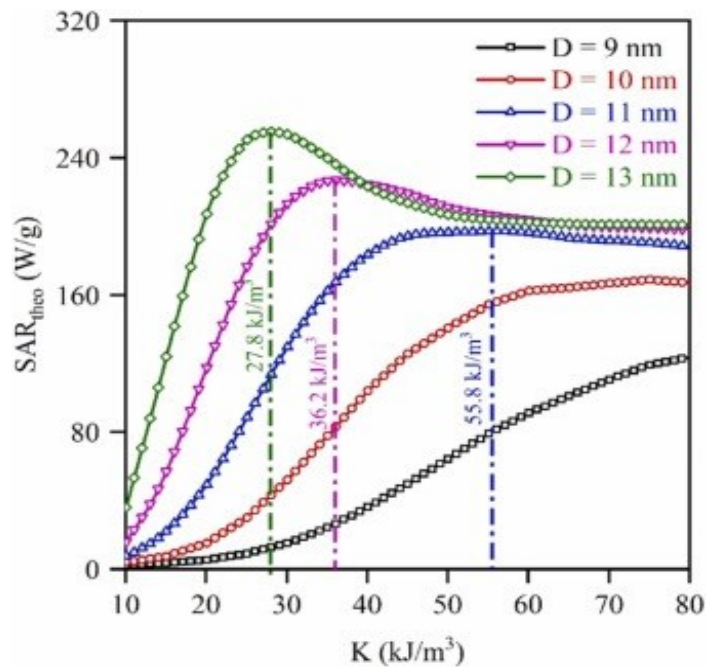


Figura 35. CAE vs CM [82].

## 2.2. Análisis crítico

De acuerdo con las investigaciones más recientes, se llega a la conclusión de que los nanocompositos basados en nanoferritas sustituidas con tierras raras son consideradas como opciones viables para diversas aplicaciones en áreas como la biomedicina, la electrónica y la farmacología, entre otras; debido a que mejoran sus propiedades magnéticas, térmicas, ópticas, eléctricas, estructurales y morfológicas. Las propiedades magnéticas de las NP de ferrita tipo espinela están determinadas principalmente por la distribución de cationes y las interacciones magnéticas en los sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B). Así entonces numerosos investigadores han demostrado que al tener pequeñas concentraciones de TR se transforma la estructura de tal manera que se benefician las propiedades intrínsecas de las ferritas debido a la anisotropía magnetocristalina. Por otro lado, si se aumenta la concentración de TR, eventualmente se pierden dichas propiedades debido a los momentos magnéticos y radios iónicos de las tierras raras, que tienen un tamaño mayor que el radio iónico del hierro. Por ello con solo pequeñas cantidades de estas TR es suficiente para aumentar los momentos magnéticos y por consiguiente mejorar las propiedades magnéticas del nanocomposito. La terapia de hipertermia magnética utilizando este tipo de NP es una alternativa viable para combatir el cáncer. Cuando se utilizan una dosificación no excesiva de NP magnéticas en hipertermia el campo magnético aplicado por ellas se convierte en calor,

y este calor óptimo actúa sobre las células cancerosas exterminándolas. Una forma de medir la eficiencia de calentamiento es midiendo el coeficiente de absorción específica (CAE) que no es más que el parámetro que caracteriza la conversión magnetotérmica de las NP por eso se prefiere un valor de este parámetro alto para una alta eficacia de calentamiento. Este alto valor de CAE implica que una baja concentración de internalización de NP magnéticas sería suficiente para producir el calor óptimo para matar las células cancerosas. Este método ha recibido una atención significativa debido a su capacidad para disminuir los efectos adversos de los tratamientos clínicos. Por esta razón, gran parte de la investigación en esta área se ha enfocado en el desarrollo de nanocompositos de ferritas, que destacan por sus elevadas propiedades magnéticas y resultados prometedores.

Los procesos de fabricación de materiales compuestos permiten un ajuste óptimo de los valores de anisotropía. Cabe recalcar que se tiene conocimiento, de que el diseño y ajuste de la composición, tamaño y forma de los nanocompuestos, puede mejorarse por lo que se utilizan diversos métodos de síntesis como: sol-gel asistido por autocombustión, coprecipitación, microemulsión, hidrotermal, entre otras para mejorarlas y especialmente que muestren un gran rendimiento en la aplicación adecuada. Estos estudios muestran que es muy posible e interesante estudiar, sintetizar y caracterizar los nanocompositos propuestos en este proyecto, así como estudiar sus propiedades estructurales, magnéticas y magnetotérmicas.

### **2.3. Hipótesis**

Es posible obtener nanocompositos de ferritas de fórmula  $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$  ( $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) con propiedades ferromagnéticas y adecuadas propiedades magnetotérmicas para su posible aplicación en hipertermia magnética.

### **2.4. Objetivo general**

Sintetizar, caracterizar y estudiar las propiedades estructurales, magnéticas y magnetocalóricas de los nanocompositos de ferritas  $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$  ( $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ).

## 2.5. Objetivos específicos

- ✓ Sintetizar y obtener los nanocompositos de ferritas  $(\text{CoEu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_x/(\text{Zn}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Sm}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_4)_{1-x}$  de diferentes composiciones por el método sol-gel asistido por autocombustión.
- ✓ Obtener los espectros IR de las muestras sintetizadas para corroborar la pureza de estas, los grupos funcionales y la estructura de los granos.
- ✓ Caracterizar estructural y morfológicamente por DRX, SEM, TEM y UV-Vis todos los compuestos obtenidos.
- ✓ Caracterizar magnéticamente (curvas de histéresis, curvas Zero Field Cool-Field cooling,  $T_c$ ) las muestras sintetizadas.
- ✓ Caracterizar mediante el CAE (Coeficiente de Absorción específica) los nanocompositos de ferritas obtenidos.

## 2.6. Metas

### 2.6.1. Metas académicas y científicas

- ✓ Obtener el grado de Maestra en Ciencias con Orientación en Química de los Materiales.
- ✓ Presentar avances de tesis en congresos y/o seminarios.
- ✓ Obtener las habilidades, capacidades y conocimientos actuales acerca de la síntesis de nanopartículas magnéticas y sus propiedades.
- ✓ Publicar al menos un artículo científico en una revista indexada en el JCR.

## 3. Materiales y métodos

---

### 3.1. Materiales

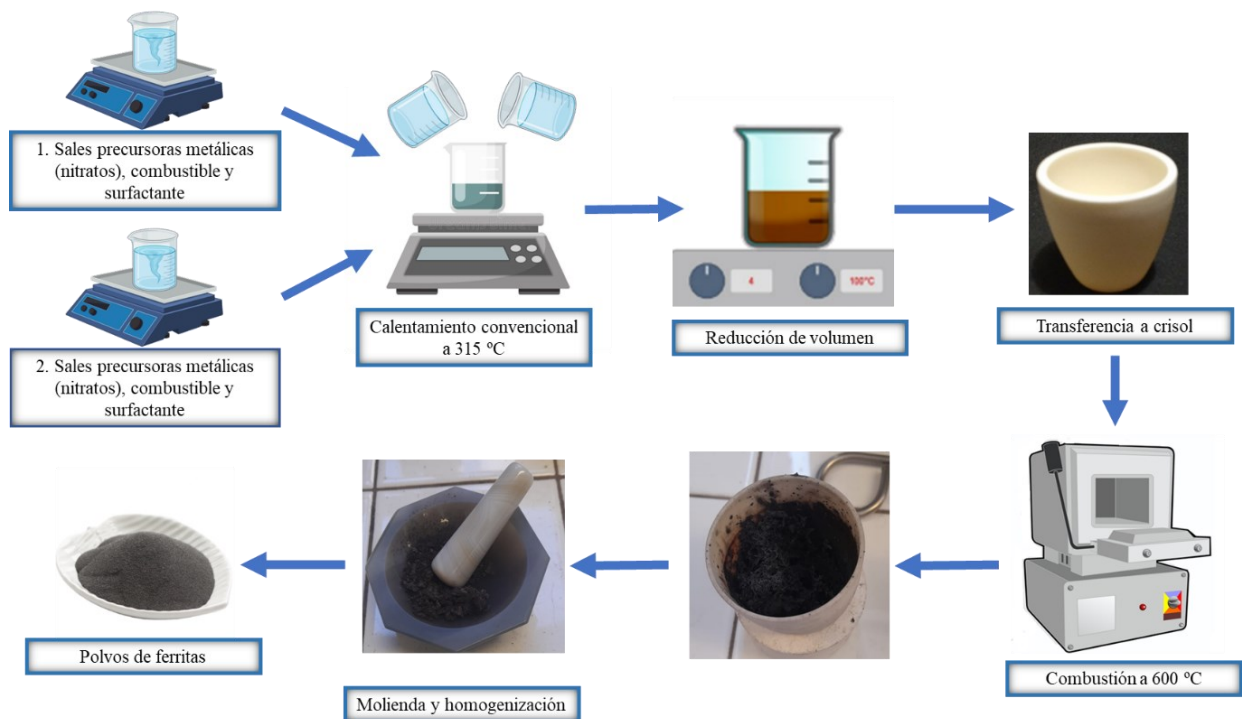
Nitrato de cobalto (II) hexahidratado ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 98.0%, nitrato de europio (III) pentahidratado ( $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 99.9%, nitrato de zinc (II) hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 98.0%, nitrato de manganeso (II) tetrahidratado ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 98.0%, nitrato de hierro (III) nonahidratado ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 98.0%, nitrato de samario (III) hexahidratado ( $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 99.9% , además de glicina ( $\text{C}_6\text{H}_9\text{NO}_6$ ) 98.5% como combustible y bromuro de hexadeciltrimetilamonio ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$ ) 98.0% como surfactante y dextrano  $\text{H}(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x\text{OH}$  99.0 % como agente de recubrimiento; todos fueron adquiridos por Sigma Aldrich.

### 3.2. Síntesis de los nanocompositos

Como se mencionó en la sección 1.6, el método de síntesis de sol-gel asistido por autocombustión ha emergido como una técnica prometedora para la preparación eficiente de nanocompuestos de ferritas. Este método integra la flexibilidad del proceso sol-gel con la rapidez y sencillez de la autocombustión, lo que facilita la obtención de materiales con una composición exacta, alta pureza y uniformidad. En particular, en el caso de las ferritas, este método ha demostrado ser efectivo para la obtención de nanocompuestos con propiedades magnéticas, ópticas y eléctricas optimizadas, lo que los hace candidatos atractivos para una variedad de aplicaciones, incluyendo la tecnología, la electrónica y la biomedicina.

Los nanocompositos de ferrita  $(\text{CoEuFeO})_x/(\text{ZnMnSmFeO}_4)_{1-x}$  ( $x=0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$ ) se sintetizaron en el laboratorio por el método combinado sol-gel asistido por autocombustión, un método que se caracteriza por ser de bajo costo, utilizar bajas temperaturas de síntesis y tener un mejor control sobre la estequiometría y morfología del sólido. Como se observa en la figura 36, se prepararon 2 soluciones acuosas con cada ferrita por separado donde en cada vaso de precipitado se añadieron los nitratos metálicos correspondientes a cada ferrita. En un primer vaso se prepararon las sales metálicas  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  en agua bidestilada, pesadas previamente en cantidades estequiométricas; a continuación, se añadieron el combustible (Glicina) y el surfactante (CTAB) en esta solución acuosa. Luego, en el otro vaso se prepararon otra solución acuosa en agua bidestilada con las sales metálicas  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y a esta solución también se le añadieron el combustible y el surfactante respectivamente. La relación

molar de nitratos metálicos con respecto a el combustible y el surfactante fue de 1:0.8:0.1 respectivamente durante todo el experimento. Posteriormente se mezclaron ambas soluciones acuosas en un solo recipiente el cual se somete a agitación continua de 6 Hz y calentamiento convencional de 315 °C para obtener una reducción de volumen. Luego que se formó el gel, este recipiente se introduce en un horno tipo mufla precalentada previamente a 600 °C, donde se desencadena la autocombustión debido a utilizar la glicina como combustible, este proceso ocurre muy rápido debido a la temperatura con la que se trabaja. Se formó un producto en polvo debido a la evaluación de un gran volumen de gases durante la reacción de los nitratos metálicos con el agente quelante o combustible. Luego los polvos obtenidos de cada muestra correspondiente a cada valor de x se molieron en un mortero de Ágata durante 10 minutos, esto para garantizar un tamaño homogéneo de nanopartículas. Posteriormente cada muestra se envasó en un vial de tapa rosca para luego llevar a caracterizar por las técnicas propuestas.



**Figura 36.** Diagrama esquemático de la síntesis de los nanocompuestos de ferritas por el método sol-gel asistido por autocombustión.

### 3.3. Ajuste de parámetros para obtener la síntesis de nanocompositos.

En la siguiente Tabla 1. se muestran los criterios a tener en cuenta para el diseño de experimentos para obtener de la manera más pura los nanocompositos de ferrita, en este caso se realizó el ajuste de 5 variables: el combustible a utilizar para provocar la autocombustión; el surfactante o tensoactivo para provocar una disminución del tamaño de nanopartícula y mejorar su dispersión en medios acuosos; la temperatura de autocombustión realizada en la mufla con el objetivo de evaluar el efecto de la temperatura en las propiedades de los compuestos; la duración del tratamiento térmico empleado con el propósito de reducir o aumentar el tiempo del procedimiento experimental y además de estudiar cómo se puede influir en la cristalinidad, la fases y la distribución del tamaño de partícula y otras propiedades; y por último las relaciones molares de los nitratos con el combustible y surfactante respectivamente.

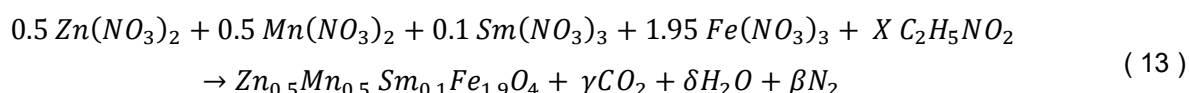
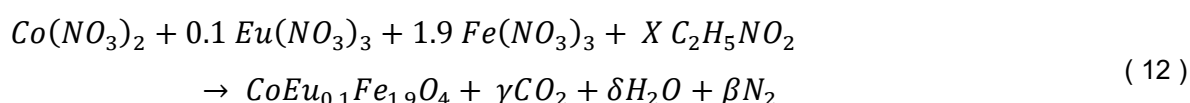
**Tabla 1.** Criterios para diseño de experimentos para la síntesis de nanocompositos.

Combustible	Surfactante	Combustión	Tratamiento Térmico		Relaciones molares	
			T(°C)	Tiempo (h)	Nitratos: Combustible	Nitratos: Combustible: Surfactante
Glicina	CTAB	350°C	900	4	1:1	1:0.8:0.1
Ácido cítrico	Tritón X-100	600°C	500	4	1:0.8	-
-	SDS	-	600	1	-	-
-	-	-	Sin tratamiento		-	

### 3.4. Reacciones que ocurren en la síntesis

En el proceso de síntesis de las nanopartículas de ferritas con fórmula F1 y F2 por reacción de combustión, se calculó la proporción de mezcla de cada reactivo basándose en los criterios de termodinámica de la química de propelentes y explosivos propuesto por Jain *et al.* [83].

Para determinar las cantidades de combustible, se aplicaron los principios de los comburentes químicos, considerando la siguiente reacción global (Ecuación 12 y 13):





Teniendo en cuenta los estados de oxidación de los elementos reactivos son: Co=+2; Mn=+2; Zn=+2; Eu=+3; Sm=+3; Fe=+3; C=+4; H=+1; N=0 debido a que la combustión se hace cero. Y, tomando en cuenta la ecuación para calcular la cantidad molar de reactivo glicina (Ecuación 12 y 13):

$$\Sigma(\text{coef. elem. reductores} \times \text{valencia}) + \Sigma(\text{coef. elem. oxidantes} \times \text{valencia}) = 0 \quad (14)$$

Donde:

Reductores: coeficientes estequiométricos del combustible utilizado

Oxidantes: coeficientes estequiométricos de las sales metálicas(nitratos)

El balance de cargas queda de la siguiente forma:

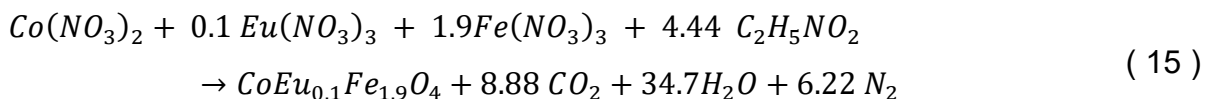
$$(-10)Co(NO_3)_2 + ((-15) \cdot 0.1)Eu(NO_3)_3 + (-15 \cdot 1.9)Fe(NO_3)_3 + 9x C_2H_5NO_2 = 0$$

$$[(-10) + (-1.5) + (-28.5)] + 9x = 0$$

$$9x = 40$$

$$x = 4.44$$

Siendo x=4.44 la cantidad molar de glicina que se necesita para obtener un mol de la ferrita de Co/Eu. Realizando el balance de la reacción quedaría de la forma siguiente:



Para el caso de la segunda ferrita el balance de cargas queda de la siguiente forma:

$$((-10) \cdot 0.5)Zn(NO_3)_2 + ((-10) \cdot 0.5)Mn(NO_3)_2 + ((-15) \cdot 0.1)Sm(NO_3)_3 +$$

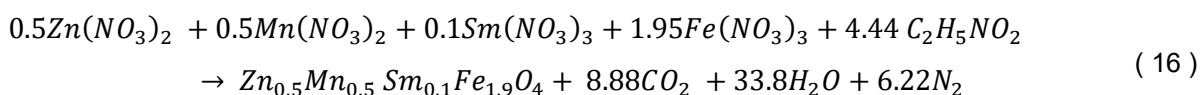
$$(-15 \cdot 1.9)Fe(NO_3)_3 + 9x C_2H_5NO_2 = 0$$

$$[(-5) + (-5) + (-1.5) + (-28.5)] + 9x = 0$$

$$9x = 40$$

$$X = 4.44$$

Siendo x=4.44 la cantidad molar de glicina que se necesita para obtener un mol de la ferrita de Mn/Zn/Sm. Realizando el balance de la reacción quedaría de la forma siguiente:



### 3.5. Recubrimiento de los nanocompositos con dextrano.

El recubrimiento de nanopartículas de ferrita destinadas a la hipertermia magnética tiene como propósito mejorar su estabilidad coloidal y aumentar su biocompatibilidad. Además, este recubrimiento contribuye a evitar la aglomeración de las nanopartículas, optimizando su dispersión en medios biológicos y su efectividad terapéutica. En la figura 36 se muestra el procedimiento utilizado para recubrir las nanopartículas de ferrita antes sintetizadas. El procedimiento trató de la siguiente manera, en dos vasos de precipitados por separado se prepararon dos soluciones acuosas en las cuales se añadieron 25 mg de NP y la misma cantidad de dextrano, donde el solvente utilizado fue 2.5 mL de una dilución de 0.5 M NaOH. Posteriormente el vaso de precipitados que contiene las nanopartículas se dispersó en un baño ultrasónico, una vez dentro del baño, se añadieron gota a gota la dilución de dextrano previamente preparada. En el baño ultrasónico se dejó esta solución dispersándose hasta las 4 horas con rampas de tiempo de 30 minutos con un descanso de 10 minutos para que el equipo no sufriera. Después de transcurrido el tiempo, se realizaron lavados con agua bidestilada para eliminar los componentes no reaccionados con el dextrano y recuperar el máximo de material magnético recubierto. Estos lavados se efectuaron mediante decantación magnética, que consiste en enjuagar el material mientras se coloca un imán en la parte inferior del vaso de precipitados para atraer todo el material magnético posible. Este procedimiento se repitió tres veces con el fin de purificar la mayor cantidad posible. Finalizando este procedimiento el material se dejó secando en una estufa a 60 °C durante 24 h, donde después de transcurrido este tiempo se obtuvo el producto final que se aprecia en la Figura 37.



**Figura 37.** Diagrama esquemático del proceso de recubrimiento de los nanocompositos obtenidos.

### 3.6. Disposición de residuos

Con el objetivo de minimizar el impacto ambiental y garantizar la seguridad de la comunidad universitaria, la disposición de residuos en la Facultad de Ciencias Químicas (FCQ) de la Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL) se rige por una normativa específica que asegura el manejo adecuado y seguro de los desechos generados, y además establece procedimientos claros para la segregación, almacenamiento y eliminación de estos residuos. Los residuos se clasifican en diferentes categorías, tales como residuos peligrosos, biológicos, y no peligrosos, y cada tipo de residuo tiene un tratamiento particular conforme a la normativa de la FCQ. De acuerdo con lo previamente mencionado, seguimos el reglamento de disposición de residuos de la FCQ, descrito en la Tabla 2. Durante la síntesis de ferritas, los residuos generados se colocaron en el “Contenedor A”, que contiene soluciones inorgánicas derivadas de los precursores. En el proceso de recubrimiento con dextrano, los residuos ácidos inorgánicos también se depositaron en el “Contenedor A”. Los materiales consumibles de laboratorio, como toallas sanitarias y guantes, se descartaron en contenedores etiquetados como “Basura Industrial”. Los desechos generados, como jeringas, filtros de plástico y pipetas de Berel, fueron depositados en el contenedor de “Plástico Impregnado con Sustancias Peligrosas”.

**Tabla 2.** Disposición de residuos.

<b>Residuo</b>	<b>Contenedor</b>
Soluciones salinas de pH=6-8, sales, ácidos y bases inorgánicos	<b>A</b>
Sólidos inorgánicos, sales inorgánicas.	<b>B</b>
Orgánico: muy toxico, cancerígeno, orgánico.	<b>E Orgánico</b>
Contenedores vacíos que contuvieron reactivos o residuos peligrosos	<b>Plástico Impregnado con sustancias peligrosas</b>
Sanitas y/o guantes impregnados con residuos peligrosos	<b>Basura Industrial</b>

### 3.7. Técnicas de caracterización de los nanocompositos

#### 3.7.1. Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica fundamental utilizada en la caracterización de materiales cristalinos. Esta técnica se basa en la interacción de los rayos x con los átomos de un cristal, produciendo patrones de difracción que revelan información detallada sobre la estructura cristalina del material. El principio básico de DRX se fundamenta en la Ley de Bragg, que relaciona los ángulos de incidencia y los planos cristalinos con las longitudes de onda de los rayos X. Cuando un haz de rayos X incide sobre un cristal, los planos atómicos dentro del cristal reflejan los rayos en diferentes direcciones. La técnica permite determinar una amplia gama de propiedades estructurales de los materiales a estudiar. Entre estas, se incluyen la identificación de las fases cristalinas, el análisis de la pureza de las muestras, la determinación del tamaño de los cristales mediante la ecuación de Debye-Sherrer, y la evaluación de la tensión y la distorsión de en la red cristalina. En la práctica, la DRX se realiza utilizando un difractómetro de rayos X, que consiste en una fuente de rayos X, un portamuestras y un detector. El análisis de los patrones de difracción obtenidos proporciona una “huella digital” del material, que puede compararse con bases de datos de difracción para la identificación de fases y el análisis estructural detallado [84].

Con el objetivo de analizar la estructura cristalina de un material y la identificación de las fases, se realizaron mediciones de difracción de rayos x (DRX) utilizando un difractómetro Empyrean Panalytical (Figura 38) operando a 40 kV y 30 mA con radiación de Cu K $\alpha$  ( $\lambda=1.5406$  Å), la intensidad fue medida en el intervalo de  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $85^\circ$  con un tamaño de paso de 0.5 s. Este difractómetro se encuentra ubicado en el Laboratorio de Investigación e Innovación de Materiales de Construcción de la FIC de la UANL.



**Figura 38.** Difractómetro Empyrean Panalytical.

### 3.7.2. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica analítica empleada para identificar y estudiar moléculas mediante la absorción de radiación infrarroja. Este método es fundamental en la caracterización de materiales en diversas disciplinas. La radiación infrarroja induce vibraciones en las moléculas, estas vibraciones corresponden a movimientos de estiramiento y flexión de los enlaces químicos dentro de la molécula, y cada tipo de enlace y grupo funcional de una molécula absorbe energía infrarroja a frecuencias específicas, creando un patrón único conocido como espectro infrarrojo. Las regiones del espectro IR en las cuales se mide son las siguientes: Infrarrojo cercano ( $14000-4000\text{ cm}^{-1}$ ): Menos utilizado en análisis cualitativo. Infrarrojo medio ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ): Región más comúnmente utilizada, ya que proporciona información detallada sobre las vibraciones moleculares. Infrarrojo lejano ( $400-10\text{ cm}^{-1}$ ): Utilizado para estudiar enlaces más pesados y estructuras cristalinas. Otra característica son sus dos técnicas avanzadas como Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) y Reflectancia Total Atenuada (ATR) por sus siglas en inglés (Figura 39). La primera técnica es por medio de la elaboración de una pastilla o disco que se prepara previamente realizando una mezcla con bromuro de potasio y la muestra, y luego este disco se sitúa dentro del espectrofotómetro donde se le hace pasar el haz de luz infrarroja para obtener su espectro. Sin embargo, en la segunda técnica no se necesita preparar la muestra, solo se coloca una pequeña porción de la misma sobre un disco de Germanio en el cual la luz IR se refleja penetrando ligeramente en la muestra [85].

Para proporcionar información detallada sobre las vibraciones de enlaces químicos presentes en las muestras, y para esto se utilizó el espectrómetro Shimadzu IR-Tracer-100 (Figura39) ubicado en el Laboratorio de Investigación e Innovación de Materiales de Construcción FIC de la UANL.



**Figura 39.** Espectrómetro Shimadzu IR-Tracer-100.

### 3.7.3. Espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis). Reflectancia Difusa.

La espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS) es una técnica analítica utilizada para investigar las propiedades ópticas de materiales sólidos y en polvo. Esta técnica mide la luz reflejada por una muestra cuando es iluminada por radiación Uv-Vis. Es particularmente útil para materiales que son opacos o dispersivos, donde la transmisión directa de luz no es posible. Este equipo utiliza un accesorio que se encarga de dispersar la luz incidente en múltiples direcciones, y la fracción de luz reflejada es recolectada en un detector y analizada. Los datos obtenidos permiten determinar características como el color, la absorción de luz y el bandgap del material, que es la energía mínima necesaria para excitar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. La relación entre la banda de energía prohibida y la absorción se puede entender a través de la ley de Kubelka-Munk, que relaciona la absorbancia con el coeficiente de absorción y el coeficiente de dispersión del material [86].

Los datos de absorción óptica y reflectancia a temperatura ambiente se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Jasco V-770 (Figura 40) entre los rangos de 190 y 2000 nm situado en el Laboratorio de Posgrado en Materiales CIDET de FIME de la UANL.



**Figura 40.** Espectrofotómetro UV-Vis-NIR Jasco V-770.

#### 3.7.4. Microscopía Electrónica de Barrido de emisión de campo (FE-SEM)

La Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) es una herramienta poderosa de caracterización morfológica que proporciona imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra, con una capacidad de aumento que va desde 10x hasta 300.000x y una resolución espacial de hasta 1.5 nm. A diferencia de la Microscopía Electrónica de Barrido convencional (SEM), el FE-SEM utiliza un cátodo de emisión de campo que genera un haz de electrones más estrecho lo que resulta en una mayor resolución y una menor distorsión de las imágenes. También el FE-SEM es muy útil para analizar superficies pequeñas y contaminaciones, gracias a su capacidad de operar a voltajes de aceleración bajos, reduciendo así la penetración de electrones y minimizando los daños en la muestra. Además, permite la obtención de imágenes de alta calidad sin la necesidad de recubrir las muestras no conductoras con materiales conductores, una ventaja significativa cuando se trabaja con materiales sensibles o aislantes [87].

Con el propósito de investigar la morfología de los compuestos, se utilizó un microscopio electrónico de barrido Sigma 300 VP Zeiss Gemini (Figura 41), equipado con análisis de rayos x de energía dispersiva para comprobar la composición elemental. Este microscopio se encuentra ubicado en el Laboratorio de Análisis de Falla CIIIA-FIME.



**Figura 41.** Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM).

### 3.7.5. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) es una técnica de alta resolución que utiliza electrones para crear imágenes de muestras a nivel atómico [88]. A diferencia de la microscopía óptica, el TEM utiliza un haz de electrones que atraviesa la muestra y proyecta la imagen en una pantalla fluorescente. Este método es esencial para observar la estructura interna y la morfología de materiales a escalas nanométricas, permitiendo un análisis detallado de cristales, defectos y capas superficiales. En el estudio de nanoferritas recubiertas, la TEM es especialmente útil para analizar el espesor y la uniformidad del recubrimiento aplicado sobre las nanopartículas. Este análisis es fundamental cuando se busca utilizar nanoferritas en aplicaciones como la hipertermia magnética, donde la capa de recubrimiento juega un papel significativo en la estabilidad y biocompatibilidad de las partículas. La TEM permite observar con precisión la interfaz entre el núcleo de la nanopartícula y la capa de recubrimiento, asegurando que la síntesis haya sido exitosa y que la capa esté bien distribuida y sea lo suficientemente gruesa para cumplir con su función protectora o funcional [89].

Para la observación de la capa recubierta por dextrano de los nanocompositos, se empleó un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) marca FEI, MODELO TALOS (Figura 42), ubicado en las instalaciones del Laboratorio de Microscopía del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) Unidad Saltillo.





**Figura 42.** Microscopio Electrónico de Transmisión TEM Marca FEI modelo TALOS.

### 3.7.6. Dispositivo superconductor de interferencia cuántica (SQUID)

El SQUID (Superconducting Quantum Interference Device, siglas en inglés) es un dispositivo extremadamente sensible que se utiliza para medir campos magnéticos débiles. Funciona mediante el uso de materiales superconductores y el principio de interferencia cuántica, que le permite detectar variaciones en el campo magnético a niveles tan bajos como  $5 \times 10^{-18}$  Teslas, una sensibilidad mucho mayor que la de otros magnetómetros. Utiliza la superconductividad y el efecto Josephson, lo que permite detectar variaciones magnéticas con una precisión sin precedentes. Para hablar un poco de su funcionamiento, el SQUID opera a temperaturas cercanas al cero absoluto, lo que permite que los materiales superconductores en su construcción adquieran propiedades cuánticas únicas. Un SQUID generalmente contiene uno o dos “anillos” superconductores interrumpidos por uno o más *junctions* de Josephson. Estos *junctions* son pequeños puntos de contacto que permiten que la corriente pase a través de ellos, pero con propiedades cuánticas particulares. Cuando el dispositivo se enfría a una temperatura por debajo de su temperatura crítica, entra en un estado superconductor, donde no hay resistencia eléctrica. La corriente a través de los *junctions* puede variar dependiendo del campo magnético que rodea el SQUID, creando una interferencia cuántica entre las diferentes corrientes. Esta interferencia se modula de acuerdo a los cambios en el campo magnético.

Las propiedades magnéticas de las muestras se caracterizaron utilizando un SQUID modelo Quantum Design MPMS XL con EverCool de altísima sensibilidad (Figura 43), mediante el suministro del gas He, bajo campo magnético de -50 kOe a 50 kOe y el

rango de temperaturas de 2 K hasta 400 K. Los valores de magnetización se reportan por gramo de material (emu/g). La ubicación de este equipo se encuentra en el Instituto Regional de Investigación Científica Aplicada en la UCLM.



**Figura 43.** Equipo SQUID modelo Quantum Design MPMS.

#### 3.7.7. Calentamiento por inducción electromagnética

El Coeficiente de Absorción Específica (CAE) es un parámetro crítico en la HM, como bien se mencionaba en el epígrafe 1.4.4, este se define como la cantidad de energía térmica absorbida por unidad de masa de nanopartículas. El dispositivo de calentamiento por inducción magnética es esencial para medir el CAE. Este dispositivo utiliza un campo magnético alterno para inducir calor en NP magnéticas suspendidas en un medio biológico. El equipo consta de varios componentes para su funcionamiento, entre los cuales se encuentra: una bobina de inducción que genera un campo magnético externo cuando una corriente alterna pasa a través de ella, la frecuencia del campo magnético puede variar de 100 kHz a 1MHz; el segundo componente es el generador de frecuencia el cual proporciona la corriente alterna necesaria para generar el campo magnético, en este caso la potencia del generador y la frecuencia son ajustables para optimizar el calentamiento de las nanopartículas; un enfriador de agua para evitar el sobrecalentamiento del generador y la bobina de inducción; además de los viales que contienen las NP dispersas en una solución y los sensores de temperatura precisos como termopares o de sondas de fibra óptica para medir el aumento de la temperatura de la solución [90].

Para realizar las pruebas de inducción magnética se evaluó el comportamiento de la temperatura producida al aplicarle un campo magnético y realizar el grafico de Temperatura vs tiempo, y así realizar el cálculo del CAE. Para esto se utilizó el equipo Easy Heat AMBRELL FF CE-0224 (Figura 44) que se encuentra ubicado en el Laboratorio de Biocerámicos del Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV) Unidad Saltillo, bajo el asesoramiento de la Dra. Dora Alicia Cortés Hernández.



**Figura 44.** Equipo de inducción magnética.

## 4. Resultados y discusión

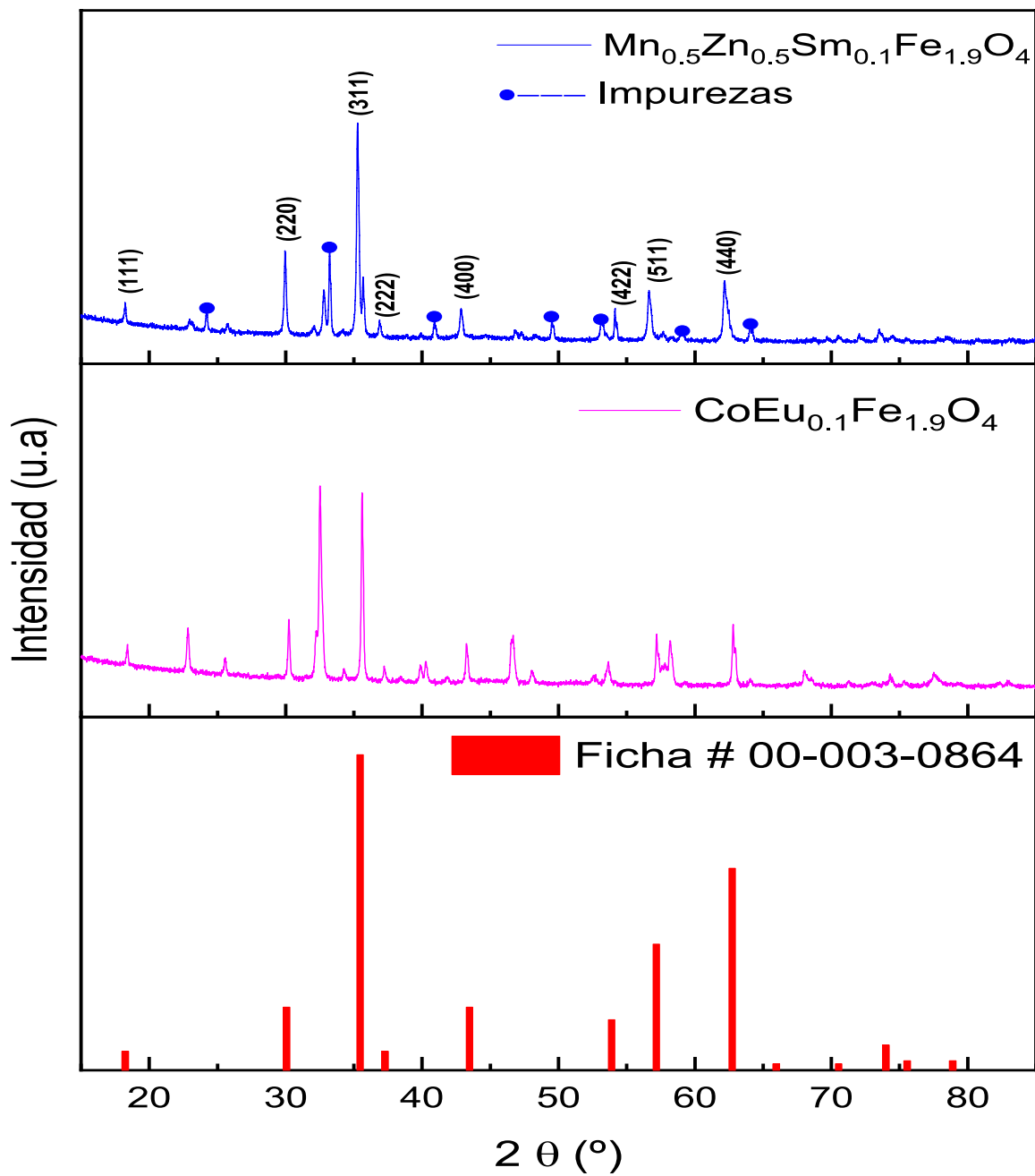
---

Es fundamental identificar los parámetros de síntesis correctos para obtener un compuesto con la estructura cristalina, pureza y tamaño de cristalito deseados, lo cual es esencial para realizar una investigación científica y determinar su impacto en aplicaciones como el caso de la HM. La síntesis de las ferritas y los nanocompositos se llevó a cabo por el método combinado sol-gel y autocombustión donde los precursores utilizados fueron los nitratos metálicos descritos en la sección 3.1, para llegar a obtener de manera pura la estructura de espinela de cada una de las muestras, se realizó un diseño de experimentos, ajustando variables, como es el caso del combustible, el surfactante, la temperatura de autocombustión, la duración y la temperatura del tratamiento térmico; todo descrito en la sección 3.3.

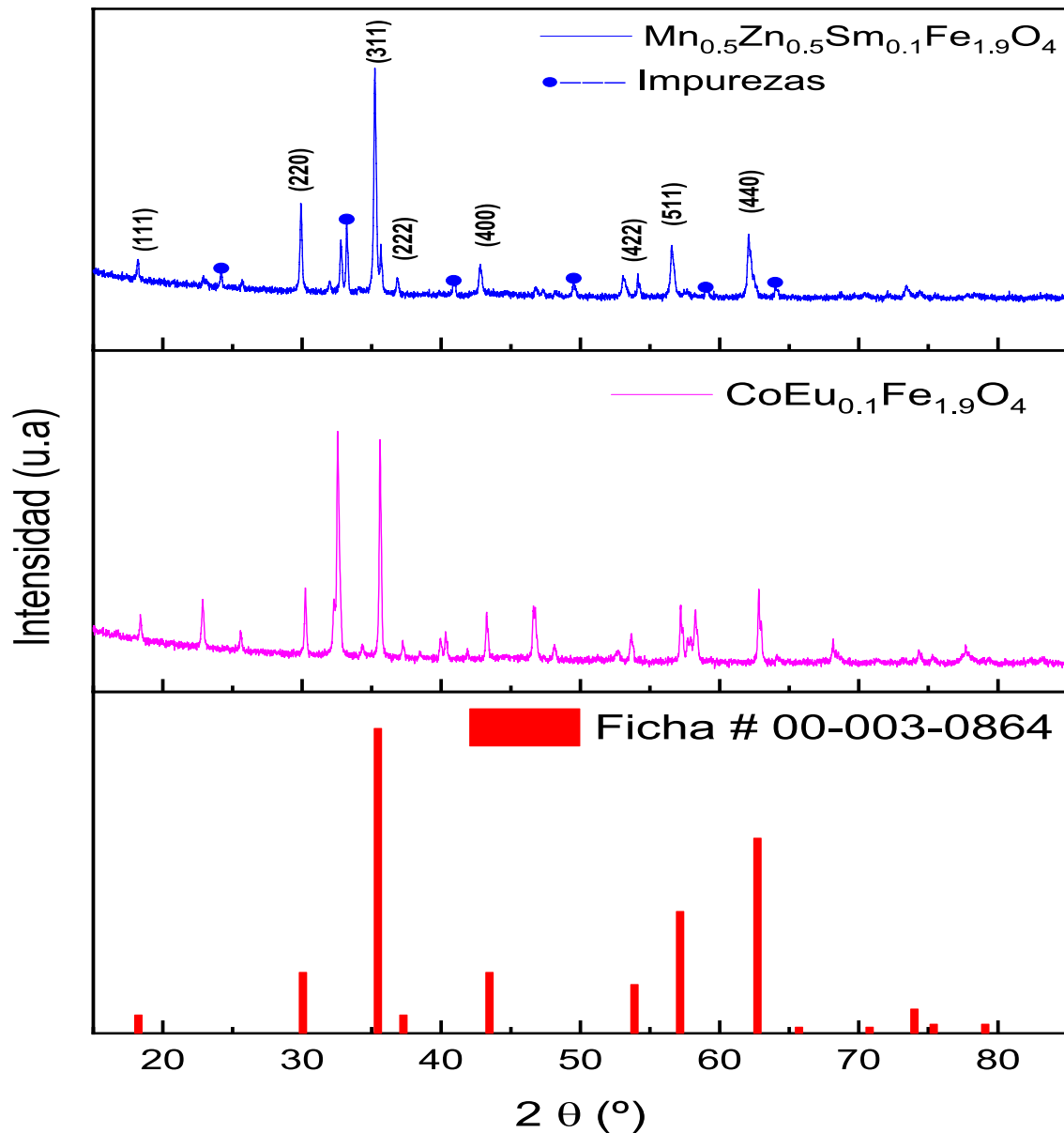
### 4.1. Caracterización por DRX de las muestras obtenidas.

La técnica de difracción de rayos X (DRX) es crucial para identificar estas características, mencionadas anteriormente, en nuestras muestras.

Como punto de partida en el diseño de experimentos se realizaron las primeras pruebas de combustibles propuestos en la Tabla 1 y, la relación molar Nitratos: combustible y la duración del tratamiento térmico. En este caso los combustibles son glicina y ácido cítrico. Como primer paso se sintetizaron por separado las ferritas de F1 y F2 y para esto se utilizaron los nitratos de cada uno de los metales correspondientes a cada ferrita, y el combustible, glicina y ácido cítrico manipulando relaciones estequiométricas de 1:1 y 1:0.8 de nitratos y combustible respectivamente; el proceso de combustión se llevó a cabo con una temperatura de 600 °C. Los resultados de DRX, se muestran en la figura 45 y 46 donde se puede apreciar que no se obtuvo la estructura tipo espinela deseada al comparar con la Ficha # 00-003-0864 que corresponde a la ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), esto puede deberse a que los parámetros de síntesis, como la temperatura de combustión, la proporción de los precursores podrían no haber sido los óptimos ya que es posible la presencia de impurezas o fases secundarias y que haya afectado la pureza del compuesto final.

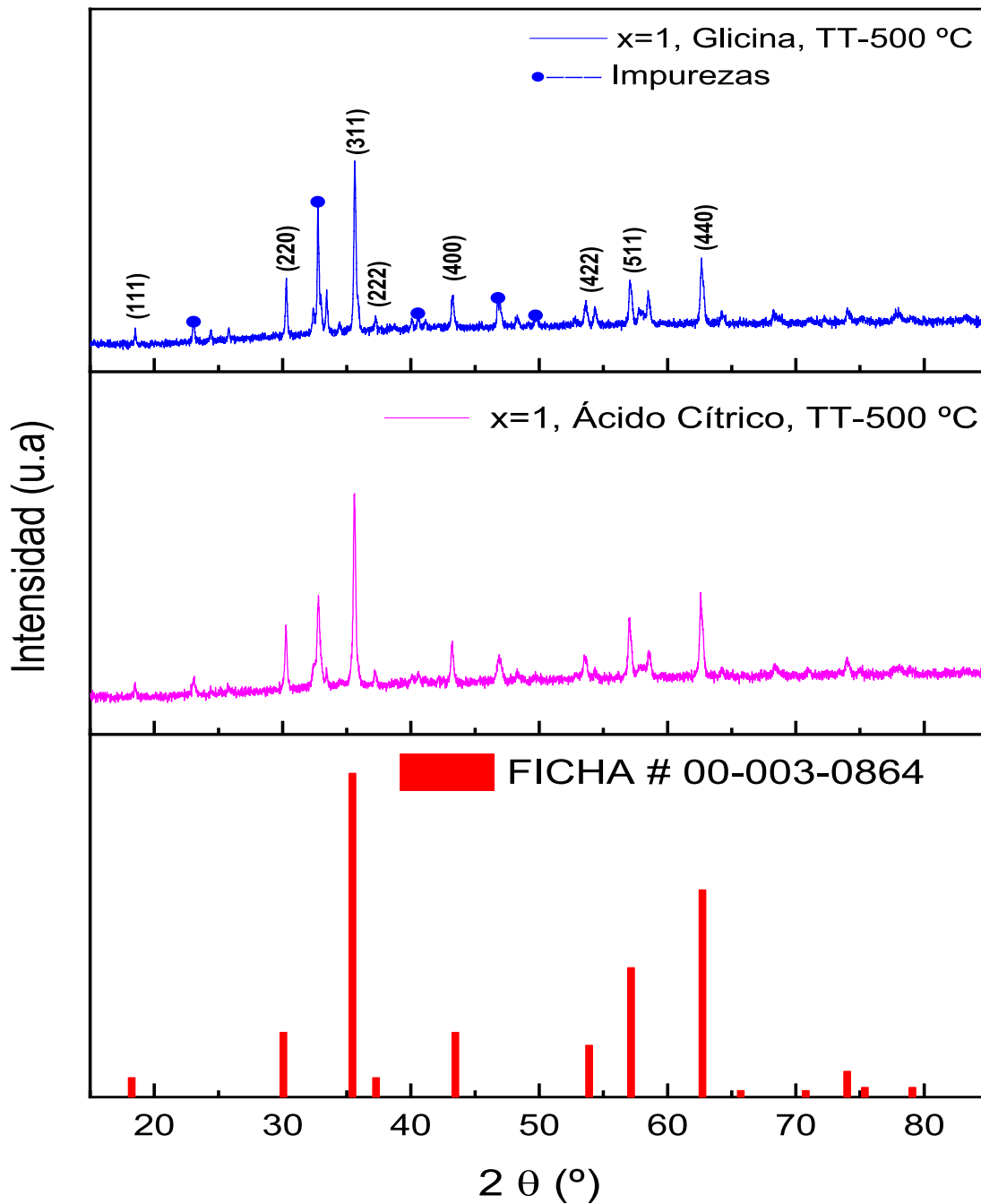


**Figura 45.** Difractogramas de DRX de las ferritas de F1 y F2, combustible glicina relación molar 1:1, combustión 600  $^{\circ}\text{C}$  y Tratamiento térmico de 900  $^{\circ}\text{C}$  por 4 horas.



**Figura 46.** Difractogramas de DRX de las ferritas de F1 y F2, combustible ácido cítrico relación molar 1:1, combustión 600 °C y Tratamiento térmico de 900 °C por 4 horas.

Posteriormente se procedió a disminuir la temperatura del tratamiento térmico, pero no así la duración, con el propósito de comprobar si los resultados obtenidos no presentan fases secundarias. En la Figura 47 se puede observar que aún persiste la presencia de impurezas, tanto en el caso del combustible glicina como el ácido cítrico.

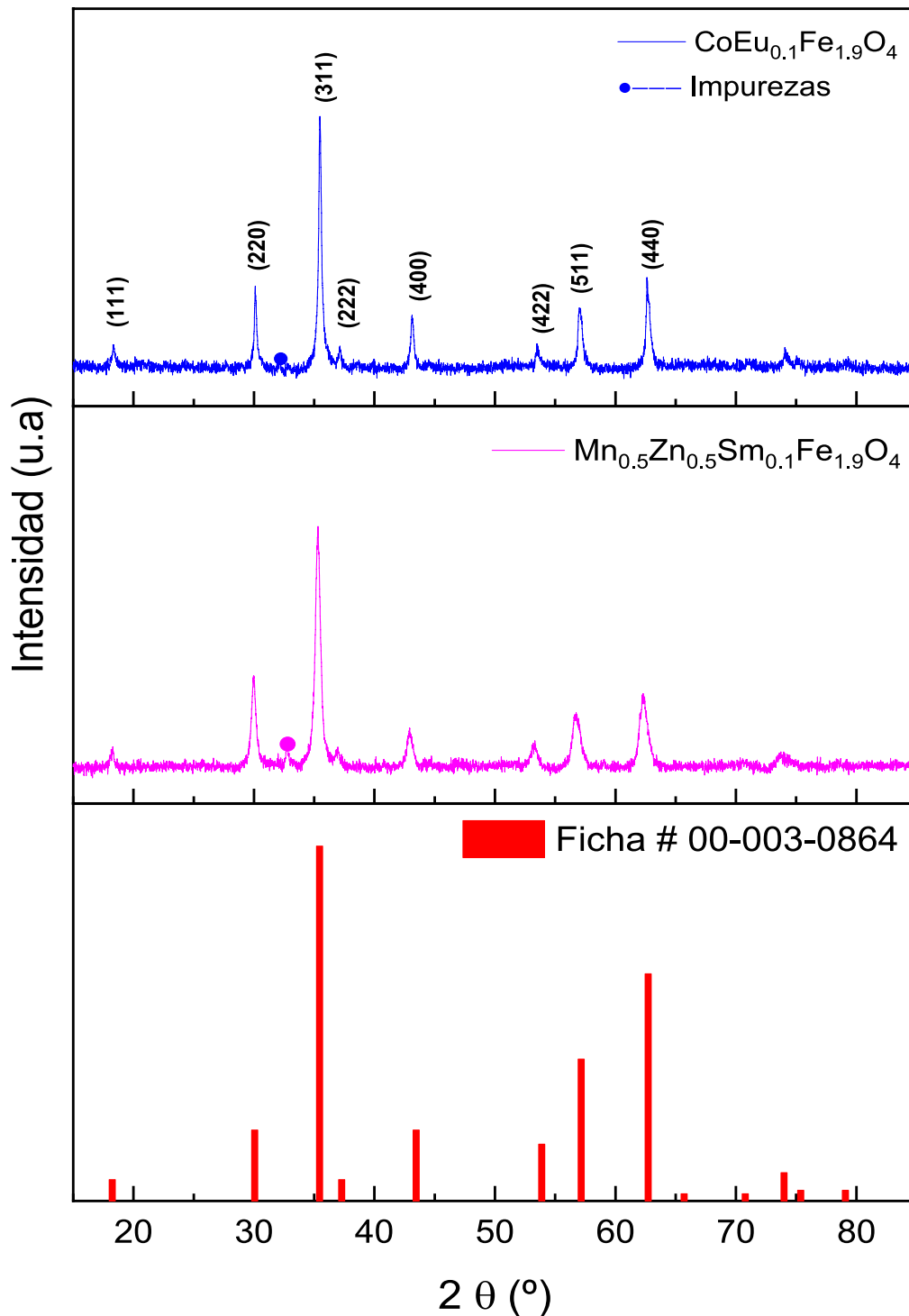


**Figura 47.** Difractogramas de nanocompositos de ferritas NC1 y con combustible glicina y ácido cítrico relación molar 1:1, combustión 600 °C y tratamiento térmico 500 °C por 4 horas.

Ya por los resultados obtenidos, se realizaron modificaciones en los parámetros establecidos en la Tabla 1 y se decidió cambiar la temperatura de síntesis (350 °C) y reducir el tiempo en el tratamiento térmico (600 °C por 1 h), pero en este caso solo se optó por emplear la glicina como combustible en lugar del ácido cítrico, debido a su uso más extendido y comprobado en la literatura científica, como se documenta en los estudios de Ochoa Gamboa *et al.* 2019 [71]. En la Figura 48 se observa los

difractogramas obtenidos con estos parámetros de ajuste en la síntesis y se puede observar que la estructura de espinela está casi completamente formada, aunque persiste una pequeña impureza en el rango de 30-35° en  $2\theta$ , lo que indicó que la fase de espinela no se ha desarrollado por completo y esta impureza podría estar relacionada con la presencia de fases intermedias o subproductos como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematita) que no han sido totalmente eliminados durante el proceso de síntesis.

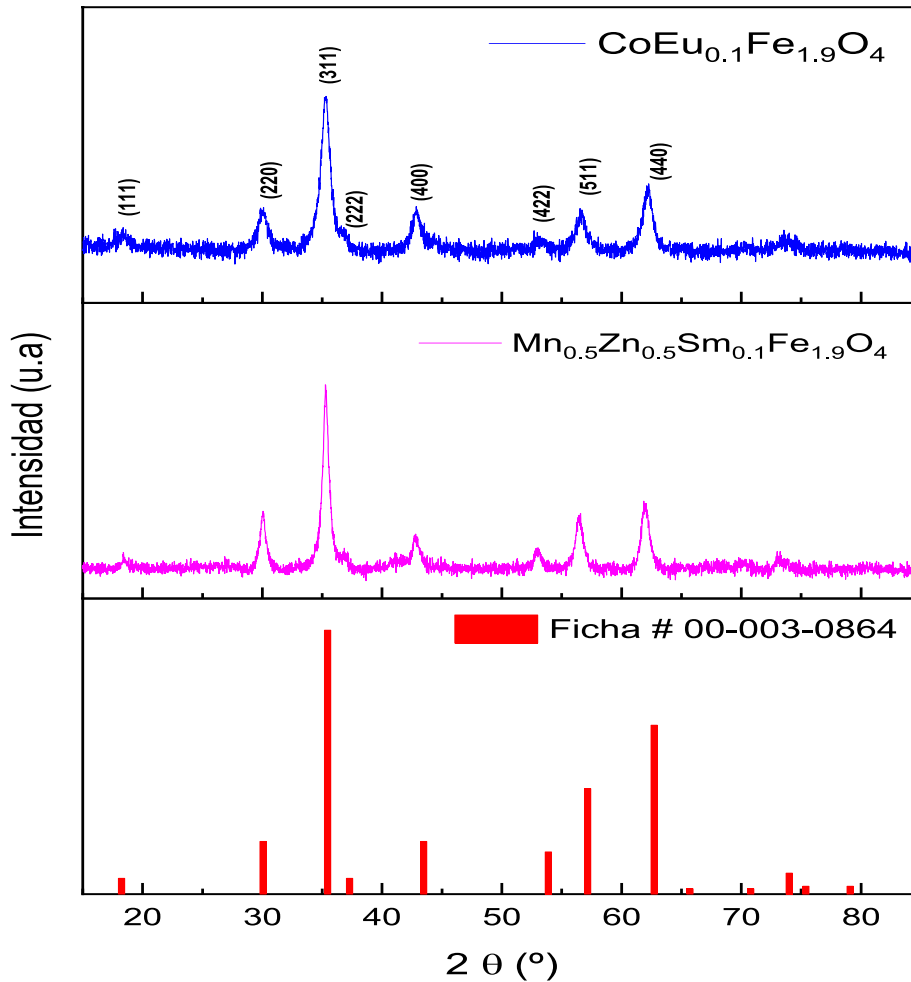




**Figura 48.** Difractogramas de DRX de las ferritas de F1 y F2, combustible glicina relación molar 1:1, combustión 350 °C y Tratamiento térmico de 600 °C por 1 hora.

Finalmente, se lograron establecer las condiciones ideales para la síntesis utilizando glicina como combustible, con una relación molar de 1:0.8 (nitratos: combustible). la temperatura de combustión óptima se determinó en 600 °C, seguida de un tratamiento térmico adicional a 600 °C durante 1 hora. Estas condiciones permitieron obtener la fase de espinela deseada de manera más eficiente como se puede observar en la

Figura 49, donde coinciden todos los planos cristalográficos característicos de la ferrita tipo espinela con la ficha correspondiente. Los planos o señales indexados son (111), (220) (311), (222), (400), (422), (511) y (400) en los ángulos en  $2\theta$ ;  $18.12^\circ$ ,  $29.85^\circ$ ,  $35.16^\circ$ ,  $36.74^\circ$ ,  $42.71^\circ$ ,  $53.01^\circ$ ,  $56.47^\circ$  y  $61.97^\circ$  respectivamente, lo que confirma la estructura cúbica tipo espinela.



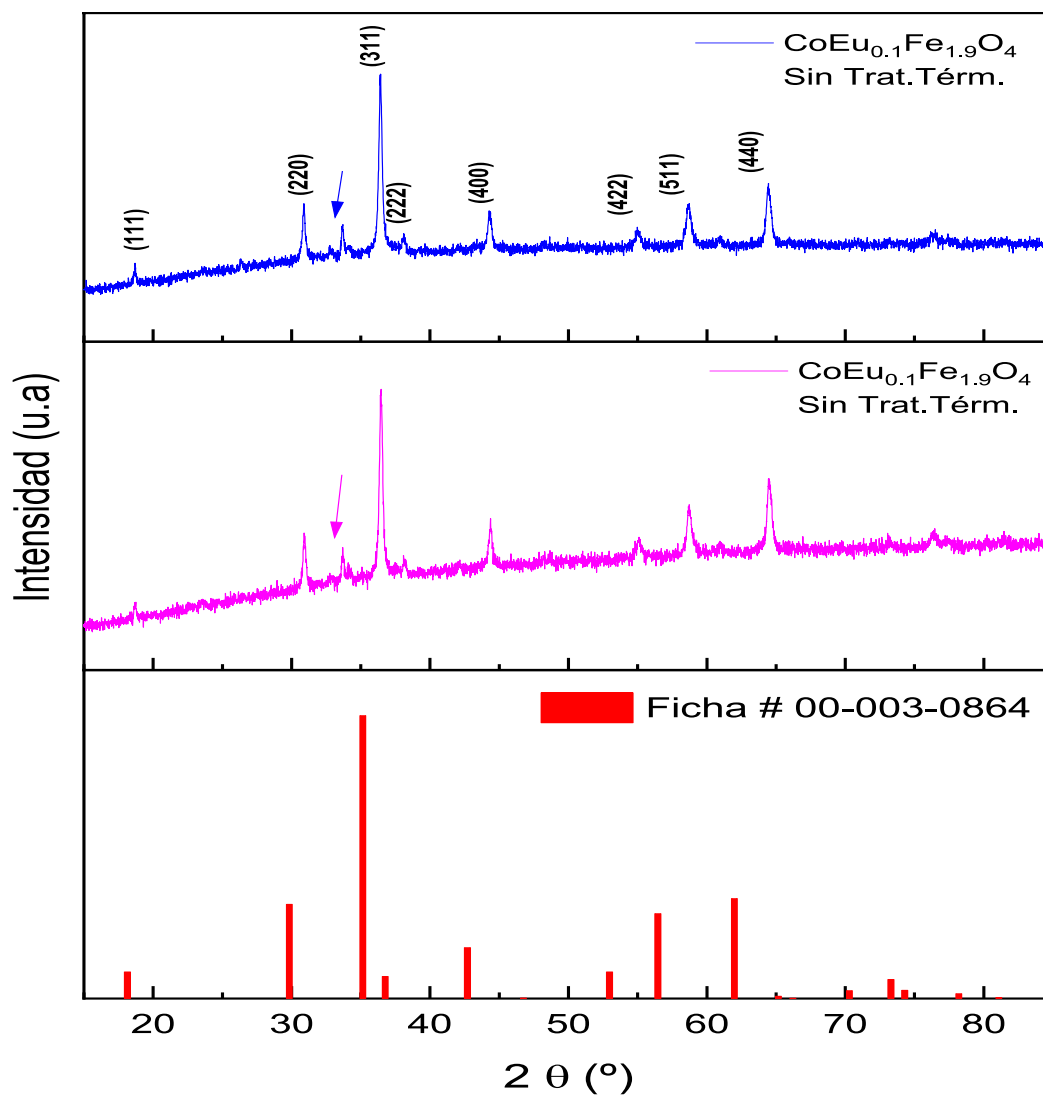
**Figura 49.** Difractogramas de DRX de las ferritas de F1 y F2, combustible glicina relación molar 1:0.8, combustión  $600^\circ\text{C}$  y tratamiento térmico de  $600^\circ\text{C}$  por 1 hora.

Ahora bien, con el propósito de obtener nanopartículas en el rango de 20-50 nm, un requisito crucial para su eficacia en aplicaciones de hipertemia magnética, se optó por continuar ajustando las condiciones de síntesis, pero en este caso añadiendo en el proceso de síntesis, un surfactante ya que estos compuestos al tener una parte hidrofílica y una parte hidrofóbica cuando se agregan a una solución de nanopartículas, se adsorben en la superficie de las partículas formando una capa y esta capa reduce la tensión superficial, minimizando la tendencia de las NP a agruparse debido a fuerzas

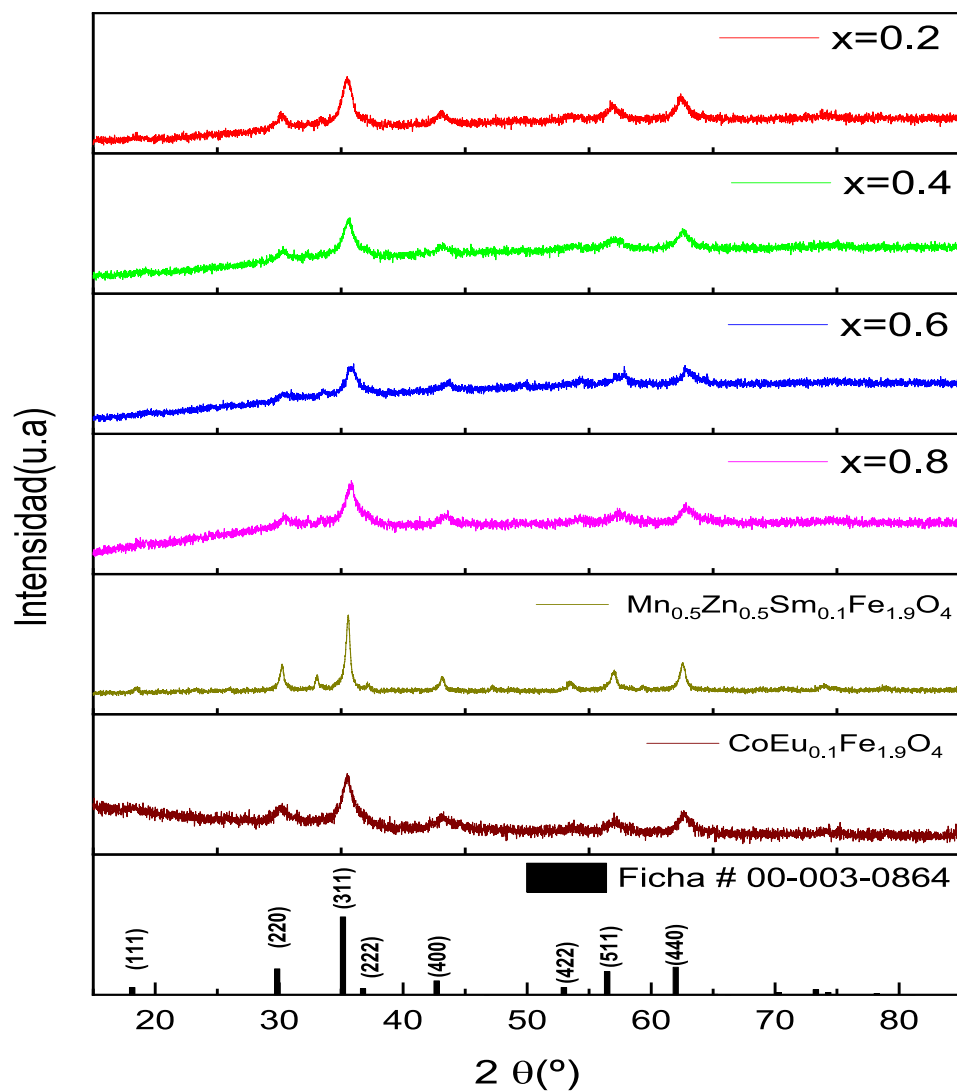
de Van der Waals. Además de ayudar a mantener la estabilidad de estas en medios líquidos, lo cual es necesario para garantizar su distribución uniforme en el cuerpo durante la HM, por ejemplo. Cabe recalcar, que el rango de tamaño específico que se propone con la HM es esencial para maximizar el rendimiento térmico y asegurar que las partículas interactúen adecuadamente con el campo magnético aplicado. Con base en la revisión de la literatura y considerando las características y propiedades requeridas para la síntesis destinada a la HM, se decidió emplear 3 surfactantes: Tritón X-100 (Octoxinol-9), SDS (Dodecilsulfato de sodio), y CTAB (Bromuro de hexadeciltriethylamonio). Estos surfactantes fueron seleccionados debido a su capacidad comprobada para controlar el tamaño y la morfología de las NP, así como mejorar la estabilidad coloidal y la funcionalización superficial de las mismas. Para determinar el tamaño de cristal estimado mediante DRX se aplicó la Ecuación 17 de Debye-Sherrer a los datos obtenidos.

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (17)$$

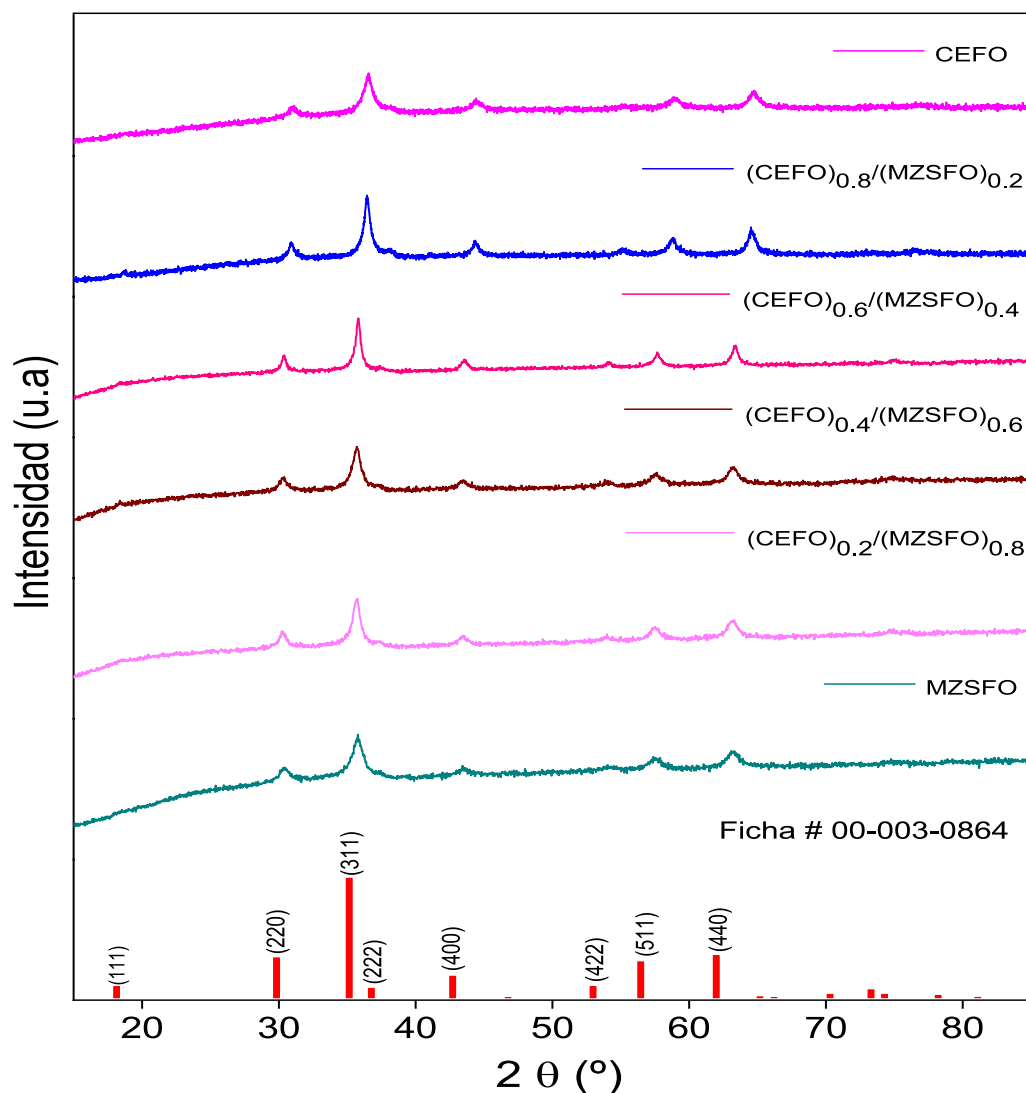
Donde  $d$  es el tamaño promedio de los cristallitos,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación (1.5406 Å Cu K $\alpha$ ),  $k$  es una constante igual a 0.9 y  $\beta$  es el ancho medio del pico con intensidad máxima, en este caso el pico con más intensidad fue el correspondiente al plano (311). A continuación, se muestran los difractogramas en las figuras 50-52 correspondientes al uso de los tres surfactantes, lo que permitirá comparar sus efectos sobre la estructura cristalina de los nanocompositos de ferritas sintetizados.



**Figura 50.** Difractogramas de DRX de las ferritas de F1, combustible glicina y surfactante Tritón X-100 relación molar 1:0.8:0.1, combustión 600 °C y tratamiento térmico de 600 °C por 1 hora.



**Figura 51.** Difractogramas de nanocompositos de ferritas F1, F2, NC1-NC4 y con combustible glicina, surfactante SDS, combustión 600 °C y sin tratamiento térmico.



**Figura 52.** Difractogramas de nanocompositos de ferritas F1, F2, NC1-NC4 y con combustible glicina, surfactante CTAB, combustión 600 °C y sin tratamiento térmico.

Con base en los difractogramas presentados anteriormente, se decidió seleccionar el CTAB como surfactante óptimo, debido a que proporcionó los mejores resultados en términos de definición de las fases cristalinas. En los difractogramas correspondientes al Tritón X-100 (Figura 50) se observaron señales adicionales que no corresponden a la estructura de espinela deseada ya que indica la presencia de una impureza en el rango entre 30-35 en  $2\theta$ , esta impureza puede deberse a diversos factores dentro de los cuales está que el tritón como tensoactivo puede interactuar de manera no deseada con los precursores durante la síntesis, además, de los factores como la temperatura, el tiempo de reacción o la proporción de los reactivos que pueden no estar optimizados; todos estos factores pueden traer como consecuencia la formación de subproductos que se incorporen a la estructura cristalina como impurezas. De los 6 difractogramas

obtenidos utilizando SDS como surfactante (Figura 51), en dos de ellos ( $x=0$  y  $x=0.6$ ) se observan impurezas que indican la presencia de fases no deseadas, este comportamiento sugiere que, bajo ciertas condiciones específicas de síntesis, el SDS no logra estabilizar completamente la estructura de espinela deseada, permitiendo la formación de impurezas en casos particulares. Más adelante, en la Tabla 3 se muestra una comparación de los tamaños de cristal estimados calculados mediante la ecuación de Debye-Sherrer descrita en la sección anterior, lo que refuerza esta elección.

**Tabla 3.** Comparación de surfactantes utilizados y tamaños de cristalitos calculados mediante la ecuación de Debye-Sherrer.

Surfactante	Plano Cristalográfico	x	Tamaño de cristal (nm)
Tritón X-100	311	1.0	101.7
		0.0	102.0
SDS	311	1	20.8
		0.8	42.4
		0.6	57.1
		0.4	15.0
		0.2	18.4
		0.0	42.4
CTAB	311	1	23.9
		0.8	33.7
		0.6	18.4
		0.4	37.6
		0.2	37.6
		0.0	27.9

Los resultados obtenidos en la Tabla 3 muestran que el CTAB proporciona los mejores tamaños de cristalitos que se consideran idóneos para la aplicación de HM. Por estas razones, se seleccionó el CTAB como el surfactante más adecuado para la síntesis de las nanoferritas.

Tras la selección del surfactante, y teniendo en cuenta todos los parámetros a ajustar para la síntesis en la sección 3.3, se establecieron como óptimas las condiciones de síntesis mediante sol-gel autocombustión a una temperatura de 600 °C, utilizando glicina como combustible y CTAB como tensoactivo y sin necesidad de aplicar un tratamiento térmico adicional a las muestras obtenidas, lo cual conlleva a reducir el consumo de energía que puede ser beneficioso desde el punto de vista económico y

ambiental y además, de que al no realizar el tratamiento térmico reduce el riesgo de obtener fases secundarias.

Además, con los parámetros ya especificados, se procedió a calcular los parámetros de red de los difractogramas. Utilizando la Ley de Bragg Ecuación 18 donde (DI es la distancia interplanar y  $\theta$  el ángulo de difracción) y la Ecuación 19, podemos enumerar en la Tabla 4, los valores de: las distancias interplanares, el tamaño de los cristales y el parámetro de red correspondientes a cada valor de composición estequiométrica.

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (18)$$

$$a = DI\sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (19)$$

**Tabla 4.** Valores estimados de DI, d (tamaño promedio de los cristales) y a (parámetro de red) de F1, F2, NC1-NC4.

Composición	DI (Å) (311)	d (nm)	a <sub>0</sub> (Å) a=b=c
F1	2.509	23.9	8.323
NC4	2.516	33.7	8.344
NC3	2.528	37.6	8.385
NC2	2.536	37.6	8.412
NC1	2.532	27.9	8.399
F2	2.530	18.4	8.394

En la tabla 5 se muestran a continuación las distancias interplanares y los parámetros de red de este trabajo en comparativa con la investigación de Rehka y colaboradores [75], y los resultados evidencian una gran similitud en ambos aspectos, las diferencias de algunas décimas en comparación con la literatura, puede deberse a las condiciones de síntesis y además que no se utilizaron los mismos reactivos.

**Tabla 5.** Comparación con el trabajo de investigación de Rehka y colaboradores del año 2023 [75], de distancias interplanares y parámetros de red de los nanocompuestos.

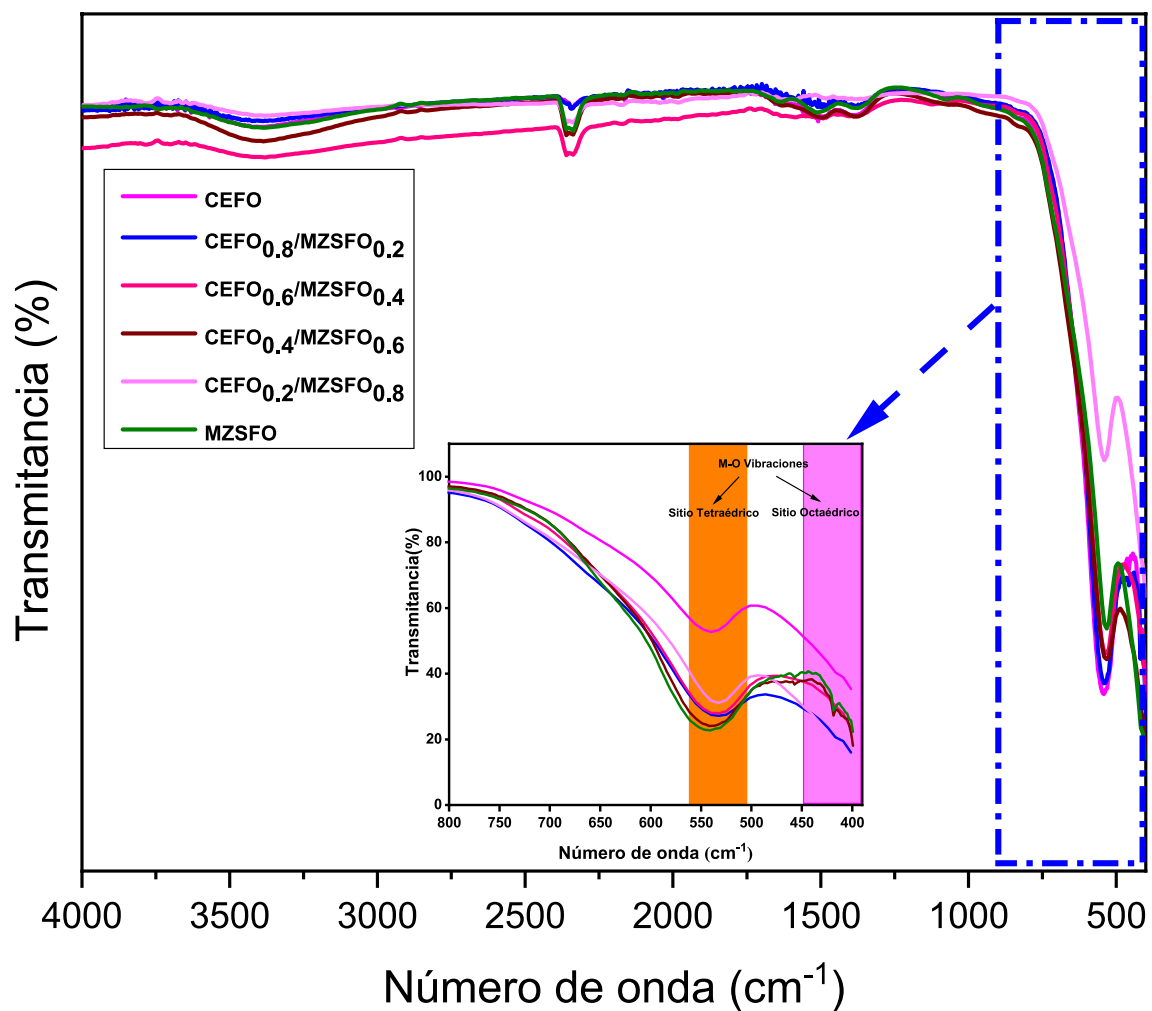
Muestra	Muestra [75]	DI(Å) (311)	DI(Å) (311) [75]	a <sub>0</sub> (Å) a=b=c	a <sub>0</sub> (Å) a=b=c [75]
F1	CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.509	2.523	8.323	8.465
NC4	(CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub> / (Ni <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.2</sub>	2.516	2.522	8.344	8.363
NC3	(CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.6</sub> / (Ni <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.4</sub>	2.528	2.518	8.385	8.352
NC2	(CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.4</sub> / (Ni <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.6</sub>	2.536	2.512	8.412	8.332
NC1	(CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.2</sub> / (Ni <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>0.8</sub>	2.532	2.514	8.399	8.339
F2	Ni <sub>0.8</sub> Zn <sub>0.2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2.530	2.513	8.394	8.336



## 4.2. Caracterización por FT-IR de las muestras obtenidas

El análisis por (FT-IR) permite identificar las bandas características asociadas con los enlaces químicos y las vibraciones presentes en los compuestos, como bien se menciona en la sección 3.7.2. Este estudio es fundamental para confirmar la formación de la estructura deseada, detectar posibles impurezas o grupos remanentes del proceso de síntesis.

En la Figura 53 se observan los espectros FT-IR de los nanocompuestos de ferrita F1, F2 y NC1-NC4 en el rango de 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ . Se puede observar que todas las muestras contienen un pico alrededor de 525-550  $\text{cm}^{-1}$  aproximadamente que está relacionado con la vibración del grupo funcional Fe-O [91]. Las ferritas tipo espinela poseen dos enlaces principales de Metal-Oxígeno en particular. En los espectros obtenidos, la vibración observada en el rango de 550-500  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones intrínsecas del metal en el sitio tetraédrico, mientras que las vibraciones observadas en el rango de 440-400  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones intrínsecas del metal en el sitio octaédrico. La razón de por qué ocurre esto es debido a que los complejos tetraédricos poseen un mayor rango vibratorio que los octaédricos. En términos generales, la frecuencia de la vibración del enlace está influenciada por la masa del catión, la intensidad del enlace y la distancia entre el catión y el oxígeno. Además, se pueden observar bandas en 2400-2300  $\text{cm}^{-1}$  que corresponden a vibraciones de  $\text{CO}_2$  debido a la combustión en la síntesis.



**Figura 53.** Espectros FT-IR de nanocompositos de ferritas F1, F2 y NC1-NC4.

En la figura 54 que se muestra a continuación se presentan los espectros FT-IR correspondientes a una investigación de Abarna y colaboradores [92]. Al contrastar estos resultados con nuestro trabajo, se identifican similitudes notables, especialmente en las bandas ubicadas en la región de 450-650  $\text{cm}^{-1}$ . Estas bandas, asociadas a las vibraciones metal-oxígeno, son coherentes con las características esperadas para las ferritas y refuerzan la fiabilidad de los datos obtenidos en este trabajo.

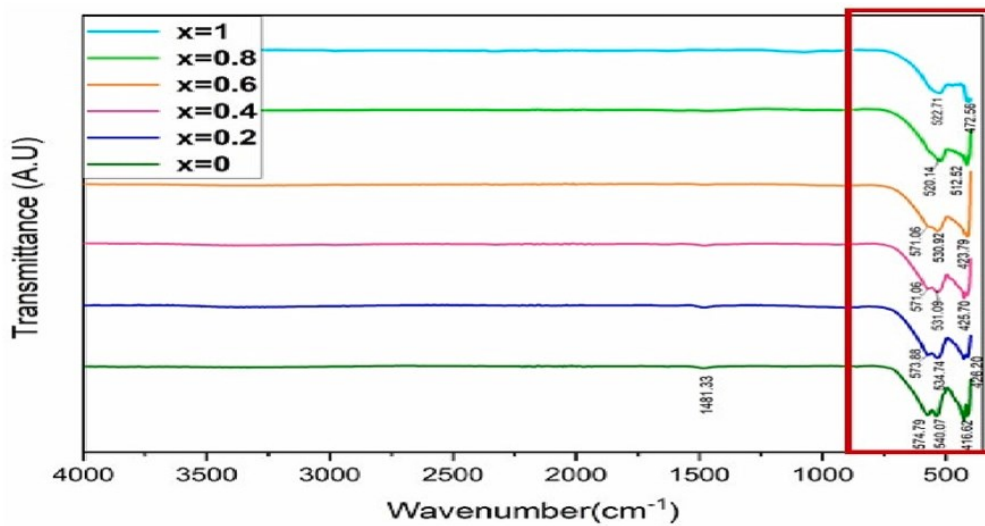
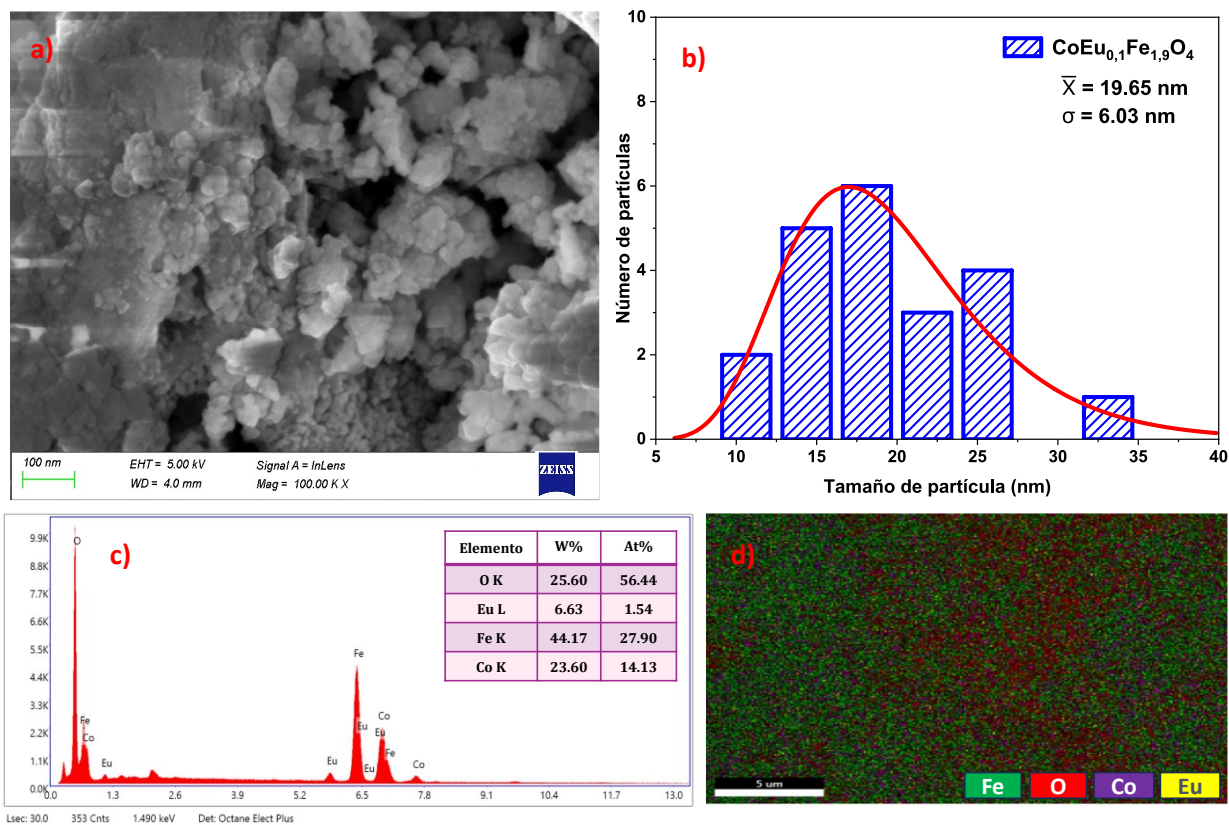


Figura 54. Espectros FT-IR de los nanocompositos obtenidos por Abarna, ST y col [92].

### 4.3. Análisis morfológico y elemental de las muestras obtenidas por FE-SEM.

Con el propósito de identificar y analizar la morfología de los nanocompositos de ferritas F1, F2 y NC1-NC4, se llevó a cabo su caracterización mediante Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM). A continuación, se muestran las micrografías correspondientes a los diferentes valores de composiciones molares, lo que facilita la comparación tanto en la morfología como la distribución elemental. Las micrografías van a estar acompañadas del análisis de EDXS, el mapeo y de la distribución del tamaño de partícula que se determinó utilizando el software Image J a partir de las micrografías FE-SEM.

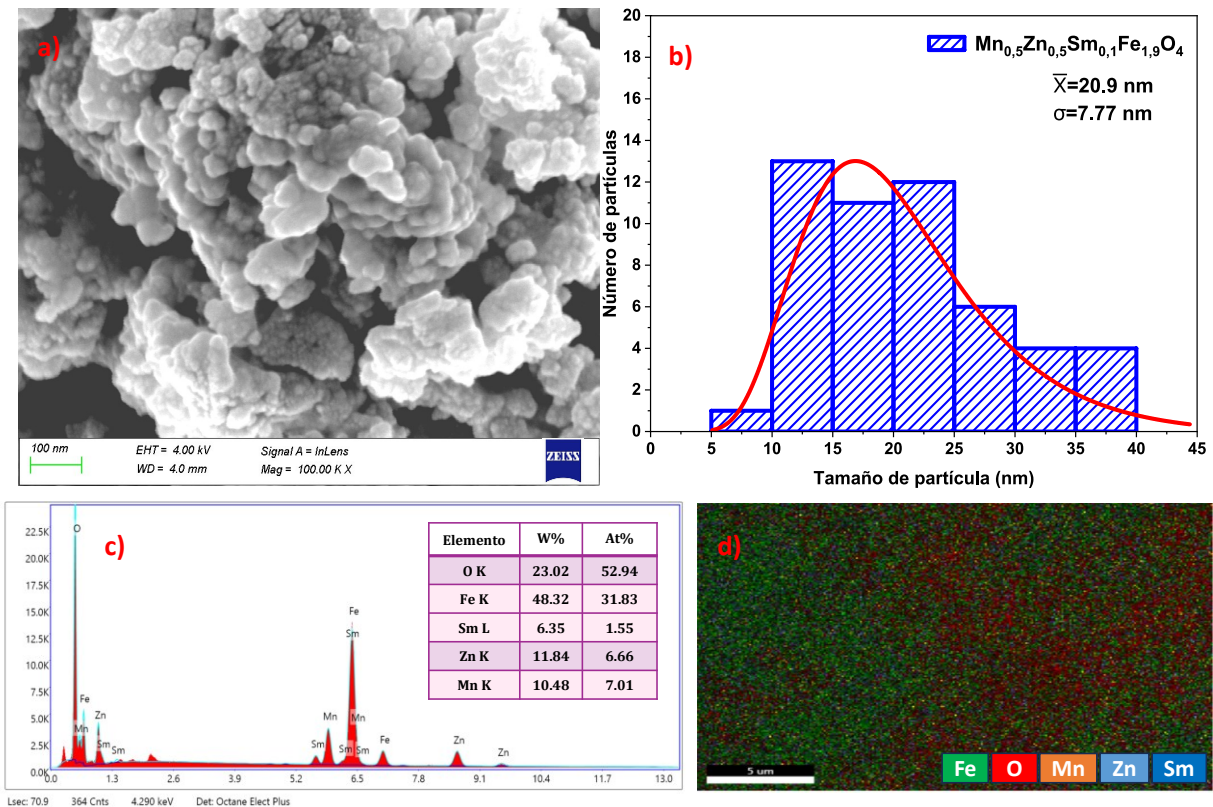


**Figura 55.** a) Micrografía FE-SEM de F1, b) Histograma de distribución de tamaño de partículas, c) Análisis elemental EDXS y d) Mapeo Elemental.

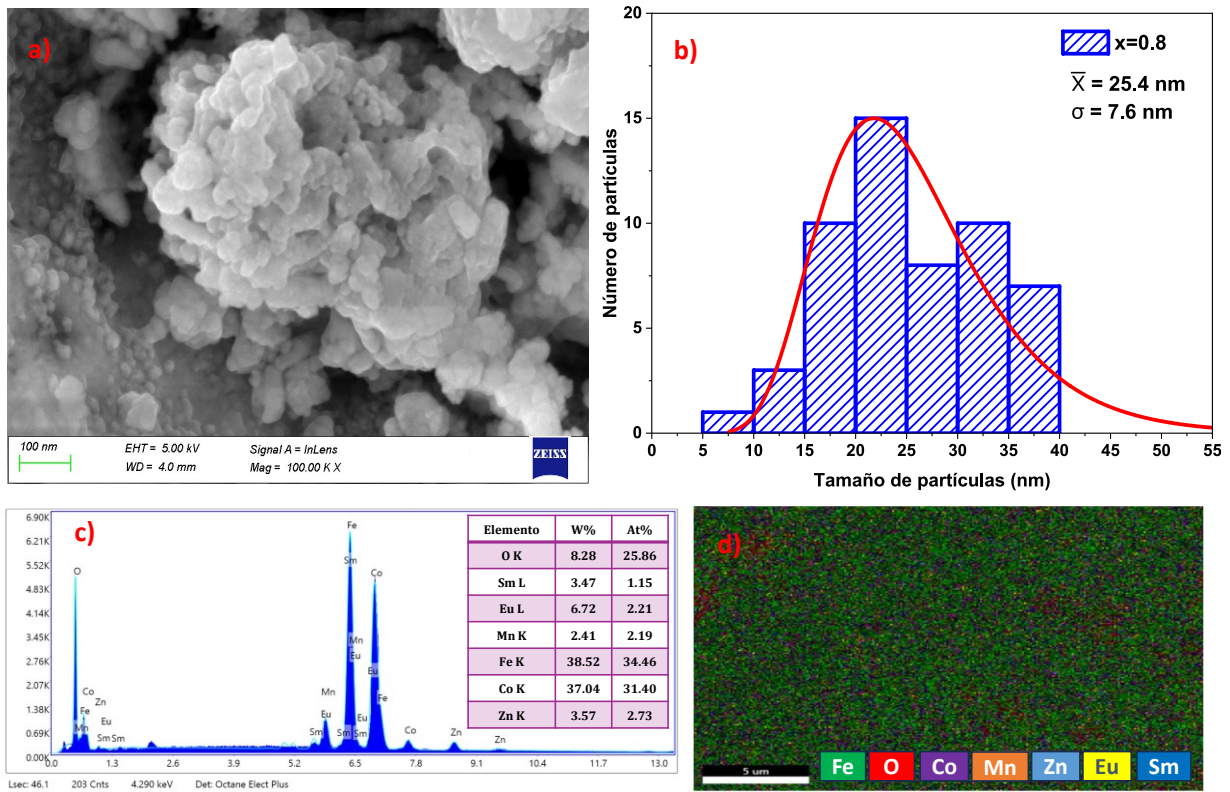
En resumen, todas las micrografías obtenidas se tomaron a una magnificación de 100,000 veces, utilizando una escala de 100 nm y un voltaje de aceleración de 5 Kv. Estas configuraciones garantizaron que se pudieran observar con precisión tanto la morfología de las nanopartículas como las estructuras superficiales específicas.

La Figura 55 corresponde a la ferrita sencilla F1 donde se puede apreciar en a) las micrografías obtenidas por FE-SEM que corresponden a una morfología esférica con partículas aglomeradas debido a la naturaleza magnética de las ferritas que tienden a aglomerarse. Se midieron 40 partículas de las imágenes y utilizando el software Image J se obtuvo una distribución de tamaños entre 10 y 35 nm con un promedio de 19.65 nm y una desviación estándar de 6.03 nm, como se puede observar en el histograma en la imagen 55 b). Por otro lado, en la Figura 55 c) y d) se midió el espectro de energía dispersiva de Rayos X (EDXS) y el mapeo elemental, donde se confirma la presencia de los elementos deseados en los nanocompuestos, los cuales son; Cobalto ( $L\alpha = 0.776 \text{ keV}$ ,  $K\alpha = 6.929 \text{ keV}$ ), Europio ( $L\alpha = 5.845 \text{ keV}$ ,  $M\alpha = 1.137 \text{ keV}$ ), Hierro ( $L\alpha = 0.705 \text{ keV}$ ,  $K\alpha = 6.40 \text{ keV}$ ,  $K\beta = 7.06 \text{ keV}$ ), Oxígeno ( $K\alpha = 0.52 \text{ keV}$ ) y en este caso se obtiene

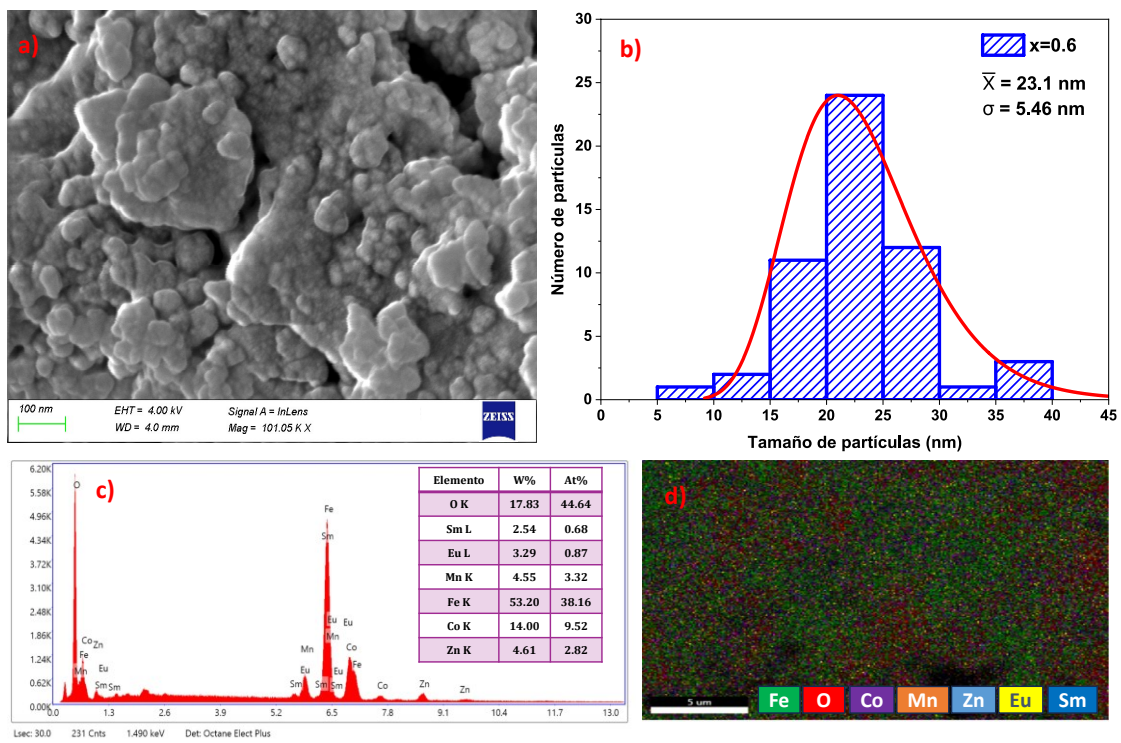
el  $K\alpha$  del carbón (0.27 keV) debido a que la muestra fue preparada sobre una cinta de carbón conductor.



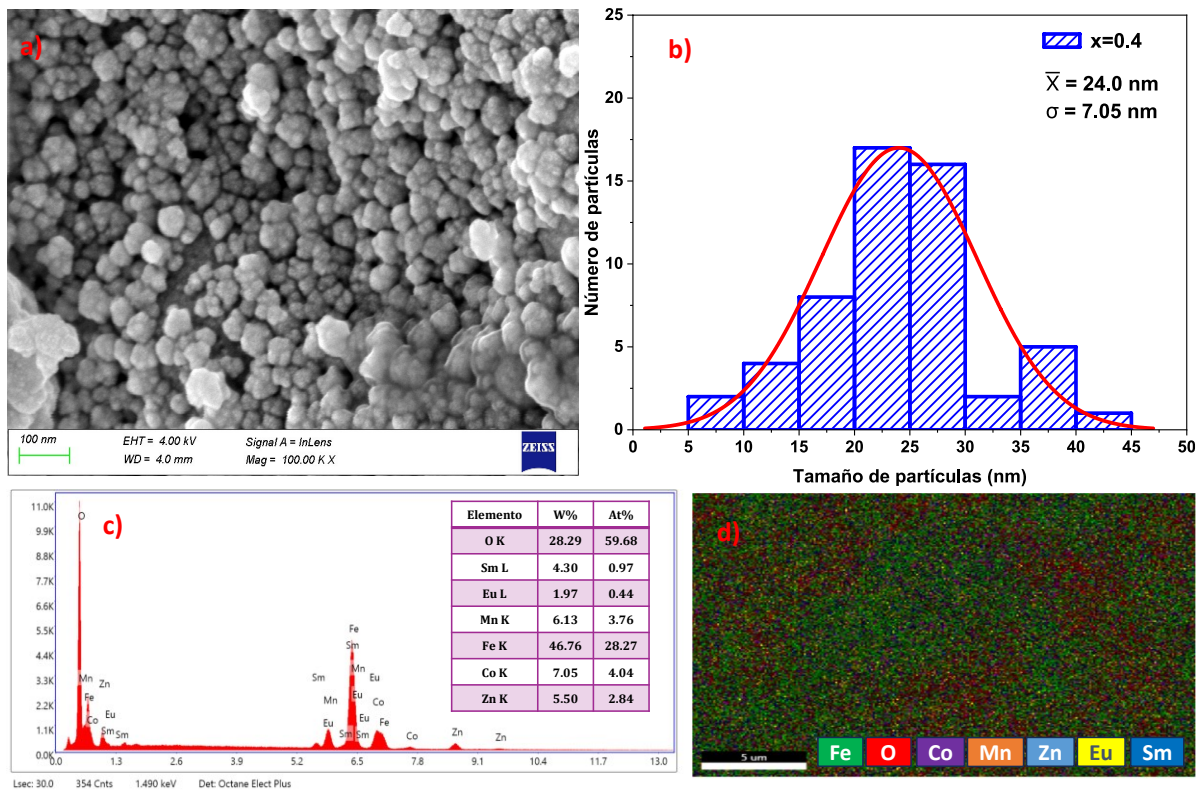
La Figura 56 corresponde a la ferrita sencilla con fórmula  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Sm_{0.1}Fe_{1.9}O_4$ , y como se puede observar en las micrografías obtenidas indexadas en a) las nanopartículas conservan la morfología esférica con aglomeración, similar a la mostrada previamente en la Figura 55. Mediante el software Image J se midieron 50 partículas de las micrografías por lo que se obtuvo una distribución de tamaños entre 5 y 40 nm con un promedio de 25.4 nm y una desviación estándar de 7.6 nm, como se aprecia en la Figura 56 b). El análisis EDXS confirmó nuevamente la presencia de todos los elementos en el material sintetizados los cuales son; Manganeso ( $L\alpha = 0.64$  keV,  $K\alpha = 5.89$  keV y  $K\beta = 6.49$  keV), Zinc ( $L\alpha = 1.01$  keV,  $K\alpha = 8.64$  keV y  $K\beta = 9.57$  keV), Hierro ( $L\alpha = 0.705$  keV,  $K\alpha = 6.40$  keV,  $K\beta = 7.06$  keV), Oxígeno ( $K\alpha = 0.52$  keV) y en este caso se obtiene el  $K\alpha$  del carbón (0.27 keV) debido a que la muestra fue preparada sobre una cinta de carbón conductor.



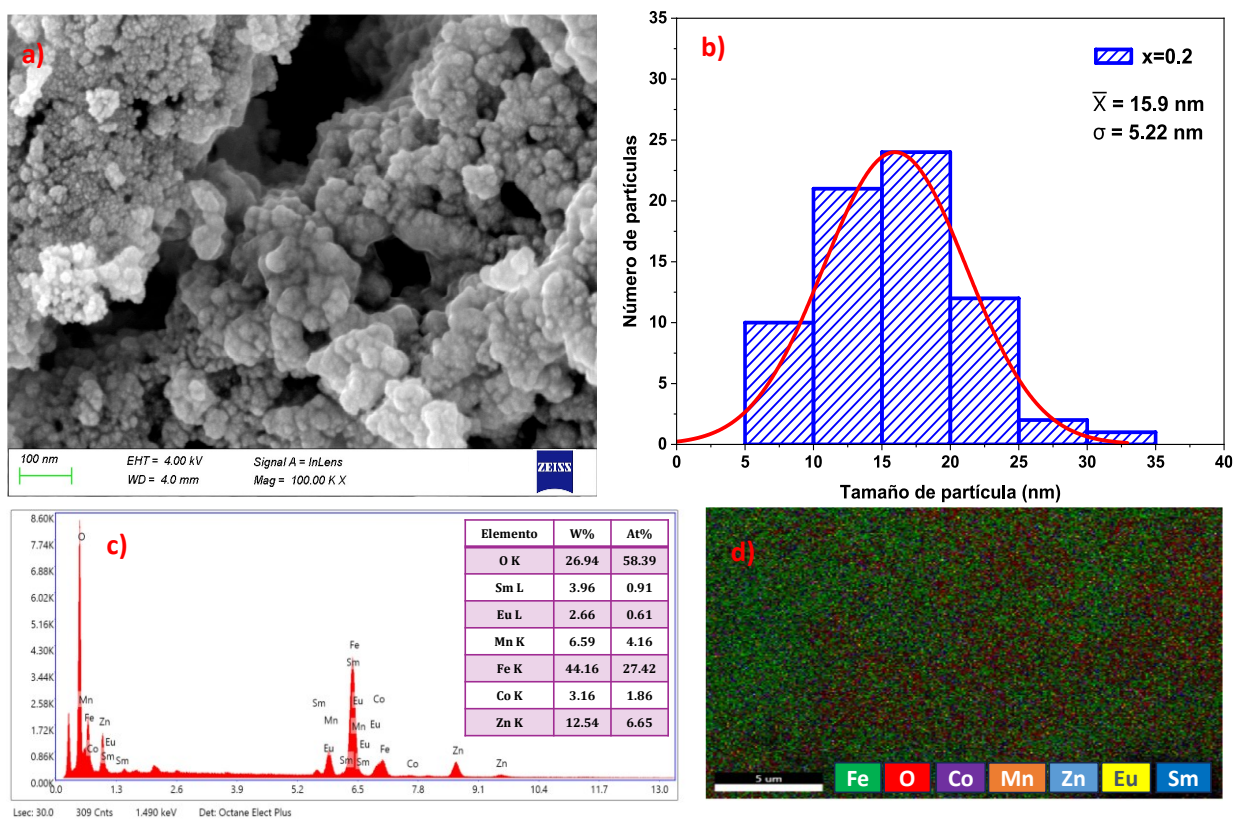
**Figura 57.** a) Micrografía FE-SEM de NC1, b) Histograma de distribución de tamaño de partículas, c) Análisis elemental EDXS y d) Mapeo Elemental.



**Figura 58.** a) Micrografía FE-SEM de NC2, b) Histograma de distribución de tamaño de partículas, c) Análisis elemental EDXS y d) Mapeo Elemental.



**Figura 59.** a) Micrografía FE-SEM de NC3, b) Histograma de distribución de tamaño de partículas, c) Análisis elemental EDXS y d) Mapeo Elemental.



**Figura 60.** a) Micrografía FE-SEM de NC4, b) Histograma de distribución de tamaño de partículas, c) Análisis elemental EDXS y d) Mapeo Elemental.

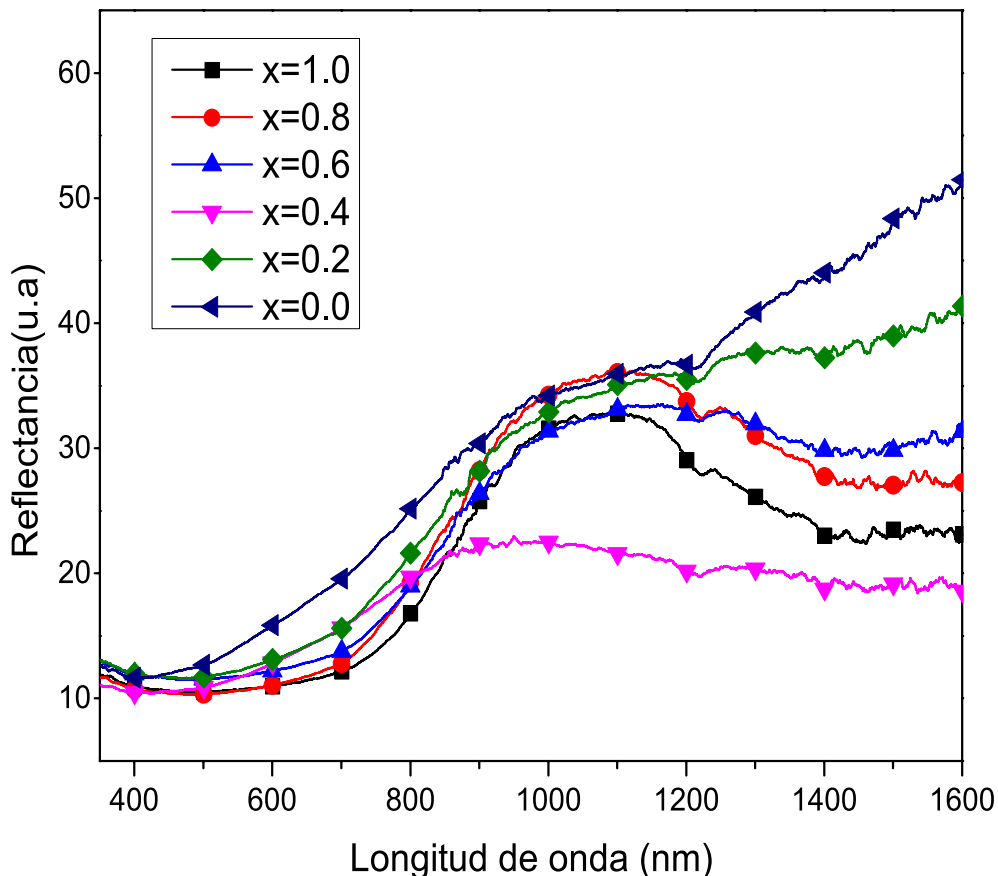
Con respecto a las imágenes de la 57 a la 60 corresponden ya como tal a los nanocompositos de ferritas NC1, NC2, NC3 y NC4 con ( $x=0.8$ ;  $0.6$ ;  $0.4$  y  $0.2$ ) respectivamente. En los cuatro casos, las imágenes FE-SEM indexadas en a) revelaron que la morfología de las muestras sintetizadas consiste en granos aglomerados con formas esféricas, esta aglomeración puede deberse a las interacciones magnéticas dipolo-dipolo entre las nanopartículas debido a las propiedades magnéticas intrínsecas de las ferritas. En cuestión a la distribución de tamaños de partículas [Figura 57-60 b)] de los nanocompositos varían para cada composición, aunque no se aprecia una diferencia tan significativa; para  $x=0.8$  se midieron 50 partículas con una distribución de tamaños entre 5-40 nm con un promedio de 25.4 nm y una desviación estándar de 7.6 nm; para  $x=0.6$  se midieron 50 partículas con una distribución entre 5 y 45 nm con un promedio de 23.1 nm y una desviación de 5.46 nm; en el caso de  $x=0.4$  fueron medidas 50 partículas en un rango de 5-45 nm con un promedio de 24.0 nm y una desviación de 7.05 nm; por último para  $x=0.2$  se midieron la misma cantidad de partículas pero en este caso la distribución fue entre 5 y 35 nm con un promedio de 15.9 nm y desviación de 5.22 nm. Con estas distribuciones confirmamos que las partículas se encuentran en el rango nanométrico y además las hace adecuadas para su aplicación en HM ya que este rango de tamaño permite una mayor eficiencia en la conversión de energía magnética en calor. Por otro lado, en cuanto al análisis en EDXS y el mapeo de los nanocompositos [Figura 57-60 c) y d)] estos evidenciaron la presencia de todos los elementos, confirmando la formación exitosa de las composiciones deseadas y que los porcentajes más bajos son los de las tierras raras (Eu y Sm) que es lo esperado. Las imágenes de FE-SEM obtenidas en nuestro proyecto fueron comparadas con la literatura, específicamente con el trabajo de Korkmaz y colaboradores [64], y se encontró una gran similitud en diversos aspectos. Aunque el estudio de Korkmaz se centró en una única ferrita, se observó que la morfología esférica, el tamaño en el rango nanométrico y los resultados del análisis EDXS coincidían notablemente con nuestros resultados. Además, ambos estudios reportaron que el porcentaje de tierras raras es el menor, lo que refuerza la similitud entre los resultados obtenidos.

#### **4.4. Análisis de Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia difusa**

Los espectros obtenidos mediante UV-Vis de reflectancia difusa revelan importantes características ópticas de los nanomateriales. El espectro de absorción óptica de los nanocompositos ( $0 \leq x \leq 1.0$ ) registrado a temperatura ambiente se muestran en la



Figura 61. El análisis de esta figura revela que los espectros de absorción de las muestras presentan una absorción considerable en la región UV-visible. Se observa un notable incremento en la absorbancia dentro del rango de longitudes de onda comprendido entre 900 nm y 1200 nm, lo cual sugiere una mayor interacción del material con la luz en la región del infrarrojo cercano. Este comportamiento podría atribuirse a transiciones electrónicas específicas y a efectos de confinamiento cuántico presentes en los nanocompositos de ferrita sustituidos con tierras raras. Dado que las tierras raras poseen electrones en los orbitales  $f$ , pueden inducir transiciones en la estructura electrónica que afectan el perfil de absorción. Además, en la escala nanométrica, los efectos de confinamiento cuántico modifican los niveles de energía de los electrones, desplazando las bandas de absorción hacia el infrarrojo cercano [93].

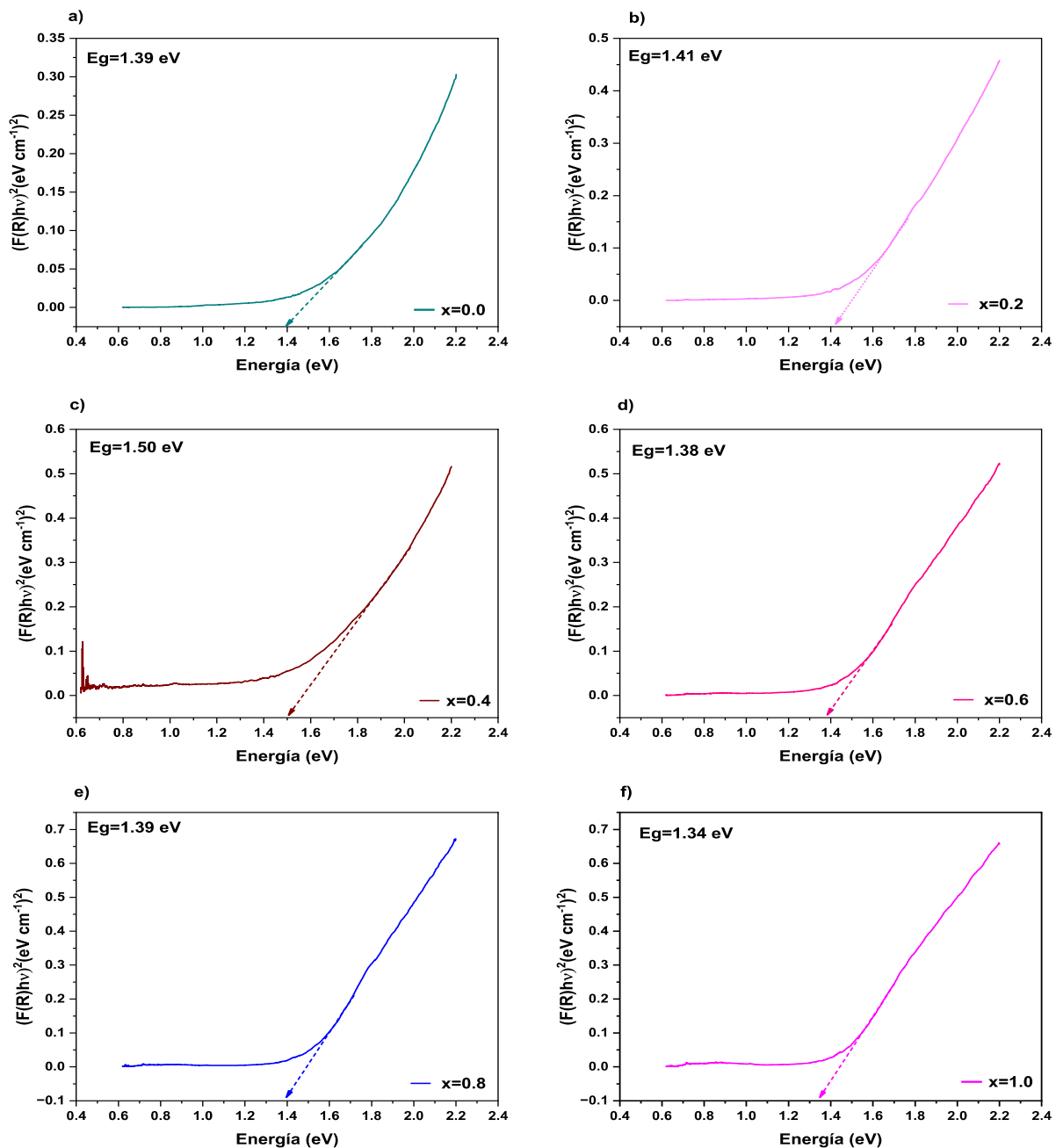


**Figura 61.** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los nanocompositos F1, F2 y NC1-NC4.

La espectroscopia de reflectancia difusa es el método posible para determinar la energía de banda prohibida ( $E_g$ ) de una muestra en polvo. A partir de estos datos se puede estimar la  $E_g$  del material, utilizando la función de Kubelka-Munk que viene dada por la Ecuación 20:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{hv} = \frac{K}{S} \quad (20)$$

Donde K es el coeficiente de absorción, S es el factor de dispersión de Kubelka-Munk, h es la energía del fotón incidente y  $F(R_{\infty})$  es la función de Kubelka-Munk [94]. Mediante un diagrama de Tauc y graficando  $[F(R_{\infty}) hv]^2$  en función de hv se puede extrapolar la parte lineal del gráfico al eje de la energía (valor de eje de las "x" que intercepta) y donde lo intercepte se obtiene el valor de  $E_g$  de la muestra [95]. En la Figura 62 se muestran las curvas  $[F(R_{\infty}) hv]^2$  en el eje "y" contra hv en el eje "x" de todas las muestras.



**Figura 62.** Diagramas de Tauc de los nanocompositos de ferritas (a) F2; (b) NC4; (c) NC3; (d) NC2; e) NC4; (f) F2.

Como se mencionó anteriormente la  $E_g$  se determinó superponiendo la sección lineal del gráfico en el eje x utilizando una línea recta. Los valores obtenidos de las energías de bandas prohibidas a partir del gráfico se muestran en la Tabla 6, valores similares a lo reportado por Kathun y colaboradores [96]. Al conocer la energía de banda prohibida de un material se puede predecir el rango de absorción y, por lo tanto, inferir en su color. En el caso de este estudio la  $E_g$  varía en un rango de 1.34-1.50 eV lo cual indica que el rango de longitudes de onda varía entre 826-925 nm, lo que corresponde a que los polvos obtenidos absorben principalmente en el infrarrojo cercano y reflejan la

mayor parte de la luz visible, además, se confirma que el color de los polvos es negro o gris oscuro como se mencionaba en la sección de síntesis. Todo este análisis realizado para estimar la  $E_g$  de los nanocompositos nos ratifican que tienen propiedades de semiconductores debido a que este rango de  $E_g$  se encuentra dentro del intervalo característico de este tipo de materiales (0.5-2.0 eV) [97].

**Tabla 6.** Valores de  $E_g$  de los nanocompositos obtenidos por ERD.

<b>Muestra (x)</b>	<b><math>E_g</math> (eV)</b>
<b>x=0.0</b>	<b>1.39</b>
<b>x=0.2</b>	<b>1.41</b>
<b>x=0.4</b>	<b>1.50</b>
<b>x=0.6</b>	<b>1.38</b>
<b>x=0.8</b>	<b>1.39</b>
<b>x=1.0</b>	<b>1.34</b>

#### **4.5. Análisis de las propiedades magnéticas de los compuestos obtenidos (mediante magnetometría SQUID)**

El estudio de las propiedades magnéticas de las ferritas es fundamental para comprender su comportamiento en aplicaciones tecnológicas como la hipertermia magnética, los dispositivos de almacenamiento de información y los sensores magnéticos. La medición de parámetros como la magnetización de saturación, la coercitividad y la remanencia permite evaluar la capacidad de las ferritas para responder a campos magnéticos externos y su estabilidad en diversas condiciones. Finalmente, una vez obtenida mayor información sobre la estructura cristalográfica y la morfología de las partículas sintetizadas y corroborar la ruta de síntesis seleccionada, se llevaron a cabo mediciones magnéticas para evaluar las propiedades magnéticas, de acuerdo a los objetivos planteados.

##### **4.5.1. Curvas de histéresis (M-H).**

En la figura 63 se muestran las curvas de histéresis correspondientes a todas las muestras de nanocompositos de ferritas medidas a 300 K y con un campo aplicado máximo de 50 kOe. Cabe destacar que, a pesar del elevado campo aplicado, ninguna de las muestras alcanza la saturación, lo que sugiere una posible combinación de comportamientos SPM y FM o FiM en las mismas. En particular, vemos que las muestras con  $x=0$  y  $x=0.2$  presentan un comportamiento claramente SPM a temperatura ambiente, con coercitividad prácticamente despreciable aparte de la

carencia de saturación de la magnetización. En cambio, en las muestras restantes se observa (en el detalle ampliado de la figura) la existencia de apreciable histéresis, con una remanencia ( $M_r$ ) máxima de 7.15 emu/g y un campo coercitivo ( $H_c$ ) de 603 Oe (ambos para la muestra  $x=1.0$ ), lo que evidencia una componente ferro- o ferromagnética significativa, atribuible a nanopartículas en estado multidominio o monodominio bloqueadas. Los parámetros magnéticos analizados se muestran con más detalle en la Tabla 7.

Si recordamos en la determinación de tamaño de las NPs, ya sea por DRX o por TEM, veíamos que el tamaño medio era bastante grande (del orden de 20 nm) y con una dispersión elevada. Esto es congruente con lo aquí comentado: que posiblemente hay algunas NP pequeñas con comportamiento SPM, si bien la mayoría tienen un comportamiento tipo FM/FiM, debido a NP monodominio, pero bloqueadas por la temperatura o incluso a NPs multidominio (aún más grandes). Comportamiento muy parecido al reportado por Almessiere y colaboradores [98].

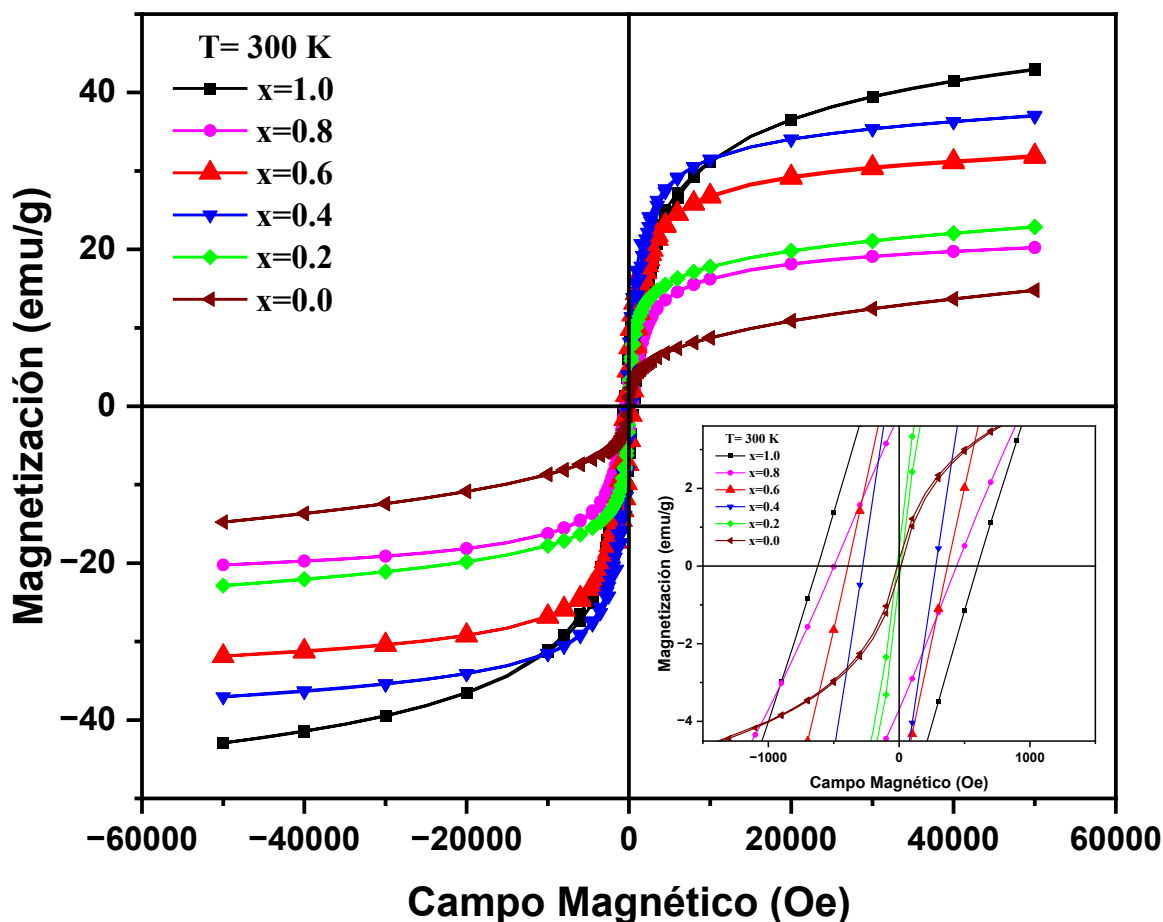


Figura 63. Curvas de histéresis M-H de los nanocompositos de ferrita medidas a 300 K.

Tabla 7. Parámetros magnéticos analizados a 300 K

Muestra	$M_{\text{máx}}$	$M_r$	$H_c$	$M_r/M_{\text{máx}}$
x=0.0	14.77	0.14	14.8	0.01
x=0.2	22.97	0.45	13.65	0.02
x=0.4	37.37	6.26	281.0	0.16
x=0.6	32.17	6.09	368.0	0.18
x=0.8	20.09	3.91	438.0	0.19
x=1.0	43.06	7.15	602.8	0.16

En la figura 64 se muestra las curvas de histéresis correspondientes a todas las muestras medidas a 5 K y con un campo aplicado máximo de 50 kOe. En este caso, se observa un incremento significativo en la imantación, que pasa de 25.3 a 56.8 emu/g, como se detalla en la Tabla 8. Este aumento se debe a que, a bajas temperaturas, la agitación térmica se reduce, lo que favorece una mejor alineación de los momentos magnéticos en la red cristalina. Como resultado, los valores de remanencia ( $M_r$ ) y coercitividad ( $H_c$ ) son elevados. Sin embargo, a pesar de estas condiciones, es

importante señalar que ninguna de las muestras alcanza la saturación, ni siquiera a un campo de 50 kOe. Esto sugiere la presencia de una contribución superparamagnética (SPM) minoritaria, incluso a temperaturas tan bajas.

Los elevados valores de  $M_r$ , y de  $H_c$ , nos reafirman en lo comentado anteriormente: hay algunas NPs muy pequeñas, no bloqueadas incluso a esta temperatura, y la gran mayoría de las NP están bloqueadas (aún más que en el caso anterior, al ser una temperatura mucho más baja) o son directamente FM/FiM multidominio. Comportamiento muy parecido al reportado por Slimani y colaboradores [99].

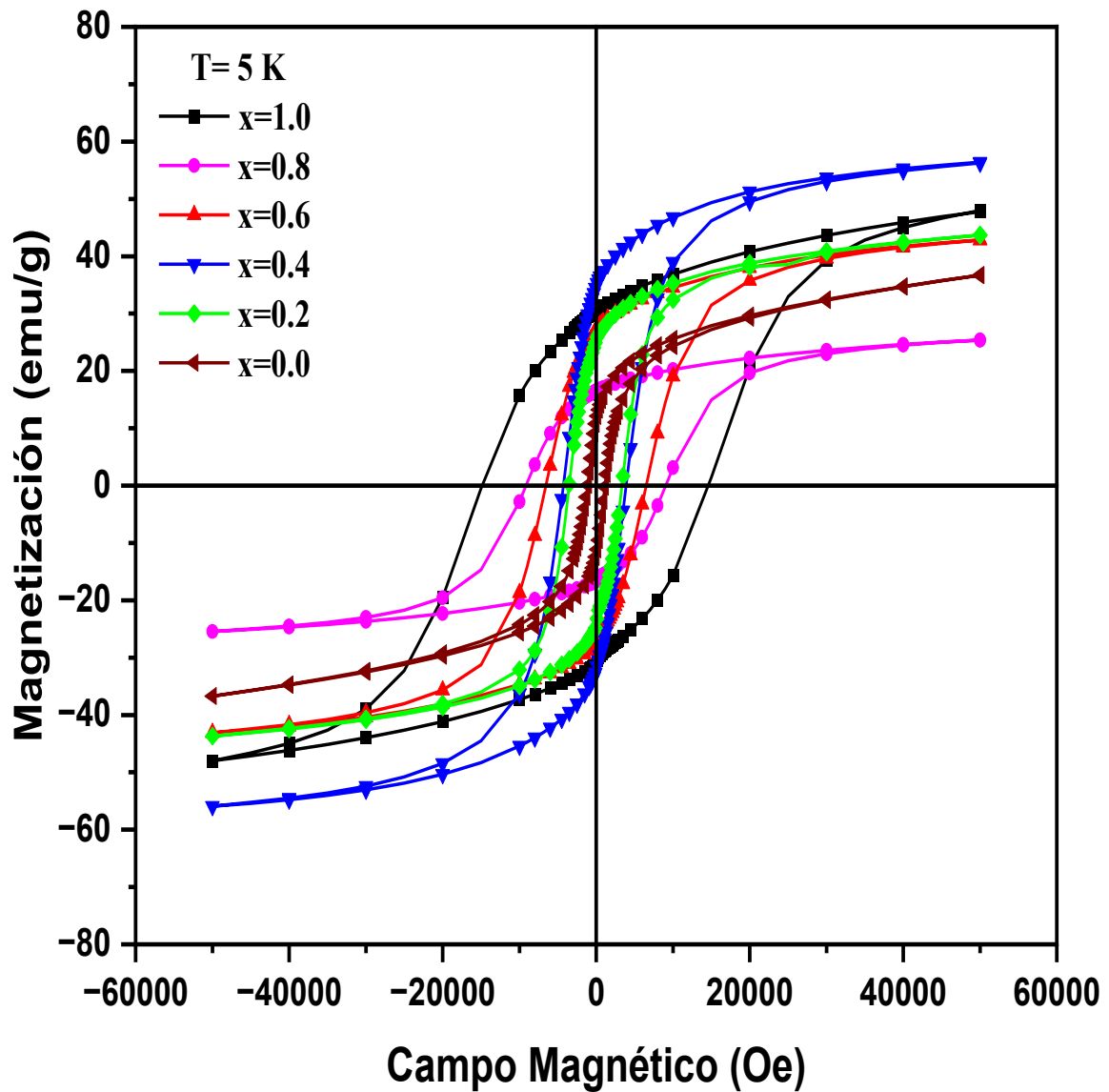


Figura 64. Curvas de histéresis M-H de los nanocompuestos de ferrita medidas a 5 K.

**Tabla 8.** Parámetros magnéticos analizados a 5 K.

<b>Muestra</b>	<b>M<sub>máx</sub></b>	<b>M<sub>r</sub></b>	<b>H<sub>c</sub></b>	<b>M<sub>r</sub>/M<sub>máx</sub></b>
<b>x=0.0</b>	<b>36.52</b>	<b>11.83</b>	<b>1170</b>	<b>0.32</b>
<b>x=0.2</b>	<b>43.49</b>	<b>25.01</b>	<b>3339</b>	<b>0.57</b>
<b>x=0.4</b>	<b>56.81</b>	<b>35.27</b>	<b>3887</b>	<b>0.62</b>
<b>x=0.6</b>	<b>42.66</b>	<b>27.42</b>	<b>6540</b>	<b>0.64</b>
<b>x=0.8</b>	<b>25.31</b>	<b>16.54</b>	<b>9088</b>	<b>0.65</b>
<b>x=1.0</b>	<b>47.85</b>	<b>30.58</b>	<b>14575</b>	<b>0.64</b>

#### 4.5.2. Curvas ZFC y FC

Las curvas de Zero Field Cooling (ZFC) y Field Cooling (FC) brindan información valiosa sobre la temperatura de bloqueo ( $T_B$ ), que es la temperatura por debajo de la cual la energía térmica no es suficiente para superar la barrera energética, impidiendo que el momento magnético de las NP cambie de dirección respecto al eje de fácil magnetización. El valor de  $T_B$  se puede determinar a partir del máximo en la curva ZFC. Además, estas curvas permiten identificar la temperatura de irreversibilidad ( $T_{ir}$ ), que es el punto donde las curvas ZFC y FC comienzan a separarse [100].

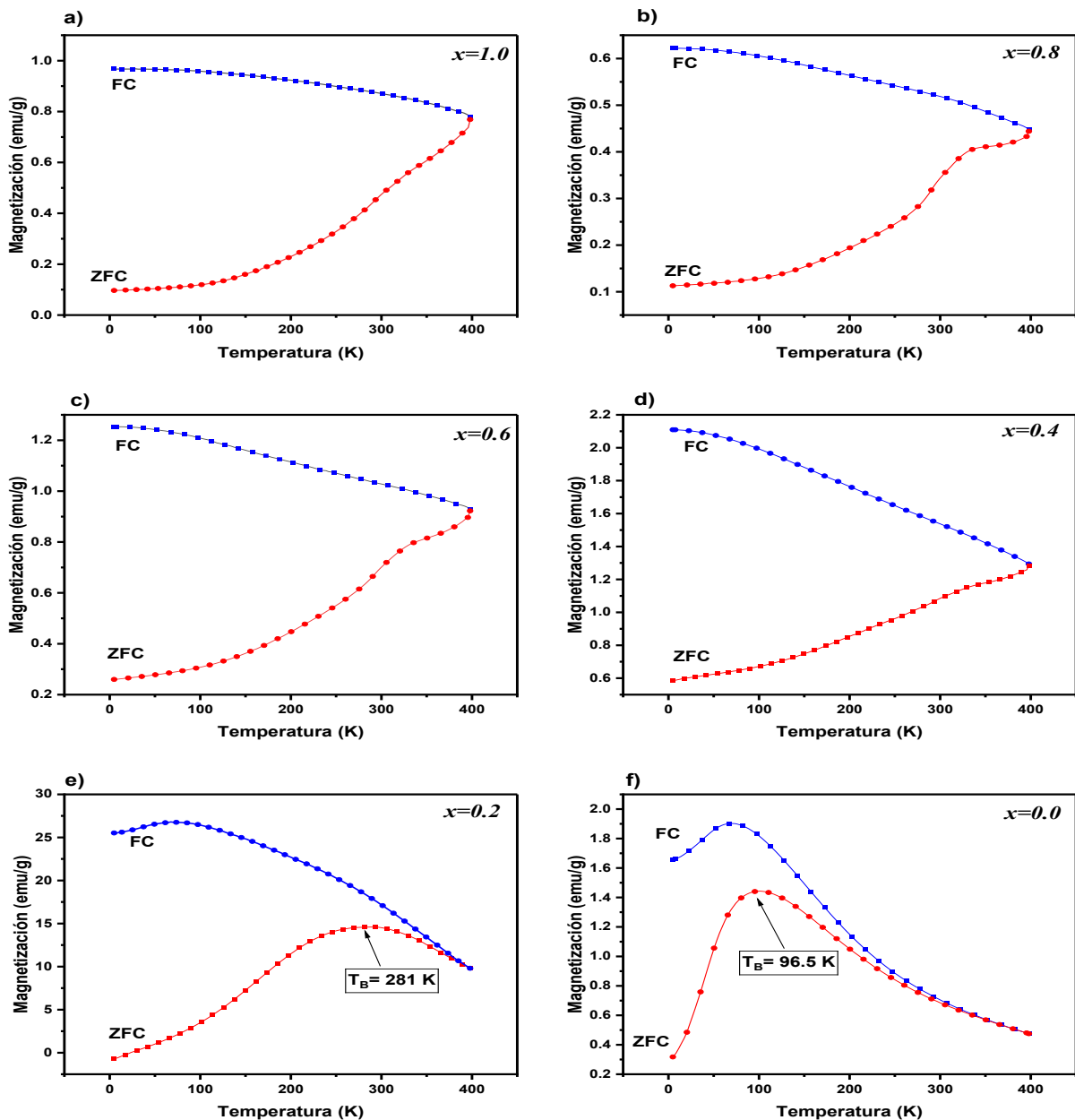
En la Figura 65 se muestran las curvas ZFC-FC de los nanocompositos con un campo aplicado de 100 Oe y medidas entre 5 y 400 K. Cabe destacar que las curvas están totalmente separadas (salvo en las figuras 65(e) y 65(f)), indicando por tanto una clara irreversibilidad. Por otro lado, centrándonos en la curva ZFC, no observamos la existencia de ningún pico máximo claramente definido en la mayoría de las muestras (véase figuras 65 (a)-(d)), análogamente a lo reportado por Sertkol y colaboradores [101]. La presencia de dichos picos en las curvas ZFC se suelen asociar a la temperatura de bloqueo ( $T_B$ ) de NPs SPM. En particular, la condición de comportamiento SPM para NPs esféricas con anisotropía uniaxial se puede expresar como Ecuación 21 [14]:

$$K \cdot V = 25 k_B \cdot T_B \quad (21)$$

Donde  $V$  es el volumen de la NP,  $K$  la constante de anisotropía y  $k_B$  es la constante de Boltzmann. En nuestro caso, aparte de no verse un pico claro asociado a dicha temperatura, tampoco es bien conocida la  $K$  del compuesto estudiado ya que es un compuesto que no ha sido reportado en la literatura. En el caso de las curvas de las muestras de las figuras 65 (a-d), es claro, viendo la curva ZFC, que hay dispersión de tamaños de NPs donde se tiene NPs bastante grandes, lo cual, de nuevo, coincide con



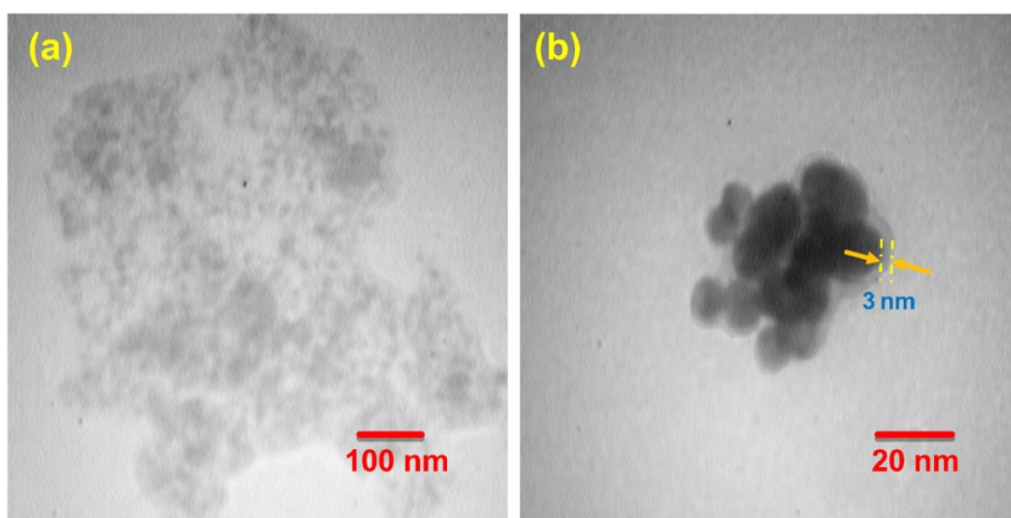
lo observado previamente, tanto en los ciclos de histéresis como en las medidas de DRX y TEM. Sin embargo, las muestras con  $x=0$  y  $x=0.2$  exhiben un comportamiento claramente SPM ya que se puede identificar un máximo en ambas curvas de ZFC a 97 K y 281 K respectivamente, lo cual está asociado a la temperatura de bloqueo  $T_B$ . Este tipo de comportamiento, donde se observa un máximo en las curvas ZFC, ha sido reportado en estudios previos, como el realizado por Humbe y colaboradores [102]. Todo esto refuerza la información obtenida de las curvas de histéresis a temperatura ambiente, en ambos casos por encima de la  $T_B$ , lo que confirma la consistencia de los resultados obtenidos a partir de diferentes técnicas experimentales.



**Figura 65.** Curvas ZFC-FC (obtenidas con un campo de 100 Oe) de las muestras con  $x = 1$  (a),  $x = 0.8$  (b),  $x = 0.6$  (c),  $x = 0.4$  (d),  $x = 0.2$  (e) y  $x = 0$  (f).

#### 4.6. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para comprobar la presencia del recubrimiento en las muestras obtenidas

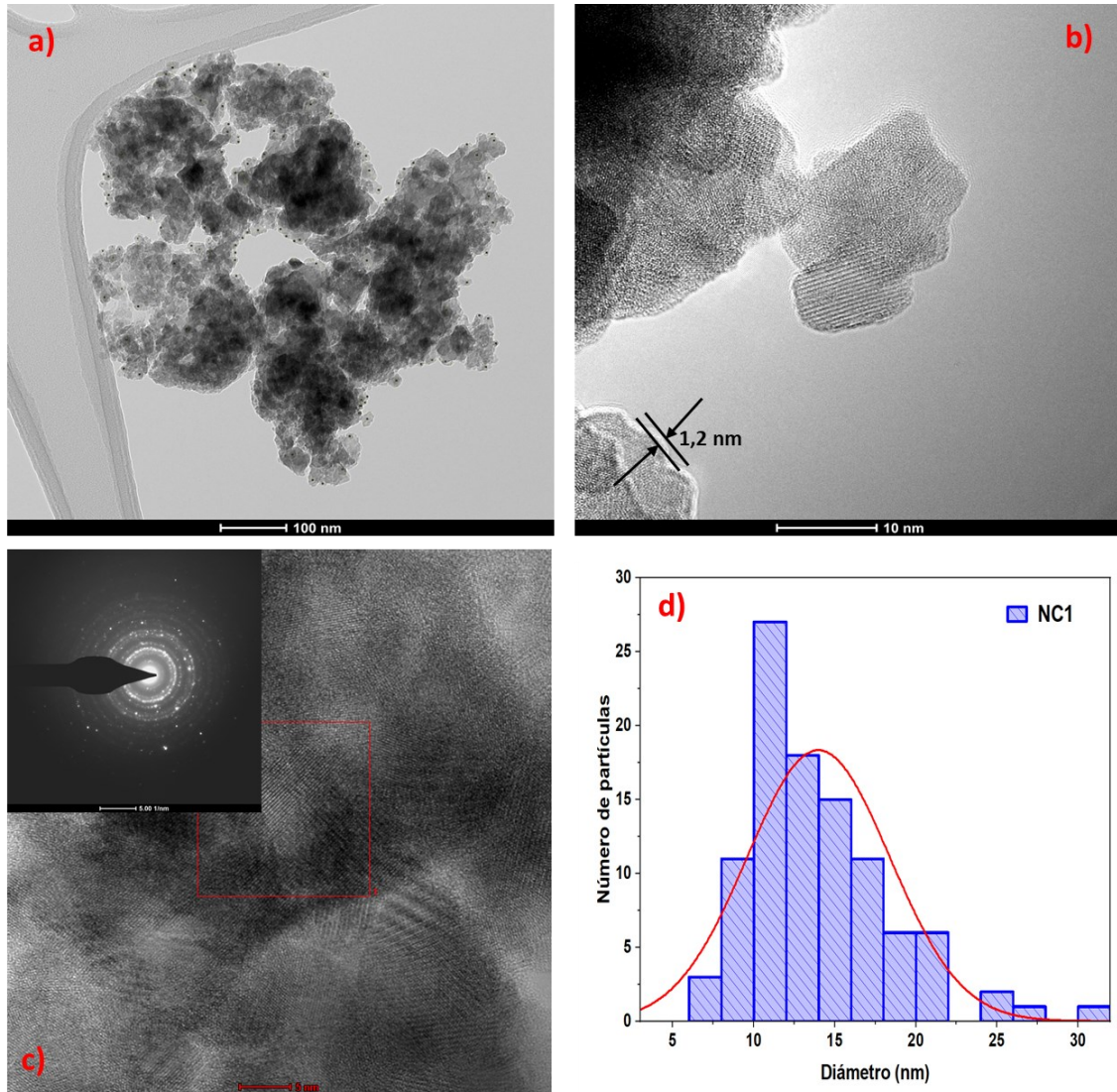
Uno de los objetivos del proyecto consiste en recubrir los compuestos elaborados, ya que es una manera de mejorar la biocompatibilidad como se menciona en la sección 1.4.2. y además comprobar que están recubiertos por medio de una caracterización adecuada. La técnica realizada es la Microscopía Electrónica de Transmisión, la cual está muy bien detallada en la sección 3.7.5, que es una de las principales para corroborar el recubrimiento. Debido a que el recubrimiento presenta una densidad electrónica menor que el óxido sintetizado, será posible distinguir entre la partícula y su recubrimiento mediante el uso del TEM, esta distinción se logrará gracias a la diferencia en densidades, donde el recubrimiento aparecerá más claro y la partícula más oscura. En 2017 Shaterabadi y colaboradores sintetizaron partículas de magnetita recubiertas con dextrano, logrando dispersar las nanopartículas. Se observó claramente que el recubrimiento se localiza en la superficie de las partículas, y se pudo medir un grosor de 3 nm (Figura 66) [103].



**Figura 666.** Micrografía TEM que obtuvieron Shaterabadi y colaboradores de la magnetita recubierta con dextrano [90].

Para corroborar el recubrimiento se analizaron los compuestos NC1 y NC2 recubiertos con dextrano, con la ayuda del TEM utilizando un voltaje de aceleración de 200 kV y

una magnificación de 800000X. En las imágenes que se observan a continuación se muestran las micrografías obtenidas por el TEM, los patrones de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) y el histograma correspondiente a la estimación del diámetro promedio de las nanopartículas.



**Figura 677.** a) Micrografías TEM, b) Capa de recubrimiento, c) SAED y d) Histogramas de la muestra NC1.

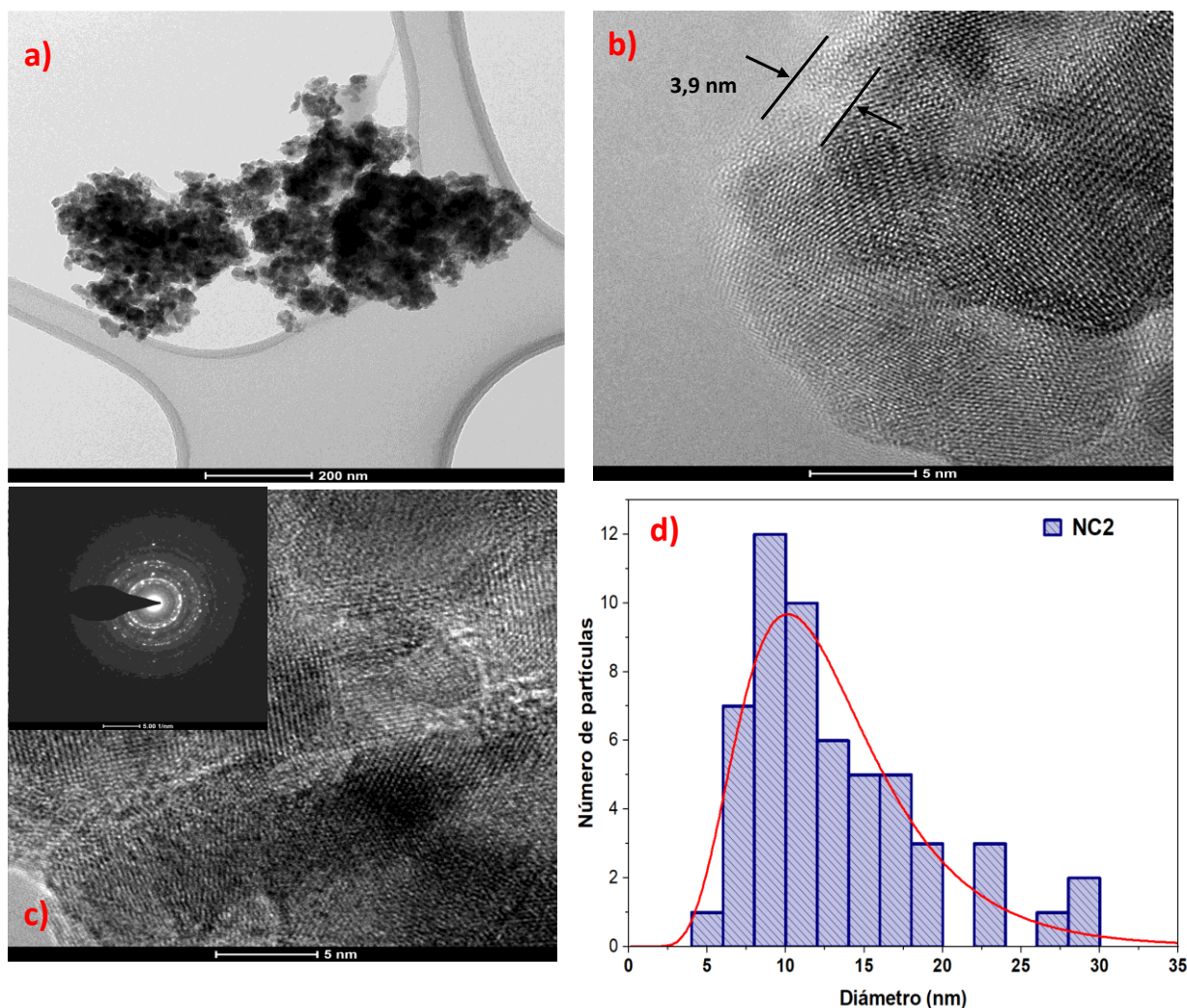
La figura 67 corresponde a la muestra con valor de composición  $x=0.8$  como se puede apreciar en las micrografías, se confirma la morfología esférica de las nanopartículas, corroborando los resultados previamente observados en SEM. Además, los planos cristalográficos obtenidos en SAED corroboran que la estructura es de tipo cúbica debido a que se realizó la indexación de los planos mediante el uso del Software Image J y realizando el cálculo correspondiente de las distancias interplanares, se pudo comparar con la Ficha #00-003-0864 (Ferrita de cobalto  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), resultando en

valores muy cercanos con un porcentaje de error menor que **2%** como se muestra en la Tabla 9.

**Tabla 9.** Cálculos estimados de distancias interplanares de la muestra NC1 en comparación con la Ficha 00-003-0864.

	<b>Diámetro Muestra</b>	<b>DI Rreal (nm)</b>	<b>DI Rreal (Å)</b>	<b>DI 00-003-0864</b>	<b>hkl</b>	<b>% Error</b>
<b>1</b>	3,830	0,5222	5,2219	4,86	1 1 1	0,9306
<b>2</b>	6,068	0,3296	3,2960	2,97	2 2 0	0,9011
<b>3</b>	7,201	0,2777	2,7774	2,53	3 1 1	0,9109
<b>4</b>	8,670	0,2307	2,3068	2,41	2 2 2	1,0447
<b>5</b>	11,159	0,1792	1,7923	2,08	4 0 0	1,1605
<b>6</b>	12,089	0,1654	1,6544	1,7	4 2 2	1,0275
<b>7</b>	13,940	0,1435	1,4347	1,61	5 1 1	1,1221
<b>8</b>	16,111	0,1241	1,2414	1,48	4 4 0	1,1922

El grosor estimado del recubrimiento es de aproximadamente 1.2 nm por lo que aumentaría a 27.0 nm el diámetro de cada partícula si lo comparamos con lo obtenido en SEM con respecto a esta muestra. Por último, el histograma de distribución de diámetros de las nanopartículas, en el cual se puede apreciar que entre 10 y 30 nm se encuentra la mayoría de las partículas que fueron medidas, lo cual se corrobora con los histogramas de SEM.



**Figura 688.** a) Micrograffías TEM, b) Capa de recubrimiento, c) SAED y d) Histogramas de la muestra NC2.

En la Figura 68 corresponde a la muestra con valor de composición  $x=0.6$ , nuevamente en la imagen a) se corrobora la morfología esférica. Los planos cristalográficos indexados mediante SAED confirman la estructura tipo cúbica y además que el porcentaje de error se encuentra por debajo de **2%**, lo cual se demuestra en la Tabla 10 que se muestra más adelante.

El grosor estimado del recubrimiento es de aproximadamente 3.9 nm por lo que aumentaría a 27.0 nm el diámetro de cada partícula si lo comparamos con lo obtenido en SEM con respecto a esta muestra. Por último, el histograma de distribución de diámetros de las nanopartículas, en el cual se puede apreciar que entre 5 y 30 nm se encuentra la mayoría de las partículas que fueron medidas, lo cual se corrobora con los histogramas de SEM.

**Tabla 10.** Cálculos estimados de distancias interplanares de la muestra NC2 en comparación con la Ficha 00-003-0864.

	<b>Diámetro Muestra</b>	<b>DI Rreal (nm)</b>	<b>DI Rreal (Å)</b>	<b>DI 00-003-0864</b>	<b>hkl</b>	<b>% Error</b>
<b>1</b>	3,815	0,5242	5,2425	4,86	1 1 1	0,9270
<b>2</b>	6,215	0,3218	3,2180	2,97	2 2 0	0,9229
<b>3</b>	7,294	0,2742	2,7420	2,53	3 1 1	0,9226
<b>4</b>	8,78	0,2278	2,2779	2,41	2 2 2	1,0579
<b>5</b>	10,597	0,1887	1,8873	2,08	4 0 0	1,1020
<b>6</b>	11,84	0,1689	1,6892	1,7	4 2 2	1,0064
<b>7</b>	12,237	0,1634	1,6344	1,61	5 1 1	0,9850
<b>8</b>	14,526	0,1377	1,3768	1,48	4 4 0	1,0749

En resumen, los resultados de TEM muestran que el tamaño de las nanopartículas aumentó debido al recubrimiento, manteniendo su morfología esférica. A pesar de la formación de aglomerados, causada por la atracción magnética intrínseca de las ferritas, las muestras siguen presentando un tamaño adecuado para aplicaciones de hipertermia magnética. Esto sugiere que el recubrimiento no afectó significativamente la estructura esférica ni el rango de tamaño necesario para dicha aplicación.

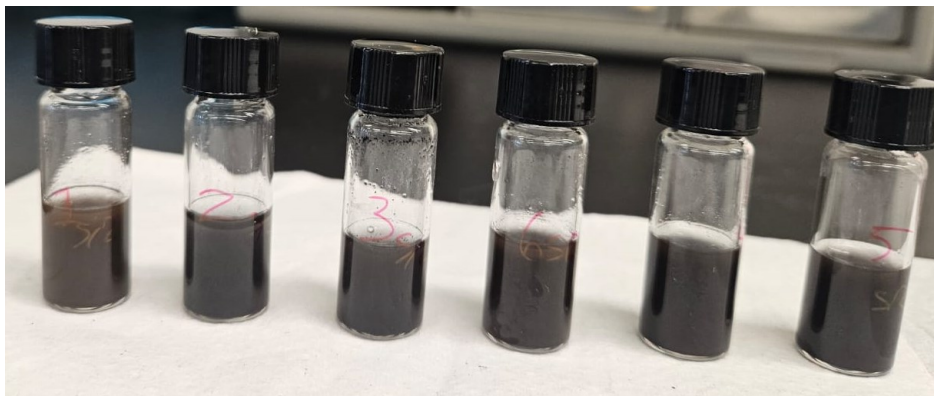
#### **4.7. Análisis de las propiedades magnetotérmicas de las muestras recubiertas (Inducción Magnética)**

Un fluido magnético se define como una suspensión de nanopartículas magnéticas en un líquido que puede responder a la aplicación de un campo magnético, ya sea estático u oscilante. La técnica conocida como hipertermia magnética implica la incorporación de este fluido magnético en el cuerpo humano, generalmente administrándolo de manera localizada en el área del tumor. Después de la incorporación de las nanopartículas en el fluido magnético, se aplica un campo magnético externo al área del tumor. Este campo magnético oscila a frecuencias específicas para inducir el fenómeno conocido como pérdidas de histéresis magnética. Luego, el calentamiento generado ocurre debido a los procesos de pérdidas de histéresis magnética de las partículas y además de los dos tipos de rotaciones: la relajación de Néel y la relajación de Brown, todos descritos en la sección 1.4.1. y descritos por las Ecuaciones 8 y 9. El calor generado debe ser suficiente para dañar selectivamente las células cancerosas, sin afectar a las células sanas. Durante el procedimiento, es esencial controlar y

monitorear la temperatura para evitar dañar tejidos circundantes y garantizar la eficacia del tratamiento. Para un tratamiento eficaz del cáncer, la hipertermia magnética debe alcanzar temperaturas entre 42 y 45 °C.

#### 4.7.1. Metodología del proceso

Para preparar el fluido magnético donde se deben suspender las nanopartículas, primeramente, se preparó un buffer fosfato salino, el cual simula el pH, la osmolaridad y la concentración de iones presentes en las células. Para ello, se disolvieron 8 g de Cloruro de Sodio (NaCl), 0.2 g de Cloruro de Potasio (KCl), 1.44 g de fosfato de sodio dibásico ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) y 0.24 g de fosfato de potasio monobásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Luego, se ajustó el pH a 7.4 utilizando ácido clorhídrico y se completó el volumen a un litro. Posteriormente, se preparó la suspensión de los nanocompositos recubiertos con dextrano F1, F2, NC2, NC3, NC4 y NC5, elaborando 6 suspensiones de 2 ml c/u con una concentración de 10 mg/mL de partículas recubiertas como se aprecia en la Figura 69.



**Figura 69.** Suspensiones de nanocompositos de ferritas a evaluar dentro del solenoide del equipo de inducción magnética.

Previamente las suspensiones fueron precalentadas en un baño ultrasónico a 36.5 °C, debido a que es la temperatura interna del cuerpo humano (Figura 70). Una vez precalentadas cada muestra se colocadas dentro del solenoide del equipo de inducción magnética, como se muestra en la Figura 71. Luego con la otra parte del equipo que no es más que el generador de frecuencia del campo magnético, se aplicó una corriente de 300.3 a una frecuencia de 353 kHz al solenoide, que tiene 4 espiras con un radio de 6.5 cm y una longitud de 8 cm, lo cual genera un campo magnético de aproximadamente

188.7 Oe aproximadamente que se calculó con la Ecuación 22 descrita a continuación y más conocida como la Ley de Ampere [104].

$$B = \frac{\mu_0 \cdot I \cdot N}{L} \quad (22)$$

Donde:

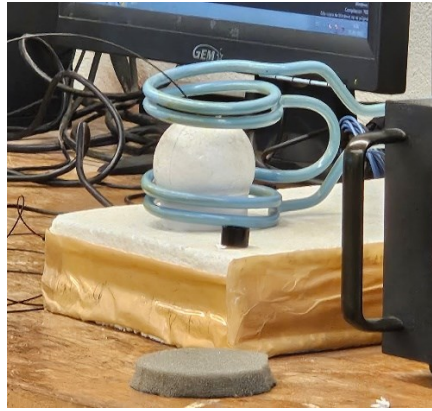
- B es el campo magnético en Tesla (T). (1 Tesla=10 000 Oe)
- $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío ( $4\pi \times 10^{-7}$  T·m/A)
- I es la corriente en Amperios (A).
- N es el número de espiras.
- L es la longitud del solenoide (m).



**Figura 700.** Muestras precalentándose

La temperatura del fluido magnético se midió utilizando un sensor de temperatura de fibra óptica que se puede observar en la Figura 71 donde la duración de la medición fue de 615 segundos.



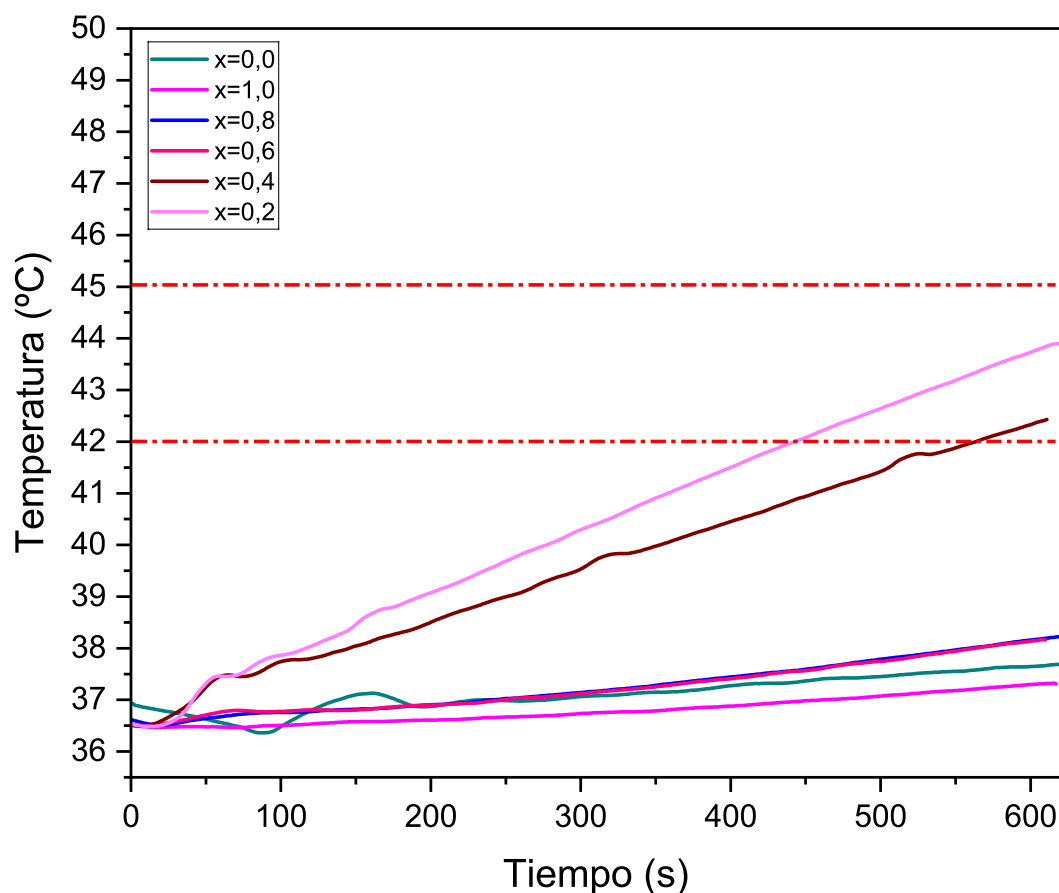


**Figura 711.** Solenoide donde se colocaba las muestras a evaluar.

## 4.7.2. Resultados

### 4.7.2.1. Curvas de calentamiento Temperatura vs Tiempo

En la Figura 72 que se presentan a continuación, se muestran las curvas de Temperatura en función del tiempo de los nanocompositos elaborados, las cuales fueron obtenidas mediante las mediciones realizadas con el equipo de inducción magnética. Estas curvas permiten analizar la evolución térmica de las muestras bajo la influencia de un campo magnético externo, proporcionando información clave sobre la eficiencia del proceso de calentamiento inducido. En la figura se observa que, al aplicar el campo magnético externo, se produjo un aumento de temperatura en los nanocompositos, siendo los valores más altos los alcanzados por los compuestos con  $x=0.2$  y  $x=0.4$ , que lograron calentarse a temperaturas máximas de  $43.96\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $42.43\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivamente. Los demás compuestos ( $x=0.0, 0.6, 0.8$ , y  $1.0$ ), como se presenta en la Tabla 11, presentaron temperaturas máximas de  $37.84\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $38.17\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $38.26\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $37.33\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, valores inferiores a los deseados para su aplicación en HM. Al comparar nuestras curvas de calentamiento con las obtenidas en el trabajo de Héctor y colaboradores [105], se observa una notable similitud, ya que ambos estudios alcanzan valores de temperatura comparables bajo condiciones experimentales similares.



**Figura 722.** Curvas de calentamiento de las suspensiones con un campo magnético generado de 188.7 Oe y una frecuencia de 353 kHz. a) F2; b) F1; c) NC1; d) NC2; e) NC3 y f) NC4. Línea punteada en rojo representa le región de temperatura para la HM.

**Tabla 11.** Temperaturas máximas alcanzadas por los compuestos.

<b>x</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>
<b>1.0</b>	<b>37.33</b>
<b>0.8</b>	<b>38.26</b>
<b>0.6</b>	<b>38.17</b>
<b>0.4</b>	<b>42.43</b>
<b>0.2</b>	<b>43.96</b>
<b>0.0</b>	<b>37.84</b>

Este cambio en las propiedades de calentamiento a medida que disminuye el valor de la composición podría deberse a varios factores relacionados con la estructura y las interacciones magnéticas entre las fases que constituyen a las ferritas. A medida que se disminuye x, la proporción de la ferrita F2 que contiene Mn, Zn y Sm aumenta. Estos elementos pueden afectar las interacciones magnéticas de manera diferente que Co y Eu (F1), por ejemplo, Zn no es magnético y tiende a diluir la red magnética, mientras que Mn y Sm pueden influir en la anisotropía magnética y en la capacidad de calentamiento bajo un campo magnético oscilante. También puede deberse a la a

menores valor de  $x$ , la estructura puede volverse más heterogénea, lo que podría mejorar la absorción de energía del campo magnético y por ende generar más calor. Otro criterio puede ser que las pérdidas por relajación de Néel y Brown son fundamentales en la generación de calor para hipertermia magnética y si una fase particular, como la compuesta por Zn, Mn y Sm, favorece estas relajaciones a bajas concentraciones de  $x$ , el calentamiento podría ser más eficiente.

#### 4.7.2.2. Cálculo del Coeficiente de Absorción Específica (CAE)

Para evaluar la eficiencia de calentamiento en la hipertermia magnética, existen dos métodos principales para calcular el CAE (tasa de absorción específica): el método calorimétrico y el método magnetométrico [54]. En este estudio se utilizó el método calorimétrico debido a su facilidad de medición, ya que permite obtener resultados de manera directa midiendo el incremento de temperatura en un período de tiempo determinado. El método calorimétrico es uno de los enfoques más utilizados para evaluar las propiedades de hipertermia magnética de las nanopartículas. Este procedimiento consiste en registrar el incremento de temperatura de la muestra durante un tiempo específico mientras las nanopartículas son expuestas a un campo de corriente alterna con una amplitud y frecuencia definidas (como se muestra en la Figura 14). Generalmente, se emplea una sonda de temperatura de fibra óptica junto con un sistema de calentamiento por inducción magnética, que incluye una bobina enfriada por agua conectada a un generador de radiofrecuencia de alta potencia, como fue realizado el experimento descrito anteriormente.

La evaluación de la eficacia del calentamiento usando el método calorimétrico es más adecuada cuando las mediciones se llevan a cabo en condiciones adiabáticas, en las que no ocurre transferencia de calor entre la muestra y el entorno [106]. Por lo anteriormente mencionado las muestras se colocaron en un recipiente con aislamiento térmico para evitar la pérdida de calor al medio ambiente durante la medición (Figura 71)

El CAE se calcula a partir de la fórmula descrita en la sección 1.4.4.

$$CAE = \frac{\sum_i C_i m_i}{m_{Np}} \times \frac{\Delta T}{\Delta t} \quad (11)$$

En este caso, tomaremos en cuenta que como el término de la sumatoria se refiere a la capacidad calorífica de cada componente, esto quiere decir que se tomaran como componentes a la suspensión y a las nanopartículas. Por lo tanto, los términos son  $C_{Liq}m_{liq}$  y  $C_{NP}m_{NP}$  se refieren a la suspensión y a las nanopartículas. Para el caso de la capacidad calorífica de la suspensión en este caso se utilizó el valor teórico el del agua debido (4.1868 J/g °C) a que el buffer PBS es mayormente agua y debido a que no se dispone de un valor aproximado en la literatura. Y en el caso de las nanopartículas se consideró el valor de la capacidad calorífica de la magnetita (0.937 J/g °C), dado que representa una parte significativa de la composición de las nanopartículas [53]. Las pendientes de las curvas de calentamiento se determinaron a través de un ajuste lineal aplicado a los datos obtenidos de las curvas de temperatura contra tiempo para cada valor de composición. Los valores estimados de CAE correspondientes a cada muestra se muestra en la Tabla 12. Se puede apreciar que los valores mayores de CAE son los obtenidos para  $x=0.2$  y  $0.4$  que corrobora lo obtenido en las curvas de calentamiento anteriormente descritos. A pesar de no haber obtenido valores óptimos del CAE en algunos de los compuestos, se lograron resultados significativos para las composiciones con  $x=0.2$  y  $x=0.4$ , ya que corroboran los resultados obtenidos en el comportamiento en las curvas de calentamiento anteriormente observados, lo que sugiere que existe una correlación entre la composición y el comportamiento térmico de las ferritas.

**Tabla 12.** Eficiencia de calentamiento medidas (CAE) y temperaturas de saturación de los nanocompositos ( $0 < x < 1.0$ ) y una concentración de 10 mg/mL.

<b>x</b>	<b>T<sub>máx</sub> (°C)</b>	<b><math>\Delta T/\Delta t</math></b>	<b><math>m_{NP}</math> (g)</b>	<b>CAE(W/g)</b>
<b>0.0</b>	37.84	0.0018	0.02	0,4611
<b>0.2</b>	43.96	0.0114	0.02	2,9201
<b>0.4</b>	42.43	0.0096	0.02	2,4590
<b>0.6</b>	38.17	0.0026	0.02	0,6660
<b>0.8</b>	38.26	0.0027	0.02	0,6916
<b>1.0</b>	37.33	0.0014	0.02	0,3586

## 5. Conclusiones

---

- Se lograron obtener con éxito los nanocompositos de ferritas F1, F2, NC1-NC4 por el método combinado de sol-gel asistido por autocombustión, utilizando como combustible glicina y como surfactante CTAB, ya que los análisis de DRX confirmaron la estructura de espinela, mostrando los planos cristalográficos bien definidos.
- Se confirmó que la relación con la cual se obtuvo la estructura de espinela fue de 1:0.8:0.1 con un calentamiento convencional de 315 °C y una combustión de 600 °C y sin necesidad de un tratamiento térmico.
- Mediante DRX se confirmó la estructura de espinela cúbica deseada debido a que la señal más intensa correspondiente al plano (311) a  $2\theta = 35.10^\circ$  coincide satisfactoriamente con la ficha cristalográfica de la espinela.
- Se determinó, utilizando los difractogramas obtenidos y mediante la ecuación de Debye-Sherrer, el tamaño promedio del cristal para cada valor de composición los cuales fueron de 18.4, 27.9, 37.6, 33.7 y 23.9 nm respectivamente. Además, a través de la Ley de Bragg se calcularon los parámetros de red y distancias interplanares, los cuales fueron comparados con valores reportados en la literatura y estos mostraron una diferencia mínima confirmando la precisión de los cálculos realizados.
- Los espectros FT-IR revelaron dos bandas de vibración esperadas en  $545\text{ cm}^{-1}$  y  $400\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los sitios tetraédricos y octaédricos respectivamente, que confirman la presencia de enlaces M-O en las muestras.
- El análisis de la morfología realizado mediante FE-SEM reveló micrografías con morfología predominante esférica, con tamaños promedios entre 16 y 25.4 nm aproximadamente, con una distribución de tamaño entre 10 y 40 nm, aunque se observaron ciertos aglomerados los cuales pueden atribuirse a las propiedades magnéticas intrínsecas de las ferritas.

- Mediante EDXS se evidenció la presencia de todos los elementos de los nanocompositos, confirmando la formación exitosa de las composiciones deseadas.
- Por medio de TEM se comprobó que los nanocompositos fueron recubiertos con dextrano debido a que el recubrimiento involucrado aumentó el tamaño de las nanopartículas alrededor de 1.2 y 3.9 nm de grosor incrementando el tamaño promedio de las nanopartículas a 27 nm aproximadamente.
- Los nanocompositos mostraron propiedades semiconductoras ya que a partir de la espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa y mediante la función de Kubelka-Munk, se determinó el valor estimado de la energía de banda prohibida que se encuentra en el rango de 1.34 a 1.50 eV para valores de  $(0 < x < 1.0)$  respectivamente.
- Los análisis de las curvas de histéresis a 300 K de las muestras indican una combinación de comportamientos (SPM) y (FM/FiM). Sin embargo, las muestras con  $x=0.0$  y  $x=0.2$  refuerzan un comportamiento SPM, caracterizado por baja coercitividad y ausencia de saturación. Mientras que, el resto de las muestras también presentan una componente FM/FiM, evidenciada por una remanencia máxima de 7.15 emu/g y un campo coercitivo de 602.8 Oe, aunque no se alcanza la saturación a pesar del elevado campo aplicado.
- Analizando las curvas de histéresis de todas las muestras a bajas temperaturas (5 K), evidentemente se observa una mayor magnetización y coercitividad, pero sin llegar a la saturación completa, lo que sugiere una pequeña contribución superparamagnética.
- Las curvas ZFC y FC para las muestras F1,NC1,NC2 y NC3 no mostraron un máximo definido en la curva ZFC ni una temperatura de irreversibilidad, lo que sugiere que el sistema no presenta un estado de bloqueo en las nanopartículas. Sin embargo, las curvas ZFC-FC obtenidas para las muestras NC4 y F2 presentan picos en sus curvas ZFC a temperaturas de bloqueo de 96.5 y 281 K

respectivamente. Lo que confirma el comportamiento SPM y valida la consistencia de los resultados con el análisis de las curvas de histéresis a temperatura ambiente.

- Los resultados obtenidos mediante inducción magnética donde se evaluó el comportamiento de la temperatura al aplicarle un campo magnético demostraron que con una cantidad de 10 mg por mL de PBS, en el caso de  $x=0.2$  y  $0.4$  de composición, resultó suficiente para alcanzar una temperatura de  $43.9$  y  $42.5$  °C respectivamente, en un tiempo de 10 minutos con un campo aplicado de  $188.68$  Oe y una frecuencia de  $353$  kHz.
- La eficiencia de calentamiento de las NP se comprobó mediante el cálculo del CAE, lo cual arrojó resultados no muy adecuados, aunque se confirma que para los valores de composición de  $x=0.2$  y  $0.4$  si se obtuvo un valor de CAE mayor a los demás, y que las condiciones en las que se realizó la medida solo fue a una concentración.

## 6.Recomendaciones

---

Con base en los resultados obtenidos y los experimentos llevados a cabo, se sugieren algunas recomendaciones para perfeccionar el proyecto, junto con posibles enfoques para aumentar su impacto en el futuro.

- Se recomienda emplear o realizar el estudio de otros recubrimientos con biopolímeros compatibles con este tipo de partículas, con el propósito de mejorar la dispersión y aumentar la biocompatibilidad de los compuestos.
- Con respecto a los resultados no adecuados de CAE, realizar nuevamente el procedimiento, pero esta vez con diferentes concentraciones de suspensiones magnéticas, por ejemplo 3.0 mg/mL, 5 mg/mL y 7 mg/mL, con el objetivo de ver el comportamiento de la Temperatura en función del tiempo y, por ende, observar si realmente el CAE aumenta o disminuye.
- Se sugiere llevar a cabo estudios de biocompatibilidad de estos nanocompositos de ferritas, enfocándose en evaluar su comportamiento tanto en células sanas como en células cancerosas. Estos estudios son cruciales para comprender la interacción de los nanocompositos con los sistemas biológicos y determinar su potencial en aplicaciones médicas.
- Se aconseja explorar el uso de diferentes surfactantes en la síntesis de las nanopartículas de ferritas, con el fin de evaluar su efecto en la reducción del tamaño de las partículas. Este enfoque podría proporcionar información valiosa sobre la influencia de los surfactantes en las características fisicoquímicas de las nanopartículas y optimizar su rendimiento en aplicaciones específicas.
- Los compuestos desarrollados podrían tener diversas aplicaciones en el ámbito biomédico, como sistemas de liberación de fármacos controlados magnéticamente y medios de contraste para resonancia magnética. Esto se debe a la aparente internalización de las partículas en el interior de las células.



## 7. Referencias

---

- [1] Lárez Velásquez C, Koteich S, Floralba K, González L. (2009). Nanopartículas: Fundamentos y Aplicaciones. .
- [2] Singh NA, Narang J, Garg D, Jain V, Payasi D, Suleman S, Swami RK. (2023). Nanoparticles Synthesis via Microorganisms and their Prospective Applications in Agriculture. *Plant Nano Biol* :100047.
- [3] Gupta AK., Gupta M. (2005). Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials* 26(18):3995–4021.
- [4] Lu AH, Schmidt W, Matoussevitch N, Bönnemann H, Spliethoff B, Tesche B, Bill E, Kiefer W, Schüth F. (2004). Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst. *Angew Chemie - Int Ed* 43(33):4303–4306.
- [5] Jaimes C, Santiago E, Sagredo V, Márquez G. (2019). Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto. *Cienc. e Ing.* 40:.
- [6] Soufi A, Hajjaoui H, Elmoubarki R, Abdennouri M, Qourzal S, Barka N. (2021). Spinel ferrites nanoparticles: Synthesis methods and application in heterogeneous Fenton oxidation of organic pollutants – A review. *Appl Surf Sci Adv*. doi: 10.1016/j.apsadv.2021.100145.
- [7] Sivakumar P, Ramesh R, Ramanand A, Ponnusanmy S, Muthamizhchelvan C. (2011). Synthesis and characterization of nickel ferrite magnetic nanoparticles. *Mater Res Bull* 46(12):2208–2210.
- [8] Kefeni KK, Mamba BB. (2020). Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review. *Sustain Mater Technol*. doi: 10.1016/j.susmat.2019.e00140.
- [9] Trinidad Bonilla B. (2021). Síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto tipo espinela. *Cienc Acierta* 68:50–65.
- [10] Shameran Jamal Salih, Wali M. Mahmood. (2023). Review on magnetic spinel ferrite (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles: From synthesis to application. *Heliyon* .
- [11] Paji D. (2004). Photoelectrochemical and theoretical investigations of spinel type ferrites (M<sub>x</sub> Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>) for water splitting: a mini-review. 281(1):353–363.
- [12] Sickafus KE, Wills JM, Grimes NW. (1999). Structure of spinel. *J Am Ceram Soc*

82(12):3279–3292.

- [13] Mantilla Q. G, González D. H. (1977). Magnetismo, Leyes y Materiales Magnéticos. Unidades Electr Básica :2–16.
- [14] Cullity BD, Graham CD. (2008). Introduction to Magnetic Materials. Second Edition.
- [15] Coey JM. (2010). Magnetism and magnetic materials. Cambridge.
- [16] Moreno Vega G. (2015). Dependencia de la Emisión Magnética de Barkhausen de parámetros físicos en muestras de acero AISI 1045 deformadas plásticamente. Universidad de Oriente, Cuba.
- [17] Askeland DR, Wright WJ. (2016). Ciencia e ingeniería de materiales 7ª edición. .
- [18] Barron AR, Raja PMV. (2016). Métodos Físicos en Química y Nanociencia. Especiación Química. Magnetismo. .
- [19] González A. (2023). Introducción al Electromagnetismo. La Habana: Universidad de la Habana.
- [20] Beléndez T, Beléndez A. (2002). Magnetismo en la materia. Física Gen. .
- [21] Walls MD. Ferromagnetismo. Imágenes de dominios obtenidas por técnicas magneto ópticas y procesado computacional. .
- [22] González DM. (2016). Fabricación y caracterización de cerámicas ferrimagnéticas: Hexaferritas de fase Y. Universidad de Valladolid.
- [23] Fanticellil RF. (2019). Propiedades magnéticas e cristalinas de ferritas duras do tipo espinélio sintetizadas por coprecipitação. .
- [24] Dunlop D, Özdemir Ö. (2001). Rock Magnetism: Fundamentals and Frontiers. Cambridge: Cambridge University Press.
- [25] Monod P, Préjean JJ, Tissier B. (1979). Magnetic hysteresis of CuMn in the spin glass state. J Appl Phys 50(B11):7324–7329.
- [26] Electrical Academia. Hysteresis Loop. Magnetization Curve. Available from: <https://electricalacademia.com/electromagnetism/hysteresis-loop-magnetization-curve/>, [14/10/2024].
- [27] Baran EJ. (2016). La fascinante historia del descubrimiento de las Tierras Raras. .

- [28] Mahalakshmi S, SrinivasaManja K, Nithiyantham S. (2014). Electrical Properties of Nanophase Ferrites Doped with Rare Earth Ions. *J Supercond Nov Magn* 27(9):2083–2088.
- [29] Wu X, Ding Z, Song N, Li L, Wang W. (2016). Effect of the rare-earth substitution on the structural, magnetic and adsorption properties in cobalt ferrite nanoparticles. *Ceram Int.* doi: 10.1016/j.ceramint.2015.11.100.
- [30] Nag A, Bose RS, ManojKumar A, Venu KS, Singh H. (2023). Influence of doping on magnetic and electromagnetic properties of spinel ferrites. *Ceram Int.* doi: 10.1016/j.ceramint.2023.08.011.
- [31] Bárcena C, Sra AK, Gao J. (2009). Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Nanoscale Magn Mater Appl* :591–626.
- [32] Andrade A, Ferreira R, Fabris J, Domingues R. (2011). Coating Nanomagnetic Particles for Biomedical Applications. *Biomed Eng - Front Challenges.* doi: 10.5772/19519.
- [33] Gilchrist RK, Medal R, Shorey WD, Hanselman RC, Parrott JC, Taylor CB. (1957). Selective inductive heating of lymph nodes. *Ann Surg.* doi: 10.1097/00000658-195710000-00007.
- [34] Yoshida T, Enpuku K. (2024). Field-dependent Néel relaxation time of magnetic nanoparticles in AC excitation fields: Boundary field between Néel- and Brownian-dominant regions. *J Appl Phys.* doi: 10.1063/5.0192306.
- [35] Can MM, Bairam C, Aksoy S, Kuruca DS, Kaneko S, Aktaş Z, Öncül MO. (2022). Effect of Ti Atoms on Néel Relaxation Mechanism at Magnetic Heating Performance of Iron Oxide Nanoparticles. *Coatings.* doi: 10.3390/coatings12040481.
- [36] Jose J, Kumar R, Harilal S, Mathew GE, Parambi DGT, Prabhu A, Uddin MS, Aleya L, Kim H, Mathew B. (2020). Magnetic nanoparticles for hyperthermia in cancer treatment: an emerging tool. *Environ Sci Pollut Res* 27(16):19214–19225.
- [37] Chertok B, David AE, Yang VC. (2010). Polyethyleneimine modified iron oxide nanoparticles for brain tumor drug delivery using magnetic targeting and intracarotid administration. *Biomaterials.* doi: 10.1016/j.biomaterials.2010.04.043.
- [38] Gharibkandi NA, Žuk M, Muftuler FZB, Wawrowicz K, Żelechowska-Matysiak K, Bilewicz A. (2023). Au-Coated Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for

Dual Magnetic Hyperthermia and Radionuclide Therapy of Hepatocellular Carcinoma. *Int J Mol Sci.* doi: 10.3390/ijms24065282.

- [39] Bauer LM, Situ SF, Griswold MA, Samia ACS. (2016). High-performance iron oxide nanoparticles for magnetic particle imaging-guided hyperthermia (hMPI). *Nanoscale* 8(24):12162–12169.
- [40] Rajan A, Sahu NK. (2020). Review on magnetic nanoparticle-mediated hyperthermia for cancer therapy. *J Nanoparticle Res.* doi: 10.1007/s11051-020-05045-9.
- [41] Ohara K, Moriwaki T, Nakazawa K, Sakamoto T, Nii K, Abe M, Ichiyanagi Y. (2023). Development of biocompatible Ni-ferrite nanoparticles with PEG-coated for magnetic hyperthermia. *AIP Adv.* doi: 10.1063/9.0000477.
- [42] Lachowicz D, Górka W, Kmita A, Bernasik A, Zukrowski J, Szczerba W, Sikora M, Kapusta C, Zapotoczny S. (2019). Enhanced hyperthermic properties of biocompatible zinc ferrite nanoparticles with a charged polysaccharide coating. *J Mater Chem B* 7(18):2962–2973.
- [43] Laurent S, Dutz S, Häfeli UO, Mahmoudi M. (2011). Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Adv Colloid Interface Sci* 166(1–2):8–23.
- [44] Mahmoudi M, Lynch I, Ejtehadi MR, Monopoli MP, Bombelli FB, Laurent S. (2011). Protein-nanoparticle interactions: Opportunities and challenges. *Chem Rev.* doi: 10.1021/cr100440g.
- [45] Lu AH, Salabas EL, Schüth F. (2007). Magnetic nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization, and application. *Angew Chemie - Int Ed* 46(8):1222–1244.
- [46] Doello K, Cabeza L, Ortiz R, Arias JL, Melguizo C, Prados J. (2015). Magnetic Nanoparticules in Cancer Diagnosis and Treatment. *Actual Medica* 100(796):139–144.
- [47] Fatima H, Charinpanitkul T, Kim KS. (2021). Fundamentals to apply magnetic nanoparticles for hyperthermia therapy. *Nanomaterials* 11(5):1–20.
- [48] Shubayev VI, Pisanic TR, Jin S. (2009). Magnetic nanoparticles for theragnostics. *Adv Drug Deliv Rev.* doi: 10.1016/j.addr.2009.03.007.

- [49] Lian Y, Wang L, Cao J, Liu T, Xu Z, Yang B, Huang T, Jiang X, Wu N. (2021). Recent advances on the magnetic nanoparticle based nanocomposites for magnetic induction hyperthermia of tumor: a short review. *Adv Compos Hybrid Mater*. doi: 10.1007/s42114-021-00373-3.
- [50] Szwed M, Marczak A. (2024). Application of Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia for Cancer Treatment—The Current State of Knowledge. *Cancers (Basel)*. doi: 10.3390/cancers16061156.
- [51] Fratila RM. (2018). Síntesis y biofuncionalización de nanopartículas magnéticas. Available from: <https://www.universidadperu.com/peru-sintesis-y-biofuncionalizacion-de-nanopartículas-magnéticas.php>, .
- [52] Shaterabadi Z, Nabiyouni G, Soleymani M. (2018). Optimal size for heating efficiency of superparamagnetic dextran-coated magnetite nanoparticles for application in magnetic fluid hyperthermia. *Phys C Supercond its Appl* 549:84–87.
- [53] Li Z, Kawashita M, Araki N, Mitsumori M, Hiraoka M, Doi M. (2010). Magnetite nanoparticles with high heating efficiencies for application in the hyperthermia of cancer. *Mater Sci Eng C* 30(7):990–996.
- [54] Abenojar EC, Wickramasinghe S, Bas-Concepcion J, Samia ACS. (2016). Structural effects on the magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles. *Prog Nat Sci Mater Int* 26(5):440–448.
- [55] Zhang LY, Gu HC, Wang XM. (2007). Magnetite ferrofluid with high specific absorption rate for application in hyperthermia. *J Magn Magn Mater* 311(1 SPEC. ISS.):228–233.
- [56] Jayakumar R, Prabakaran M, Amirthalingam S. (2003). Increase of the specific absorption rate (SAR) by magnetic fractionation of magnetic fluid. :597–600.
- [57] Jiananda A, Sari EK, Larasati DA, Tumbelaka RM, Ardiyanti H, Darmawan MY, Istiqomah NI, Sunaryono, Wicaksono ST, Suharyadi E. (2023). Optical, microstructural, and magnetic hyperthermia properties of green-synthesized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/carbon dots nanocomposites utilizing Moringa oleifera extract and watermelon rinds. *Carbon Trends* 13(October):100305.
- [58] Zhao Y, Hong H, Gong Q, Ji L. (2013). 1D Nanomaterials: Synthesis, properties, and applications. *J Nanomater* :1.
- [59] Mousa MA, A Gomaa E, Khairy M, Eltanany ME. (2020). Thermodynamic and

- Thermal Properties of Solvation for Nano Nickel Ferrite and Nano Zinc Ferrite Prepared by the Sol–Gel Method in Different CH<sub>3</sub>COOH Concentrations at Different Temperatures. *J Inorg Organomet Polym Mater* 30(2):417–426.
- [60] Danks AE, Hall SR, Schnepf Z. (2016). The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater Horizons* 3(2):91–112.
- [61] Baladi M, Amiri M, Salavati-Niasari M. (2023). Green sol–gel auto-combustion synthesis, characterization and study of cytotoxicity and anticancer activity of ErFeO<sub>3</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/rGO nanocomposite. *Arab J Chem*. doi: 10.1016/j.arabjc.2023.104575.
- [62] Hwang CC, Tsai JS, Huang TH, Peng CH, Chen SY. (2005). Combustion synthesis of Ni-Zn ferrite powder - Influence of oxygen balance value. *J Solid State Chem* 178(1):382–389.
- [63] Dun C, Xi G, Zhao T, Zhang Y, Liu Y, Yang L. (2018). Influence of Er<sup>3+</sup> substitution on the structural, magnetic, and magnetostrictive properties of cobalt ferrite synthesized from spent Li-ion batteries. *Ceram Int* 44(8):9276–9282.
- [64] Almessiere MA, Slimani Y, Korkmaz AD, Taskhandi N, Sertkol M, Baykal A, Shirsath SE, Ercan, Ozçelik B. (2019). Sonochemical synthesis of Eu<sup>3+</sup> substituted CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their structural, optical and magnetic properties. *Ultrason Sonochem*. doi: 10.1016/j.ultsonch.2019.104621.
- [65] El-Masry MM, Ramadan R, Ahmed MK. (2020). The effect of adding cobalt ferrite nanoparticles on the mechanical properties of epoxy resin. *Results Mater*. doi: 10.1016/j.rinma.2020.100160.
- [66] Aggarwal N, Narang SB. (2021). Effect of co-substitution of Co–Zr on electromagnetic properties of Ni–Zn spinel ferrites at microwave frequencies. *J Alloys Compd*. doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157461.
- [67] Aziz C, Azhdar B. (2022). Synthesis of dysprosium doped cobalt ferrites nanoparticles by solgel auto-combustion method and influence of grinding techniques on structural, Morphological, and magnetic properties. *J Magn Magn Mater*. doi: 10.1016/j.jmmm.2021.168577.
- [68] Sikder MS, Hossain MD, Sardar I, Sarowar Hossain M, Khan MNI, Rahman MR. (2023). Improved magnetic and dielectric quality factors with low losses in rare earth (Eu) substituted Co-Ni-Zn ferrites for high frequency devices. *Results Phys*.

doi: 10.1016/j.rinp.2023.106320.

- [69] Rana A, Kumar V, Thakur OP, Banerjee A. (2018). Nano-size Analysis through Magnetization Data for Developed  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}X_{0.2}Fe_{1.8}O_4$  ( $X = Fe, Gd, La, Sm$ ). *J Supercond Nov Magn* 31(2):463–466.
- [70] Jadhav S V., Kim BM, Lee HY, Im IC, Rokade AA, Park SS, Patil MP, Kim GD, Yu YS, Lee SH. (2018). Induction heating and in vitro cytotoxicity studies of  $MnZnFe_2O_4$  nanoparticles for self-controlled magnetic particle hyperthermia. *J Alloys Compd* 745:282–291.
- [71] Lucía Ochoa D. (2019). Estudio de las propiedades magnéticas en los compósitos de óxido de grafeno reducido con ferritas  $Mn_{0.5}Zn_{0.5}Fe_{1.9}TR_{0.1}O_4$  ( $TR = La, Pr, Nd$  y  $Sm$ ) con interés biomédico. Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ciencias Químicas.
- [72] Algarou NA, Slimani Y, Almessiere MA, Sadaqat A, Trukhanov A V., Gondal MA, Hakeem AS, Trukhanov S V., Vakhitov MG, Klygach DS, Manikandan A, Baykal A. (2020). Functional  $sr_{0.5}ba_{0.5}sm_{0.02}fe_{11.98}o_4/x(ni_{0.8}zn_{0.2}fe_2o_4)$  hard-soft ferrite nanocomposites: Structure, magnetic and microwave properties. *Nanomaterials* 10(11):1–18.
- [73] Almessiere MA, Unal B, Demir Korkmaz A, Shirsath SE, Baykal A, Slimani Y, Gondal MA, Baig U, Trukhanov A V. (2021). Electrical and dielectric properties of rare earth substituted hard-soft ferrite  $(Co_{0.5}Ni_{0.5}Ga_{0.01}Gd_{0.01}Fe_{1.98}O_4)_x/(ZnFe_2O_4)_y$  nanocomposites. *J Mater Res Technol* 15:969–983.
- [74] Abarna ST, Ezhil Vizhi R, Harikrishnan V. (2023). Examining the structural, magnetic and dielectric properties of exchange spring nanocomposite magnets comprising  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{12}O_{19}$  and  $Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ . *Results Phys.* doi: 10.1016/j.rinp.2023.106419.
- [75] Rekha K, Vizhi RE. (2023). Exploring the structural, magnetic and magnetothermal properties of  $(CoFe_2O_4)_x/(Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4)_{1-x}$  nanocomposite ferrites. *Results Phys.* doi: 10.1016/j.rinp.2022.106139.
- [76] Salokhe A, Koli A, Jadhav V, Mane-Gavade S, Supale A, Dhabbe R, Yu XY, Sabale S. (2020). Magneto-structural and induction heating properties of  $MFe_2O_4$  ( $M = Co, Mn, Zn$ ) MNPs for magnetic particle hyperthermia application. *SN Appl*

Sci. doi: 10.1007/s42452-020-03865-x.

- [77] Khot VM, Salunkhe AB, Thorat ND, Ningthoujam RS, Pawar SH. (2013). Induction heating studies of dextran coated MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for magnetic hyperthermia. *Dalt Trans* 42(4):1249–1258.
- [78] Nikam DS, Jadhav S V., Khot VM, Phadatare MR, Pawar SH. (2014). Study of AC magnetic heating characteristics of Co<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for magnetic hyperthermia therapy. *J Magn Magn Mater* 349(August):208–213.
- [79] Virlan C, Bulai G, Caltun OF, Hempelmann R, Pui A. (2016). Rare earth metals' influence on the heat generating capability of cobalt ferrite nanoparticles. *Ceram Int* 42(10):11958–11965.
- [80] Hazarika KP, Borah JP. (2022). Biocompatible Tb doped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with enhanced heating efficiency for magnetic hyperthermia application. *J Magn Magn Mater* 560(169597):169597.
- [81] Hemalatha K, Alamelumangai K, Arulmozhi R, Chandunika RK, Sahu NK, Parthipan G, Rajaram M. (2022). Cytotoxic effect of functionalized superparamagnetic samarium doped iron oxide nanoparticles for hyperthermia application. *Ceram Int* 48(17):24485–24495.
- [82] Nguyen LH, Nam NH, Tam LT, Van Tuan D, Truong NX, Van Quynh N, Thi Hong Tuyet P, Thu HP, Manh DH, Phong PT, Nam PH. (2023). Effect of Gd substitution on structure, optical and magnetic properties, and heating efficiency of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for magnetic hyperthermia applications. *J Alloys Compd.* doi: 10.1016/j.jallcom.2023.172205.
- [83] Jain SR, Adiga KC, Pai Verneker VR. (1981). A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combust Flame.* doi: 10.1016/0010-2180(81)90111-5.
- [84] Ferney VC, Hurtado MF. (2017). Difracción de rayos X: un mundo de aplicaciones por descubrir. 2:67–75.
- [85] Sharma SK, Verma DS, Khan LU, Kumar S, Khan SB. (2018). Fourier Transform Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Application in Functional Groups and Nanomaterials Characterization. *Handb Mater Charact* (September):1–613.
- [86] Aceto M, Calà E, Gulino F, Gullo F, Labate M, Agostino A, Picollo M. (2022). The Use of UV-Visible Diffuse Reflectance Spectrophotometry for a Fast, Preliminary



Authentication of Gemstones. *Molecules* 27(15):1–24.

- [87] Egerton RF. (2005). Physical principles of electron microscopy. *Mater Today*. doi: 10.1016/s1369-7021(05)71290-6.
- [88] Brent Fultz JMH. (2008). *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials* - Brent Fultz, James M. Howe - Google Books. :59.
- [89] Kannan M. (2018). *Transmission Electron Microscope-Principle, Components and Applications*. *A Textb Fundam Appl Nanotechnol* :93–102.
- [90] Thiesen B, Jordan A. (2008). Clinical applications of magnetic nanoparticles for hyperthermia. *Int J Hyperth* 24(6):467–474.
- [91] Zhang L, He R, Gu HC. (2006). Oleic acid coating on the monodisperse magnetite nanoparticles. *Appl Surf Sci* 253(5):2611–2617.
- [92] Abarna ST, Ezhil Vizhi R, Harikrishnan V. (2023). Examining the structural, magnetic and dielectric properties of exchange spring nanocomposite magnets comprising  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{12}O_{19}$  and  $Zn_{0.5}Co_{0.5}Fe_2O_4$ . *Results Phys* 48(March):106419.
- [93] Park MB, Han KH, Shim JH, Namgung C, Cho NH. (2004). Effect of rare earth ions-doping on the chemical and optical features of nano-crystalline (Er, Tb:) Si thin films. *Appl Surf Sci* 234(1–4):78–81.
- [94] Christopher IFF, Karuppiah A. (2024). Preparation of spinel ferrites-based flexible electrodes for high electrochemical performances. *Chem Phys Impact* 8(20212232132010):100460.
- [95] Peter YU MC. (2010). *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*, Four. New York.
- [96] Khatun N, Ahmed S, Hossain MS, Uddin Farhad SF, Mamun M Al, Alam MS, Begum MHA, Tanvir NI, Hakim M, Islam S. (2023). Influence of  $Y^{3+}$  and  $La^{3+}$  ions on the structural, magnetic, electrical, and optical properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Heliyon* 9(2):e13019.
- [97] Marvin L. Cohen JRC. (2012). *Electronic Structure and Optical Properties of Semiconductors*, Springer S. .
- [98] Almessiere MA, Slimani Y, Trukhanov A V., Demir Korkmaz A, Guner S, Akhtar S, Shirsath SE, Baykal A, Ercan I. (2020). Effect of Nd-Y cosubstitution on

- structural, magnetic, optical and microwave properties of NiCuZn nanospinel ferrites. *J Mater Res Technol* 9(5):11278–11290.
- [99] Slimani Y, Almessiere MA, Sertkol M, Shirsath SE, Baykal A, Nawaz M, Akhtar S, Ozcelik B, Ercan I. (2019). Structural, magnetic, optical properties and cation distribution of nanosized  $\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.3}\text{Zn}_{0.4}\text{Tm}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  ( $0.0 \leq x \leq 0.10$ ) spinel ferrites synthesized by ultrasound irradiation. *Ultrason Sonochem* 57(May):203–211.
- [100] Nagata S. (1995). “Zero-Field Cooling” and “Field Cooling”. *Netsu Sokutei* (in Japanese) 22:151.
- [101] Almessiere MA, Slimani Y, Güngüneş H, Demir Korkmaz A, Trukhanov S V., Guner S, Alahmari F, Trukhanov A V., Baykal A. (2021). Correlation between chemical composition, electrical, magnetic and microwave properties in Dy-substituted Ni-Cu-Zn ferrites. *Mater Sci Eng B*. doi: 10.1016/j.mseb.2021.115202.
- [102] Humbe A V., Kounsalye JS, Shisode M V., Jadhav KM. (2018). Rietveld refinement, morphology and superparamagnetism of nanocrystalline  $\text{Ni}_{0.70-x}\text{Cu}_x\text{Zn}_{0.30}\text{Fe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite. *Ceram Int* 44(5):5466–5472.
- [103] Shaterabadi Z, Nabiyouni G, Soleymani M. (2017). High impact of in situ dextran coating on biocompatibility, stability and magnetic properties of iron oxide nanoparticles. *Mater Sci Eng C* 75:947–956.
- [104] Rodrigo A, Juárez R. (2019). *Campo Magnético*. .
- [105] Fuentes HJS, Reyes-Rodríguez PY, Cortés-Hernández DA, Escobedo-Bocardo JC, Almanza-Robles JM. (2018). Synthesis and magnetic properties evaluation of gallium-manganese ferrites-manganese ferrites. *Rev Mater*. doi: 10.1590/S1517-707620180002.0440.
- [106] Lemal P, Geers C, Rothen-Rutishauser B, Lattuada M, Petri-Fink A. (2017). Measuring the heating power of magnetic nanoparticles: An overview of currently used methods. *Mater Today Proc* 4:S107–S117.