



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS
AVANZADOS DEL INSTITUTO
POLITÉCNICO NACIONAL
UNIDAD SALTILLO**

Efecto de la incorporación de elementos lantánidos y funcionalización con biopolímeros en la mejora de las propiedades estructurales, magnéticas y electrónicas de ferritas mixtas de manganeso para su aplicación en el tratamiento de hipertermia

Tesis que presenta:

M. en C. Jorge Andrés Chavarría Rubio

Para obtener el Grado de:

Doctor en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica y Cerámica

Directora de Tesis:

Dra. Dora Alicia Cortés Hernández

*Dedicado a mis dos grandes amores,
mi esposa, Brianda Lizbeth y mi hija Susana:*

*Su presencia y apoyo ha sido vital durante estos años en los que
hemos vivido tantas dificultades inesperadas, por eso es
consecuente recordar que la vida es mucho mejor si aprovechamos
cada instante sonriendo, amando, perdonando, compartiendo,
arriesgándonos y luchando por nuestros sueños.
¡La vida se puede resumir como... el mejor regalo de Dios! y ¡la
familia es donde comienza la vida y el amor nunca termina!*

*En memoria de mi hermano Alquimedes,
quién fue mi punto de referencia y
admiración durante los primeros años
de mi vida. Partiste de este plano
terrenal muy pronto, por eso, donde
quiera que te encuentres, espero que te
sientas orgulloso de mí.*

Agradecimientos

Agradezco a Dios por permitirme respirar y estar vivo hasta el día de hoy, por ser el responsable de diseñar cada detalle que adorna mi vida.

A mi amada esposa, Brianda Lizbeth, por iluminar mi vida con su presencia y motivarme cada día a ser mejor en todos los aspectos de la vida, por ser mi compañera, cómplice y mi musa; por ser la responsable de mi encuentro con el amor y la felicidad.

A mi chiquis, Susana, porque este proyecto de tesis inició justo al enterarnos de su existencia, y desde entonces me ha colmado de felicidad e inspiración; cada página de este documento tiene tintes de amor y dulzura de nuestros momentos juntos.

A la Dra. Dora Alicia Cortés Hernández por todo su apoyo y confianza desde el primer día, muchas gracias por haberme dado la oportunidad de trabajar en su laboratorio y permitir desarrollarme a nivel profesional y humano. La admiro y aprecio demasiado.

A mi cuñada Carmen, por haber estado presente la mayor parte del tiempo junto a mi familia durante el transcurso temporal del doctorado y habernos brindado su apoyo incondicional en reiteradas ocasiones.

A mi madre María Cristina por apoyarme a seguir mis sueños, gracias por la educación, valores y ética adocotrados con amor y humildad. A mis hermanos Diana y Eberto por su cariño y comprensión en cada reto profesional que he asumido.

A mis suegros, Juan José y Norma por siempre estar presentes en vida y haberme acogido como parte de su familia. Así mismo, agradezco a mis cuñadas, Karla y Dani por los buenos momentos compartidos en estos años.

A mis compañeros de laboratorio, Fabiola, Laura, Edgar, Alejandro, Salvador y Maraolina por su apoyo y amistad desde el inicio de esta etapa. De igual manera, agradezco a Marlén, Ruth y Francisco por su apoyo en esta etapa final del proyecto de investigación. Al doctor Andrés Garay Tapia por su apoyo y colaboración para llevar a cabo los cálculos computacionales.

A mis revisores de tesis, la doctora Margarita Sánchez Domínguez y los doctores Antonio Fernández Fuentes, Francisco Alfredo García Pastor y José Manuel Almanza Robles, por el tiempo que se tomaron para ofrecerme sus recomendaciones y correcciones.

Al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN Unidad Saltillo por permitirme realizar mis estudios de doctorado y así poder desarrollarme académica y profesionalmente. Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada.

Resumen

El presente proyecto de tesis doctoral consistió en la investigación de ferritas de manganeso con sustitución de Fe^{3+} o Mn^{2+} por iones de elementos lantánidos R^{3+} (MnFe_2O_4 , $\text{R}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{R}_x\text{MnFe}_{2-x}\text{O}_4$, donde $\text{R} = \text{La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Yb}$), las nanopartículas fueron obtenidas por el método sol-gel. Se detectó una sola fase correspondiente a la estructura cristalina tipo espinela inversa. El parámetro de red aumenta al incorporar R^{3+} . Todas las ferritas nanométricas son susceptibles a la presencia de campos magnéticos y el dopaje con iones de elementos lantánidos promueve la respuesta superparamagnética a 300 K. Los iones lantánidos modifican ligeramente el entorno químico y la distribución de cationes de la red de la ferrita, favoreciendo la reducción parcial del Fe y la posterior oxidación del Mn. Los resultados experimentales se compararon con los obtenidos por los cálculos de la Teoría de la Funcional de la Densidad. El rol de los iones lantánidos en el dopaje de la ferrita Mn es la disminución de la magnetización de saturación, coercitividad y remanencia mediante la sustitución de Fe^{3+} o Mn^{2+} debido a la transición electrónica de la configuración de alto espín a la de bajo espín por la presencia de este elemento de tierras raras ubicado en los sitios octaédricos. Por otra parte, se ha desarrollado una metodología experimental para promover la modificación superficial de las nanopartículas con los biopolímeros PVP, CM-Dextran y PAA. Mediante el análisis por espectroscopia infrarrojo, microscopia electrónica y termogravimetría se comprobó que los recubrimientos poliméricos interaccionaron establemente con las ferritas e incrementa la dispersión en medios acuosos, además, los tamaños de partícula están en la escala nanométrica y su morfología es no angular. Finalmente, las mediciones de inducción magnética validaron que este tipo de ferritas son materiales potenciales para su aplicación en el tratamiento de hipertermia magnética.

Palabras clave: Sustitución iónica por lantánidos; Ferrita de manganeso; DFT; Propiedades magnéticas y estructurales; Propiedades electrónicas; Nanopartículas magnéticas; Modificación superficial; Biopolímeros; Hipertermia magnética.

Abstract

The present doctoral thesis project involved the investigation of manganese ferrites with substitution of either Fe^{3+} or Mn^{2+} by lanthanide ions, R^{3+} (MnFe_2O_4 , $\text{R}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{R}_x\text{MnFe}_{2-x}\text{O}_4$, where $\text{R} = \text{La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy}$ and Yb). Nanoparticles were obtained by the sol-gel method, a single phase corresponding to the inverse spinel type crystal structure was detected, the lattice parameter increases by incorporating R^{3+} . All nanometric ferrites are susceptible to the presence of magnetic fields and the incorporation of lanthanide ions promotes a superparamagnetic response at 300 K. Lanthanide ions slightly modify the chemical environment and the cation distribution into the crystal lattice, favoring the partial reduction of Fe and the subsequent oxidation of Mn. The experimental results were compared with those obtained by the Density Functional Theory calculations. The role of lanthanide ions in the doped Mn ferrite is the decrease of the saturation magnetization, coercivity and remanence by substituting either Fe^{3+} or Mn^{2+} due to the electronic transition from the high-spin to the low-spin configuration, since this rare earth element locates at the octahedral sites. On the other hand, an experimental methodology has been developed to promote surface modification of nanoparticles with PVP, CM-Dextran and PAA biopolymers. According to infrared spectroscopy, scanning electron microscopy and thermogravimetry analysis, each one of the polymeric coatings interacted stably with ferrites and nanoparticles were highly dispersed into the aqueous medium. In addition, particle sizes are within the nanometric scale, and the nanoparticles morphology is non-angular. Finally, magnetic induction measurements validated that this type of ferrites can be potential materials for their application in the magnetic hyperthermia treatment.

Keywords: Ionic substitution for lanthanides; Manganese Ferrite; DFT; Magnetic and structural properties; Electronic properties; Magnetic nanoparticles; Surface coating; Biopolymers; Magnetic hyperthermia.

Lista de abreviaturas, siglas y símbolos

$\langle D \rangle$ – Diámetro promedio de partículas.

ΔH_f – Entalpía de formación.

dT/dt – Pendiente de la temperatura contra la curva del tiempo.

$^{\circ}C$ – Grados centígrados.

Å – Angstrom.

C – Calor específico del medio donde las partículas están suspendidas.

cm^{-1} – Ciclos por centímetro o centímetro recíproco.

CM-Dextran – Carboximetil dextrano.

DFT – Teoría de la Funcional de la Densidad.

DOS – Densidad de estados electrónicos.

DSC – Calorimetría diferencial de barrido.

DTA – Análisis térmico diferencial.

EDS – Espectroscopía por dispersión de energía.

E_{Fermi} – Nivel de Fermi.

E_g - Energía de banda prohibida.

emu – Unidades electromagnéticas.

eV – Electrón voltio.

FC – Magnetización con enfriamiento de campo.

FE-SEM – Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo.

FTIR – Espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier.

g – Gramos.

GGA – Aproximación de Gradiente Generalizado.

h – Hora.

H_c – Campo coercitivo.

J – Joule.

JCPDS – *Joint Committee on Power Diffraction Standards*.

K - Grados Kelvin.

kA – Kiloamperio.

keV – Kilo-electrón voltio.

kHz – Kilohertzio.

KOH – Hidróxido de potasio.

M – Molar.

mg – Miligramo.

min – Minuto.

ml – Mililitro.

M_r – Remanencia magnética.

M_s – Saturación de magnetización.

NPs – Nanopartículas.

NPMs – Nanopartículas magnéticas.

Oe – Oersted.

O_h – Sitios de red con simetría octaédrica.

PAA – Ácido poli(acrílico).

PAW – Método de onda aumentada del proyector (*Projector-Augmented-Wave*).

PBE – Pseudopotenciales de Perdew-Burke-Ernzerhof.

PPMS – Sistema de Medición de Propiedades Físicas.

PVP – Polivinilpirrolidona.

SAR – Tasa de absorción específica (*Specific absorption rate*).

T – Temperatura.

t – Tiempo.

T_B – Temperatura de bloqueo.

T_d – Sitios de red con simetría tetraédrica.

TEM – Microscopía electrónica de transmisión.

TGA – Análisis termogravimétrico.

UV-Vis DRS – Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible.

VASP – Paquete computacional *Vienna Ab Initio Simulation Package*.

VSM – Magnetometría de muestra vibrante.

W – Vatio o Watt.

x – Concentración molar.

XPS – Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X

XRD – Difracción de rayos X.

ZFC – Magnetización con enfriamiento de campo cero.

μ_B – Magnetón de Bohr.

Índice general

<i>Agradecimientos</i>	<i>iv</i>
<i>Resumen</i>	<i>v</i>
<i>Abstract</i>	<i>vi</i>
<i>Lista de abreviaturas, siglas y símbolos</i>	<i>vii</i>
<i>Índice general</i>	<i>ix</i>
<i>Índice de figuras</i>	<i>xiii</i>
<i>Índice de tablas</i>	<i>xx</i>

Capítulo I

Introducción y objetivos	2
1.1. Introducción	2
1.2. Objetivo general	3
1.2.1. Objetivos específicos	3
1.3. Metas	3
1.4. Justificación.....	4
1.5. Hipótesis.....	4
1.6. Marco metodológico del proyecto	5
1.6.1. Fase I: Síntesis y caracterización de las nanopartículas magnéticas	5
1.6.2. Fase II: Estudio teórico mediante cálculos computacionales.....	6
1.6.3. Fase III: Funcionalización y caracterización de las nanopartículas magnéticas	
6	
1.7. Estructura de la tesis.....	7

Capítulo II

Síntesis y caracterización de las nanopartículas magnéticas	9
2.1. Hipertermia magnética	9
2.2. Ferritas tipo espinela	10

2.3. Antecedentes	11
2.4. Elementos lantánidos	13
2.5. Método de síntesis sol-gel.....	16
2.6. Procedimiento experimental.....	17
2.6.1. Obtención de las nanopartículas magnéticas.....	18
2.6.2. Caracterización de las nanopartículas magnéticas	19
2.6.2.1. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC).....	19
2.6.2.2. Difracción de rayos X (XRD)	19
2.6.2.3. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	20
2.6.2.4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	21
2.6.2.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	21
2.6.2.6. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (UV-Vis DRS)	21
2.7. Resultados y discusión	22
2.7.1. Desarrollo de la metodología experimental para la síntesis de nanopartículas magnéticas por el método sol-gel.....	22
2.7.2. Caracterización de las nanopartículas magnéticas	31
2.7.2.1. Propiedades estructurales (XRD).....	31
2.7.2.2. Propiedades magnéticas (VSM).....	39
2.7.2.3. Análisis morfológico (FE-SEM y EDS)	48
2.7.2.4. Propiedades fisicoquímicas (XPS).....	51
2.7.2.5. Análisis por espectroscopia UV-Vis	64
2.8. Conclusiones	65

Capítulo III

Estudio teórico mediante cálculos computacionales	67
3.1. Introducción	67
3.2. Antecedentes	68
3.3. Métodos de primeros principios: <i>ab initio</i>	68
3.4. Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT).....	70

3.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	71
3.4.1.1. Primer teorema de Hohenberg-Kohn	71
3.4.1.2. Segundo teorema de Hohenberg-Kohn	72
3.4.2. Ecuaciones de Kohn-Sham	72
3.4.2.1. Aproximación de Densidad Local (LDA).....	73
3.4.2.2. Aproximación de Densidad Local de Spin (LSDA)	74
3.4.2.3. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA).....	74
3.4.3. Teorema de Bloch y ondas planas.....	74
3.4.3.1. Método de Ondas Planas Aumentadas (APW)	76
3.4.3.2. Método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (LAPW).....	76
3.4.4. Pseudopotenciales	77
3.4.5. Ciclo de autoconsistencia	78
3.5. Metodología computacional.....	80
3.6. Resultados y discusión	83
3.7. Conclusiones	97

Capítulo IV

Funcionalización y caracterización de las nanopartículas magnéticas 99

4.1. Introducción	99
4.2. Biopolímeros	100
4.2.1. Ácido poli(acrílico) (PAA):	100
4.2.2. Polivinilpirrolidona (PVP)	101
4.2.3. Carboximetil dextrano sódico (CM-Dextran).....	102
4.3. Procedimiento experimental.....	103
4.3.1. Modificación superficial de las nanopartículas magnéticas.....	103
4.3.2. Caracterización de las nanopartículas magnéticas funcionalizadas	104
4.3.2.1. Inducción magnética en estado sólido.....	105
4.3.2.2. Espectroscopia infrarroja (IR).....	105
4.3.2.3. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)	106
4.3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM).....	106
4.3.2.5. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA)	106
4.4. Resultados y discusión	107

4.4.1. Habilidad de calentamiento de las ferritas sin funcionalizar	107
4.4.2. Evaluación de la modificación superficial en las ferritas.....	111
4.4.2.1. Análisis de espectroscopia IR	111
4.4.2.2. Propiedades magnéticas obtenidas por VSM.....	118
4.4.2.3. Habilidad de calentamiento de las ferritas funcionalizadas	122
4.4.2.4. Análisis morfológico (TEM).....	135
4.4.2.5. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA)	138
4.5. Conclusiones	141
Capítulo V	
Conclusiones generales	143
5.1. Aportación científica.....	145
5.2. Trabajo a futuro.....	145
Referencias bibliográficas	146
Anexos	163
Anexos 1.....	163
Anexos 2.....	165
Anexos 3.....	167
Anexos 4.....	171

Índice de figuras

Capítulo I

Figura 1.1. Esquema del cronograma de actividades del proyecto de investigación. 5

Capítulo II

Figura 2.1. Modo dual de hipertermia magnética..... 9

Figura 2.2. Celda cúbica unitaria para una ferrita tipo espinela¹..... 10

Figura 2.3. Representación esquemática y vectorial de momentos de espín y magnetismo para nanopartículas magnéticas de MFe_2O_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni$)¹..... 12

Figura 2.4. Aplicaciones de lantánidos en términos de valor económico..... 14

Figura 2.5. Abundancia de los lantánidos en la corteza terrestre. 14

Figura 2.6. Esquema de la reacción de condensación. 16

Figura 2.7. Esquema del proceso de síntesis de las ferritas por sol-gel. 18

Figura 2.8. Termogramas TGA/DSC del gel obtenido para la estequiometría $La_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$ 23

Figura 2.9. Patrones de XRD de las ferritas $La_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ para $x = 0, 0.1, \dots, 1$ obtenidas a 500 °C durante 60 minutos 24

Figura 2.10. Patrones de XRD de las ferritas $Ce_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ para $x = 0, 0.1, \dots, 1$ obtenidas a 500 °C durante 60 minutos 25

Figura 2.11. Patrones de XRD de las ferritas $MnFe_2O_4$, $R_{0.1}Mn_{0.9}Fe_2O_4$ y $R_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ para $R = La$ y Ce con tratamiento térmico: (a) 400 °C..... 26 y (b) 500 °C durante 60 minutos. 26

Figura 2.12. Patrones de XRD de las ferritas $MnFe_2O_4$, $R_{0.1}Mn_{0.9}Fe_2O_4$ y $R_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ para $R = La$ y Ce tratadas a 600 °C durante 60 minutos..... 26

Figura 2.13. Curvas de histéresis magnética de las ferritas $MnFe_2O_4$, $R_{0.1}Mn_{0.9}Fe_2O_4$ y $R_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ para $R = La$ y Ce con tratamiento térmico: (a) 400 °C y (b) 500 °C durante 60 minutos. 27

Figura 2.14. Curvas de histéresis magnética de ferritas tratadas a 500 °C por diferentes tiempos: (a) $MnFe_2O_4$, (b) $La_{0.1}Mn_{0.9}Fe_2O_4$ y (c) $Ce_{0.1}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ 29

Figura 2.15. Patrones de XRD de las ferritas (a) $La_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $La_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ 32

Figura 2.16. Patrones de XRD de las ferritas (a) $La_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $La_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ amplificados para la región $2\theta = 25 - 40$	32
Figura 2.17. Patrones de XRD de las ferritas (a) $Ce_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $Ce_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	33
Figura 2.18. Patrones de XRD de las ferritas (a) $Pr_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $Pr_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	34
Figura 2.19. Patrones de XRD de las ferritas (a) $Sm_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $Sm_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	34
Figura 2.20. Patrones de XRD de las ferritas (a) $Eu_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $Eu_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	35
Figura 2.21. Patrones de XRD de las ferritas (a) $Gd_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $Gd_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	35
Figura 2.22. Patrones de XRD de las ferritas (a) $Dy_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $Dy_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	36
Figura 2.23. Patrones de XRD de las ferritas (a) $Yb_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $Yb_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	36
Figura 2.24. Ciclos de histéresis magnética de las ferritas (a) $La_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $La_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	39
Figura 2.25. Ciclos de histéresis magnética de las ferritas (a) $Ce_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $Ce_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	40
Figura 2.26. Ciclos de histéresis magnética de las ferritas (a) $Pr_xMnFe_{2-x}O_4$, (b) $Pr_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, (c) $Sm_xMnFe_{2-x}O_4$ y (d) $Sm_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	42
Figura 2.27. Ciclos de histéresis magnética de las ferritas (a) $Eu_xMnFe_{2-x}O_4$, (b) $Eu_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, (c) $Gd_xMnFe_{2-x}O_4$ y (d) $Gd_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	43
Figura 2.28. Ciclos de histéresis magnética de las ferritas (a) $Dy_xMnFe_{2-x}O_4$, (b) $Dy_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, (c) $Yb_xMnFe_{2-x}O_4$ y (d) $Yb_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	44
Figura 2.29. Curvas de magnetización ZFC/FC de las ferritas (a) $MnFe_2O_4$ y $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ ($R = La, Ce, Pr$ y Sm) y (b) $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ ($R = Eu, Gd, Dy$ e Yb).	47
Figura 2.30. Curvas de magnetización ZFC de las ferritas $MnFe_2O_4$ y $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ ($R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb).	47
Figura 2.31. Imágenes obtenidas por FE-SEM de las ferritas con estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ ($R=La, Ce, Pr, Sm$).	48

Figura 2.32. Imágenes obtenidas por FE-SEM de las ferritas con estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ ($R=Eu, Gd, Dy, Yb$).	49
Figura 2.33. Espectros EDS para la configuración $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ (a) $R = La$, (b) $R = Ce$ (c) $R = Pr$, (d) $R = Sm$, (e) $R = Eu$, (f) $R = Gd$, (g) $R = Dy$ y (h) $R = Yb$. 50	50
Figura 2.34. Espectro survey XPS de la ferrita $MnFe_2O_4$	51
Figura 2.34. Espectro survey XPS de la ferrita $MnFe_2O_4$	51
Figura 2.35. Espectro XPS de alta resolución del orbital C 1s de $MnFe_2O_4$	52
Figura 2.36. Espectro XPS de alta resolución del orbital O 1s de $MnFe_2O_4$	54
Figura 2.37. Espectro XPS de alta resolución del orbital Fe 2p en $MnFe_2O_4$	55
Figura 2.38. Espectro XPS de alta resolución del orbital Mn 2p en $MnFe_2O_4$	56
Figura 2.39. Espectro XPS de alta resolución del orbital La 3d en $La_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	57
Figura 2.40. Espectro XPS de alta resolución del orbital Ce 3d en $Ce_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	58
Figura 2.41. Espectro XPS de alta resolución del orbital Pr 3d en $Pr_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	59
Figura 2.42. Espectro XPS de alta resolución del orbital Sm 3d en $Sm_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	60
Figura 2.43. Espectro XPS de alta resolución del orbital Eu 3d en $Eu_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	61
Figura 2.44. Espectro XPS de alta resolución del orbital Gd 3d en $Gd_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	61
Figura 2.45. Espectro XPS de alta resolución del orbital Dy 3d en $Gd_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	62
Figura 2.46. Espectro XPS de alta resolución de Yb 4d en $Yb_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	62
Figura 2.47. Espectro de la banda de valencia obtenido por XPS para las ferritas $MnFe_2O_4$ y $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$, donde $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb	63
Figura 2.48. (a) Espectros de absorción UV-vis y gráficas de Tauc de las ferritas $MMnFe_2O_4$, (c) $La_{0.125}MnFe_{1.875}O_4$ y (d) $La_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	64

Capítulo III

Figura 3.1. Esquema de una red periódica y el potencial.....	75
Figura 3.2. Representación esquemática del método de pseudopotenciales: líneas continuas: función de onda y potencial real (all-electron); líneas punteadas: pseudofunción de onda y pseudopotencial (frozen-core).....	77
Figura 3.3. Esquema del ciclo de autoconsistencia usado para calcular la densidad de electrones.....	79
Figura 3.4. Celda cúbica de la estructura espinela con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227). Los sitios A con coordinación tetraédrica se indican en verde, mientras que los sitios octaédricos B1 y B2 se designan en rojo y azul, respectivamente	81
Figura 3.5. Espectro de la banda de valencia obtenido por XPS para las ferritas $MnFe_2O_4$ y $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$, donde $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb	87
Figura 3.6. Densidad de estados electrónicos de la ferrita $MnFe_2O_4$	88
Figura 3.7. Densidad de estados electrónicos de la ferrita (a) $La_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ y (b) $Ce_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	90
Figura 3.8. Densidad de estados electrónicos de la ferrita (a) $Pr_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ y (b) $Sm_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	92
Figura 3.9. Densidad de estados electrónicos de la ferrita (a) $Eu_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ y (b) $Gd_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	93
Figura 3.10. Densidad de estados electrónicos de la ferrita (a) $Dy_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ y (b) $Yb_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	94
Figura 3.11. Configuración electrónica del orbital 3d para Fe^{3+} o Mn^{2+} en las ferritas mixtas con coordinación octaédrica (a) de alto espín, (b) de bajo espín, (c) coordinación tetraédrica de alto espín y (d) de bajo espín.....	95

Capítulo IV

Figura 4.1. Mecanismo de unión entre el PAA y las nanopartículas magnéticas.....	101
Figura 4.2. Esquema de la interacción del PVP con las NPMs.....	102
Figura 4.3. Esquema de interacción del CM-Dextran y las nanopartículas magnéticas.....	102
Figura 4.4. Esquema de la metodología de la modificación superficial de las NPMs.....	104
Figura 4.5. Curvas de inducción magnética en estado sólido de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $Eu_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $Eu_xMnFe_{2-x}O_4$ considerando $x = 0.050, 1.000$ y 1.125	107

Figura 4.6. Curvas de inducción magnética en estado sólido de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $Gd_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $Gd_xMnFe_{2-x}O_4$ considerando $x = 0.050, 1.000$ y 1.125	108
Figura 4.7. Curvas de inducción magnética en estado sólido de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb	110
Figura 4.8. Curvas de inducción magnética en estado sólido de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $R_{0.05}MnFe_{1.95}O_4$ para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb	110
Figura 4.8. (a) Espectros IR de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb sin modificación superficial y (b) los mismos espectros IR amplificados a la región entre $1000 - 500\text{ cm}^{-1}$	112
Figura 4.9. Espectros IR de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb con PVP.	113
Figura 4.10. Espectros IR de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb con CM-Dextran.	115
Figura 4.11. Espectros IR de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb con PAA.	116
Figura 4.12. Espectros IR de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrir, con PVP, CM-Dextran y PAA.	118
Figura 4.13. Curvas de magnetización de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb sin recubrir (a) , con PVP (b) , CM-Dextran (c) y PAA (d)	120
Figura 4.14. Esquema empleado para los ajustes lineales a las curvas de inducción magnética en los cálculos del SAR para los intervalos de tiempo t_1 (0 - 100 s), t_2 (100 - 300 s) y t_3 (300 - 600 s).	122
Figura 4.15. Curvas de inducción magnética de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PVP.	123
Figura 4.16. Curvas de inducción magnética de ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con CM-Dextran.	125
Figura 4.17. Curvas de inducción magnética de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PAA.	126
Figura 4.18. Comparación de las curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrir, con PVP, CM-Dextran y PAA. .	128
Figura 4.19. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas (a) $MnFe_2O_4$ y (b) $La_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrir, con PVP, CM-Dextran y PAA.	129

Figura 4.20. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas (a) $Pr_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$, (b) $Sm_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$, (c) $Eu_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$, (d) $Gd_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$, (e) $Dy_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$, y (f) $Yb_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrir, con PVP, CM-Dextran y PAA.	130
Figura 4.21. Curvas de inducción magnética de suspensiones de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PAA a concentraciones de 4, 6, 8 y 10 mg/ml.	131
Figura 4.22. Curvas de inducción magnética de suspensiones de las ferritas (a) $La_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PAA y (b) $Pr_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PVP a concentraciones de 4, 6, 8 y 10 mg/ml.	133
Figura 4.23. Curvas de inducción magnética de suspensiones de las ferritas con estequiometría $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ (a) Sm con PAA, (b) Eu con PAA, (c) Gd con PAA, (d) Dy con PVP y (e) Yb con PAA (4, 6, 8 y 10 mg/ml).	134
Figura 4.24. (a) Micrografía de TEM, (b) micrografía de HRTEM (c) micrografía de HRTEM ampliificada, (d) SAED y (e) histograma de distribución de tamaños de partícula de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin funcionalizar.	135
Figura 4.25. (a) Micrografía de TEM, (b) micrografía de HRTEM (c) micrografía de HRTEM ampliificada, (d) SAED y (e) histograma de distribución de tamaños de partícula de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizada con PVP.	136
Figura 4.26. (a) Micrografía de TEM, (b) micrografía de HRTEM (c) micrografía de HRTEM ampliificada, (d) SAED y (e) histograma de distribución de tamaños de partícula de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizada con CM-Dextran.	137
Figura 4.27. (a) Micrografía de TEM, (b) micrografía de HRTEM (c) micrografía de HRTEM ampliificada, (d) SAED y (e) histograma de distribución de tamaños de partícula de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizada con PAA.	138
Figura 4.28. Termogramas TGA/DTA de las ferritas $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin funcionalizar (a) , con PVP (b) , CM-Dextran (c) y PAA (d)	139
Figura 4.29. Termogramas TGA de las ferritas $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrir y funcionalizadas con PVP, CM-Dextran y PAA.	140

Anexos

Anexo 2.1. Espectros IR del PVP y de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ recubierta con PVP.	165
Anexo 2.2. Espectros IR del CM-Dextran y de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ recubierta con CM-Dextran.	166

<i>Anexo 2.3. Espectros IR del PAA y de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ recubierta con PAA.</i>	166
<i>Anexo 3.1. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $La_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $La_xMnFe_{2-x}O_4$ para $x = 0.050, 1.000$ y 1.125.</i>	167
<i>Anexo 3.2. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $Ce_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $Ce_xMnFe_{2-x}O_4$ para $x = 0.050, 1.000$ y 1.125.</i>	168
<i>Anexo 3.3. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $Pr_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $Pr_xMnFe_{2-x}O_4$ para $x = 0.050, 1.000$ y 1.125.</i>	168
<i>Anexo 3.4. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $Sm_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $Sm_xMnFe_{2-x}O_4$ para $x = 0.050, 1.000$ y 1.125.</i>	169
<i>Anexo 3.5. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $Dy_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $Dy_xMnFe_{2-x}O_4$ para $x = 0.050, 1.000$ y 1.125.</i>	169
<i>Anexo 3.6. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $Yb_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $Yb_xMnFe_{2-x}O_4$ para $x = 0.050, 1.000$ y 1.125.</i>	170

Índice de tablas

Capítulo II

Tabla 2.1. Posiciones de Wyckoff para el grupo espacial 227 ($Fd\bar{3}m$)	11
Tabla 2.2. Configuración electrónica, electronegatividad, estructura cristalina, estados de oxidación y momento magnético efectivo de los elementos considerados en la presente investigación.....	15
Tabla 2.3. Comparación de los radios iónicos (r) y número de coordinación (N) de los iones en la ferrita tipo espinela.....	15
Tabla 2.4. Grados de libertad para la Fase I.	17
Tabla 2.5. Propiedades magnéticas y tamaño promedio de cristalita de las ferritas $MnFe_2O_4$, $R_{0.1}Mn_{0.9}Fe_2O_4$ y $R_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ para $R = La$ y Ce con tratamiento térmico a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos.....	28
Tabla 2.6. Propiedades magnéticas de las ferritas nFe_2O_4 , $La_{0.1}Mn_{0.9}Fe_2O_4$ y $Ce_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ tratadas térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por diferentes tiempos (30, 60, 90 y 120 minutos).....	30
Tabla 2.7. Parámetro de red (a), tamaño promedio de cristalita (D) y densidad de masa volumétrica (ρ) calculados del patrón de XRD para la ferrita $MnFe_2O_4$	33
Tabla 2.8. Parámetro de red (a), tamaño promedio de cristalita (D) y densidad de masa volumétrica (ρ) calculados de los patrones de XRD para las ferritas $R_xMnFe_{2-x}O_4$	37
Tabla 2.9. Parámetro de red (a), tamaño promedio de cristalita (D) y densidad de masa volumétrica (ρ) calculados de los patrones de XRD para las ferritas $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$..	38
Tabla 2.10. Propiedades magnéticas de la ferrita $MnFe_2O_4$	41
Tabla 2.11. Propiedades magnéticas de las ferritas con estequiometría $R_xMnFe_{2-x}O_4$	41
Tabla 2.12. Propiedades magnéticas de las ferritas con estequiometría $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$	45
Tabla 2.13. Energía de enlace obtenida de los espectros de alta resolución del $C\ 1s$ en las ferritas con estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	53
Tabla 2.14. Energía de enlace obtenida de los espectros de alta resolución del $O\ 1s$ en las ferritas con estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	53
Tabla 2.15. Energía de enlace obtenida de los espectros de alta resolución del $Fe\ 2p$ en las ferritas con estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$	55

Tabla 2.16. Energía de enlace obtenida de los espectros de alta resolución del Mn 2p en las ferritas con estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ 57

Tabla 2.17. Energía de enlace obtenida de los espectros de alta resolución los elementos lantánidos en las ferritas con estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ 59

Capítulo III

Tabla 3.1. Distribución catiónica para la ferrita $MnFe_2O_4$ 81

Tabla 3.2. Valores de U y J utilizados en los cálculos con la metodología GGA+U..... 82

Tabla 3.3. Momento magnético neto y parámetro de red de las ferritas $MnFe_2O_4$ y $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$, para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb , obtenidas tanto experimentalmente como por DFT..... 84

Tabla 3.4. Entalpía de formación de las ferritas $MnFe_2O_4$ y $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$, donde $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb , obtenidas por DFT..... 86

Tabla 3.5. Energía de banda prohibida calculada mediante DFT de las ferritas $MnFe_2O_4$ y $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$, donde $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb 89

Tabla 3.6. Separación de los niveles energéticos de los orbitales 3d de las ferritas $MnFe_2O_4$ y $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$, donde $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb 96

Capítulo IV

Tabla 4.1. Valores máximos de temperatura alcanzados a los 10 minutos de inducción magnética de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ y $R_{0.05}MnFe_{1.95}O_4$ 109

Tabla 4.2. Picos detectados en los espectros IR de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin modificación superficial..... 111

Tabla 4.3. Picos detectados en los espectros IR de las ferritas con estequiometría $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ modificadas superficialmente con PVP..... 114

Tabla 4.4. Picos detectados en los espectros IR para las ferritas con estequiometría $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ modificadas superficialmente con CM-Dextran..... 115

Tabla 4.5. Picos detectados en los espectros IR para las ferritas con estequiometría $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ modificadas superficialmente con PAA..... 117

Tabla 4.6. Comparación de las propiedades magnéticas en las ferritas $MnFe_2O_4$ y $Gd_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con diferentes biopolímeros 119

Tabla 4.7. Propiedades magnéticas de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrimiento 121

Tabla 4.8. Propiedades magnéticas de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PVP 121

Tabla 4.9. <i>Propiedades magnéticas de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con CM-Dextran</i>	121
Tabla 4.10. <i>Propiedades magnéticas de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PAA</i>	121
Tabla 4.11. <i>Valores de SAR de suspensiones de ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PVP (10mg/ml)</i>	124
Tabla 4.12. <i>Valores de SAR de suspensiones de ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con CM-Dextran (10mg/ml)</i>	125
Tabla 4.13. <i>Valores de SAR de suspensiones de ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PAA (10mg/ml)</i>	127
Tabla 4.14. <i>Temperatura máxima alcanzada a los 10 minutos ($^{\circ}C$) en las ferritas $MMnFe_2O_4$ y $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ a 10mg/ml según su modificación superficial</i>	128
Tabla 4.15. <i>Valores de SAR de suspensiones de ferritas $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PAA (10, 8, 6 y 4 mg/ml)</i>	132
Tabla 4.16. <i>Efecto del recubrimiento polimérico en la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ en el tamaño promedio de partícula $\langle D \rangle$, desviación estándar σ y distancia interplanar D_{hkl} para el plano (3 1 1)</i>	137

Anexos

Tabla A.1. <i>Factores de sensibilidad de las especies atómicas analizadas por XPS</i>	163
Tabla B.1. <i>Valores de SAR de suspensiones de ferritas $MnFe_2O_4$ funcionalizadas con PVP a 10, 8 6 y 4 mg/ml</i>	171
Tabla B.2. <i>Valores de SAR de suspensiones de ferritas $La_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PAA a 10, 8 6 y 4 mg/ml</i>	171
Tabla B.3. <i>Valores de SAR de suspensiones de ferritas $Pr_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PVP a 10, 8 6 y 4 mg/ml</i>	172
Tabla B.4. <i>Valores de SAR de suspensiones de ferritas $Sm_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PAA a 10, 8 6 y 4 mg/ml</i>	172
Tabla B.5. <i>Valores de SAR de suspensiones de ferritas $Eu_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PAA a 10, 8 6 y 4 mg/ml</i>	172
Tabla B.6. <i>Valores de SAR de suspensiones de ferritas $Gd_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PAA a 10, 8 6 y 4 mg/ml</i>	173
Tabla B.7. <i>Valores de SAR de suspensiones de ferritas $Dy_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con funcionalizadas PVP a 10, 8 6 y 4 mg/ml</i>	173

Tabla B.8. Valores de SAR de suspensiones de ferritas $Yb_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PAA a 10, 8 6 y 4 mg/ml..... 173

Tabla B.9. Valores de SAR de suspensiones (10 mg/ml) de ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ 174 sin recubrimiento superficial..... 174

Capítulo I

Introducción y objetivos

1.1. Introducción

Uno de los principales inconvenientes presentes en el desarrollo de las terapias contra el cáncer es aniquilar las células cancerígenas sin afectar los demás tejidos. La radioterapia intenta enfocar la irradiación en el tumor, pero daña el tejido sano que no siempre se puede proteger de la manera deseada. La quimioterapia implica el uso de medicamentos potentes que, desafortunadamente, son poco específicos y producen efectos secundarios no deseados debido a su toxicidad ^[1]. Recientemente ha surgido interés por investigar mecanismos basados en la orientación magnética de fármacos mediante la utilización de nanopartículas con las cuales se reduzcan los efectos secundarios de la quimioterapia convencional ^[2].

La nanotecnología ha promovido el desarrollo tecnológico en sectores productivos de la sociedad como el energético o electrónico. De igual forma ha permitido incrementar investigaciones referidas a fármacos y aplicaciones médicas, ya que las nanopartículas magnéticas tienen un énfasis especial en las terapias contra el cáncer. Los materiales que principalmente son utilizados para favorecer la orientación magnética de fármacos están constituidos por nanopartículas de óxido de metal o metálicas (aportan mayoritariamente el magnetismo), recubiertas con materiales orgánicos como ácidos grasos, polisacáridos o polímeros para mejorar la estabilidad coloidal y promover la separación entre las partículas ^[3].

En esta investigación se han obtenido materiales potencialmente apropiados para su aplicación en el tratamiento de hipertermia magnética.

1.2. Objetivo general

Desarrollar ferritas mixtas de manganeso con incorporación de iones de lantánidos y funcionalizadas con biopolímeros para su aplicación como núcleos magnéticos en el tratamiento de hipertermia.

1.2.1. Objetivos específicos

- Sintetizar por sol-gel ferritas mixtas de manganeso con la incorporación de elementos de tierras raras (La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb).
- Evaluar las propiedades fisicoquímicas de las ferritas mixtas mediante diferentes técnicas de caracterización.
- Estudiar las propiedades electrónicas, estructurales y magnéticas de las ferritas mixtas de manganeso mediante la Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT).
- Funcionalizar las nanopartículas con biopolímeros (PVP, CM-Dextran y PAA).
- Evaluar la capacidad de calentamiento de las ferritas funcionalizadas.

1.3. Metas

- Desarrollar una metodología experimental sencilla y reproducible para la obtención de ferritas de manganeso con la incorporación de iones lantánidos.
- Obtener nanopartículas magnéticas funcionalizadas con recubrimientos biocompatibles, las cuales permitan su estabilización y dispersión en fase acuosa.
- Aportar a la comunidad científica un amplio estudio sobre las propiedades magnéticas de estos materiales.
- Contribuir a futuros trabajos experimentales con un estudio basado en primeros principios analizando sistemáticamente los materiales considerados.
- Propiciar una reducción de la brecha entre los estudios teóricos con la experimentación, presentando una correlación de los resultados obtenidos en las dos líneas de investigación.

1.4. Justificación

El superparamagnetismo presente en algunas nanopartículas magnéticas, como la ferrita de manganeso, es una característica que las hace muy atractivas para diferentes aplicaciones biomédicas, dado que la magnetización puede controlarse mediante un campo magnético externo sin el riesgo de atracción magnética a temperatura ambiente. Por otra parte, los elementos lantánidos han despertado el interés en la investigación para su potencial uso en terapias y diagnóstico de cáncer, ya que estos elementos se tienden a alojar en los tumores, favorecen la emisión de radiaciones específicas (α , β o γ) y son utilizados para la producción de algunos medicamentos anticáncer. El radio iónico de los lantánidos es mayor que el correspondiente al hierro y al manganeso, por lo que la incorporación de pequeñas cantidades de estos elementos a la ferrita de Mn puede promover un cambio en las propiedades estructurales y magnéticas de los materiales debido a la mayor recombinación del par electrón-hueco en las ferritas, favoreciendo el desplazamiento de los estados electrónicos. Así mismo, estas nanopartículas, al estar recubiertas con un biopolímero, mejoran la habilidad de calentamiento y la biocompatibilidad permitiendo la interacción biológica, transporte y liberación de fármacos. Por esta razón surge el interés por realizar el presente trabajo de investigación vinculado al estudio teórico y experimental de ferritas de manganeso con la incorporación de elementos lantánidos. De esta manera, en este trabajo se determinó el efecto del ion dopante en las propiedades magnéticas, electrónicas y estructurales de ferritas mixtas de manganeso obtenidas mediante la síntesis por sol-gel. Las nanopartículas fueron recubiertas con polímeros biocompatibles y se evaluó su habilidad de calentamiento en medios acuosos.

1.5. Hipótesis

Los elementos lantánidos se pueden incorporar a la estructura cristalina tipo espinela, ocupando los sitios de red octaédricos, y de esta manera permitir la manipulación de las propiedades magnéticas y estructurales de las nanopartículas. Por otra parte, al recubrir las nanopartículas con un biopolímero se mejorará su dispersión, favoreciendo su habilidad de calentamiento para su aplicación en tratamientos de hipertermia magnética.

1.6. Marco metodológico del proyecto

El procedimiento experimental y teórico planteado para el desarrollo de este proyecto de investigación se ha distribuido en tres fases y cada una se ha ejecutado de acuerdo con el cronograma de actividades propuesto en la Figura 1.1:

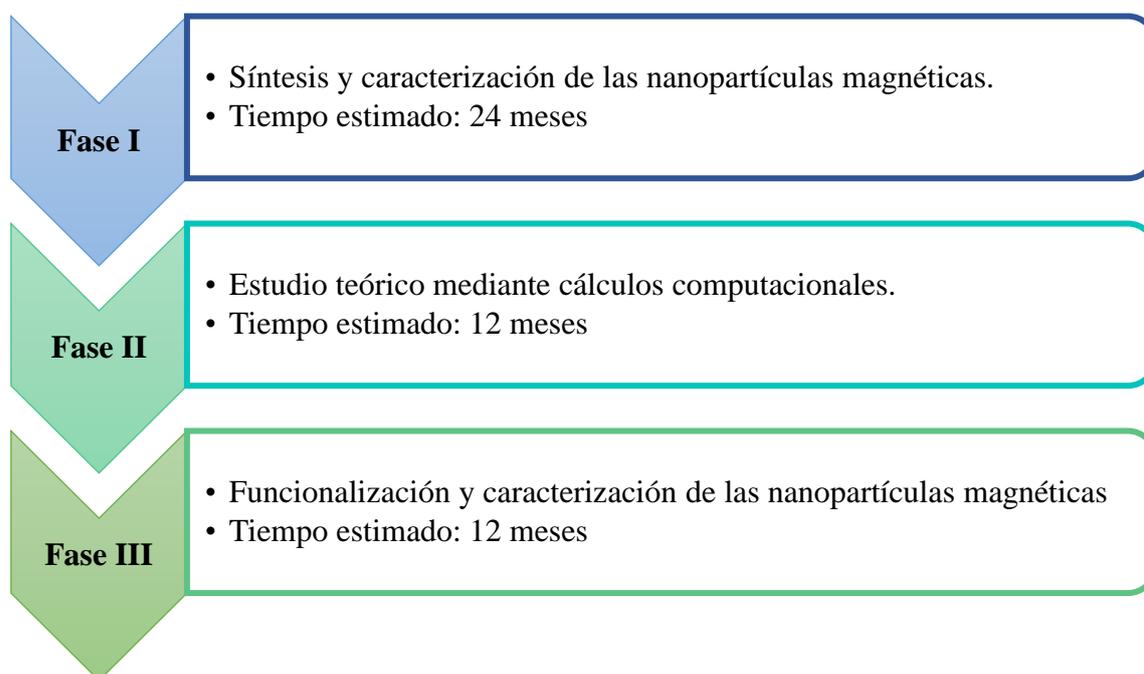


Figura 1.1. Esquema del cronograma de actividades del proyecto de investigación.

1.6.1. Fase I: Síntesis y caracterización de las nanopartículas magnéticas

La primera fase ha sido ejecutada durante los primeros dos años de investigación doctoral, esta incluye el desarrollo de metodologías experimentales para la obtención de los materiales. En el primer año de investigación se evaluaron los grados de libertad que afectan la obtención de las ferritas con las estequiometrías consideradas por el método de síntesis sol-gel, dado que mediante este proceso es posible obtener partículas con tamaños adecuados, que cuenten con valores de coercitividad y remanencia magnética cercanos a cero, los cuales son de interés para su aplicación en hipertermia. En el segundo año se estudió el efecto de la incorporación de los elementos lantánidos en la ferrita de manganeso con estructura cristalina tipo espinela inversa fijando el tiempo y temperatura de

tratamiento térmico, así mismo, se evaluaron las propiedades magnéticas, estructurales y fisicoquímicas de las ferritas.

1.6.2. Fase II: Estudio teórico mediante cálculos computacionales

La segunda fase del proyecto de investigación se llevó a cabo durante el tercer año del doctorado. El estudio teórico ha sido realizado mediante cálculos basados en primeros principios empleando los parámetros adecuados de acuerdo con la revisión bibliográfica para obtener mayor eficiencia computacional. Las propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales de las ferritas han sido estudiadas, comparadas y correlacionadas con las obtenidas experimentalmente.

1.6.3. Fase III: Funcionalización y caracterización de las nanopartículas magnéticas

La tercera fase se ejecutó en el último año de la investigación doctoral. Para ello, las nanopartículas magnéticas obtenidas mediante el método de síntesis sol-gel en la primera fase fueron sometidas a pruebas de inducción magnética en estado sólido. Posteriormente, se seleccionaron las que presentaron mayor habilidad de calentamiento y se procedió a desarrollar una metodología experimental para promover la modificación superficial de las nanopartículas con biopolímeros. La presencia de los materiales orgánicos en la superficie de las nanopartículas fue evaluada mediante caracterizaciones fisicoquímicas y morfológicas, por otra parte, con el estudio de las propiedades magnéticas y habilidad de calentamiento se validó que las ferritas mixtas con iones lantánidos y los biopolímeros propuestos son apropiadas para su aplicación en el tratamiento de hipertermia magnética.

1.7. Estructura de la tesis

Para facilitar la lectura de la tesis, se incluye a continuación una breve descripción del contenido de cada capítulo: en el Capítulo 1 se presentan los objetivos del proyecto de investigación doctoral y sus respectivos alcances. En los siguientes capítulos se presenta el marco teórico, metodología, discusión y conclusiones parciales de los resultados de cada fase del proyecto de investigación. El Capítulo 2 corresponde a la Fase I, donde se llevó a cabo la síntesis de las nanopartículas magnéticas mediante el método de sol-gel y su caracterización. El Capítulo 3 contiene la información referida al desarrollo de la Fase II, en la cual se realizó el estudio teórico mediante cálculos computacionales. El Capítulo 4 corresponde a la Fase III, donde se completó la funcionalización y caracterización de las nanopartículas magnéticas. Finalmente, en el Capítulo 5 se encuentran las conclusiones generales del proyecto de investigación doctoral.

Capítulo II

Síntesis y caracterización de las nanopartículas magnéticas

2.1. Hipertermia magnética

Existe un tratamiento térmico alternativo contra el cáncer denominado hipertermia magnética, en el cual la energía magnética se transforma en energía calorífica debido a los fenómenos de relajación de las nanopartículas magnéticas (NPMs) expuestas a campos magnéticos. El calor inducido por las NPMs eleva la temperatura del medio circundante por encima de los intervalos fisiológicos normales, interrumpiendo las interacciones celulares y/o desnaturalizando las estructuras de las proteínas, conduciendo finalmente a la destrucción de las células cancerosas por apoptosis y necrosis. La hipertermia magnética ha sido ampliamente investigada tanto teórica como experimentalmente para lograr un nivel útil de eficacia terapéutica.

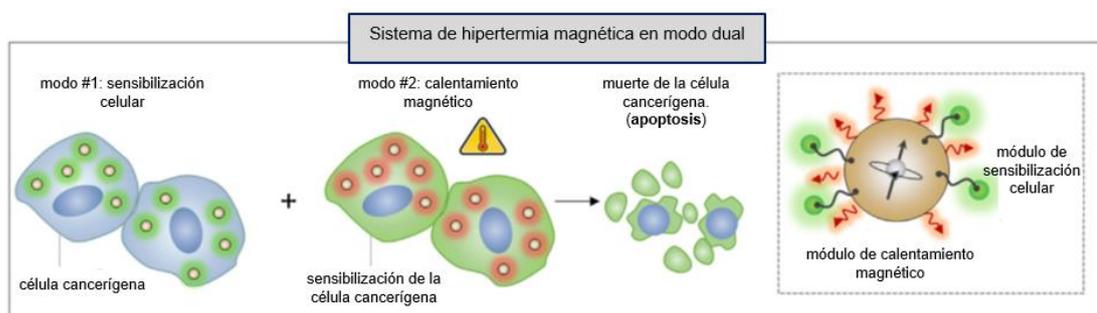


Figura 2.1. Modo dual de hipertermia magnética [1].

En la Figura 2.1 se esquematiza el sistema de hipertermia en modo dual, el cual tiene dos modos diferentes de acción simultánea: el módulo de la sensibilización de las células

cancerosas mediante un antibiótico antitumoral como la geldanamicina, que actúa como un inhibidor de la proteína de choque térmico (HSP por sus siglas en inglés) y el módulo de calentamiento magnético promovido por las NPMs. Las células sensibilizadas son vulnerables al calor y la muerte de las células cancerígenas puede inducirse a temperaturas relativamente bajas (43.5 °C) *in vitro* e *in vivo* [1].

2.2. Ferritas tipo espinela

Estudios recientes consideran a las nanopartículas magnéticas, principalmente Fe_3O_4 , materiales óptimos en el desarrollo de aplicaciones biomédicas para imágenes de resonancia magnética, separación magnética, administración controlada de fármacos, ingeniería de tejidos, rastreo de células, bioseparación e hipertermia magnética. Para estas aplicaciones, las partículas deben tener una alta saturación magnética, biocompatibilidad y funciones interactivas en la superficie [2].

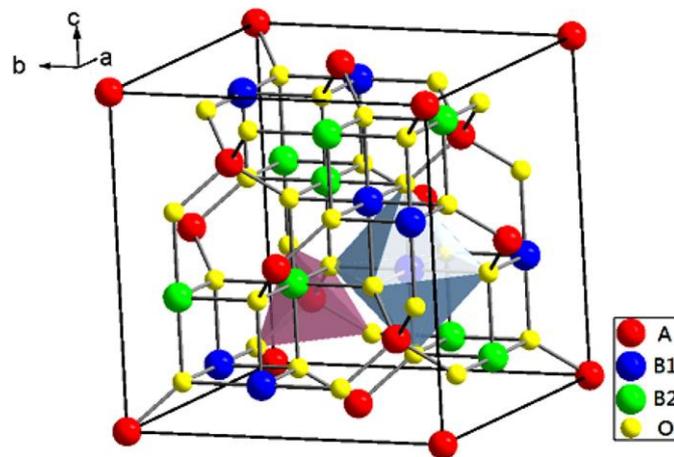


Figura 2.2. Celda cúbica unitaria para una ferrita tipo espinela [3].

En la Figura 2.2 se esquematiza la celda cúbica unitaria de una ferrita con estructura cristalina tipo espinela, se observa la distribución de los dos grupos de cationes en los sitios B. También se muestran los respectivos sitios tetraédricos correspondientes al catión A, mientras que los sitios octaédricos representan la distribución del catión B [3].

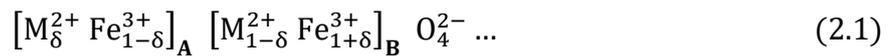
Las ferritas de espinela tienen una estructura cristalina con grupo espacial número 227 ($Fd\bar{3}m$), su fórmula unitaria está conformada por 56 átomos; 32 son aniones de oxígeno

suponiendo una estructura cúbica compacta y los restantes son cationes metálicos ubicados en 8 de los 64 sitios tetraédricos disponibles (*A*) y 16 de los 32 sitios octaédricos (*B*) [4]. Los iones ocupan las posiciones de Wyckoff mostradas en la Tabla 2.1 [5]. La ocupación de los sitios *A* por cationes M^{2+} y la ocupación de los sitios *B* por Fe^{3+} hace referencia a una estructura cristalina tipo espinela inversa, mientras que en el caso en el cual los iones divalentes ocupan los sitios *B* y los trivalentes los sitios *A* y *B*, la estructura cristalina es del tipo de espinela normal [4].

Tabla 2.1. Posiciones de Wyckoff para el grupo espacial 227 ($Fd\bar{3}m$) [5].

Multiplicidad	Letra de Wyckoff	Simetría del sitio	Ocupación	Coordenadas	Número de coordinación
32	e	.3m	1	(x, x, x)	2
16	d	-.3m	1	(1/2, 1/2, 1/2)	6
8	b	-43m	1	(3/8, 3/8, 3/8)	4

La Expresión 2.1 permite distinguir el tipo de estructura cristalina de ferritas según la distribución de sus cationes. Sí $\delta = 0$ es una ferrita de espinela normal, para $\delta = 1$ es una ferrita de espinela inversa, y para cualquier otro valor $0 < \delta < 1$ se denomina ferrita de espinela mixta [4].



2.3. Antecedentes

La posibilidad de incorporar diferentes iones en la estructura cristalina de las ferritas de espinela ha propiciado el interés por desarrollar investigaciones sobre la obtención de nanopartículas con estequiometría tipo $M_xFe_{3-x}O_4$ ($M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) con la finalidad de evaluar el efecto del ion M^{2+} sobre las propiedades magnéticas de las ferritas. Los valores de magnetización de saturación medida en bulto han mostrado que $Fe_3O_4 > Co_xFe_{3-x}O_4 \approx Mn_xFe_{3-x}O_4$ [6].

En la Figura 2.3 se representan esquemáticamente las alineaciones del momento de espín y momentos magnéticos a nivel atómico en una estructura cristalina tipo espinela para

nanopartículas magnéticas de MFe_2O_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) ^[1], cuando el catión M está representado por Mn es más favorable incrementar el momento magnético neto de la ferrita respecto a la incorporación de Fe, Co o Ni en los sitios de red con simetría octaédrica de la espinela.

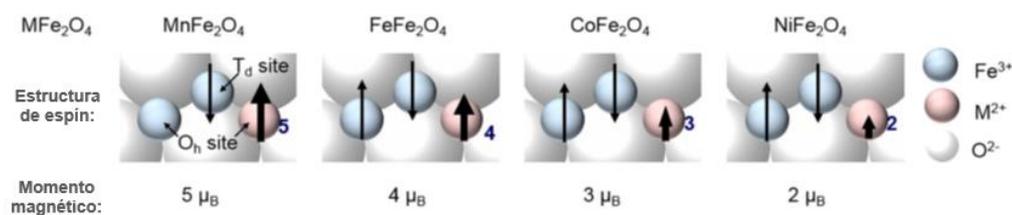


Figura 2.3. Representación esquemática y vectorial de momentos de espín y magnetismo para nanopartículas magnéticas de MFe_2O_4 ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) ^[1].

El superparamagnetismo es una propiedad importante que deben presentar los materiales a utilizar en aplicaciones de transporte de fármacos. Esta forma de magnetismo es característico de nanopartículas ferromagnéticas o ferrimagnéticas, ya que en materiales de tamaño nanométrico la magnetización puede cambiar de dirección al azar bajo la influencia de la temperatura ^[7,8]. Algunas nanopartículas que presentan estas propiedades son las ferritas de espinela (MFe_2O_4) debido a su magnífica naturaleza magnética. Adicionalmente, sus favorables interacciones biológicas, área superficial y tamaño extremadamente pequeño permiten su aplicación en hipertermia magnética ^[9,10].

Durante los últimos años se han reportado estudios de diferentes nanopartículas con estructura cristalina tipo espinela en los cuales ha sido posible determinar sus propiedades estructurales, morfológicas, eléctricas y magnéticas. El principal campo de aplicación de estos materiales se ha centrado en el desarrollo de sensores magnéticos, aplicaciones para la industria electrónica y energética. Sin embargo, el carácter magnético y la biocompatibilidad que exhiben estas nanopartículas permite considerar aplicaciones que involucren el transporte y liberación de medicamentos mediante recubrimientos poliméricos para atacar tejidos cancerígenos aplicando campos magnéticos externos.

Diversas investigaciones se han enfocado al estudio de las propiedades mecánicas, eléctricas y magnéticas de nanopartículas de espinela tipo MFe_2O_4 con la incorporación de cationes metálicos (M) utilizando diferentes mecanismos de síntesis, entre los cuales

destacan el método solvotermal y coprecipitación para la respectiva obtención de nanopartículas (NPs) de CoFe_2O_4 [6,9,11], $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ [6,12], $\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ [6,11], $\text{Cu}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ [6] y $\text{Zn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ [6,12]. Mientras que la obtención específica de ferritas de manganeso (MnFe_2O_4) ha sido reportada por métodos como solución orgánica a alta temperatura [10], coprecipitación [13–17], microemulsión inversa [18], método solvotermal [6,11,19], descomposición térmica [20], reacción en estado sólido [21], método químico húmedo [22] y síntesis por el método sol-gel [23–26].

Adicionalmente, existen reportes de estudios más complejos sobre nanopartículas con estructura cristalina tipo espinela que consideran la incorporación de dos metales diferentes de manera simultánea, particularmente los estudios referenciados coinciden en estudiar las ferritas de $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ por método de sol-gel [27], otras investigaciones más consideran el caso particular de la incorporación de cationes metálicos a la ferrita de manganeso: $\text{M}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (donde $\text{M} = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Al}$) por coprecipitación [12], $\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por reacción glicol térmica [28], $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ por descomposición térmica [29] y sol-gel [30] y $\text{MnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ por el método sol-gel [31].

2.4. Elementos lantánidos

En la presente investigación se consideran los materiales denominados lantánidos o tierras raras. Estos elementos, al contrario de lo indicado por su nombre, no son tan raros y se pueden encontrar en muchos dispositivos y materiales (Figura 2.4 y Figura 2.5) que los seres humanos utilizan con frecuencia todos los días [32]. El nombre lantano tiene origen en la palabra griega $\lambda\alpha\nu\theta\alpha\nu\omega$ [lanthanō], y literalmente significa “*estar escondido*”, dado que este elemento fue descubierto en un mineral de cerio. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) ha aceptado los nombres colectivos de lantánidos o lantanoides para referirse a estos elementos [33].

Estos elementos pueden ser clasificados en dos grupos, los lantánidos ligeros (La, Ce, Pr, Nd, Pm y Sm) y los lantánidos pesados (Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu), siendo el primer grupo más abundante que el segundo. Además estos materiales se pueden comportar como elementos del grupo 3 debido a la formación de cationes trivalentes [33].

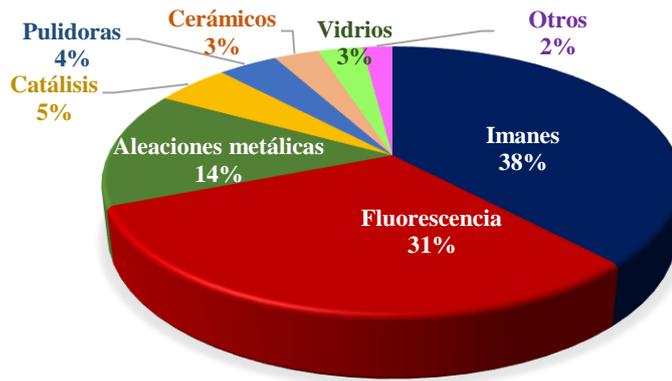


Figura 2.4. Aplicaciones de lantánidos en términos de valor económico [32].

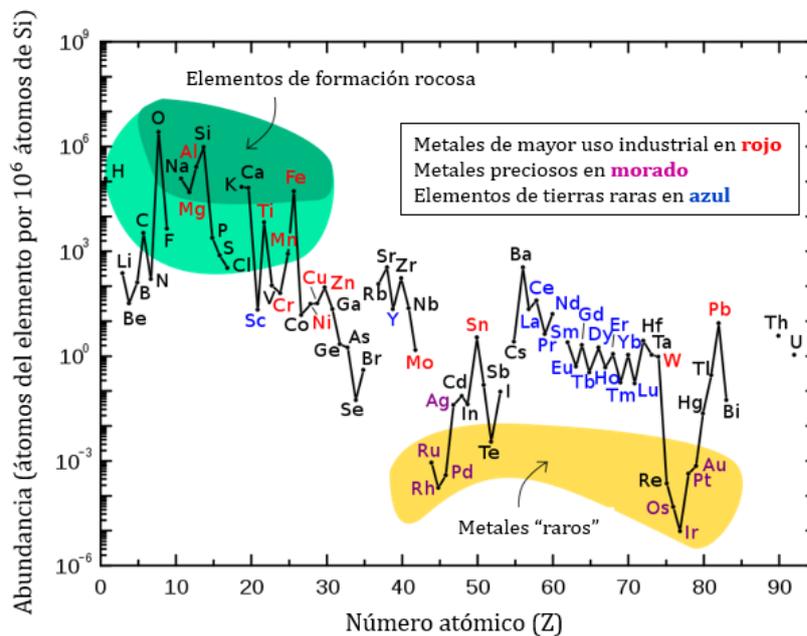


Figura 2.5. Abundancia de los lantánidos en la corteza terrestre [34].

Los lantánidos también han despertado interés en la industria de fármacos a partir del siglo XX para su potencial uso en terapias y diagnóstico de cáncer, dado que estos elementos se tienden a alojar en los tumores y favorecen la emisión de radiaciones tipo α , β o γ . Actualmente son utilizados en medicamentos específicos como el carbonato de lantano (Fosrenol) [33].

Cuando estos elementos ingresan al cuerpo humano suelen distribuirse en diferentes órganos. Los lantánidos ligeros, al ser más básicos, prefieren alojarse en el hígado, mientras que los pesados son más ácidos y se dirigen hacia al sistema óseo. Su distribución en los órganos depende de los radios iónicos, la solubilidad y la estabilidad de los quelatos [35,36]. Se ha reportado que los lantánidos incorporados al hígado tienden a evacuarse 4 días

después, para el resto de los órganos pueden llegar tardar de 10 - 40 días. Mientras que para el sistema óseo el periodo es de 2 - 3 años. El sistema urinario es el principal mecanismo para evacuar los elementos lantánidos del cuerpo humano mediante iones complejos para reducir la posibilidad de interacción y absorción de elementos en el cuerpo [36].

De acuerdo con la información presentada en la Tabla 2.2 y Tabla 2.3 es posible inferir que los elementos lantánidos propuestos en esta investigación tienen propiedades admisibles para promover su incorporación en la red de ferritas con estructura cristalina tipo espinela, ya que se ajustan a los requerimientos de las reglas de Pauling, tales como el número de coordinación, electronegatividad y valencia. Las relaciones de radios iónicos se encuentran en los intervalos de (0.22 – 0.41) para los sitios tetraédricos y (0.41 - 0.73) para los sitios octaédricos, respectivamente. Así mismo, la configuración electrónica y el momento magnético efectivo de estos elementos puede aportar efectos magnéticos que favorezcan la optimización de estos materiales para su aplicación en hipertermia.

Tabla 2.2. Configuración electrónica, electronegatividad, estructura cristalina, estados de oxidación y momento magnético efectivo de los elementos considerados en la presente investigación [37,38].

Elemento	Configuración electrónica	Electronegatividad (escala de Pauling)	Estructura cristalina	Estados de oxidación	Momento magnético efectivo (μ_B)
O	[He] 1s ² 2s ² 2p ⁴	3.44	-----	-2, -1	----
Fe	[Ar] 3d ⁶ 4s ²	1.83	BCC	2, 3	5.92
Mn	[Ar] 3d ⁵ 4s ²	1.55	BCC	2, 3, 4, 6, 7	5.92
La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	1.10	Hexagonal	3	0.00
Ce	[Xe] f ¹ 5d ¹ 6s ²	1.12	FCC	3, 4	2.54
Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	1.13	Hexagonal	3, 4	3.56
Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	1.17	Romboédrica	2, 3	0.85
Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	1.20	BCC	2, 3	7.94
Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	1.20	Hexagonal	3	7.94
Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	1.22	Hexagonal	3	10.65
Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	1.10	FCC	2, 3	4.53

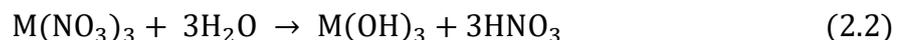
Tabla 2.3. Comparación de los radios iónicos (r) y número de coordinación (N) de los iones en la ferrita tipo espinela [39].

Ion	O ²⁻	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn ³⁺	Mn ²⁺	La ³⁺	Ce ³⁺	Pr ³⁺	Sm ³⁺	Eu ³⁺	Gd ³⁺	Dy ³⁺	Yb ³⁺
r (Å)	1.45	0.65	0.63	0.58	0.66	1.03	1.01	0.99	0.96	0.95	0.94	0.91	0.87
N	2	6	4	6	4	6	6	6	6	6	6	6	6

2.5. Método de síntesis sol-gel

El método sol-gel es un proceso químico empleado para la fabricación de materiales sólidos a partir de moléculas pequeñas. El sol es una suspensión coloidal de partículas en un líquido. Los coloides son una suspensión en la cuales la fase dispersa es tan pequeña que las interacciones son de corto alcance, como las fuerzas de Van Der Waals y cargas superficiales. La inercia de la fase dispersa es lo suficientemente pequeña que exhibe un movimiento Browniano, es decir, las partículas tienden desplazarse aleatoriamente debido a las colisiones con las moléculas del medio de suspensión ^[40].

El método sol-gel consiste en una ruta húmeda en la que se lleva a cabo la disolución de sales de óxidos metálicos, dando lugar a la reacción de hidrólisis de los metales por la presencia de moléculas de agua químicamente enlazadas, tal como se muestra en la Expresión 2.2 ^[41].



La gelación ocurre sucesivamente por la condensación de los cationes metálicos hidrolizados, la Figura 2.6 muestra cómo en dicho proceso se produce la eliminación de moléculas de agua (líneas punteadas) debido a la presencia de los grupos funcionales hidroxilos de todos los metales que reaccionan con el medio de reacción (etilenglicol). El cambio en la temperatura a su vez fomenta la formación de cadenas largas debido a los grupos funcionales hidroxilos y también promueve la eliminación del ácido nítrico ^[42].

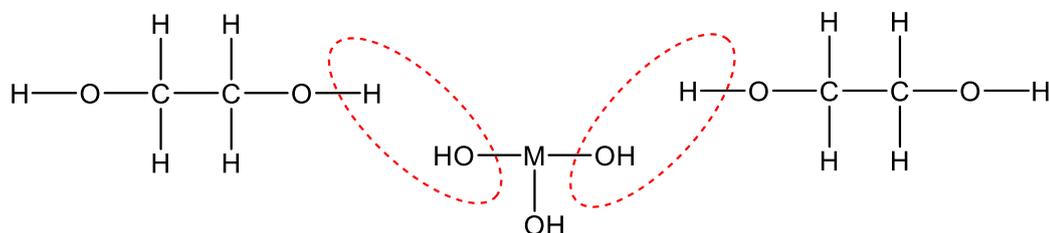


Figura 2.6. Esquema de la reacción de condensación ^[42].

A diferencia de otros métodos de síntesis reportados para la obtención de nanopartículas magnéticas, el método sol-gel destaca por la alta pureza, tamaño y morfología uniforme de los materiales sintetizados.

2.6. Procedimiento experimental

Las nanopartículas magnéticas fueron obtenidas mediante el método de síntesis sol-gel en la primera fase del proyecto de investigación doctoral. La metodología consistió en el análisis de las variables del proceso y definición de parámetros de síntesis adecuados, donde se consideraron 3 grados de libertad. La composición respecto a la estequiometría molar (x) para $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ con rango entre 0 – 1 (con un incremento de 0.1), la temperatura de tratamiento térmico (T) definida para los valores 400, 500 y 600 °C, mientras que el tiempo de tratamiento térmico (t) se evaluó para los valores 30, 60, 90 y 120 minutos para las ferritas mixtas de Mn con la incorporación de los iones La^{3+} y Ce^{3+} . Los objetivos se evaluaron consecuentemente con la información de la Tabla 2.4.

Tabla 2.4. Grados de libertad para la Fase I.

Etapa	1	2	3	4
Variable	---	Composición (x)	Temperatura (T)	Tiempo (t)
Constante	---	T, t	x, t	x, T
Objetivo	Definir temperaturas de tratamiento térmico partiendo del gel.	Definir composiciones en las que se obtiene la fase deseada.	Evaluar el efecto de la temperatura de tratamiento térmico.	Evaluar el efecto del tiempo de tratamiento térmico.

A partir de los resultados obtenidos en el desarrollo experimental se definieron los valores de los grados de libertad (x, T, t) para los cuales se procedió a realizar la síntesis de nanopartículas con la estequiometría $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $R_xMnFe_{2-x}O_4$ para la serie de iones R (La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb). La composición molar (x) se evaluó en el rango de 0 – 0.2 con un incremento de 0.05 fijando la temperatura (500 °C) y el tiempo de tratamiento térmico (60 minutos).

Los materiales obtenidos fueron caracterizados mediante diferentes técnicas, y se evaluó su capacidad de calentamiento. A partir de estos resultados, se seleccionaron las NPMs que presentaron las propiedades más apropiadas para el uso de las nanopartículas en hipertermia magnética.

2.6.1. Obtención de las nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas magnéticas fueron obtenidas mediante el método de síntesis por sol-gel, pesando las respectivas cantidades estequiométricas de los materiales precursores enlistados a continuación:

- $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de hierro (III) nonahidratado)
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de manganeso (II) tetrahidratado)
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de lantano (III) hexahidratado)
- $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de cerio (III) hexahidratado)
- $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de praseodimio (III) hexahidratado)
- $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de samario (III) hexahidratado)
- $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de europio (III) pentahidratado)
- $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de gadolinio (III) hexahidratado)
- $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de disprosio (III) nonahidratado)
- $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (nitrato de iterbio (III) pentahidratado)
- $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ (etilenglicol)

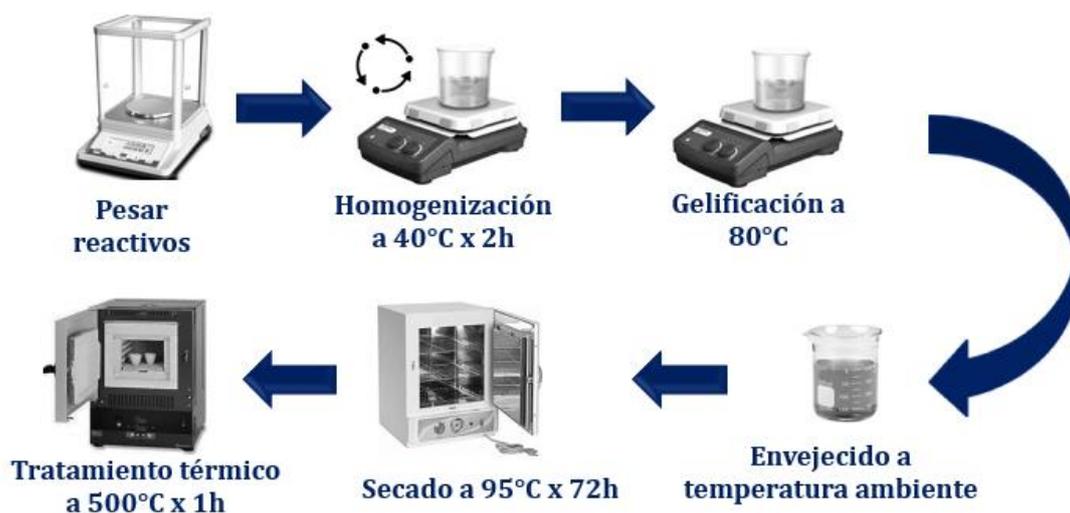


Figura 2.7. Esquema del proceso de síntesis de las ferritas por sol-gel.

La Figura 2.7 muestra el procedimiento desarrollado para obtener las ferritas. Luego de pesar las cantidades estequiométricas de cada reactivo se procedió a disolver las sales

metálicas en un medio solvente, etilenglicol, promoviendo la homogenización mediante agitación magnética en un periodo de 2 horas a 40 °C. Luego se retira la agitación magnética y se inicia el proceso de gelificación a 80 °C, donde se lleva a cabo la reacción de hidrólisis de los metales. El gel polimérico obtenido luego es secado en una estufa a 95 °C por 72 horas y posteriormente se realiza su respectivo tratamiento térmico considerando las variaciones de temperatura y tiempo. Finalmente, se realiza un lavado de las muestras con etanol hasta que las partículas no tiendan a estar suspendidas. Una vez obtenidas las partículas es posible realizar las respectivas preparaciones de muestra para las diferentes técnicas de caracterización consideradas.

2.6.2. Caracterización de las nanopartículas magnéticas

Las nanopartículas obtenidas por el método sol-gel en forma de polvo han sido caracterizadas usando diferentes técnicas, las cuales se representan en el texto mediante sus respectivas siglas estandarizadas en inglés.

2.6.2.1. Análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC)

La determinación de la pérdida o ganancia en peso debido a la descomposición y oxidación del gel fue realizada mediante análisis termogravimétrico (**TGA**) simultáneo con calorimetría diferencial de barrido (**DSC**), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo un flujo de aire de 50 ml/min para el rango de temperatura desde 25 - 1000 °C.

2.6.2.2. Difracción de rayos X (XRD)

La identificación de fases presentes en las muestras fue realizada mediante difracción de rayos X (**XRD**), empleando una radiación tipo $Cu-K\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) para el intervalo $[20^\circ, 80^\circ]$ con una velocidad de barrido 2θ de $0.02^\circ/s$. El parámetro de red

de las ferritas ha sido calculado mediante la Expresión 2.3, donde d es la distancia interplanar y $(h k l)$ son los índices de Miller, para el plano $(1 1 1)$.

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (2.3)$$

El tamaño promedio de cristalita de todas las ferritas se evaluó en el plano $(3 1 1)$ usando la ecuación de Scherrer, Expresión 2.4 ^[43], donde λ es la longitud de onda de los rayos X, β es el ensanchamiento del pico de difracción a la mitad de su intensidad máxima medido en radianes y θ_B es el ángulo de Bragg.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (2.4)$$

La densidad de masa volumétrica se calculó a partir de los resultados de XRD utilizando la Ecuación 2.5 ^[44], donde n es el número de moléculas en una celda unitaria de la red espinela ($n = 8$), M_w es el peso molecular de la ferrita, V es el volumen de la celda unitaria y N el número de Avogadro.

$$\rho = \frac{nM_w}{NV} \quad (2.5)$$

2.6.2.3. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Las propiedades magnéticas fueron determinadas mediante el módulo de magnetometría de muestra vibrante (**VSM**) de un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (**PPMS**), realizando una curva de histéresis completa a 300 K y variando la intensidad del campo magnético en el rango [-12 kOe, 12 kOe] a una velocidad de 336 lecturas por 5 minutos. La dependencia de la temperatura en las propiedades magnéticas se ha evaluado mediante mediciones de magnetización con enfriamiento de campo cero (ZFC) y enfriamiento de campo (FC) variando la temperatura de 3 a 300 K fijando la intensidad del campo magnético aplicado en 100 Oe.

2.6.2.4. Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) y espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

Para observar la morfología de las nanopartículas se preparó una dispersión del polvo en etanol utilizando un baño ultrasónico por 15 minutos y posteriormente se depositó una gota de cada solución sobre un portamuestra de latón, la cual se procedió a analizar por microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (**FE-SEM**) usando un voltaje de 5 kV y una distancia de trabajo de 5 mm; mientras que el microanálisis elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (**EDS**) se llevó a cabo empleando un voltaje de 10 kV a una región con una magnificación de 5000X.

2.6.2.5. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para la caracterización química de la superficie de las nanopartículas se utilizó la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (**XPS**), empleando una presión de 2.2×10^{-7} mbar, la radiación se produjo por una fuente de rayos X monocromática de Al-K $_{\alpha}$ (1486.68 eV) y un radio de análisis de 200 μ m. Las condiciones de análisis para las regiones de alta resolución consideraron una energía de paso de 50 eV, “*dwell time*” de 50 ms, 90° de “*take-off angle*” c/paso de 0.1 eV; mientras que para la región del espectro survey la energía de paso fue 150 eV y “*dwell time*” de 10 ms c/paso de 1 eV.

2.6.2.6. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (UV-Vis DRS)

Para el cálculo de la energía de banda prohibida se han empleado mediciones mediante espectroscopía de reflectancia difusa UV-visible (*UV-vis DRS*) a temperatura ambiente en el rango de longitud de onda de 200 - 1100 nm para las ferritas con estequiometría MnFe₂O₄, La_{0.125}Mn_{0.875}Fe₂O₄ y La_{0.125}MnFe_{1.875}O₄. La energía de banda prohibida se ha calculado utilizando la relación entre el coeficiente de absorción y la banda según la Ecuación 2.6:

$$h\nu\alpha = B(h\nu - E_g)^n \quad (2.6)$$

donde α es el coeficiente de absorción, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la luz, B es una constante proporcional, E_g es la energía de banda prohibida y el exponente n es el diferente tipo de transición electrónica (directa: 1/2, indirecta: 2) [45].

2.7. Resultados y discusión

2.7.1. Desarrollo de la metodología experimental para la síntesis de nanopartículas magnéticas por el método sol-gel

La metodología experimental para la síntesis de las NPMs consistió en el procedimiento descrito en la sección 2.6.1. Inicialmente se realizó un análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido (TGA/DSC) a una muestra en forma de gel seco con la estequiometría $\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, la cual fue obtenida por el proceso sol-gel. Mediante este análisis se ha podido comprobar la presencia de materiales orgánicos y su respectiva degradación por efectos de la temperatura. Los resultados de esta caracterización han sido útiles para determinar las condiciones de temperatura para el tratamiento térmico de las nanopartículas magnéticas. En la Figura 2.8 se observan dos tramos vinculados con pérdidas de peso, el primero se localiza entre 30 – 200 °C y corresponde a la evaporación del agua, mientras que en el rango 200 – 400 °C se presenta otra pérdida de peso debida a la evaporación del material precursor orgánico utilizado como medio de reacción, etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). De manera consecuente, la curva de calorimetría diferencial de barrido presenta dos picos asociados a procesos endotérmicos por la evaporación del agua y el etilenglicol respectivamente.

A partir de estos resultados se han seleccionado los valores de temperatura de tratamiento térmico para los geles obtenidos en la síntesis por sol-gel. Los valores de temperatura seleccionados corresponden a 400, 500 y 600 °C respectivamente, ya que en ese intervalo no se observan cambios apreciables en las curvas de flujo calorífico y pérdida en peso, es decir, en ese intervalo de temperatura existe mayor probabilidad de obtener materiales cristalinos con fases estables.

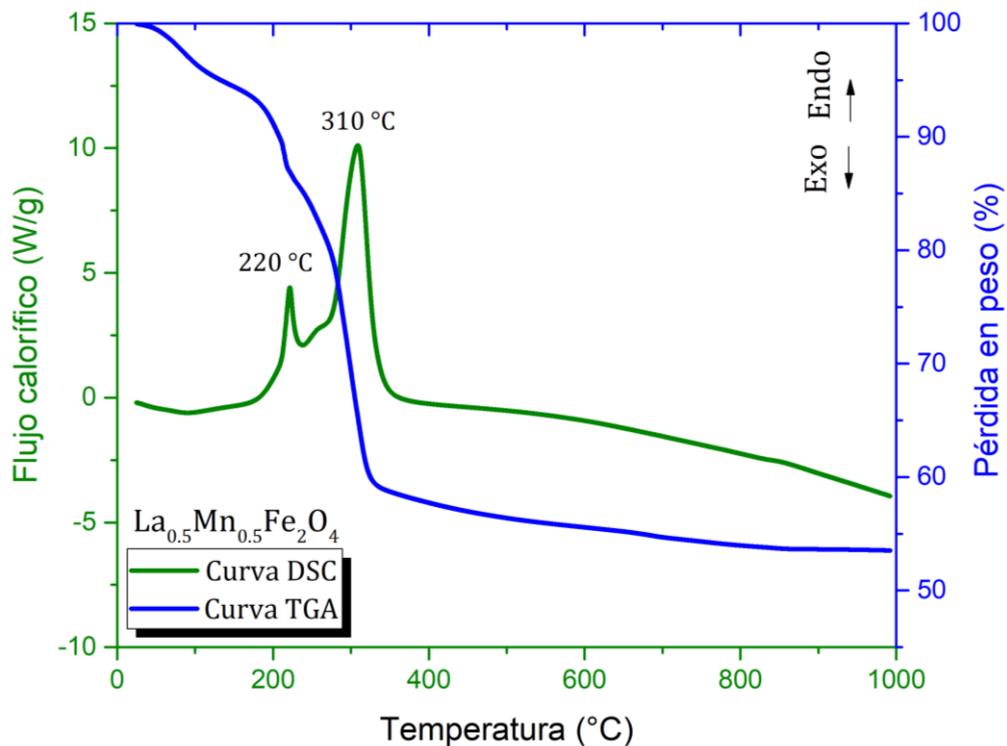


Figura 2.8. Termogramas TGA/DSC del gel obtenido para la estequiometría $La_{0.5}Mn_{0.5}Fe_2O_4$.

Luego de definir los valores de temperatura de tratamiento térmico partiendo del gel, se ha evaluado el efecto de la composición con el objetivo de definir las composiciones en las que se obtiene la fase deseada para los objetivos del presente proyecto de investigación, es decir, los límites de la solución sólida en los que se pueden incorporar iones de elementos lantánidos a la estructura de las ferritas con fase tipo espinela. A continuación se evaluó la incorporación de cationes La^{3+} y Ce^{3+} en la estructura cristalina de la ferrita de manganeso, sustituyendo a los iones Mn^{2+} con un tratamiento térmico de 500 °C durante 60 minutos

La Figura 2.9 corresponde a los patrones de difracción del sistema $La_xMn_{1-x}Fe_2O_4$. Los picos detectados en la ferrita con la configuración $x = 0$ ($MnFe_2O_4$) se ajustan correctamente a los valores de la tarjeta cristalográfica *JCPDS 19-0629*, correspondiente a la magnetita (Fe_3O_4). De igual forma, para los valores de $x = 0.1$ y 0.2 se observa la presencia de una sola fase tipo espinela con un ligero desplazamiento de las reflexiones hacia la izquierda, el cual es debido al tamaño del catión La^{3+} el cual es mayor al del Mn^{2+} . Mientras que, para las ferritas de composiciones estequiométricas de $x = 0.3, 0.4, 0.5$ y 0.6 se observa la presencia de una fase adicional correspondiente a una fase tipo ortorrómbica

LaFeO₃ (JCPDS 74-2203). En las muestras con valores de $x = 0.7, 0.8, 0.9$ y 1.0 también se fomenta la formación de dos fases, la hematita Fe₂O₃ (JCPDS 33-0664) y LaFeO₃.

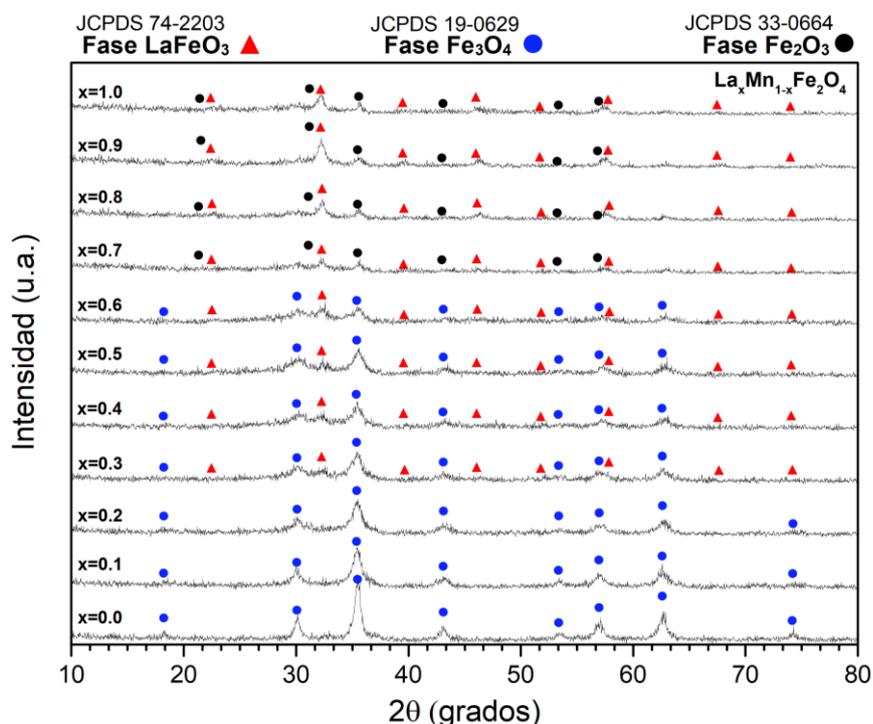


Figura 2.9. Patrones de XRD de las ferritas $La_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ para $x = 0, 0.1, \dots, 1$ obtenidas a 500 °C durante 60 minutos

Los patrones de difracción de las ferritas que contienen cerio y tienen la estequiometría $Ce_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ están representados en la Figura 2.10. Las reflexiones de los picos de las ferritas con las configuraciones estequiométricas con $x = 0.1$ y 0.2 coinciden con los datos de la tarjeta cristalográfica JCPDS 19-0629 (Fe₃O₄), al igual que en el caso de las ferritas con lantano, los picos de difracción se desplazan ligeramente hacia la izquierda debido al tamaño del catión Ce³⁺, mientras que las demás ferritas con mayor contenido de Ce tienden a formar la fase subproducto tipo fluorita CeO₂ (JCPDS 04-0593).

Estos resultados evidenciaron que la admisión de los iones R³⁺ (La³⁺ y Ce³⁺) en la estructura cristalina tipo espinela de la ferrita de manganeso se limita a concentraciones menores o iguales a 0.2 respecto a la estequiometría nominal $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$. El incremento de la cantidad molar de los iones lantánidos en el proceso de síntesis conduce a la formación de fases secundarias como la Fe₂O₃, LaFeO₃ o CeO₂ debido a que el tamaño de los iones R es mayor que el correspondiente al Mn y Fe, por lo tanto, su posible incorporación a la

ferrita tipo espinela fomenta la distorsión de la red, dando lugar a la formación de estas fases secundarias.

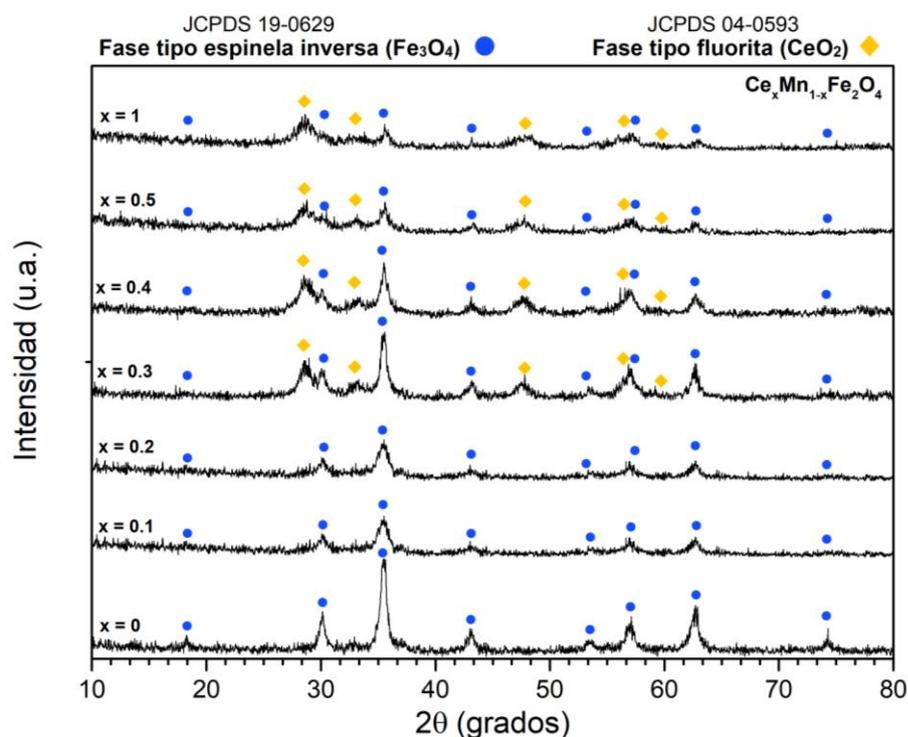


Figura 2.10. Patrones de XRD de las ferritas $Ce_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ para $x = 0, 0.1, \dots, 1$ obtenidas a $500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos

A continuación se ha evaluado el efecto de la temperatura de tratamiento térmico de las ferritas con el fin de definir los valores de temperatura a los cuales es posible obtener ferritas con una única fase cristalina tipo espinela. La Figura 2.11(a) contiene los patrones de difracción de las ferritas tratadas térmicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos, todos los picos de difracción están localizados correspondientemente con los reportados para la tarjeta cristalográfica *JCPDS 19-0629*, correspondiente a la magnetita (Fe_3O_4) y se puede observar la obtención de materiales con una sola fase cristalina; además estos resultados son muy consecuentes con los obtenidos en condiciones de un tratamiento térmico a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 60 minutos, tal como se presenta en la Figura 2.11(b), los patrones de XRD a $500\text{ }^\circ\text{C}$ son más finos y de menor intensidad que los obtenidos a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Por otra parte, el incremento de la temperatura de tratamiento térmico hasta $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 60 minutos (Figura 2.12) fomenta la formación de diferentes fases subproductos (Fe_2O_3 , Mn_2O_3 y/o CeO_2); es decir, a $600\text{ }^\circ\text{C}$ las ferritas no son termodinámicamente estables. Estos resultados permiten desestimar la temperatura de tratamiento térmico a $600\text{ }^\circ\text{C}$.

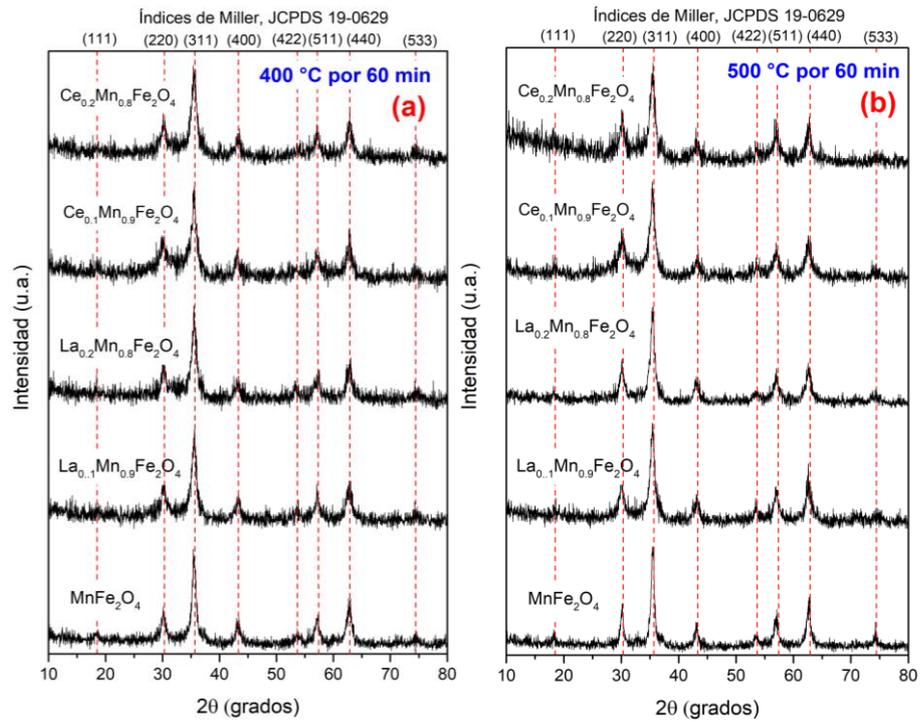


Figura 2.11. Patrones de XRD de las ferritas $MnFe_2O_4$, $R_{0.1}Mn_{0.9}Fe_2O_4$ y $R_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ para $R = La$ y Ce con tratamiento térmico: (a) 400 °C y (b) 500 °C durante 60 minutos.

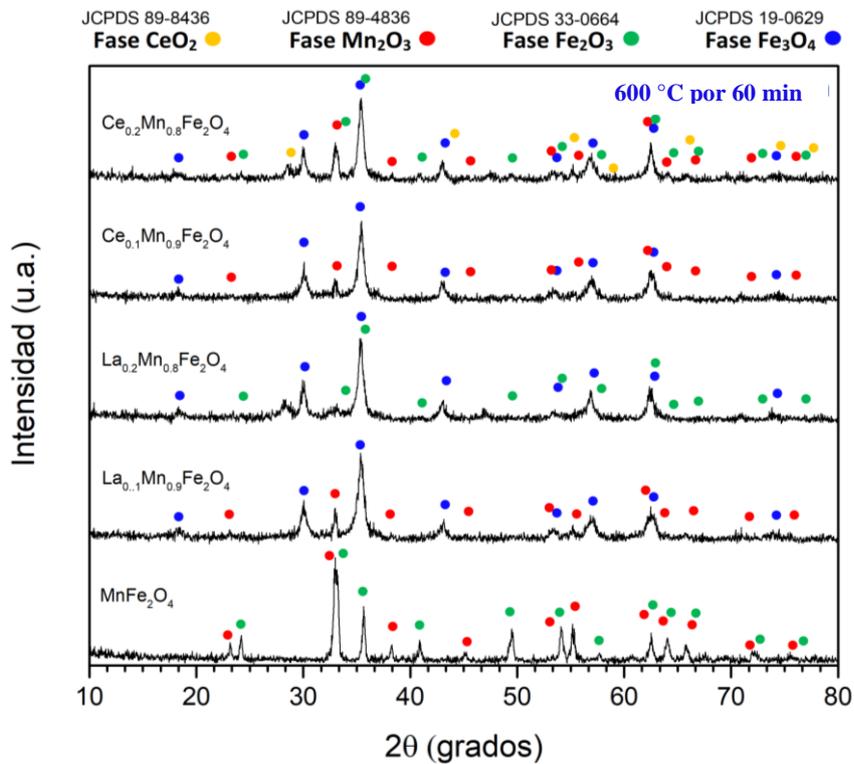


Figura 2.12. Patrones de XRD de las ferritas $MnFe_2O_4$, $R_{0.1}Mn_{0.9}Fe_2O_4$ y $R_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ para $R = La$ y Ce tratadas a 600 °C durante 60 minutos.

Posteriormente se han evaluado las propiedades magnéticas de las ferritas tratadas a 400 °C y 500 °C durante 60 minutos (Figura 2.13) para seleccionar la temperatura de tratamiento apropiada en las demás ferritas.

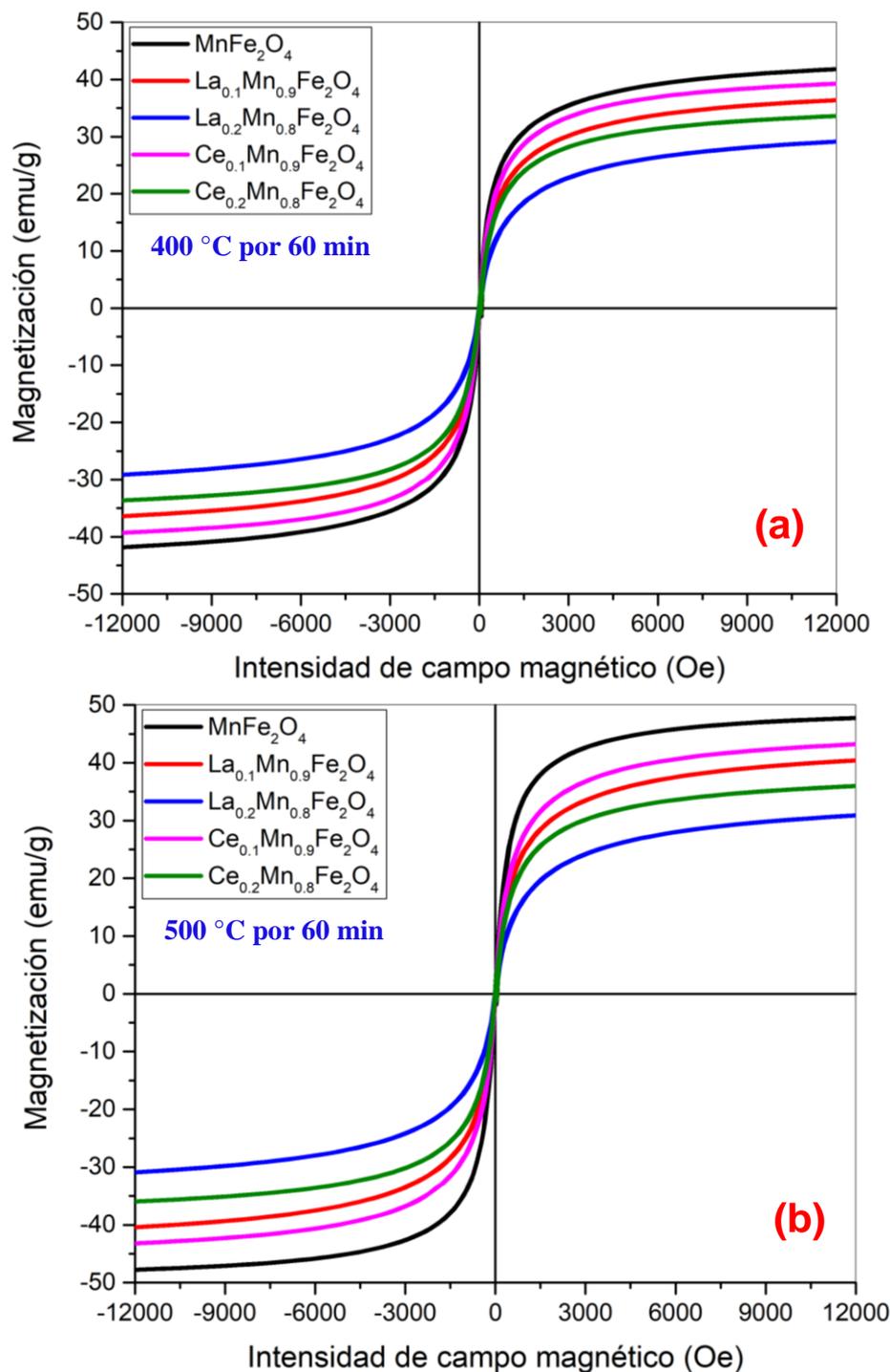


Figura 2.13. Curvas de histéresis magnética de las ferritas $MnFe_2O_4$, $R_{0.1}Mn_{0.9}Fe_2O_4$ y $R_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ para $R = La$ y Ce con tratamiento térmico: (a) 400 °C y (b) 500 °C durante 60 minutos.

La técnica de magnetometría de muestra vibrante fue empleada para determinar cuantitativa y cualitativamente la respuesta magnética de las ferritas. Las curvas de histéresis magnética mostradas en la Figura 2.13 corresponden a las ferritas con tratamiento térmico a 400 °C y 500 °C durante 60 minutos. En todos los casos se observó que en presencia de un campo magnético externo los materiales tienden a magnetizarse, es decir, se genera un ciclo de histéresis magnética donde se pueden observar los valores de la magnetización de saturación (M_s), la magnetización remanente (M_r) y el campo coercitivo (H_c). En los ciclos de histéresis se observan dos tendencias muy claras: i) la incorporación de La^{3+} y Ce^{3+} en la red de la ferrita de manganeso promueve la disminución de M_s con respecto a la de la ferrita MnFe_2O_4 al aumentar el contenido de elementos lantánidos, y ii) la temperatura de tratamiento térmico también influye en la respuesta magnética de las ferritas, ya que los valores de saturación son inferiores en las muestras tratadas a 400 °C que los obtenidos en las mismas muestras a 500 °C. En la Tabla 2.5 se presentan los valores de las propiedades magnéticas de estas ferritas y se puede observar que la presencia de los iones lantánidos provoca una ligera reducción de la coercitividad y la remanencia magnética.

Tabla 2.5. Propiedades magnéticas y tamaño promedio de cristalita de las ferritas MnFe_2O_4 , $R_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $R_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para $R = \text{La}$ y Ce con tratamiento térmico a 400 °C y 500 °C durante 60 minutos.

Ferrita	Tratamiento a 400 °C por 60 min				Tratamiento a 500 °C por 60 min			
	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	D (nm)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	D (nm)
MnFe_2O_4	41.80	1.48	20.00	15.00	47.75	1.61	21.00	12.00
$\text{La}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$	36.38	0.62	11.00	13.00	40.44	0.74	12.00	10.00
$\text{La}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	29.14	0.53	12.00	11.00	30.91	0.55	13.00	9.00
$\text{Ce}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$	39.27	0.81	11.00	14.00	43.21	1.08	11.00	11.00
$\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$	33.56	1.02	11.00	13.00	35.96	0.75	10.00	12.00

A partir de los resultados anteriores se concluye preliminarmente que la temperatura de tratamiento térmico apropiada para obtener la respuesta magnética más favorable de las partículas es 500° C, ya que la magnitud del momento magnético neto de las ferritas es mayor respecto a las mismas muestras tratadas a 400 °C.

Finalmente, la metodología de síntesis adecuada para obtener las ferritas mixtas de Mn con incorporación de elementos lantánidos se ha culminado mediante la evaluación del efecto del tiempo de tratamiento térmico en la respuesta magnética de las NPMs. En la Figura 2.14 se presentan las curvas de histéresis de las ferritas MnFe_2O_4 , $\text{La}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Ce}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con tratamiento térmico a 500°C variando el tiempo. Las curvas tienen tendencias muy similares, no obstante, la información presentada en la Tabla 2.6 evidencia que el incremento de la temperatura de tratamiento térmico promueve un ligero incremento de la coercitividad y remanencia magnética; aun así, los parámetros H_c y M_r tienen variaciones tan bajas que se pueden despreciar por efectos de la anisotropía magnetocristalina de los materiales.

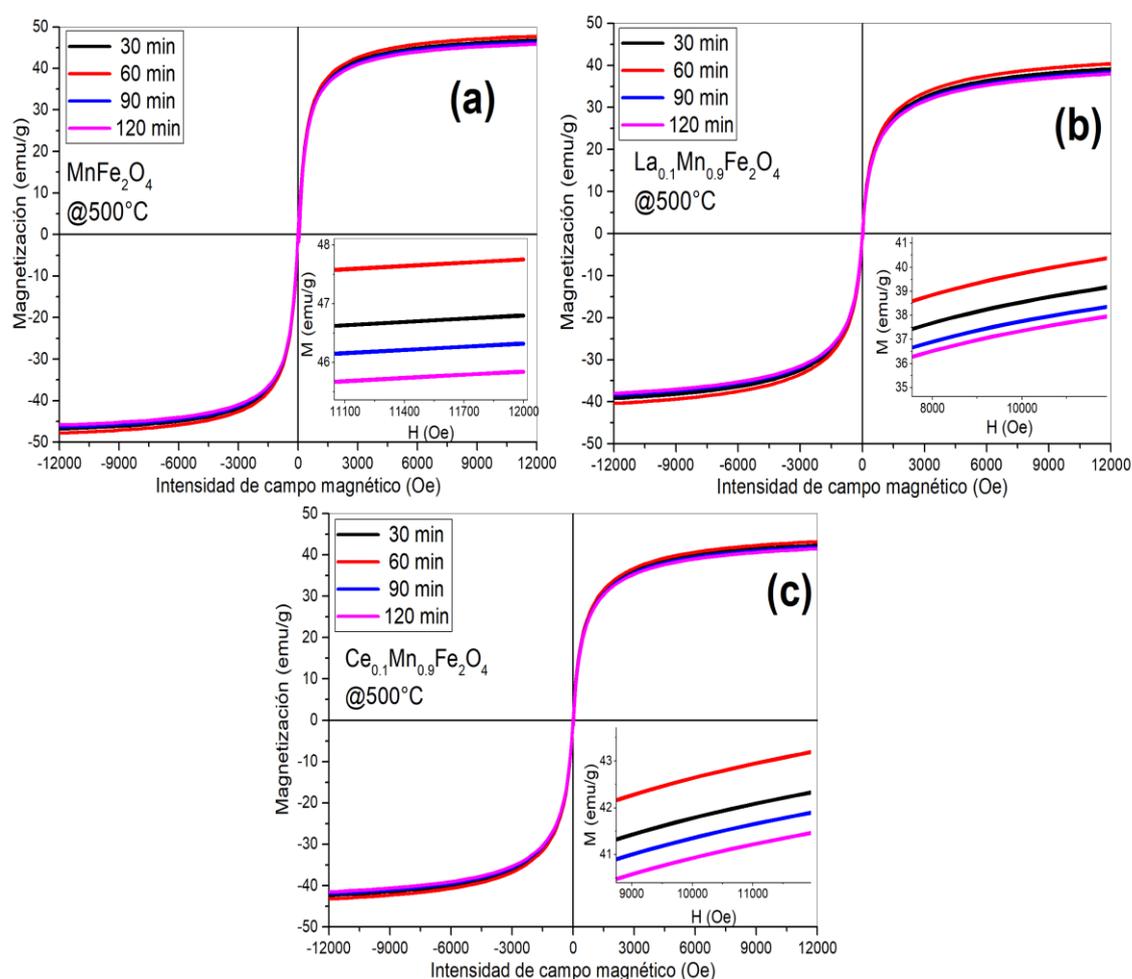


Figura 2.14. Curvas de histéresis magnética de ferritas tratadas a 500°C por diferentes tiempos: (a) MnFe_2O_4 , (b) $\text{La}_{0.1}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (c) $\text{Ce}_{0.1}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Por otra parte, como se puede observar en esta Figura 2.14, en todos los casos se aprecia la misma tendencia respecto a la M_s , las ferritas obtenidas a 500 °C durante 60 minutos alcanzan mayor saturación que a las demás temperaturas de tratamiento térmico. La magnitud de la M_s fluctúa ligeramente con la variación del tiempo de tratamiento térmico, cuando se incrementa de 30 a 60 minutos se aumentó aproximadamente 1 unidad electromagnética por gramo de muestra analizada, mientras que para 90 y 120 minutos de tratamiento térmico se reduce en 1 emu/g respecto a los valores obtenidos a 30 minutos. Estos resultados indican que el tiempo de tratamiento térmico influye en la respuesta magnética de los materiales, esto debido a la oxidación y/o reducción de los iones de la red, ya que se cambia aleatoriamente la distribución de los momentos de espín localizados en los orbitales externos del Mn y Fe, tal como se discute con mayor detalle en la sección 2.7.2.5 mediante la caracterización de las ferritas mediante XPS.

Tabla 2.6. Propiedades magnéticas de las ferritas $MnFe_2O_4$, $LaMn_{0.9}Fe_2O_4$ y $Ce_{0.2}Mn_{0.8}Fe_2O_4$ tratadas térmicamente a 500 °C por diferentes tiempos (30, 60, 90 y 120 minutos).

Tiempo de tratamiento térmico	MnFe₂O₄			La_{0.1}Mn_{0.9}Fe₂O₄			Ce_{0.1}Mn_{0.9}Fe₂O₄		
	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
30 minutos	46.81	1.59	19	39.19	0.71	10	42.34	0.99	11
60 minutos	47.75	1.61	21	40.44	0.74	12	43.21	1.08	11
90 minutos	46.32	1.65	20	38.39	0.80	13	41.90	1.09	12
120 minutos	45.86	1.72	21	37.98	0.82	13	41.48	1.11	12

El análisis de las variables que afectan el proceso de síntesis por el método de sol-gel ha permitido definir los parámetros adecuados para la obtención de las ferritas de manganeso con la incorporación de los iones lantánidos ($R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb). La temperatura y tiempo de tratamiento térmico se ha fijado en 500 °C y 60 minutos, respectivamente. Adicionalmente, la concentración molar de los iones R ha sido limitada en el intervalo de $x = 0 - 0.2$ respecto a la estequiometría $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$. Igualmente, se ha realizado el procedimiento experimental para la obtención de ferritas tipo $R_xMnFe_{2-x}O_4$ con las mismas variables, ya que en pruebas preliminares se observó que utilizando las mismas condiciones de síntesis y tratamiento térmico es posible obtener materiales con este tipo de sustitución iónica con estructura cristalina tipo espinela.

2.7.2. Caracterización de las nanopartículas magnéticas

Los resultados que se presentan en esta sección incluyen las caracterizaciones de ferritas obtenidas por el método sol-gel y tratadas térmicamente a 500 °C durante 60 minutos. Se presenta también el efecto de la incorporación de los iones de los elementos lantánidos en la red cristalina sustituyendo iones de Fe o Mn de acuerdo con las estequiometrías nominales $R_xMnFe_{2-x}O_4$ y $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, donde R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Yb para los valores de $x = 0.05, 0.10, 0.15$ y 0.20 . Adicionalmente, las ferritas con $x = 0.125$ han sido incluidas para hacer énfasis en la discusión, comparación y correlación de los resultados experimentales con los cálculos computacionales presentados en el Capítulo 3 del presente documento.

2.7.2.1. Propiedades estructurales (XRD)

La Figura 2.15 muestra los patrones XRD de las ferritas nanométricas con estequiometría (a) $La_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $La_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ obtenidas experimentalmente. En todos los difractogramas se ha detectado que las ferritas están constituidas por una sola fase cristalina; es decir, que los iones de La se han incorporado a la red de la ferrita de Mn formando la estructura cristalina tipo espinela inversa, ya que las reflexiones de los picos detectados se correlacionan directamente con los valores reportados para la tarjeta *JCPDS 19-0629*, correspondiente a la magnetita (Fe_3O_4). Por otra parte, los patrones de difracción de las ferritas que contienen lantano han sido desplazadas ligeramente hacia valores más bajos de 2θ respecto a la ferrita de manganeso, dicho desplazamiento puede estar asociado con el efecto de la incorporación del lantano a la red de ferrita, ya que el radio iónico del La^{3+} (1.03 Å) es mayor que el de Fe^{3+} (0.65 Å) y Mn^{2+} (0.66 Å) para iones con coordinación tetraédrica [39]. En la Figura 2.16 se observa una amplificación de la región cercana los planos de difracción (2 2 0) y (3 1 1), donde es posible corroborar los desplazamientos de los picos de difracción en las ferritas proporcionalmente con el incremento del contenido de lantano. Por esta razón, la estructura cristalina tiende a expandirse y el parámetro de red incrementa en comparación con el de la ferrita de Mn (Tabla 2.7), como se describe en la Tabla 2.8 y Tabla 2.9 para las ferritas con estequiometrías $R_xMnFe_{2-x}O_4$ y $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, respectivamente.

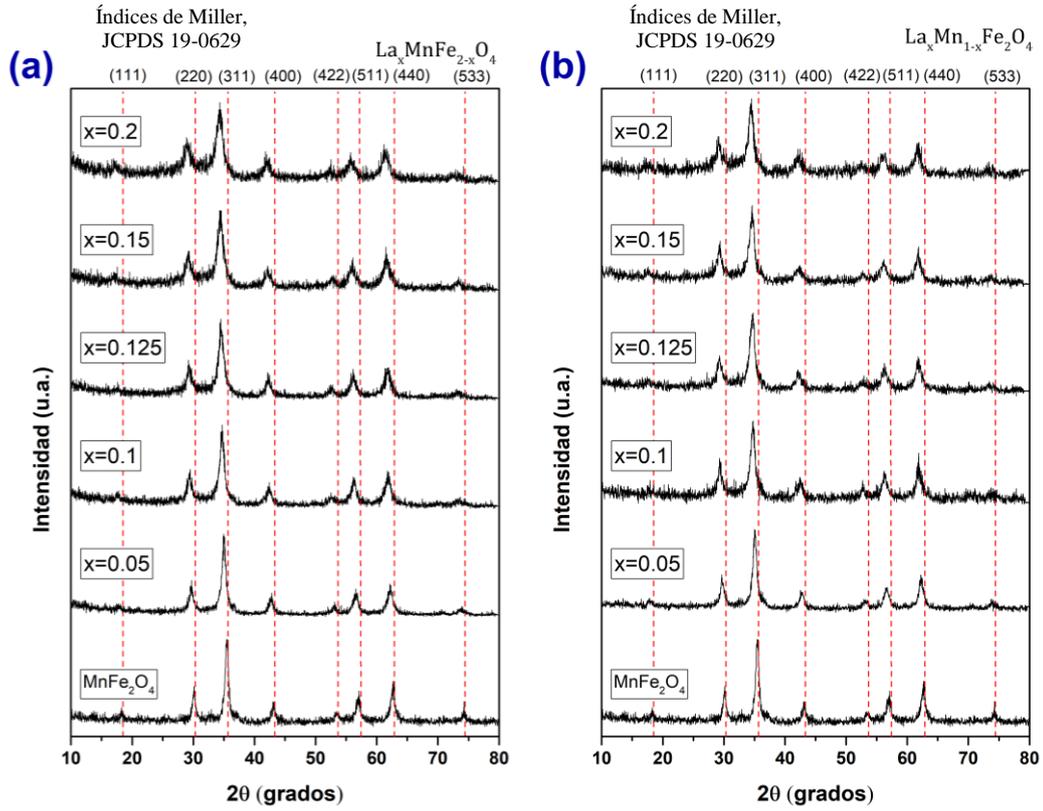


Figura 2.15. Patrones de XRD de las ferritas (a) $\text{La}_x\text{MnFe}_{2-x}\text{O}_4$ y (b) $\text{La}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

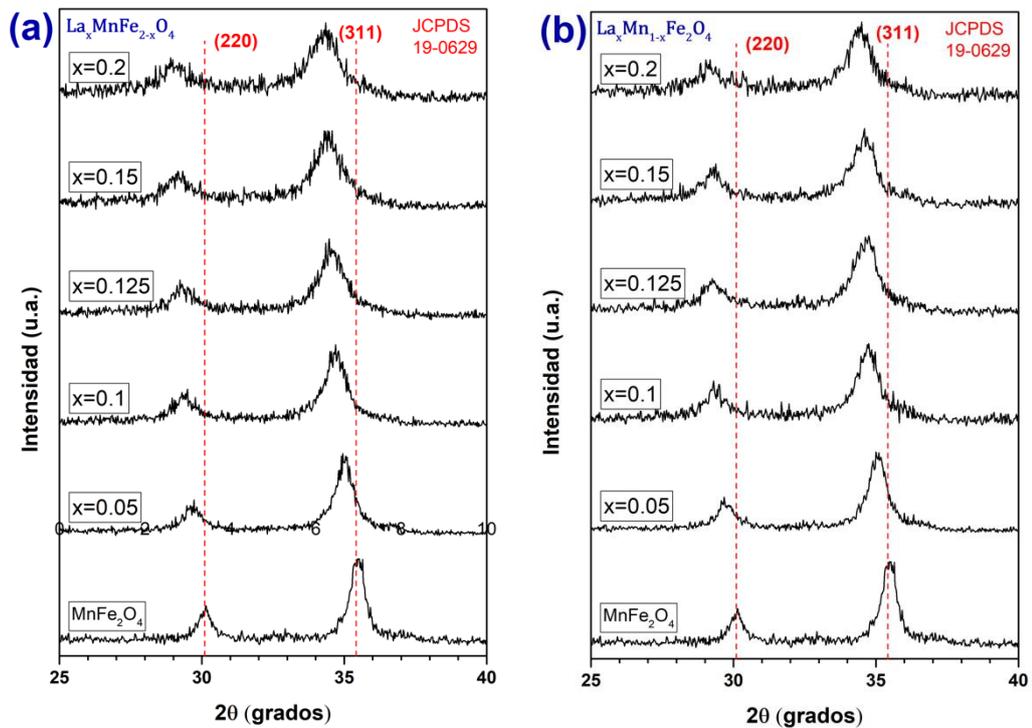


Figura 2.16. Patrones de XRD de las ferritas (a) $\text{La}_x\text{MnFe}_{2-x}\text{O}_4$ y (b) $\text{La}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ amplificados para la región $2\theta = 25 - 40$.

Los patrones de XRD de las ferritas donde se llevó a cabo la sustitución iónica de Fe o Mn por Ce^{3+} (Figura 2.17) revelan que no hay fases secundarias, es decir, en todas las muestras se detectó la formación de la fase tipo espinela inversa, a excepción para la composición con $x = 0.2$, donde se detectan algunos picos adicionales que podrían indicar a presencia de la fase CeO_2 . Se puede concluir que, al igual que en los patrones de XRD de las ferritas donde se evaluó la incorporación de los iones de Pr (Figura 2.18), Sm (Figura 2.19), Eu (Figura 2.20), Gd (Figura 2.21), Dy (Figura 2.22) e Yb (Figura 2.23), las reflexiones de los picos detectados se correlacionan con los valores reportados para la tarjeta cristalográfica *JCPDS 19-0629*, correspondiente a la magnetita (Fe_3O_4). Los resultados de XRD permiten demostrar una de las hipótesis planteadas en este trabajo: los iones de los elementos de tierras raras ($R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ e Yb) se han incorporado en los sitios de red de la estructura cristalina tipo espinela inversa satisfactoriamente. En todas estas ferritas se ha observado el desplazamiento de los picos de difracción hacia ángulos de 2θ menores, promoviendo la expansión de la red, es decir, el parámetro de red de las ferritas incrementa a medida que se incorpora una mayor concentración molar de los elementos lantánidos, lo cual se atribuye al mayor radio iónico de estos elementos dopantes (Tabla 2.3).

Tabla 2.7. Parámetro de red (a), tamaño promedio de cristalita (D) y densidad de masa volumétrica (ρ) calculados del patrón de XRD para la ferrita MnFe_2O_4

MnFe_2O_4		
a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)
8.398 ± 0.001	12	5.172 ± 0.001

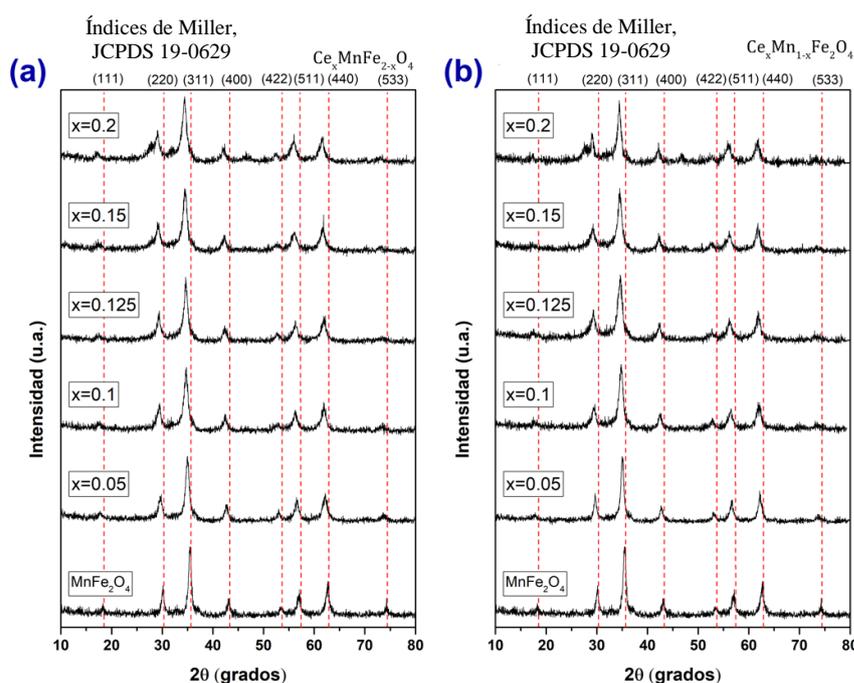


Figura 2.17. Patrones de XRD de las ferritas (a) $\text{Ce}_x\text{MnFe}_{2-x}\text{O}_4$ y (b) $\text{Ce}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

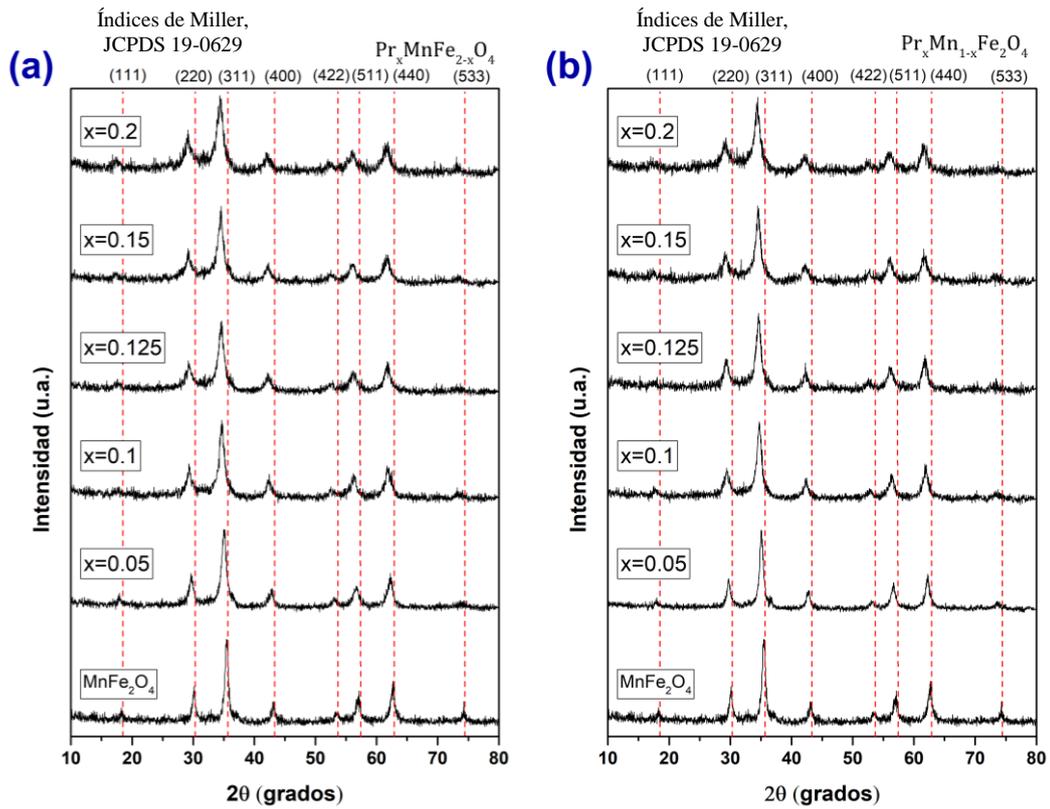


Figura 2.18. Patrones de XRD de las ferritas (a) $Pr_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $Pr_xMn_{1-x}Fe_2O_4$

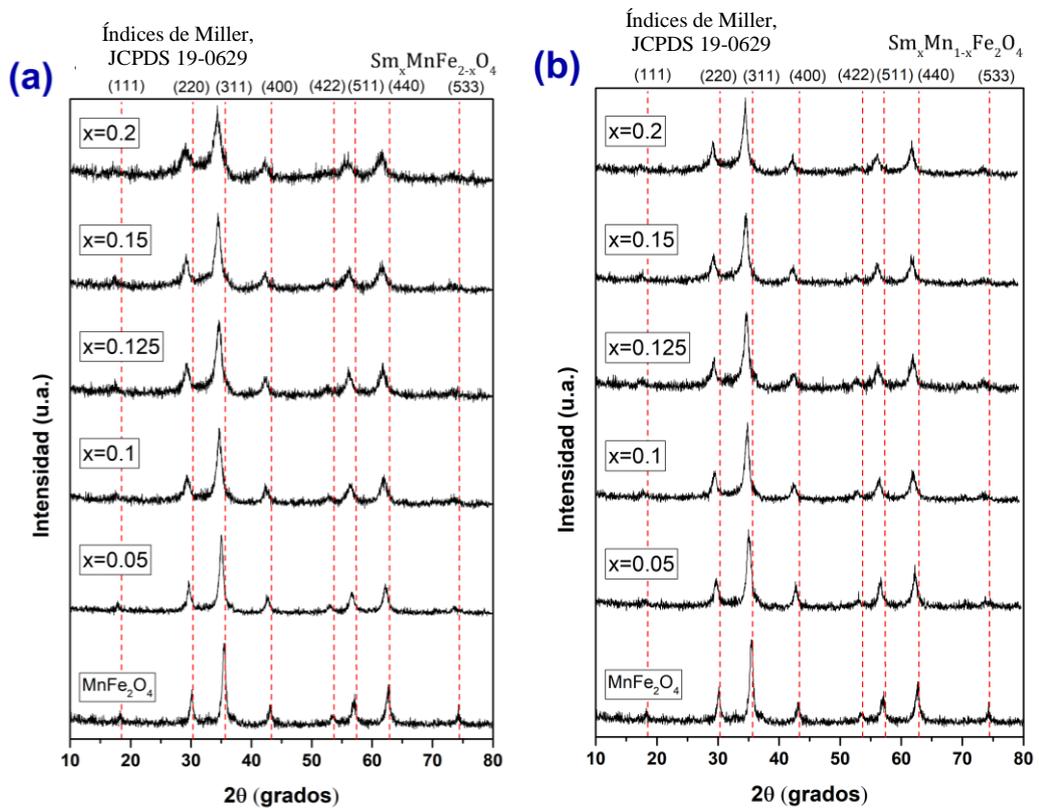
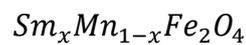


Figura 2.19. Patrones de XRD de las ferritas (a) $Sm_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b)



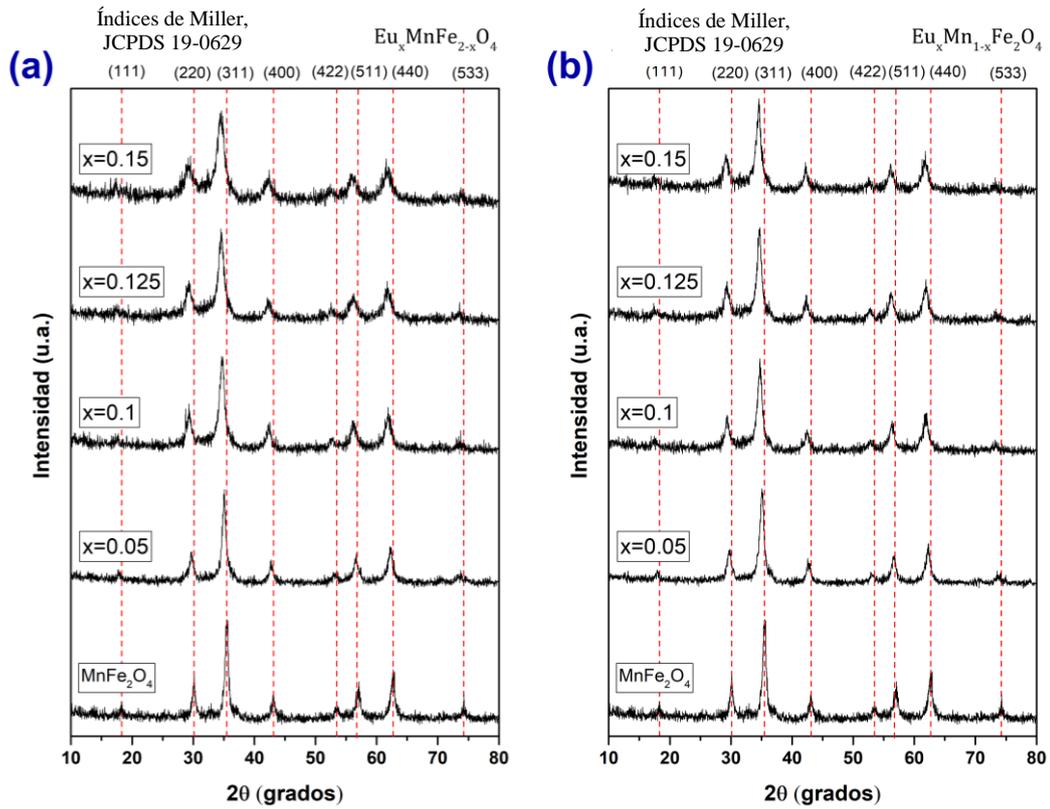


Figura 2.20. Patrones de XRD de las ferritas (a) $\text{Eu}_x\text{MnFe}_{2-x}\text{O}_4$ y (b) $\text{Eu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

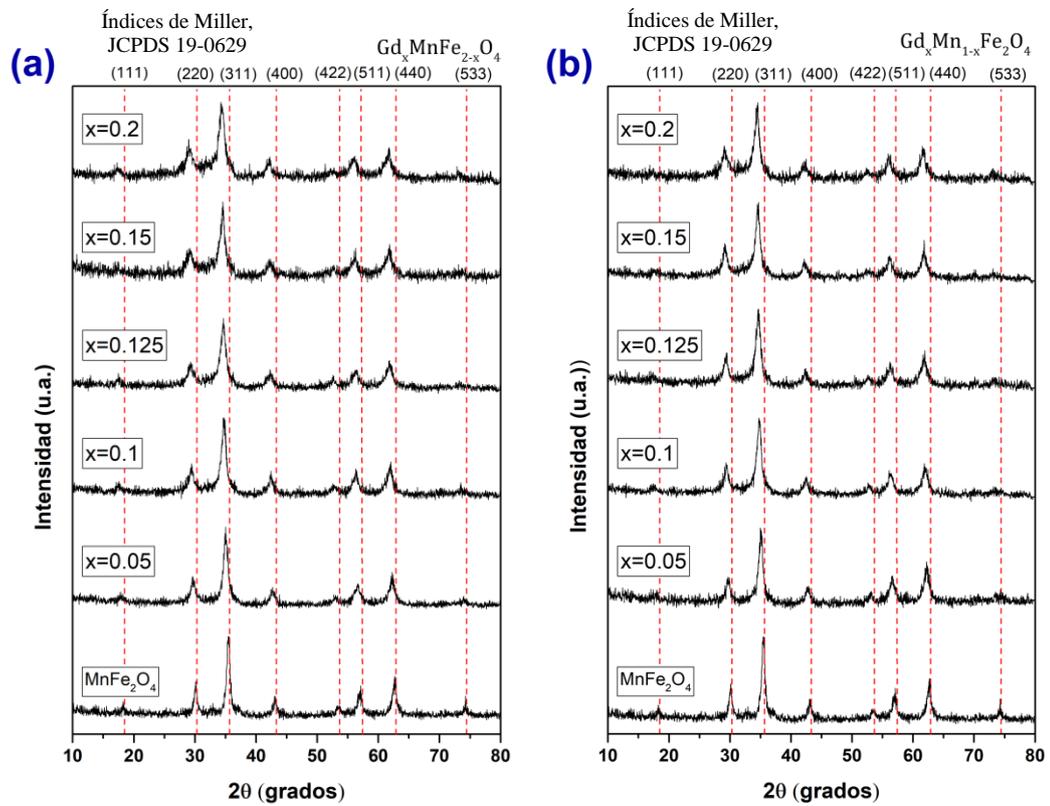


Figura 2.21. Patrones de XRD de las ferritas (a) $\text{Gd}_x\text{MnFe}_{2-x}\text{O}_4$ y (b) $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

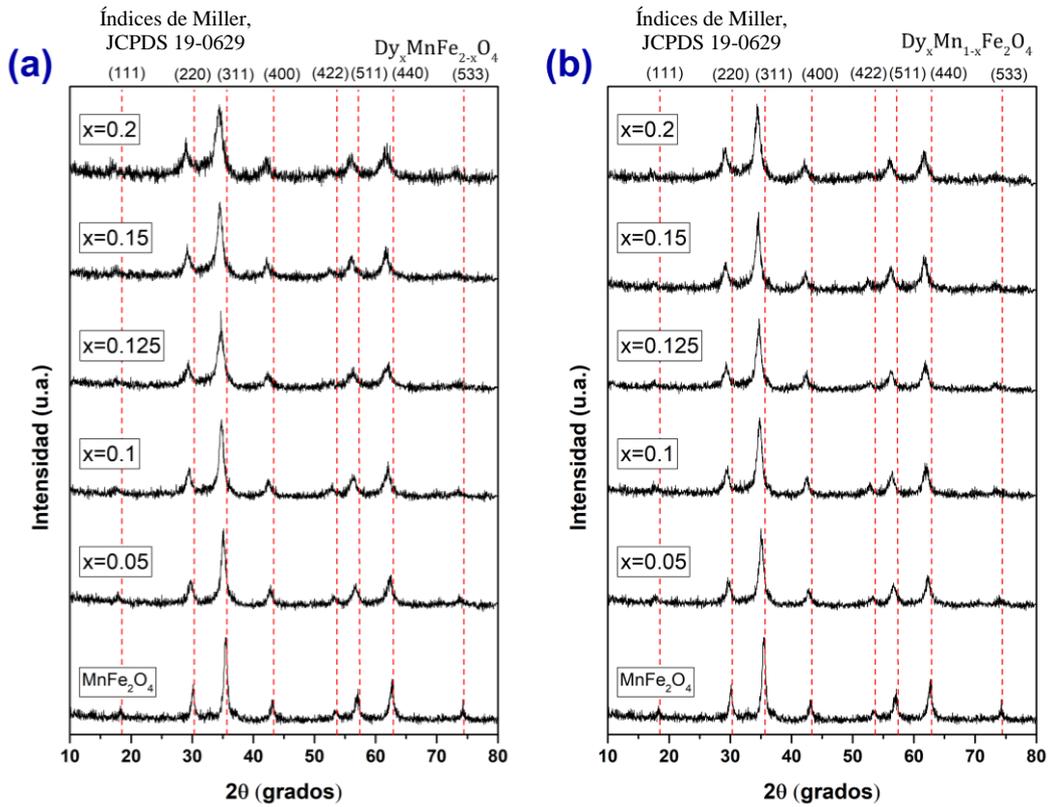


Figura 2.22. Patrones de XRD de las ferritas (a) $Dy_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $Dy_xMn_{1-x}Fe_2O_4$

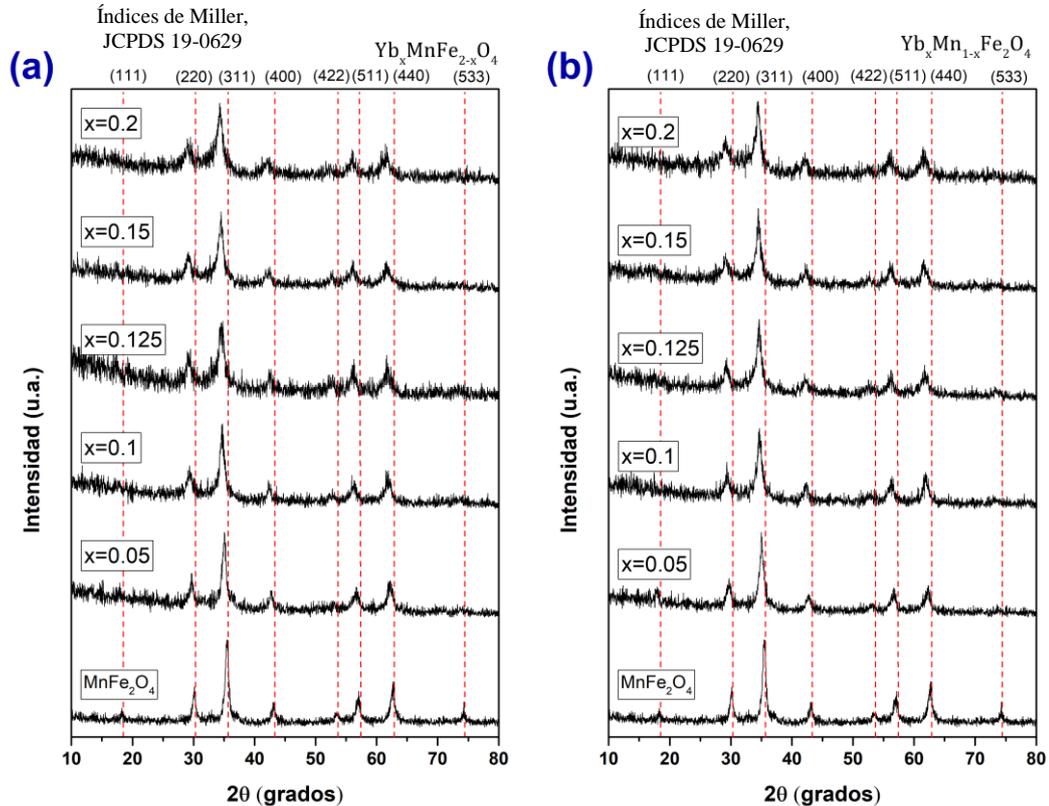


Figura 2.23. Patrones de XRD de las ferritas (a) $Yb_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $Yb_xMn_{1-x}Fe_2O_4$

Los valores del tamaño promedio de cristalita presentados en la Tabla 2.8 y Tabla 2.9 correspondientes a las estequiometrías $R_xMnFe_{2-x}O_4$ y $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, respectivamente, muestran que las ferritas obtenidas tienen una distribución de tamaño muy ajustada entre 9 y 12 nm. La densidad aumentó ligeramente de 5.17 g/cm^3 en la ferrita $MnFe_2O_4$ a $5.20 \pm 0.02 \text{ g/cm}^3$ en las ferritas dopadas con R^{3+} con valores de $x = 0.05$ y 0.1 . Este aumento se debe a la diferencia en peso atómico de los elementos lantánidos ($138.90 - 173.054 \text{ uma}$) con respecto al hierro (55.85 uma) y al manganeso (54.93 uma). Por otra parte, para el caso de las ferritas con valores de x superiores a 0.1 , según las estequiometrías $R_xMnFe_{2-x}O_4$ y $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, se observa en la mayoría de los casos una disminución de la densidad de masa volumétrica respecto a la ferrita de Mn, la cual es atribuida al incremento del volumen de la celda unitaria de las ferritas por el incremento del parámetro de red, evento discutido previamente.

Tabla 2.8. Parámetro de red (a), tamaño promedio de cristalita (D) y densidad de masa volumétrica (ρ) calculados de los patrones de XRD para las ferritas $R_xMnFe_{2-x}O_4$

R = La				R = Ce			
x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)	x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)
0.05	8.436 ± 0.001	11	5.197 ± 0.001	0.05	8.475 ± 0.001	12	5.127 ± 0.001
0.1	8.462 ± 0.001	10	5.240 ± 0.001	0.1	8.528 ± 0.001	11	5.122 ± 0.001
0.125	8.499 ± 0.001	9	5.219 ± 0.001	0.125	8.567 ± 0.001	11	5.099 ± 0.001
0.15	8.666 ± 0.001	10	4.964 ± 0.001	0.15	8.782 ± 0.001	12	4.774 ± 0.001
0.2	8.741 ± 0.001	11	4.921 ± 0.001	0.2	8.904 ± 0.001	10	4.661 ± 0.001
R = Pr				R = Sm			
x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)	x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)
0.05	8.461 ± 0.001	10	5.153 ± 0.001	0.05	8.494 ± 0.001	11	5.103 ± 0.001
0.1	8.559 ± 0.001	11	5.069 ± 0.001	0.1	8.554 ± 0.001	12	5.097 ± 0.001
0.125	8.586 ± 0.001	10	5.067 ± 0.001	0.125	8.607 ± 0.001	10	5.054 ± 0.001
0.15	8.738 ± 0.001	11	4.850 ± 0.001	0.15	8.902 ± 0.001	11	4.613 ± 0.001
0.2	8.797 ± 0.001	10	4.836 ± 0.001	0.2	8.919 ± 0.001	10	4.676 ± 0.001
R = Eu				R = Gd			
x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)	x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)
0.05	8.450 ± 0.001	12	5.184 ± 0.001	0.05	8.478 ± 0.001	11	5.139 ± 0.001
0.1	8.533 ± 0.001	10	5.139 ± 0.001	0.1	8.517 ± 0.001	10	5.180 ± 0.001
0.125	8.538 ± 0.001	11	5.181 ± 0.001	0.125	8.629 ± 0.001	11	5.034 ± 0.001
0.15	8.782 ± 0.001	10	4.809 ± 0.001	0.15	8.753 ± 0.001	11	4.874 ± 0.001
				0.2	8.843 ± 0.001	10	4.825 ± 0.001

R = Dy				R = Yb			
x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)	x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)
0.05	8.464 ± 0.001	11	5.171 ± 0.001	0.05	8.459 ± 0.001	12	5.191 ± 0.001
0.1	8.510 ± 0.001	12	5.203 ± 0.001	0.1	8.495 ± 0.001	12	5.253 ± 0.001
0.125	8.620 ± 0.001	11	5.063 ± 0.001	0.125	8.628 ± 0.001	12	5.076 ± 0.001
0.15	8.743 ± 0.001	10	4.906 ± 0.001	0.15	8.789 ± 0.001	11	4.860 ± 0.001
0.2	8.843 ± 0.001	10	4.845 ± 0.001	0.2	8.910 ± 0.001	10	4.775 ± 0.001

Tabla 2.9. *Parámetro de red (a), tamaño promedio de cristalita (D) y densidad de masa volumétrica (ρ) calculados de los patrones de XRD para las ferritas $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$*

R = La				R = Ce			
x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)	x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)
0.05	8.447 ± 0.001	12	5.175 ± 0.001	0.05	8.488 ± 0.001	11	5.101 ± 0.001
0.1	8.475 ± 0.001	11	5.215 ± 0.001	0.1	8.534 ± 0.001	11	5.110 ± 0.001
0.125	8.502 ± 0.001	11	5.210 ± 0.001	0.125	8.579 ± 0.001	12	5.073 ± 0.001
0.15	8.651 ± 0.001	10	4.987 ± 0.001	0.15	8.713 ± 0.001	11	4.886 ± 0.001
0.2	8.802 ± 0.001	10	4.816 ± 0.001	0.2	8.817 ± 0.001	9	4.796 ± 0.001

R = Pr				R = Sm			
x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)	x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)
0.05	8.475 ± 0.001	12	5.126 ± 0.001	0.05	8.487 ± 0.001	12	5.114 ± 0.001
0.1	8.521 ± 0.001	11	5.135 ± 0.001	0.1	8.535 ± 0.001	11	5.129 ± 0.001
0.125	8.571 ± 0.001	11	5.091 ± 0.001	0.125	8.609 ± 0.001	10	5.047 ± 0.001
0.15	8.674 ± 0.001	10	4.954 ± 0.001	0.15	8.893 ± 0.001	11	4.624 ± 0.001
0.2	8.821 ± 0.001	9	4.793 ± 0.001	0.2	8.914 ± 0.001	12	4.679 ± 0.001

R = Eu				R = Gd			
x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)	x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)
0.05	8.446 ± 0.001	11	5.192 ± 0.001	0.05	8.487 ± 0.001	12	5.122 ± 0.001
0.1	8.535 ± 0.001	12	5.132 ± 0.001	0.1	8.534 ± 0.001	12	5.147 ± 0.001
0.125	8.581 ± 0.001	10	5.102 ± 0.001	0.125	8.668 ± 0.001	11	4.963 ± 0.001
0.15	8.708 ± 0.001	10	4.929 ± 0.001	0.15	8.765 ± 0.001	10	4.850 ± 0.001
				0.2	8.893 ± 0.001	10	4.739 ± 0.001

R = Dy				R = Yb			
x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)	x	a (Å)	D (nm)	ρ (g/cm ³)
0.05	8.486 ± 0.001	11	5.129 ± 0.001	0.05	8.486 ± 0.001	12	5.140 ± 0.001
0.1	8.533 ± 0.001	11	5.159 ± 0.001	0.1	8.540 ± 0.001	12	5.170 ± 0.001
0.125	8.615 ± 0.001	12	5.069 ± 0.001	0.125	8.676 ± 0.001	11	4.989 ± 0.001
0.15	8.774 ± 0.001	12	4.851 ± 0.001	0.15	8.824 ± 0.001	11	4.800 ± 0.001
0.2	8.859 ± 0.001	10	4.814 ± 0.001	0.2	8.929 ± 0.001	10	4.741 ± 0.001

2.7.2.2. Propiedades magnéticas (VSM)

La técnica de magnetometría de muestra vibrante (VSM) fue empleada para determinar cuantitativa y cualitativamente el magnetismo de las nanopartículas. En todos los casos se observó que en presencia de un campo magnético externo los materiales tienden a magnetizarse, es decir, se obtiene un ciclo de histéresis magnética típico que presenta los valores de la magnetización de saturación (M_s), la magnetización remanente (M_r) y el campo coercitivo (H_c).

La Figura 2.24 presenta las curvas de magnetización de las ferritas donde se promovió la incorporación de iones La^{3+} sustituyendo cationes de Fe y Mn. La curva de referencia corresponde a la ferrita de manganeso pura, la cual se muestra en la gráfica en color negro, cuyo valor de M_s es 47.75 emu/g, mientras que las ferritas con estequiometría $\text{La}_{0.05}\text{MnFe}_{1.95}\text{O}_4$ y $\text{La}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ alcanzan valores de M_s de 41.75 y 43.13 emu/g, respectivamente. En las curvas de histéresis se observa con claridad que la incorporación de mayor contenido de iones de La^{3+} en las ferritas promueve la reducción de la magnetización de saturación respecto a la correspondiente a la ferrita de manganeso.

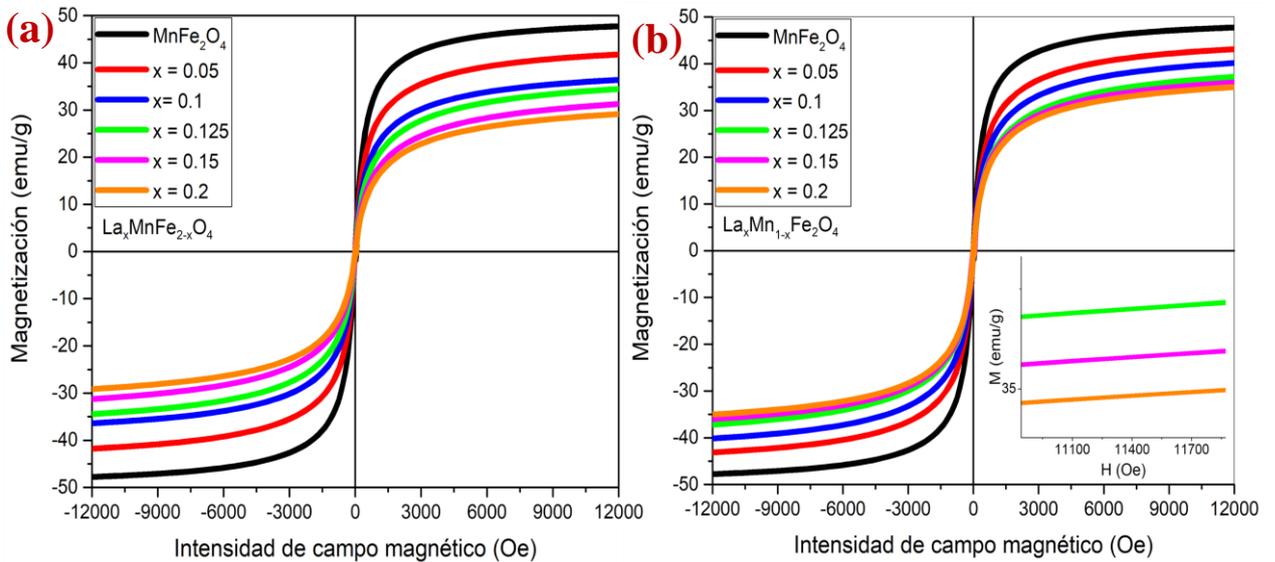


Figura 2.24. Ciclos de histéresis magnética de las ferritas (a) $\text{La}_x\text{MnFe}_{2-x}\text{O}_4$ y (b) $\text{La}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$

Las propiedades magnéticas de las ferritas con las estequiometrías $Ce_xMnFe_{2-x}O_4$ y $Ce_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ se analizaron mediante los ciclos de histéresis magnética mostrados en la Figura 2.25. En las dos gráficas se puede apreciar que los iones de Ce promueven la reducción de la magnetización de saturación al incrementar la cantidad de iones de Ce que ocupan los sitios de la red en la ferrita. Para el caso de la sustitución iónica por Mn, Figura 2.25(b), se puede observar que los valores de M_s tienen variaciones muy bajas en el rango de $x = 0.1 - 0.15$, sin embargo, en la imagen con mayor ampliación se aprecia que M_s disminuye respecto al incrementar el contenido de cerio en la ferrita.

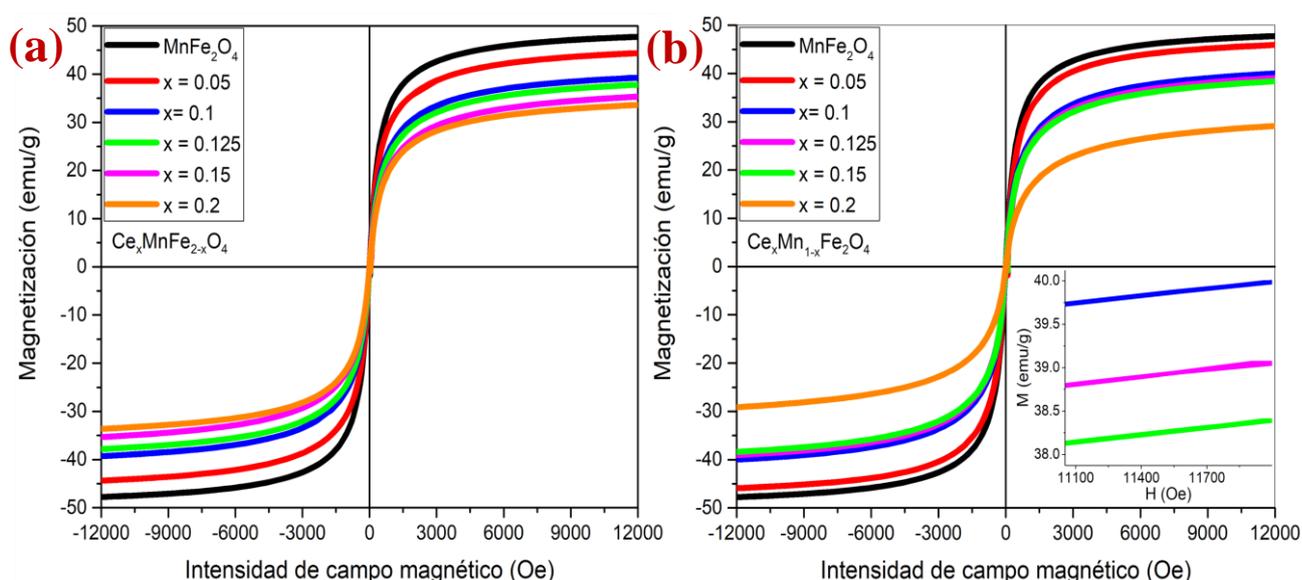


Figura 2.25. Ciclos de histéresis magnética de las ferritas (a) $Ce_xMnFe_{2-x}O_4$ y (b) $Ce_xMn_{1-x}Fe_2O_4$

A continuación se presentan las curvas obtenidas por VSM de las ferritas donde se evaluó la incorporación de los iones de Pr y Sm (Figura 2.26), Eu y Gd (Figura 2.27), Dy e Yb (Figura 2.28). Las propiedades magnéticas de estas ferritas con estequiometría $MnFe_2O_4$, $R_xMnFe_{2-x}O_4$ y $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ se muestran en la Tabla 2.10, Tabla 2.11 y Tabla 2.12, respectivamente. Estos resultados permiten constatar la reproducibilidad de la tendencia para los valores de M_s , M_r y H_c , ya que en todas las ferritas donde se ha llevado a cabo la incorporación de los iones lantánidos se observó un comportamiento similar al discutido para el caso de las ferritas dopadas con La y Ce, es decir, los iones de R^{3+} son responsables de la disminución de la saturación y promueven la obtención de materiales con menor área de histéresis magnética respecto a las correspondientes a la ferrita de Mn. Lo anterior influye en los procesos de disipación de energía magnética, es decir, el régimen

superparamagnético optimiza el proceso de conservación de la energía durante los procesos de relajación magnética de las nanopartículas [46,47].

Tabla 2.10. Propiedades magnéticas de la ferrita $MnFe_2O_4$

MnFe ₂ O ₄		
M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	H _c (Oe)
47.751 ±0.001	1.613 ±0.001	21

Tabla 2.11. Propiedades magnéticas de las ferritas con estequiometría $R_xMnFe_{2-x}O_4$

R = La				R = Ce			
x	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	H _c (Oe)	x	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	H _c (Oe)
0.05	41.750 ±0.001	0.056 ±0.001	2	0.05	44.364 ± 0.001	1.402 ±0.001	15
0.1	36.402 ±0.001	0.467 ±0.001	8	0.1	39.274 ±0.001	0.755 ±0.001	9
0.125	34.460 ±0.001	0.833 ±0.001	17	0.125	37.809 ±0.001	0.909 ±0.001	13
0.15	31.262 ±0.001	0.962 ±0.001	18	0.15	35.333 ±0.001	0.900 ±0.001	16
0.2	29.139 ±0.001	0.463 ±0.001	17	0.2	33.612 ±0.001	0.862 ±0.001	15

R = Pr				R = Sm			
x	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	H _c (Oe)	x	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	H _c (Oe)
0.05	39.314 ±0.001	0.732 ±0.001	16	0.05	42.461 ±0.001	0.263 ±0.001	4
0.1	35.749 ±0.001	0.641 ±0.001	13	0.1	34.048 ±0.001	0.667 ±0.001	13
0.125	32.806 ±0.001	0.602 ±0.001	12	0.125	33.712 ±0.001	0.702 ±0.001	13
0.15	29.702 ±0.001	0.837 ±0.001	22	0.15	32.074 ±0.001	0.648 ±0.001	18
0.2	27.767 ±0.001	0.357 ±0.001	17	0.2	25.407 ±0.001	0.678 ±0.001	21

R = Eu				R = Gd			
x	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	H _c (Oe)	x	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	H _c (Oe)
0.05	42.189 ±0.001	0.713 ±0.001	7	0.05	38.877 ±0.001	1.132 ±0.001	17
0.1	38.929 ±0.001	0.135 ±0.001	2	0.1	35.356 ±0.001	0.962 ±0.001	19
0.125	34.338 ±0.001	1.157 ±0.001	22	0.125	31.152 ±0.001	0.893 ±0.001	19
0.15	29.078 ±0.001	0.536 ±0.001	18	0.15	28.769 ±0.001	0.769 ±0.001	20
				0.2	27.875 ±0.001	0.741 ±0.001	18

R = Dy				R = Yb			
x	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	H _c (Oe)	x	M _s (emu/g)	M _r (emu/g)	H _c (Oe)
0.05	40.505 ±0.001	0.705 ±0.001	11	0.05	38.492 ±0.001	1.165 ±0.001	20
0.1	39.181 ±0.001	0.752 ±0.001	19	0.1	34.200 ±0.001	0.870 ±0.001	18
0.125	34.388 ±0.001	0.547 ±0.001	10	0.125	32.184 ±0.001	0.755 ±0.001	17
0.15	31.872 ±0.001	1.353 ±0.001	32	0.15	31.865 ±0.001	0.962 ±0.001	19
0.2	28.341 ±0.001	0.625 ±0.001	21	0.2	26.932 ±0.001	0.561 ±0.001	18

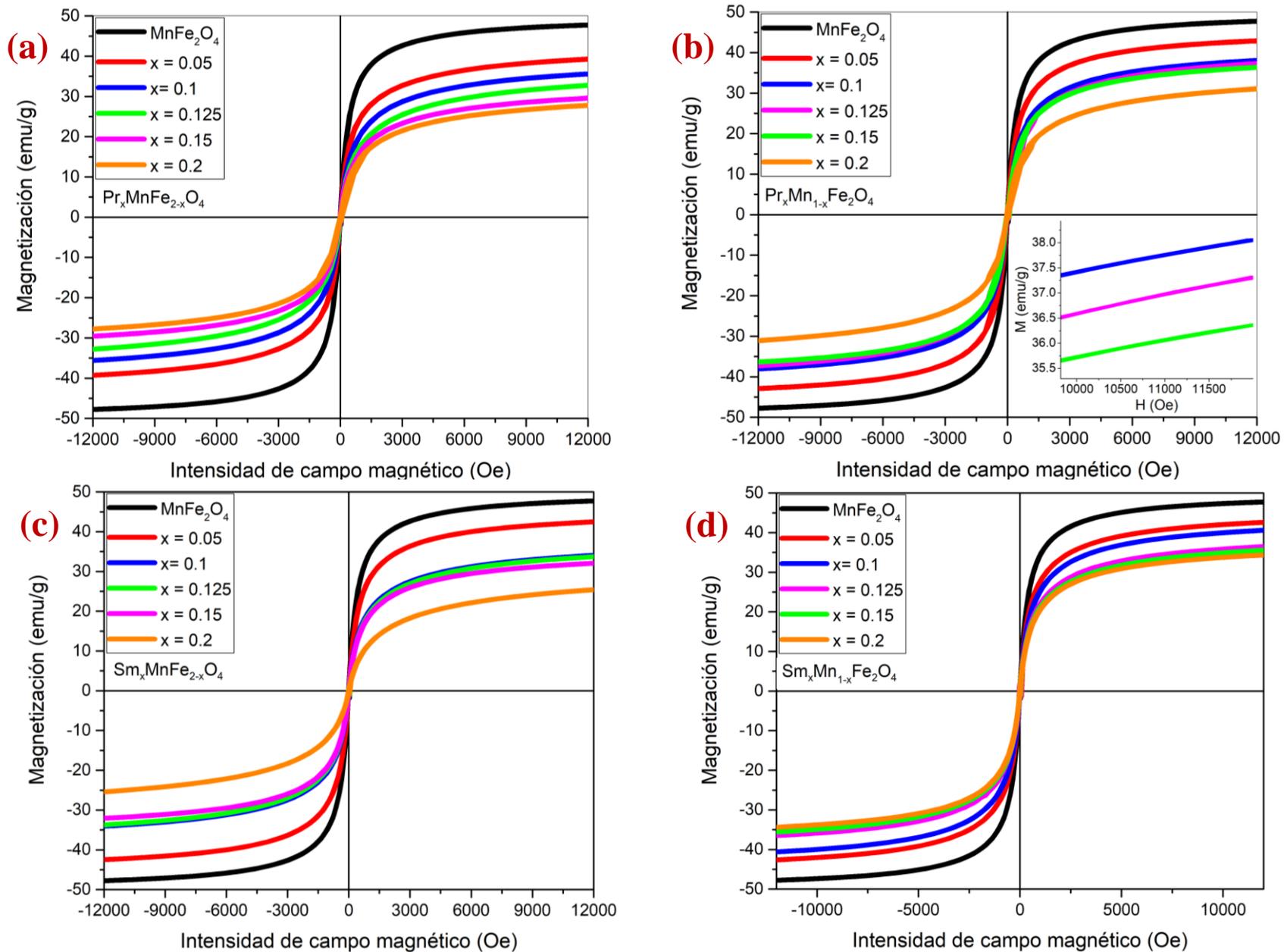


Figura 2.26. Ciclos de histéresis magnética de las ferritas (a) $Pr_xMnFe_{2-x}O_4$, (b) $Pr_xMn_{1-x}Fe_2O_4$, (c) $Sm_xMnFe_{2-x}O_4$ y (d) $Sm_xMn_{1-x}Fe_2O_4$.

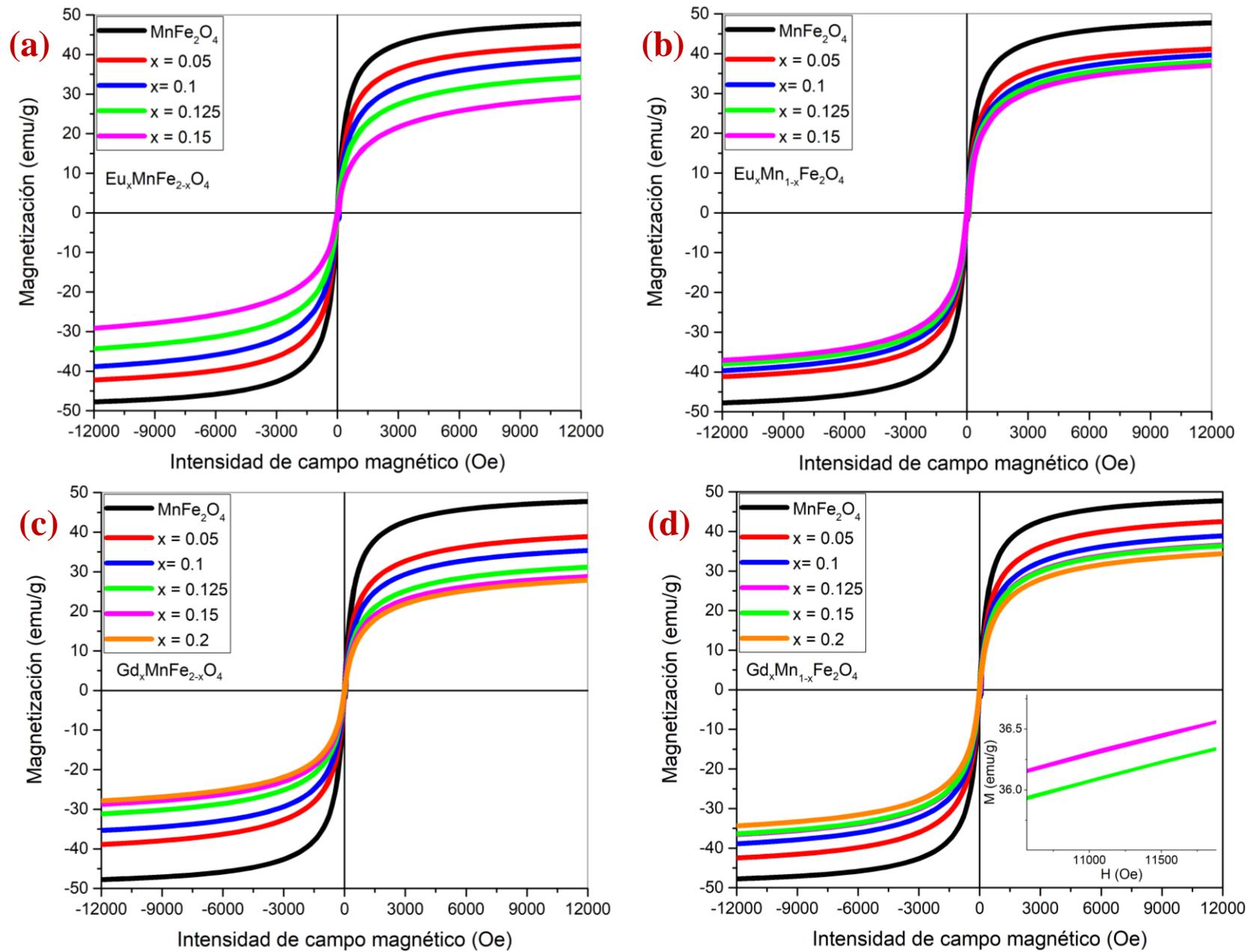


Figura 2.27. Ciclos de histéresis magnética de las ferritas (a) $\text{Eu}_x\text{MnFe}_{2-x}\text{O}_4$, (b) $\text{Eu}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Gd}_x\text{MnFe}_{2-x}\text{O}_4$ y (d) $\text{Gd}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

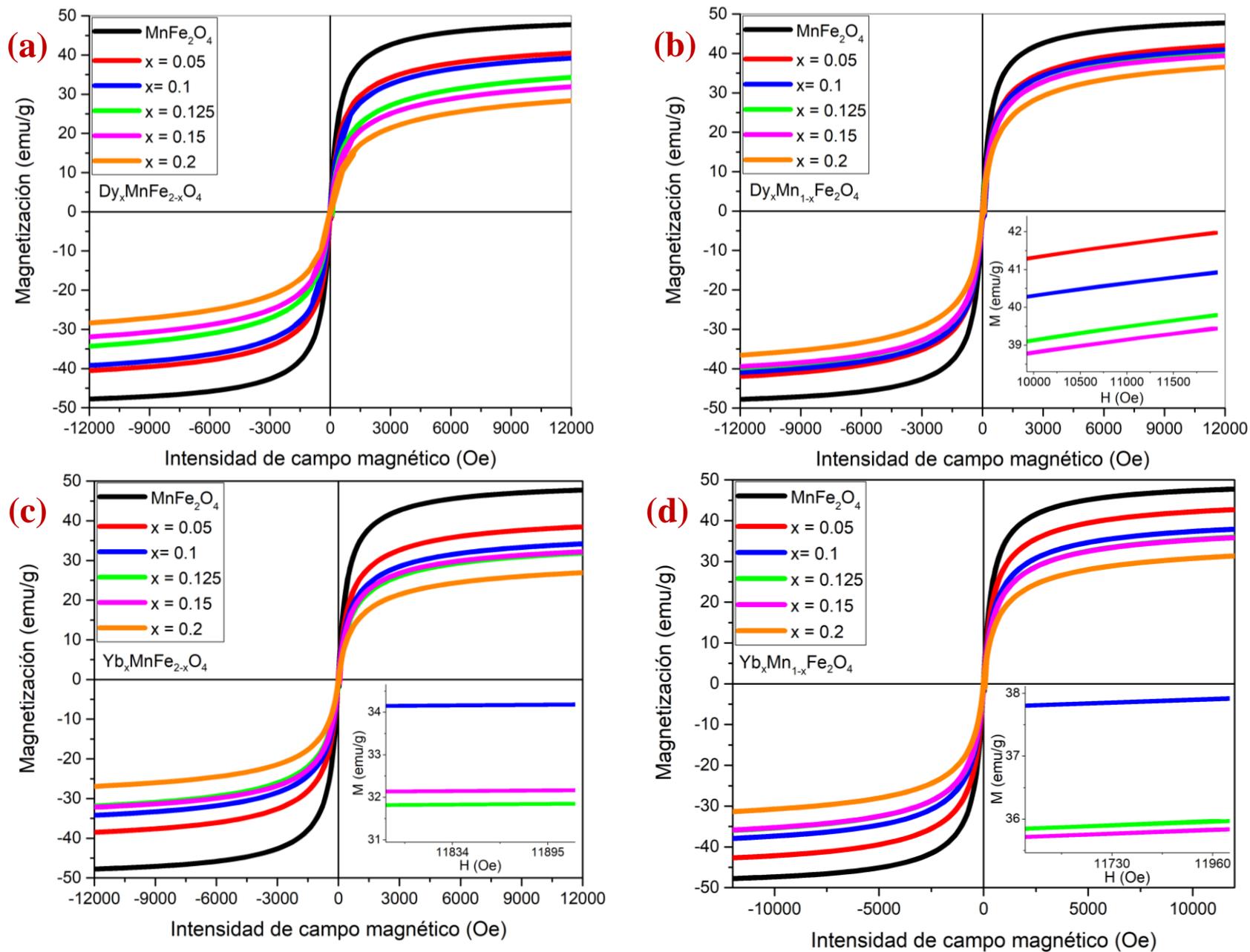


Figura 2.28. Ciclos de histéresis magnética de las ferritas (a) $\text{Dy}_x\text{MnFe}_{2-x}\text{O}_4$, (b) $\text{Dy}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Yb}_x\text{MnFe}_{2-x}\text{O}_4$ y (d) $\text{Yb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tabla 2.12. Propiedades magnéticas de las ferritas con estequiometría $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$

R = La				R = Ce			
x	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	x	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
0.05	43.126 ±0.001	0.635 ±0.001	10	0.05	45.959 ±0.001	0.774 ±0.001	12
0.1	40.125 ±0.001	1.098 ±0.001	16	0.1	39.932 ±0.001	1.187 ±0.001	15
0.125	30.206 ±0.001	1.078 ±0.001	21	0.125	39.047 ±0.001	0.897 ±0.001	14
0.15	35.979 ±0.001	1.084 ±0.001	19	0.15	38.313 ±0.001	0.936 ±0.001	15
0.2	35.048 ±0.001	0.993 ±0.001	13	0.2	29.191 ±0.001	0.496 ±0.001	12

R = Pr				R = Sm			
x	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	x	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
0.05	42.895 ±0.001	0.358 ±0.001	5	0.05	42.609 ±0.001	0.783 ±0.001	11
0.1	38.175 ±0.001	0.392 ±0.001	9	0.1	40.600 ±0.001	0.952 ±0.001	15
0.125	37.363 ±0.001	0.137 ±0.001	6	0.125	36.486 ±0.001	2.083 ±0.001	35
0.15	36.485 ±0.001	1.402 ±0.001	13	0.15	35.581 ±0.001	1.468 ±0.001	26
0.2	31.025 ±0.001	1.253 ±0.001	18	0.2	34.359 ±0.001	0.862 ±0.001	16

R = Eu				R = Gd			
x	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	x	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
0.05	41.155 ±0.001	0.351 ±0.001	5	0.05	42.490 ±0.001	1.143 ±0.001	17
0.1	39.633 ±0.001	0.571 ±0.001	8	0.1	38.893 ±0.001	0.943 ±0.001	17
0.125	38.068 ±0.001	1.257 ±0.001	20	0.125	36.596 ±0.001	0.962 ±0.001	19
0.15	37.062 ±0.001	1.223 ±0.001	23	0.15	36.371 ±0.001	0.841 ±0.001	18
				0.2	34.377 ±0.001	0.648 ±0.001	17

R = Dy				R = Yb			
x	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)	x	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
0.05	42.036 ±0.001	1.113 ±0.001	14	0.05	42.713 ±0.001	1.339 ±0.001	16
0.1	40.916 ±0.001	1.326 ±0.001	23	0.1	37.920 ±0.001	0.943 ±0.001	15
0.125	39.836 ±0.001	1.482 ±0.001	11	0.125	35.963 ±0.001	0.926 ±0.001	16
0.15	39.464 ±0.001	0.752 ±0.001	12	0.15	35.833 ±0.001	0.877 ±0.001	17
0.2	36.556 ±0.001	0.843 ±0.001	14	0.2	31.344 ±0.001	1.304 ±0.001	25

De los resultados obtenidos por VSM se puede concluir que, en todos los casos, los materiales obtenidos son susceptibles a la presencia de campos magnéticos externos; así mismo, los iones de los elementos lantánidos (R) incorporados en la red de la ferrita de Mn fomentan una reducción en la intensidad del momento magnético total de las nanopartículas, dado que estos elementos son más pesados (respecto al Fe y Mn) y están aportando una mayor cantidad de electrones a la red, los cuales, debido a las fuerzas de interacción, ocupan los orbitales disponibles tanto del Fe como del Mn y, en consecuencia, se promueve la disminución de M_s . Adicionalmente, fue posible observar que las fuerzas magnéticas que actúan sobre las nanopartículas son menores (~ 4 emu/g) en el caso de las ferritas con sustitución de Fe por cualquiera de los iones R con respecto al caso de las ferritas con sustitución de Mn por R. Asimismo, la presencia de iones de tierras raras en la

estructura cristalina de las ferritas conduce a la disminución de la magnetización remanente y el campo coercitivo, los cuales son parámetros que juegan un papel importante en el proceso de la disipación de energía magnética, es decir, la incorporación de iones lantánidos en la estructura cristalina permite la obtención de materiales con comportamiento cercano al del régimen superparamagnético. En virtud de lo anterior, los procesos de relajación que se llevan a cabo en la transformación de la energía magnética a calorífica son más eficientes en las ferritas dopadas con iones lantánidos que en las ferritas sin dopar, ya que en las primeras se reducen los efectos de la anisotropía magnética [48,49].

Para complementar el análisis de las propiedades magnéticas se realizaron mediciones ZFC/FC para evaluar la dependencia de la temperatura en la magnetización. Las ferritas se someten a un enfriamiento en una atmósfera de argón aplicando el campo magnético (curva FC), posteriormente se evalúa el efecto del incremento en la temperatura de las NPMs con respecto a la dinámica de magnetización en ausencia de un campo magnético externo (curva ZFC). La Figura 2.29 muestra las curvas ZFC/FC de las ferritas con estequiometría nominal $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb . En todos los casos se observa que a bajas temperaturas la magnetización medida en las curvas ZFC es baja, ya que la escala de tiempo del experimento es demasiado corta para que la muestra alcance el valor de equilibrio térmico de magnetización, mientras que, en equilibrio térmico, la proporción de las partículas que tienen el momento magnético en la dirección del campo externo es proporcional a la distribución $e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}$ [50].

Las curvas ZFC/FC revelan que, a bajas temperaturas, la energía térmica se reduce y los momentos magnéticos se bloquean. Con el incremento de la temperatura, las nanopartículas interactúan aleatoriamente debido a la fluctuación térmica, favoreciendo la magnetización de las ferritas nanométricas. El punto de intersección entre las curvas ZFC y FC se denomina temperatura de irreversibilidad y esta temperatura está asociada a la estabilidad magnética del material. Por otra parte, el punto máximo de la curva ZFC se define como la temperatura de bloqueo (T_B), la cual depende del tiempo de relajación de Néel, ya que la fluctuación de la magnetización es proporcional a la temperatura. A valores de $T < T_B$, el material pierde su orientación preferida de magnetización y, para a valores superiores a T_B , los momentos de espín tienden a magnetizarse aleatoriamente [45]. De acuerdo con la Figura 2.30, la temperatura de bloqueo tiende a coincidir con la temperatura

de irreversibilidad a 300 K, es decir, no se producen transformaciones de fase magnética por fluctuaciones de temperatura en todas las ferritas. En virtud de estos resultados, las nanopartículas magnéticas obtenidas en este trabajo se pueden clasificar como materiales superparamagnéticos a 300 K.

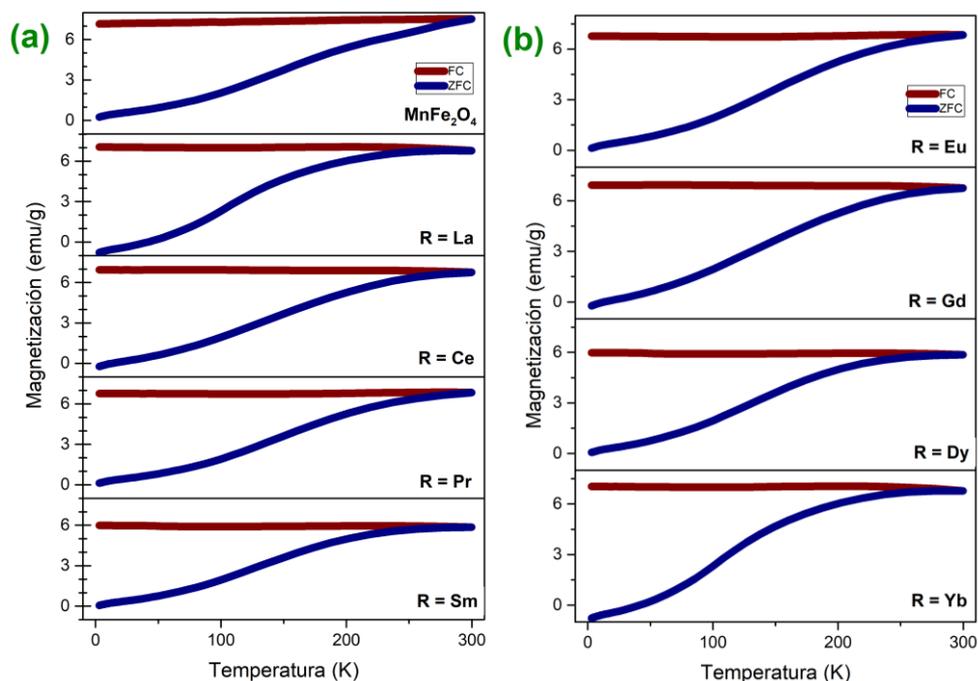


Figura 2.29. Curvas de magnetización ZFC/FC de las ferritas (a) $MnFe_2O_4$ y $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ ($R = La, Ce, Pr$ y Sm) y (b) $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ ($R = Eu, Gd, Dy$ e Yb).

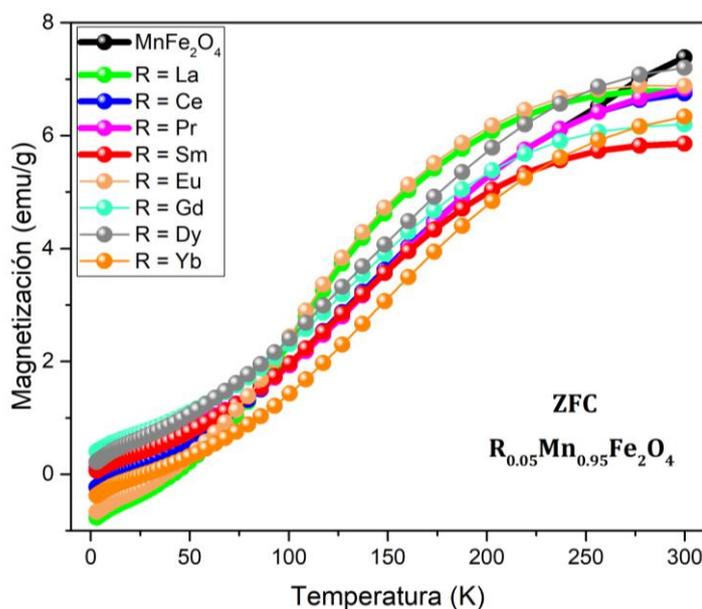


Figura 2.30. Curvas de magnetización ZFC de las ferritas $MnFe_2O_4$ y $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ ($R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb).

2.7.2.3. Análisis morfológico (FE-SEM y EDS)

Mediante microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) se analizó la morfología, tamaño, forma y aglomeración de las NPMs. En la Figura 2.31 y Figura 2.32 se presentan imágenes obtenidas por FE-SEM de las ferritas con la estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ donde R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Yb. En las micrografías se observa que la morfología de las nanopartículas que fueron tratadas térmicamente a 500 °C tiende a ser esférica y se han dispersado uniformemente en un amplio rango con diferentes tamaños de partícula (7 - 20 nm). La aglomeración de las NPMs es debida principalmente a es su alta área superficial y también debido al tamaño de partícula promovido por el tratamiento térmico [51–53].

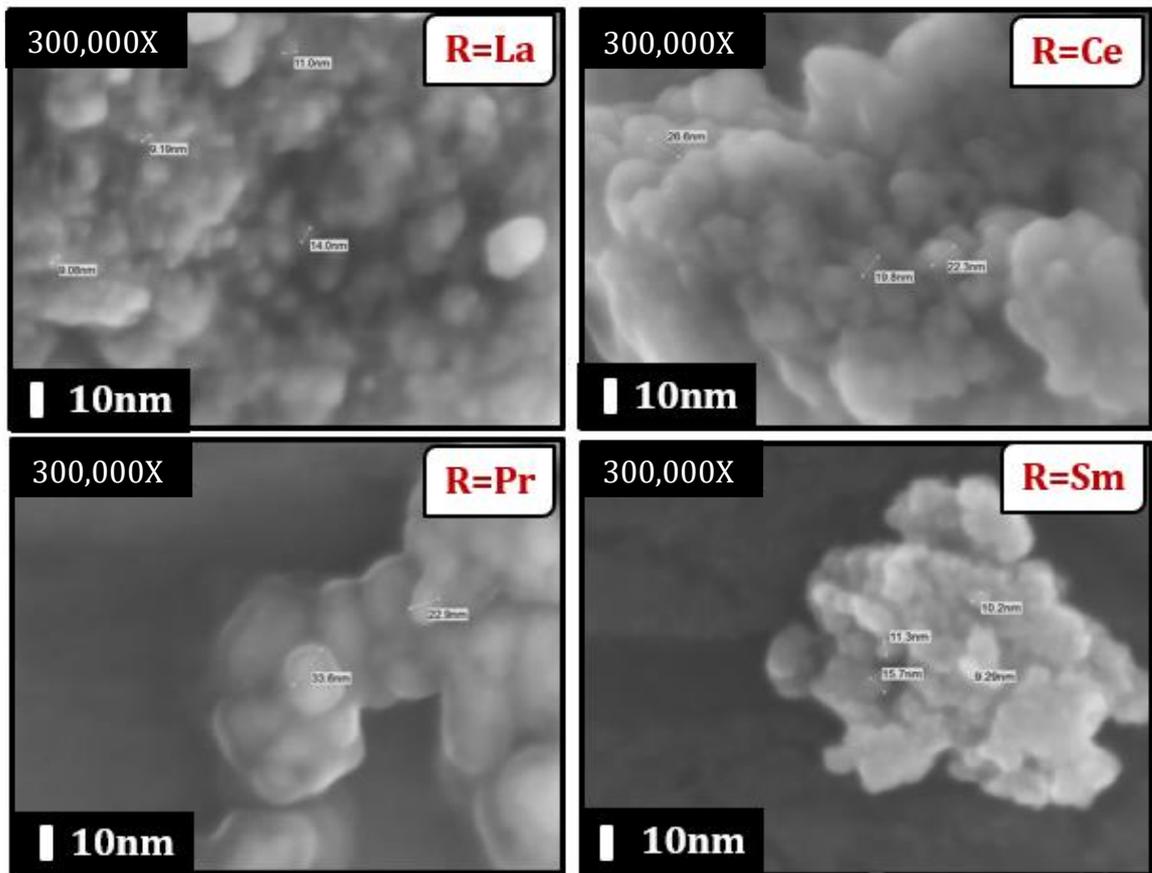


Figura 2.31. Imágenes obtenidas por FE-SEM de las ferritas con estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ (R=La, Ce, Pr, Sm).

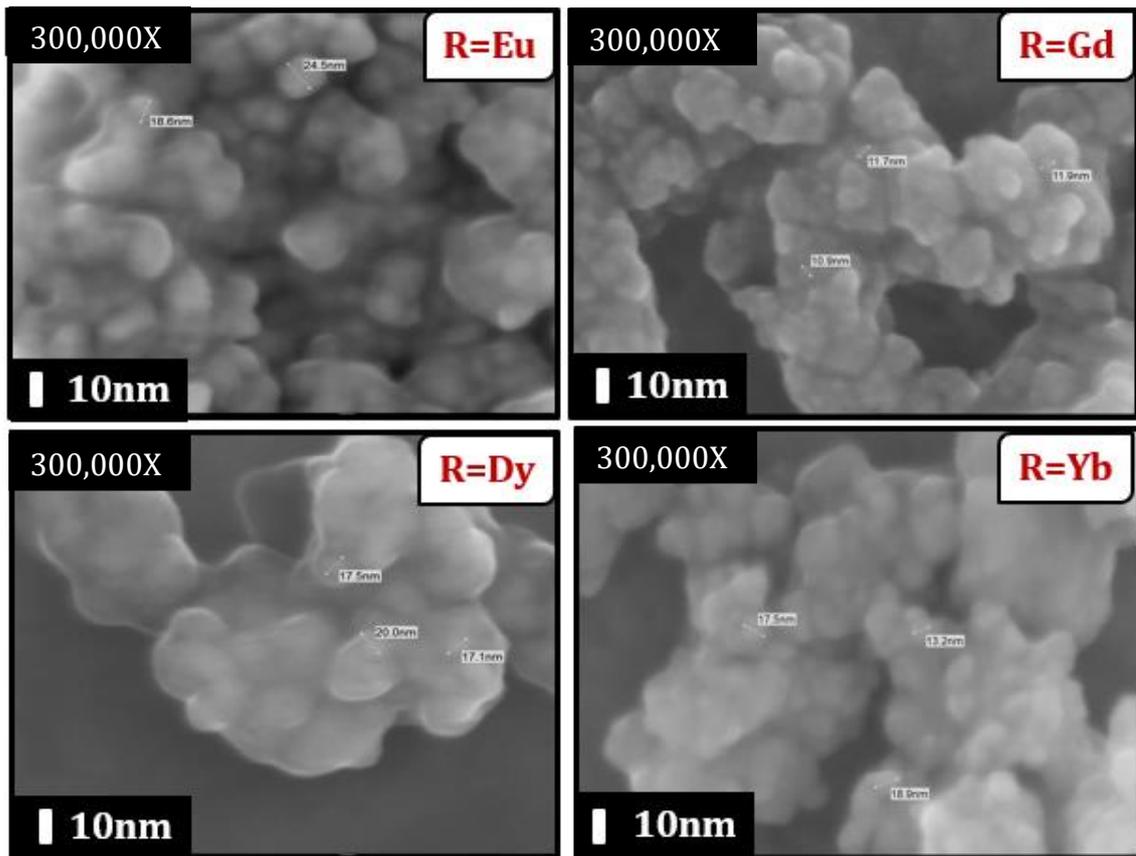


Figura 2.32. Imágenes obtenidas por FE-SEM de las ferritas con estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ ($R=Eu, Gd, Dy, Yb$).

El microanálisis elemental y la pureza de las nanopartículas fueron determinados mediante análisis EDS en una región de la muestra visualizada a 5000X aumentos. Los espectros EDS obtenidos se muestran en la Figura 2.33 y éstos corresponden a las mismas ferritas que fueron analizadas por FE-SEM. Los resultados confirman la presencia de los elementos Fe, Mn y O en todas las muestras; también se pueden apreciar las señales referentes a los elementos lantánidos para las respectivas configuraciones. La señal con bajos conteos alrededor de 0.27 keV en todas las muestras indica la presencia de C, la cual es debida al medio de reacción durante la síntesis y a la dificultad de controlar el ambiente mientras se llevó a cabo el tratamiento térmico. Por otra parte, las señales que se detectaron de Cu y Zn son debidas al portamuestras empleado en el análisis (latón).

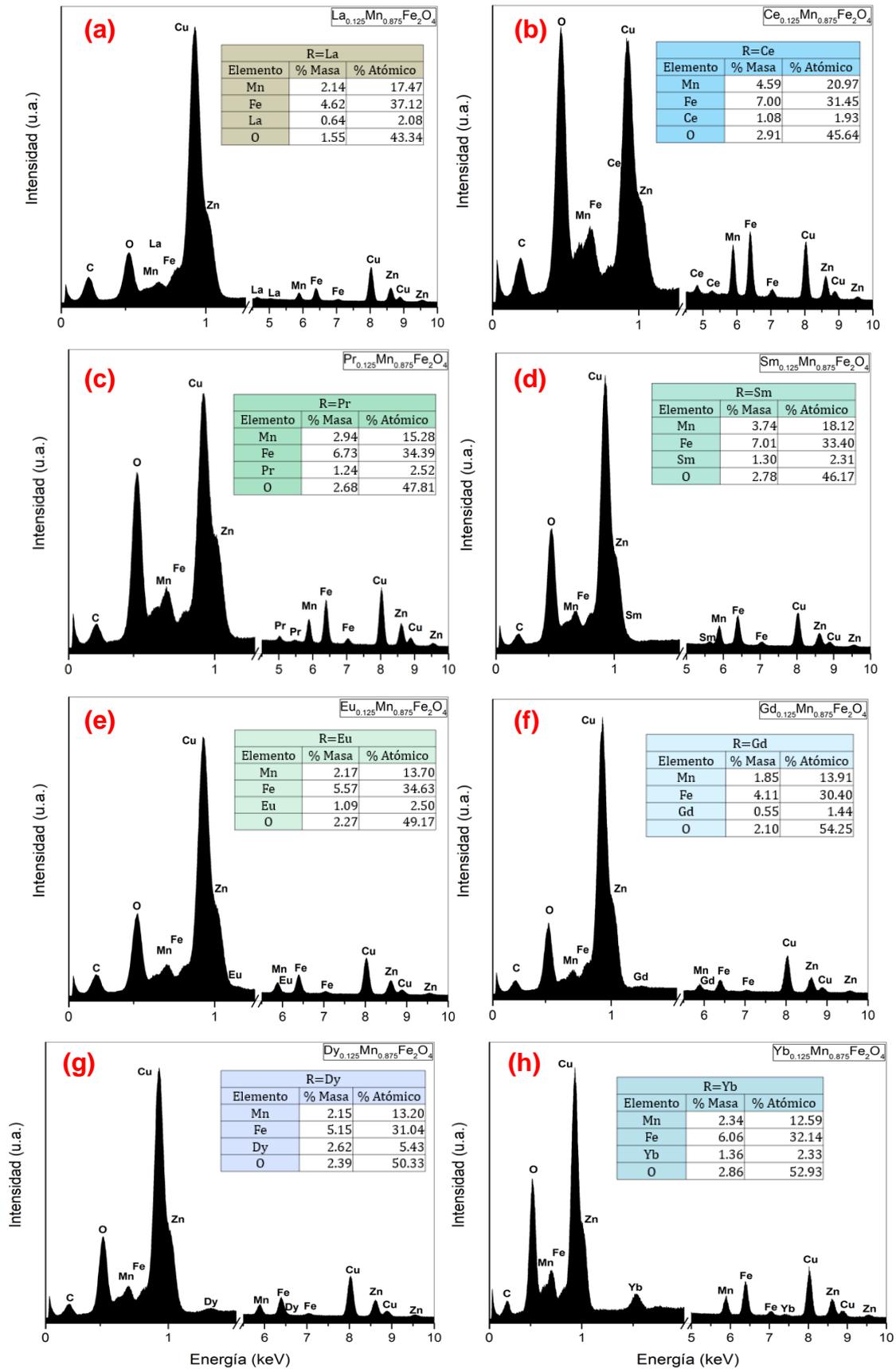


Figura 2.33. Espectros EDS de ferritas $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$: (a) $R = La$, (b) $R = Ce$ (c) $R = Pr$, (d) $R = Sm$, (e) $R = Eu$, (f) $R = Gd$, (g) $R = Dy$ y (h) $R = Yb$.

2.7.2.4. Propiedades fisicoquímicas (XPS)

Para estudiar el efecto de la incorporación de los iones lantánidos en la estructura de la ferrita de manganeso y sus estados de oxidación, se procedió a analizar mediante XPS el espectro *survey* y los orbitales de alta resolución de los elementos detectados para la ferrita de manganeso y la serie estequiométrica $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ ($R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb). La Figura 2.34 muestra un espectro *survey* típico de la ferrita de Mn en el intervalo 0 eV - 1300 eV, las señales detectadas corresponden a los diferentes orbitales del Fe, Mn, O y C. La señal del C está presente en todas las muestras analizadas debido al proceso de síntesis, en el cual se empleó etilenglicol como medio de reacción, quedando una fracción de este material orgánico presente en las muestras, así mismo como el CO_2 atmosférico [53–56].

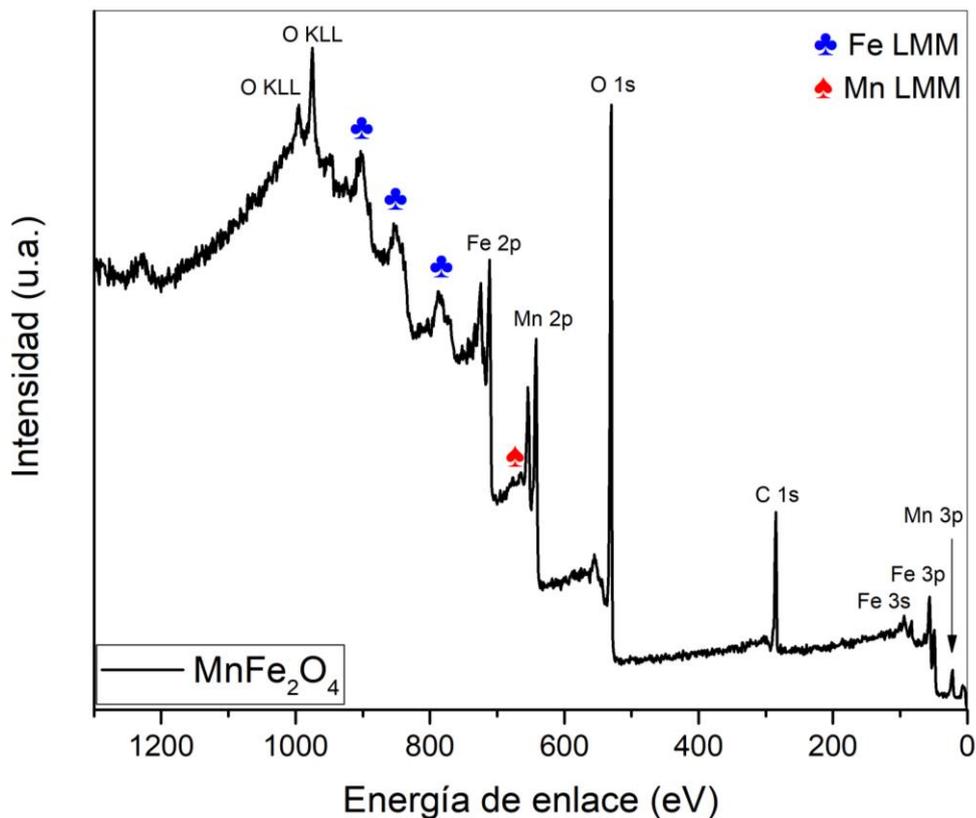


Figura 2.34. Espectro *survey* XPS de la ferrita $MnFe_2O_4$.

En la Figura 2.35 se muestra el espectro XPS de alta resolución del orbital $C 1s$ detectado en la muestra $MnFe_2O_4$. Para realizar la deconvolución de las señales detectadas se procedió a emplear la norma *ASTM Standard E1523–15* [57], en la cual se define que en el análisis de resultados de XPS se debe fijar el valor del pico más intenso del $C 1s$ en 284.8

eV para corregir los desplazamientos por presencia de cargas electrostáticas en la superficie analizada, dicha señal está asociada a los enlaces de C–C que se pueden encontrar en la superficie debido a material remanente del proceso de síntesis y también a impurezas durante el tratamiento de la muestra antes de la caracterización, dado que dicho tratamiento no se realizó en una atmósfera controlada [58]. Para el orbital $C 1s$ también se detectaron dos señales a mayor energía de enlace en 288.52 eV y 286.52 eV, las cuales están reportadas como enlaces de C con grupos hidroxilos y C–O, respectivamente. El valor del desplazamiento del pico 1 también ha sido empleado en las deconvoluciones de todos los demás orbitales de alta resolución analizados, repitiendo el mismo proceso para las diferentes configuraciones estequiométricas. En la Tabla 2.13 se presentan los valores de energía de enlace para las mismas señales del $C 1s$ en las demás muestras analizadas, donde se pueden apreciar desplazamientos con un valor de desviación estándar muy bajo respecto a la ferrita de Mn, lo cual es debido a la alteración del ambiente químico por la presencia de diferentes iones lantánidos en la red.

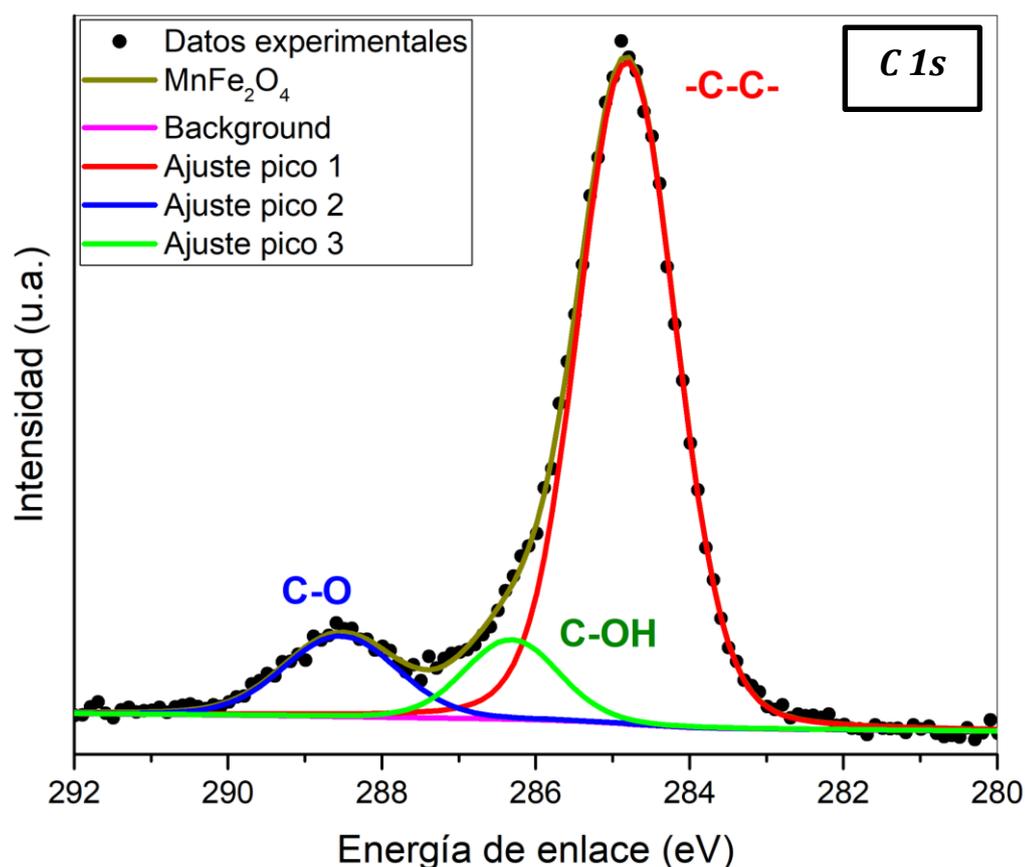


Figura 2.35. Espectro XPS de alta resolución del orbital $C 1s$ de $MnFe_2O_4$.

Tabla 2.13. Energía de enlace obtenida de los espectros de alta resolución del *C 1s* en las ferritas con estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$.

XPS de alta resolución (<i>C 1s</i>)			
Ferrita	Energía de enlace (eV)		
	Ajuste pico 1	Ajuste pico 2	Ajuste pico 3
MnFe ₂ O ₄	284.80	288.52	286.30
R = La	284.80	288.60	286.33
R = Ce	284.80	288.70	286.11
R = Pr	284.80	288.70	286.29
R = Sm	284.80	288.81	286.28
R = Eu	284.80	288.67	286.20
R = Gd	284.80	288.87	286.38
R = Dy	284.80	288.76	286.19
R = Yb	284.80	288.73	286.47

Las deconvoluciones de las señales del espectro del orbital *O 1s* se muestran en la Figura 2.36, la cual se compone por 3 picos a 529.89 eV, 531.47 eV y 532.88 eV. El pico de mayor intensidad y menos energía de enlace representa el O de la red, es decir los iones de O enlazados a los elementos metálicos (Fe, Mn) [58–60], mientras que los otros dos picos a mayor energía de enlace aparecen por la presencia del material remanente en la muestra (etilenglicol), al O enlazado al C y a los grupos funcionales OH. En la Tabla 2.14 se tabulan los resultados de todas las muestras y se puede apreciar el efecto de la presencia de diferentes iones alrededor de los oxígenos de la red, no obstante, los valores de energía de enlace no se ven alterados significativamente.

Tabla 2.14. Energía de enlace obtenida de los espectros de alta resolución del *O 1s* en las ferritas con estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$.

XPS de alta resolución (<i>O 1s</i>)			
Ferrita	Energía de enlace (eV)		
	Ajuste pico 1	Ajuste pico 2	Ajuste pico 3
MnFe ₂ O ₄	529.89	531.47	532.88
R = La	529.82	531.34	532.54
R = Ce	529.92	531.36	532.54
R = Pr	529.87	531.41	532.74
R = Sm	529.91	531.48	532.87
R = Eu	529.94	531.38	532.57
R = Gd	529.84	531.53	532.97
R = Dy	529.94	531.38	532.57
R = Yb	529.90	531.56	533.10

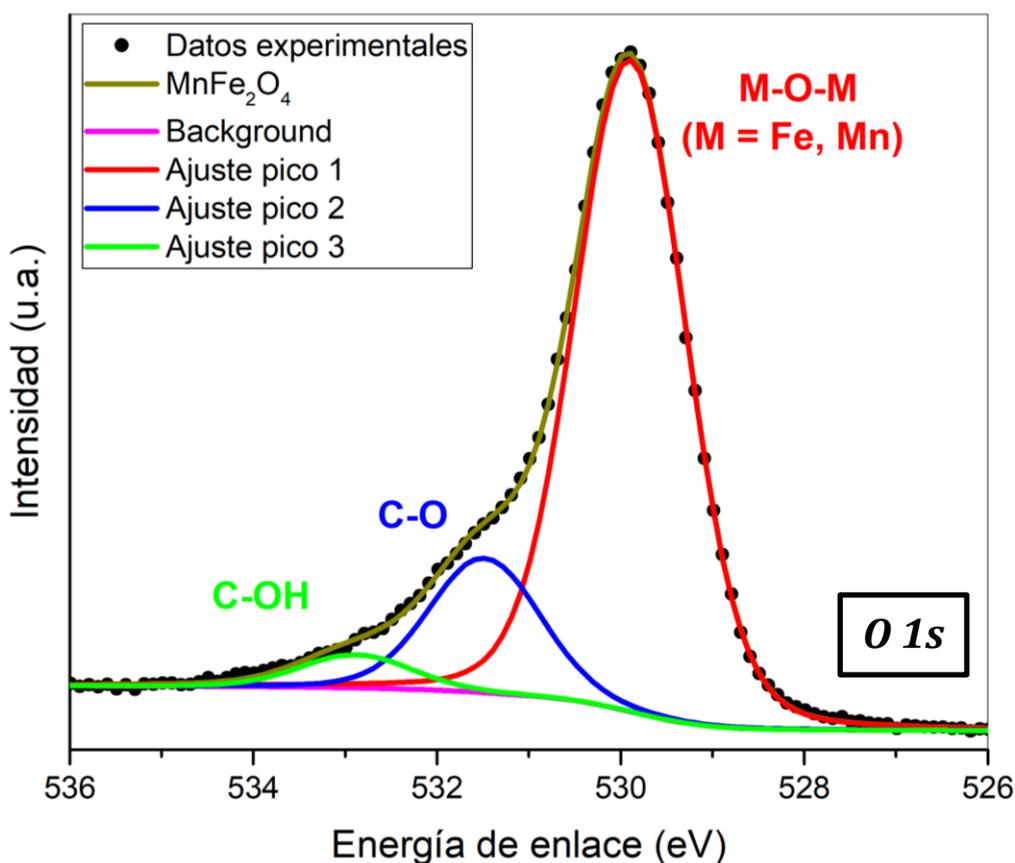


Figura 2.36. Espectro XPS de alta resolución del orbital $O 1s$ de $MnFe_2O_4$.

Las deconvoluciones del espectro correspondiente al orbital $Fe 2p$ en la ferrita de Mn se presentan en la Figura 2.37, donde se puede observar que dicho orbital está compuesto por el doblete de señales $Fe 2p_{1/2}$ y $Fe 2p_{3/2}$. Los resultados evidencian que el Fe se encuentra oxidado, es decir, no existe hierro metálico en las muestras analizadas, dado que hay una señal denominada “pico satélite” (719.12 eV) en todas las muestras estequiométricas, la cual está ligada a la presencia de Fe enlazado al O. El singulete de menor energía (709.50 eV) es reportado como el Fe (II) que puede estar ocupando los sitios de red tetraédricos, mientras que el triplete compuesto por los picos 1, 2 y 3 son vinculados a Fe (III) que probablemente se localiza en los sitios de red octaédricos ^[53,55,56,61–65]. De acuerdo con la información de la Tabla 2.15 se puede observar que en las demás muestras caracterizadas también hay pequeños cambios en los valores de energía de enlace e intensidad de dichos picos, ya que en las demás muestras se han incorporado iones de otra naturaleza química.

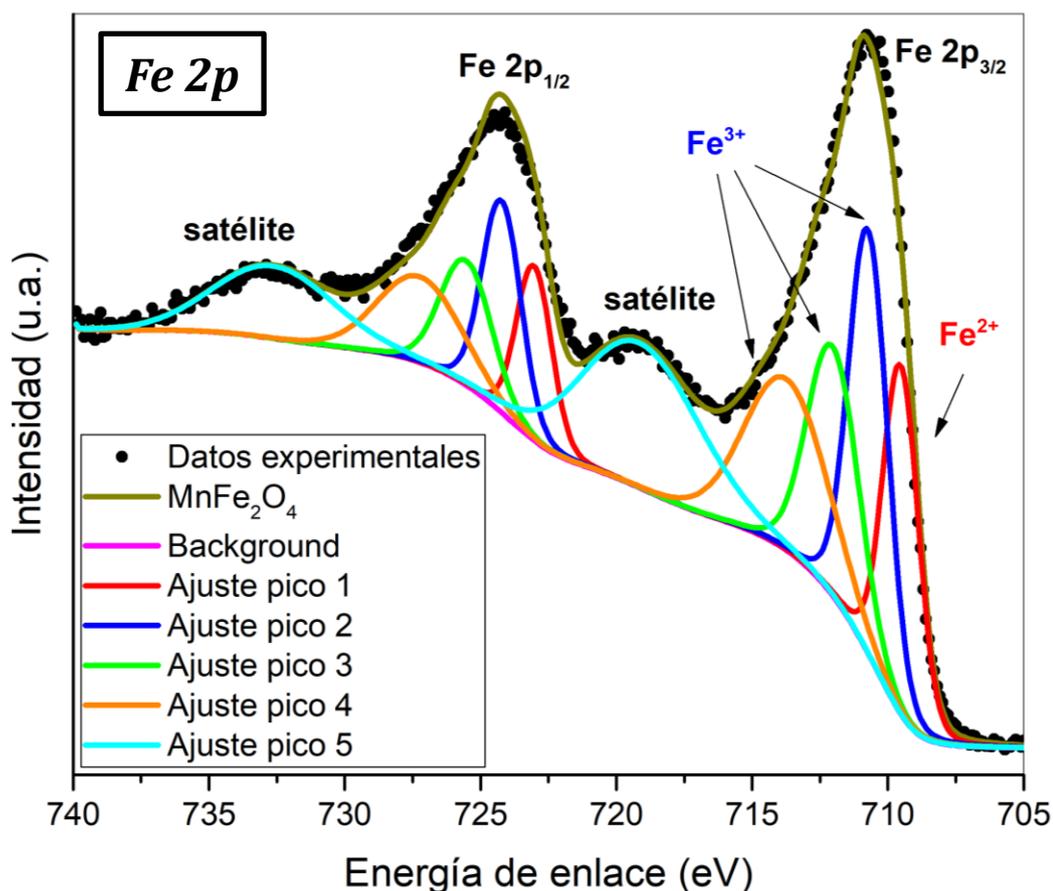


Figura 2.37. Espectro XPS de alta resolución del orbital Fe 2p en $MnFe_2O_4$.

Tabla 2.15. Energía de enlace obtenida de los espectros de alta resolución del Fe 2p en las ferritas con estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$.

XPS de alta resolución (Fe 2p)					
Ferrita	Energía de enlace (eV)				
	Ajuste pico 1	Ajuste pico 2	Ajuste pico 3	Ajuste pico 4	Ajuste pico 5
$MnFe_2O_4$	709.50	710.70	712.00	713.70	719.12
R = La	709.67	710.68	712.06	713.48	719.14
R = Ce	709.76	710.73	711.96	713.67	719.17
R = Pr	709.68	710.74	711.97	713.52	719.17
R = Sm	709.71	710.74	711.97	713.54	719.13
R = Eu	709.67	710.70	711.95	713.59	719.17
R = Gd	709.69	710.73	711.97	713.63	719.13
R = Dy	709.74	710.70	711.97	713.50	719.20
R = Yb	709.70	710.73	711.96	713.61	719.11

El orbital $Mn\ 2p$ (Figura 2.38) está compuesto por el doblete $Mn\ 2p_{3/2}$ (641.56 eV) y $Mn\ 2p_{1/2}$ (653.35 eV). No se ha detectado Mn metálico, dado que se reporta su presencia a valores menores a 639 eV. Las señales de este orbital se descomponen a su vez en 3 dobletes; el primer doblete conformado por los picos 1 y 2 están asociados a Mn (II) que puede ocupar los sitios de red tetraédricos, los picos 3 y 4 constituyen señales atribuidas a Mn (III) que tiende a ocupar los sitios de red octaédricos [54,55,66-68], mientras que la señal compuesta por los picos 3 y 4 está reportada cuando hay presencia de Mn con estado de oxidación +4, la cual ha sido descrita en la literatura como una señal debida a algunos iones de Mn enlazados a grupos C-O en la superficie de las nanopartículas, también se pueden considerar como iones de red debido a la presencia de defectos en la estructura tipo espinela inversa promovidos por la ausencia de vacancias en la red [69]. En la Tabla 2.16 se puede apreciar la baja desviación de los valores de energía de enlace de los picos deconvolucionados para el Mn en las ferritas a todas las estequiometrías consideradas, es decir, la presencia de iones lantánidos en la red no promueve demasiados desplazamientos de los iones de Mn en la estructura cristalina de las nanopartículas.

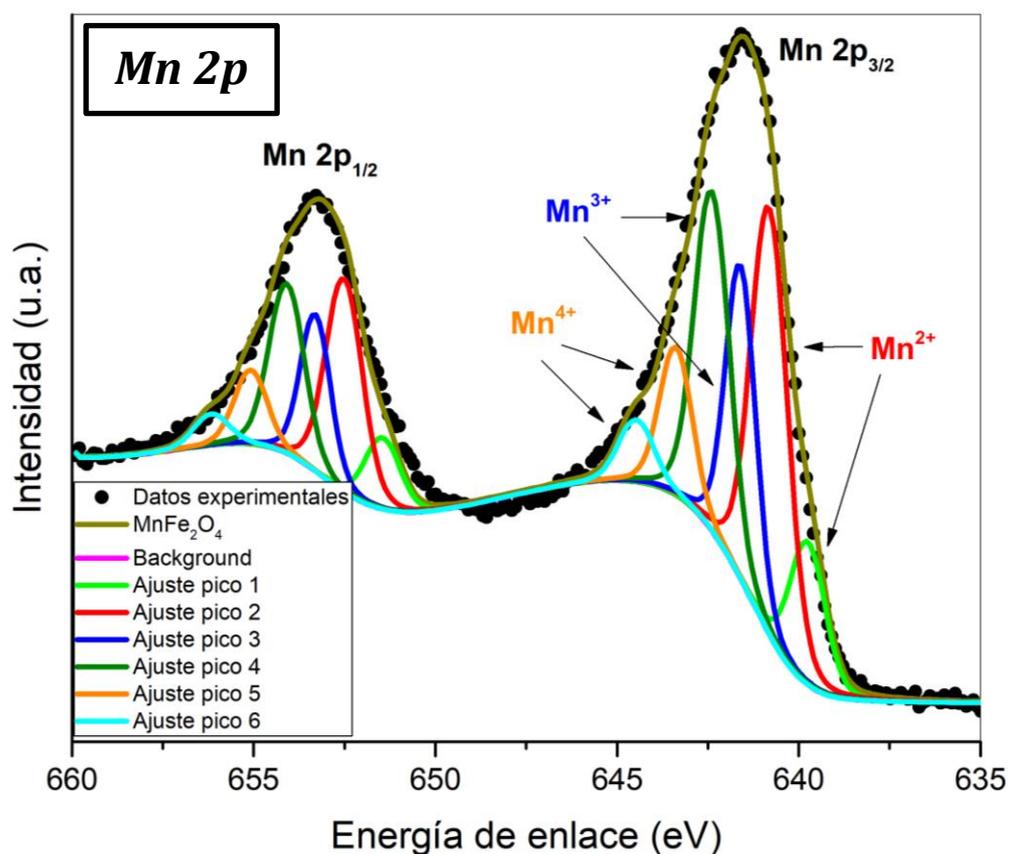


Figura 2.38. Espectro XPS de alta resolución del orbital $Mn\ 2p$ en $MnFe_2O_4$.

Tabla 2.16. Energía de enlace obtenida de los espectros de alta resolución del Mn 2p en las ferritas con estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$.

XPS de alta resolución (Mn 2p)						
Ferrita	Energía de enlace (eV)					
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6
MnFe ₂ O ₄	639.73	640.79	641.58	642.37	643.36	644.45
R = La	639.73	640.79	641.58	642.37	643.36	644.45
R = Ce	639.82	640.83	641.62	642.31	643.43	644.29
R = Pr	639.74	640.83	641.60	642.34	643.37	644.22
R = Sm	639.79	640.83	641.59	642.36	643.36	644.30
R = Eu	639.79	640.82	641.61	642.33	643.39	644.31
R = Gd	639.74	640.81	641.58	642.38	643.33	644.45
R = Dy	639.80	640.86	641.58	642.34	643.37	644.29
R = Yb	639.72	640.83	641.60	642.36	643.36	644.41

En la Figura 2.39 se presenta el espectro de alta resolución XPS del orbital *La 3d* para la muestra $La_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$, el cual está conformado por un doblete (*La 3d*_{5/2} y *La 3d*_{3/2}) ubicado en 834.87 eV, cuya separación es de 16.3 eV entre picos. En 838.38 eV aparece la señal referente al pico satélite típico para la interacción del La–O [70–76]. Las señales detectadas representan al La³⁺, el cual puede estar ocupando los sitios de red octaédricos en la ferrita mixta.

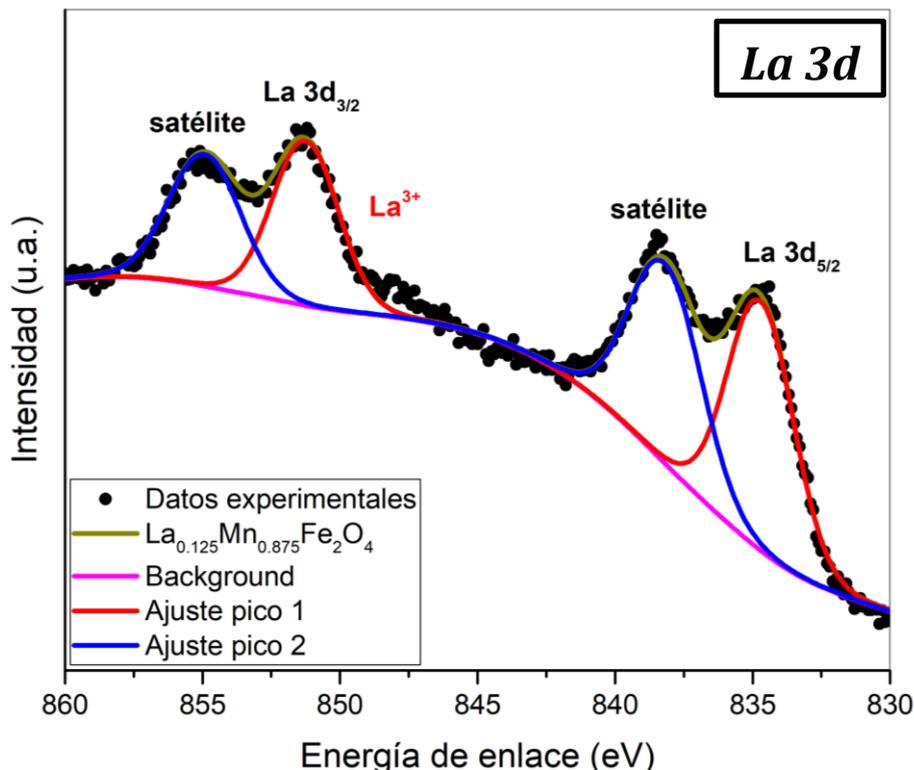


Figura 2.39. Espectro XPS de alta resolución del orbital *La 3d* en $La_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$.

El espectro del $Ce\ 3d$ de la ferrita $Ce_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ está representado en la Figura 2.40, para el cual se pudieron obtener las deconvoluciones que conforman el doblete $Ce\ 3d_{5/2}$ (885.34 eV) y $Ce\ 3d_{3/2}$ (902.67 eV) compuesta por 5 picos característicos. Los reportes bibliográficos indican la presencia de Ce (III) para los valores de energía obtenidos en el pico 3 y 5 (888.56 eV y 882.12 eV respectivamente) [77-82], mientras que para los picos 1, 2 y 4 (Tabla 2.17) existe una amplia discusión sobre el estado de oxidación de dichas señales, ya que algunos autores las consideran como contribución del Ce (IV) para el caso de la obtención de la fase tipo fluorita (CeO_2) [77,83], sin embargo, en este trabajo se ha discutido en los resultados por XRD que dicha fase subproducto no se detectó. Estos resultados se deben complementar con otros estudios más específicos a futuro para determinar si la presencia de las señales del Ce (IV) corresponden a la contribución de la fase CeO_2 , la cual no fue detectada por XRD, por otra parte, sí se confirma que la fase obtenida es únicamente tipo espinela, esto indicaría que dichos picos en cuestión hacen referencia a señales satélites tal como lo describe el manual de espectroscopia XPS [84].

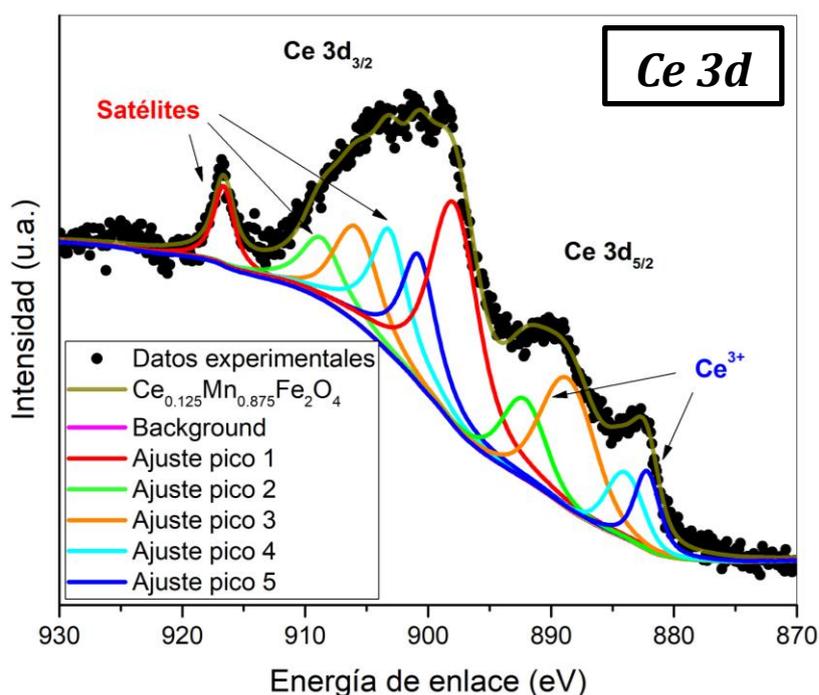


Figura 2.40. Espectro XPS de alta resolución del orbital $Ce\ 3d$ en $Ce_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$.

En el caso de la ferrita $Pr_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ se realizaron las deconvoluciones para el orbital $Pr\ 3d$ (Figura 2.41), donde se determinó la existencia del doblete $Pr\ 3d_{5/2}$ (933.54 eV) y $Pr\ 3d_{3/2}$ (953.67 eV). Este doblete está compuesto por 5 señales, donde los picos 1 y 3 son reportados como iones de Pr con estado de oxidación +3; por otra parte, los picos 2,

4 y 5 aparecen cuando en el proceso de tratamiento térmico se promueve la formación de Pr^{4+} [85–88]. La presencia de Pr con estados de oxidación +4 también se puede asociar a la misma discusión referente al orbital $\text{Mn } 2p$, donde se puede considerar que estos iones se pueden incorporar a la red y formar enlaces con el oxígeno ocupando los sitios de red octaédricos.

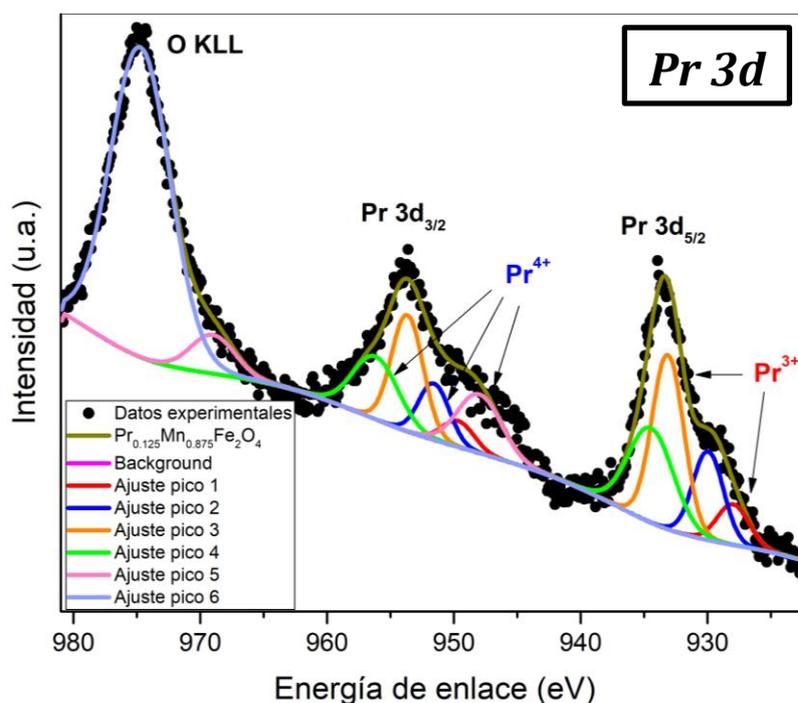


Figura 2.41. Espectro XPS de alta resolución del orbital $\text{Pr } 3d$ en $\text{Pr}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Tabla 2.17. Energía de enlace obtenida de los espectros de alta resolución los elementos lantánidos en las ferritas con estequiometría $R_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

XPS de alta resolución para los elementos lantánidos						
Orbital	Energía de enlace (eV)					
	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5	Pico 6
La 3d	834.87	838.38	---	---	---	---
Ce 3d	897.81	892.10	888.56	883.91	882.12	---
Pr 3d	927.92	929.90	933.07	934.41	947.94	974.69
Sm 3d	1082.93	---	---	---	---	---
Eu 3d	1134.54	---	---	---	---	---
Gd 3d	1187.16	1196.19	---	---	---	---
Dy 3d	1296.01	---	---	---	---	---
Yb 4d	184.95	188.54	192.56	198.80	206.01	182.83

Para el análisis de la ferrita $\text{Sm}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se obtuvo el espectro XPS de alta resolución del $\text{Sm } 3d$ (Figura 2.42), constituido por el doblete $\text{Sm } 3d_{5/2}$ (1082.93) y $\text{Sm } 3d_{3/2}$ (1110.22 eV) cuya separación es ~ 27 eV, lo cual es un valor cercano al reportado para la presencia de esta señal [85–88]. La señal obtenida pertenece a los iones Sm^{3+} que ocupan los lugares octaédricos de la estructura cristalina.

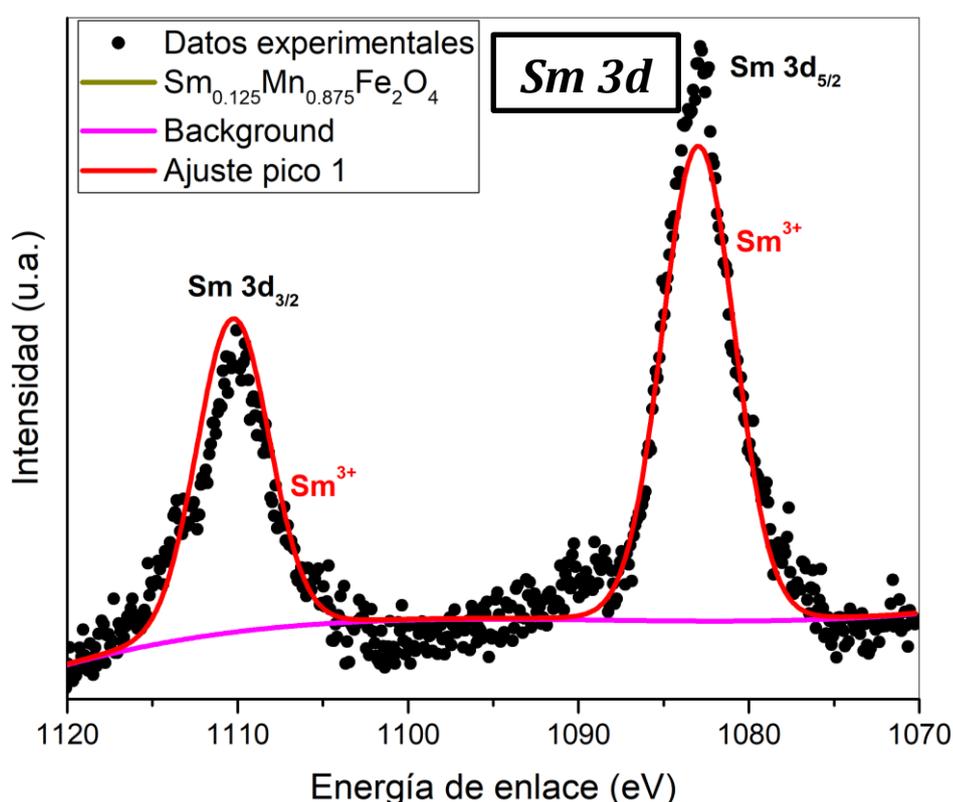


Figura 2.42. Espectro XPS de alta resolución del orbital $\text{Sm } 3d$ en $\text{Sm}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

El espectro del orbital $\text{Eu } 3d$ representado en la Figura 2.43 fue obtenido por XPS de la muestra $\text{Eu}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$, y se compone de dos señales denominadas $\text{Eu } 3d_{5/2}$ y $\text{Eu } 3d_{3/2}$ ubicadas en 1134.54 eV cuya separación de doblete simétrica es 29.64 eV [85–88]. La única señal que se obtuvo en este caso fue para el Eu^{3+} , es decir, estos iones tienden a ocupar los sitios de red octaédricos en la estructura tipo espinela inversa.

En la Figura 2.44 se puede observar el espectro XPS de alta resolución del $\text{Gd } 3d$ de la muestra $\text{Gd}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Mediante la deconvolución de estas señales es posible obtener el doblete asociado al Gd^{3+} localizado en 1187.16 eV ($\text{Gd } 3d_{5/2}$) y 1219.62 eV ($\text{Gd } 3d_{3/2}$). También aparece un doblete adicional, el cual es una señal atribuida a la oxidación del Gd (pico satélite) [76,89,90].

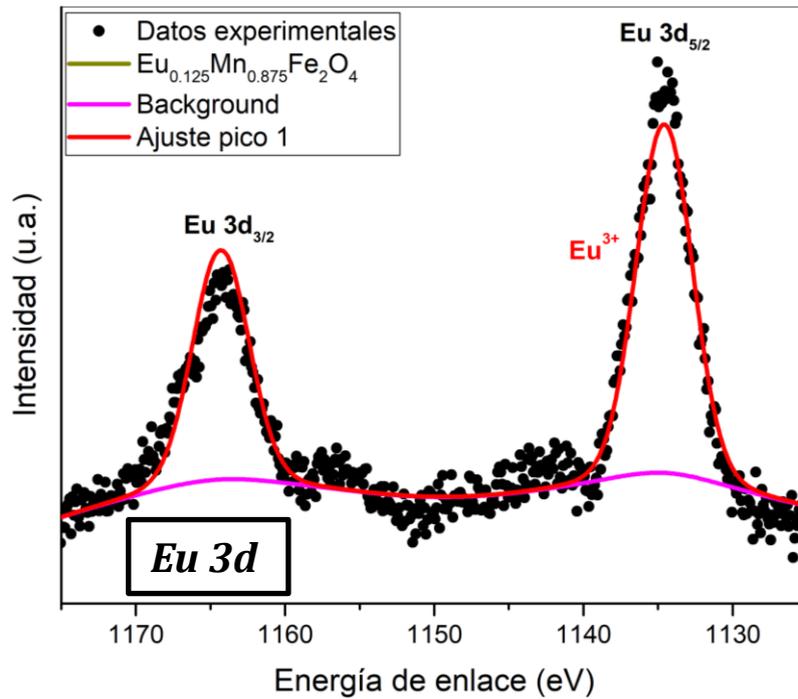


Figura 2.43. Espectro XPS de alta resolución del orbital $Eu\ 3d$ en $Eu_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$.

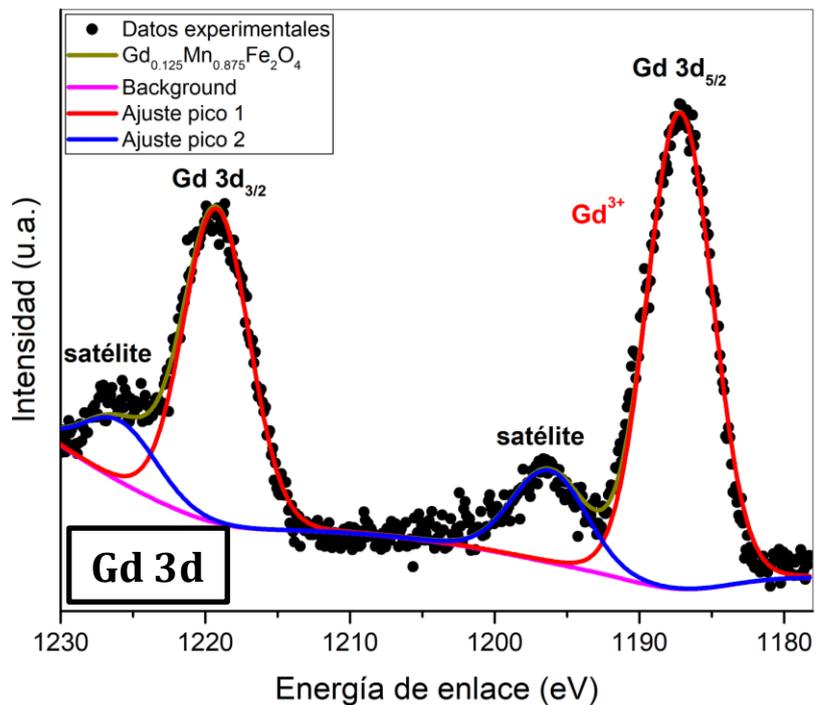


Figura 2.44. Espectro XPS de alta resolución del orbital $Gd\ 3d$ en $Gd_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$.

En el caso de la ferrita $Dy_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ las deconvoluciones evidencian que el orbital $Dy\ 3d$ (Figura 2.45) está constituido por el doblete $Dy\ 3d_{5/2}$ (1296.01 eV) y $Dy\ 3d_{3/2}$ (1334.65 eV) [91–94], cuyo único estado de oxidación es +3 en la estequiometría.

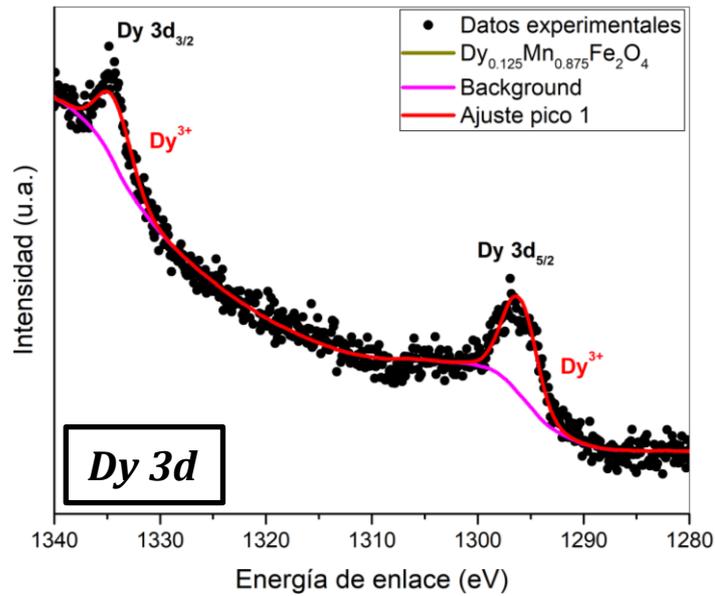


Figura 2.45. Espectro XPS de alta resolución del orbital $Dy\ 3d$ en $Dy_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$.

El espectro XPS de alta resolución del $Yb\ 4d$ de la ferrita con estequiometría $Yb_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ se muestra en la Figura 2.46, donde las señales se pudieron descomponer en 6 picos mediante deconvoluciones. De acuerdo con los reportes en la literatura, los picos 3 y 6, localizados en los valores de energía de enlace 192.56 eV y 182.83 eV, están asociados a la presencia de Yb^{2+} , ocupando los sitios de red tetraédricos; mientras que los picos 1 (184.95 eV), 2 (188.54 eV), 4 (198.80 eV) y 5 (206.01 eV) corresponden al $Yb(III)$ que podría estar localizado en los sitios de red octaédricos [95–97].

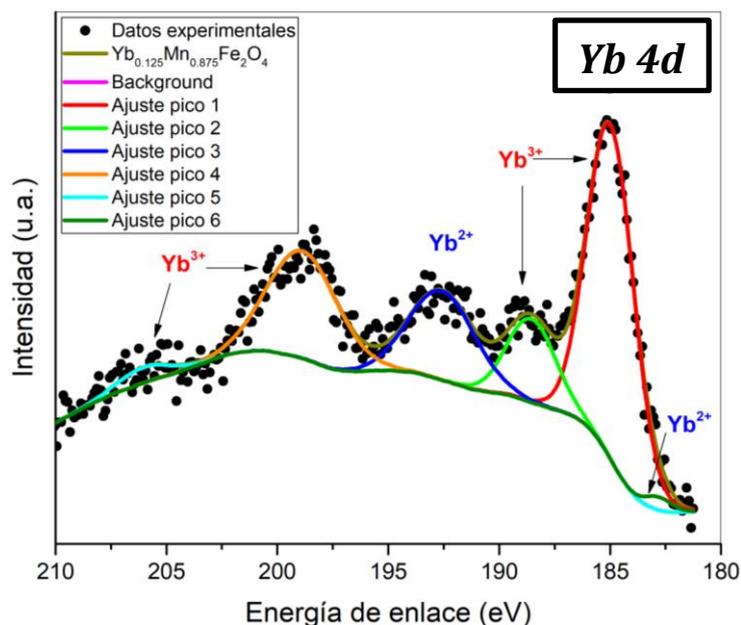


Figura 2.46. Espectro XPS de alta resolución de $Yb\ 4d$ en $Yb_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$.

En la sección de ‘Anexos 1’ se incluye el análisis semicuantitativo de los resultados obtenidos por XPS en los que se presenta la distribución iónica con sus respectivos estados de oxidación para los sitios de red con simetría tetraédrica y octaédrica. De manera general se puede observar que debido a la presencia de los diferentes estados de oxidación de los elementos lantánidos se promueve una distribución aleatoria de los iones de Fe y Mn con los estados de oxidación +2 y +3, lo cual se correlaciona con la disminución de la magnetización de saturación en las ferritas donde se promovió la sustitución de los elementos lantánidos respecto a la ferrita de manganeso sin dopar. El análisis semicuantitativo ha sido útil para comprobar que los porcentajes atómicos de las especies atómicas en cada ferrita tienen bajos valores de desviación respecto a las estequiometrias nominales.

En la Figura 2.47 se presenta el espectro de la banda de valencia (BV) obtenido por XPS de todas las ferritas sintetizadas. En todos los espectros se puede observar que no existen estados ocupados en el nivel de Fermi (0 eV), así mismo, no se alcanza a percibir un cambio significativo en la distribución gráfica de los espectros donde se realizó la incorporación de los elementos lantánidos con respecto a la ferrita MnFe_2O_4 .

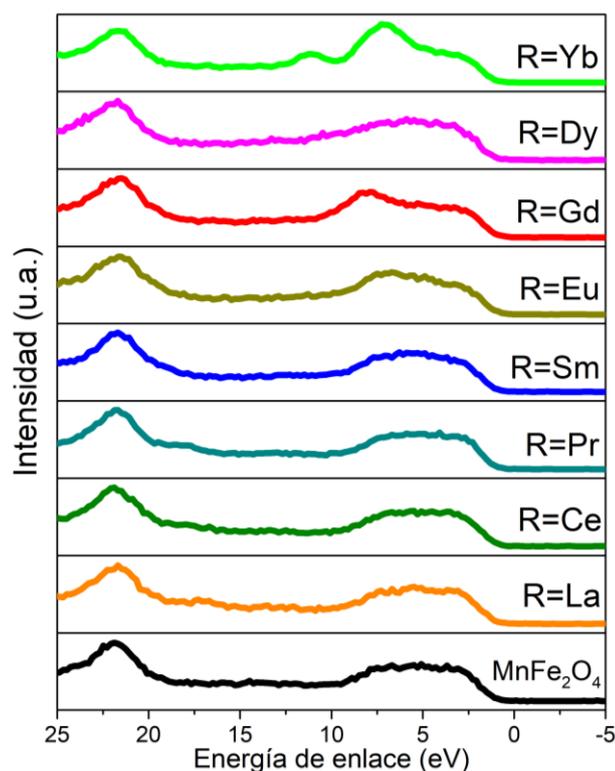


Figura 2.47. Espectro de la banda de valencia obtenido por XPS para las ferritas MnFe_2O_4 y $R_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$, donde $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ e Yb .

En el Capítulo 3 se aborda con mayor detalle la discusión y correlación de los resultados de los espectros de la banda de valencia obtenidos por XPS con respecto a las propiedades electrónicas obtenidas mediante los cálculos computacionales.

2.7.2.5. Análisis por espectroscopia UV-Vis

La Figura 2.48(a) muestra la respuesta óptica de las ferritas nanométricas analizadas por UV-vis. La ferrita MnFe_2O_4 exhibe una banda de absorción a 689 nm, sin embargo, la presencia de lantano en las ferritas promueve un ligero desplazamiento de esta banda de absorción hacia valores de longitud de onda más bajos, es decir, hay un pequeño incremento en la energía de la banda prohibida en las ferritas donde el lantano sustituye a los iones de hierro o manganeso.

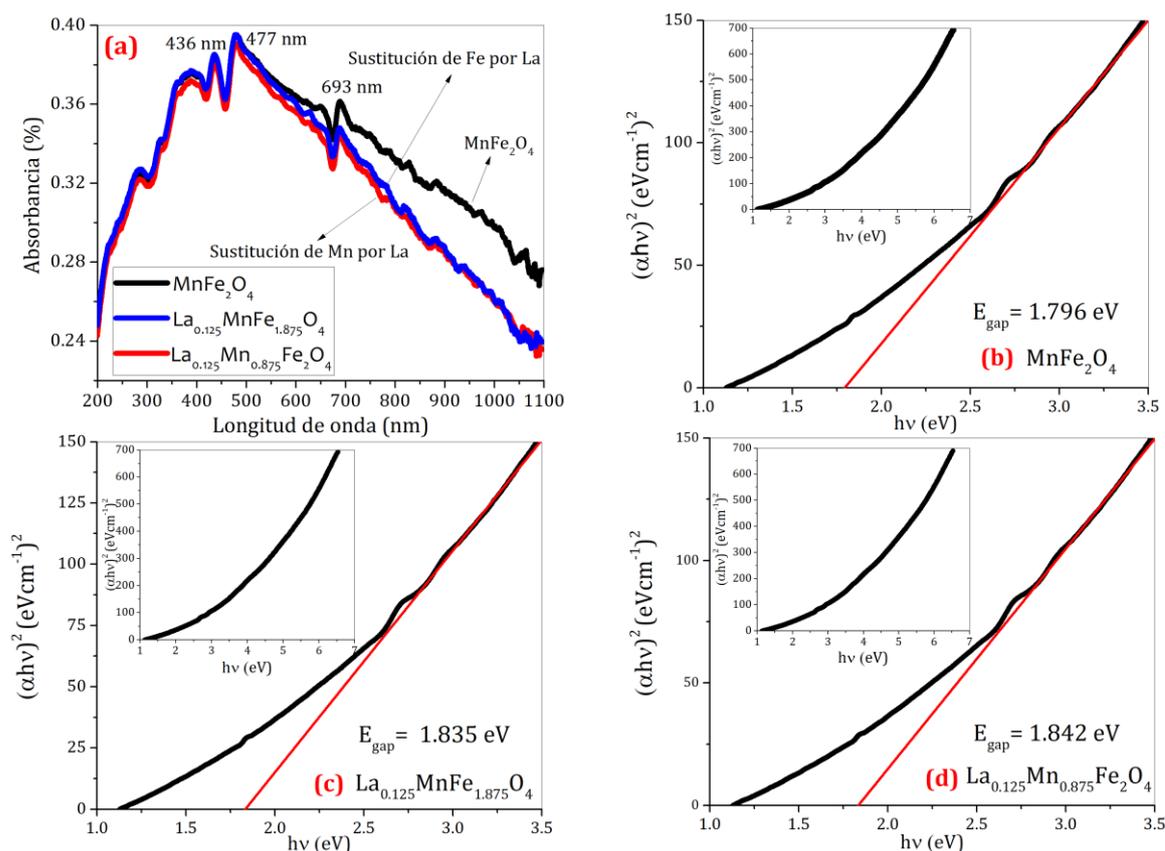


Figura 2.48. (a) Espectros de absorción UV-vis y gráficas de Tauc de las ferritas (b) MnFe_2O_4 , (c) $\text{La}_{0.125}\text{MnFe}_{1.875}\text{O}_4$ y (d) $\text{La}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Las gráficas de Tauc asociadas a las ferritas MnFe_2O_4 , $\text{La}_{0.125}\text{MnFe}_{1.875}\text{O}_4$ y $\text{La}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se presentan en la Figura 2.48(b-d) y los valores de la banda de

energía prohibida (E_g) son 1.796, 1.835 y 1.842 eV, respectivamente. De acuerdo con estos resultados, no es posible determinar una diferencia clara del efecto de la sustitución de iones de Mn o Fe por iones de La en la estructura de la ferrita sobre la banda de energía prohibida, ya que la diferencia es de solo 0.007 eV. El valor de la brecha en las ferritas nanométricas de manganeso dopadas con La aumenta con la presencia de iones La^{3+} . Esto puede deberse a que la recombinación del hueco de electrones en estas ferritas es menor que la correspondiente a la ferrita de Mn. Una discusión más detallada sobre la comparación y correlación de los valores de E_g determinados experimentalmente con los cálculos computacionales se presenta en la sección correspondiente a las propiedades electrónicas.

2.8. Conclusiones

El análisis de las variables que afectan el proceso de síntesis por el método de sol-gel ha permitido definir los parámetros adecuados para la obtención de las ferritas de manganeso con incorporación de los iones lantánidos ($R = \text{La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Yb}$). La validación de los procedimientos experimentales se ha dado mediante la interpretación de los resultados de XRD, donde se ha comprobado la presencia de materiales cerámicos con una única fase cristalina tipo espinela, es decir, los iones lantánidos se han incorporado a los sitios de red de las ferritas, sustituyendo los iones de hierro y manganeso.

Se confirmó que todas las ferritas obtenidas presentan respuesta magnética y que los iones de los elementos lantánidos (R), al incorporarse a la red de la ferrita de Mn, fomentan una reducción de la intensidad del momento magnético total de las nanopartículas, lo cual se refleja en una disminución de la magnetización de saturación, magnetización remanente y campo coercitivo, es decir, la respuesta magnética de los materiales obtenidos es cercana al régimen superparamagnético.

El estudio mediante XPS ha permitido discutir con mayor profundidad el efecto de la incorporación de los iones lantánidos a la red de la ferrita de Mn, así como la respectiva distribución de los iones con sus estados de oxidación en la red de la ferrita. El incremento de la distribución aleatoria de los estados de oxidación en la red de las ferritas está asociado

con la disminución de la magnetización de saturación en las ferritas dopadas con los elementos lantánidos, ya que se reduce la probabilidad de estados electrónicos disponibles en los orbitales externos, los cuales contribuyen mayoritariamente a la magnitud del momento magnético neto de los materiales. En el capítulo 3 se discute con mayor detalle esta hipótesis.

Los resultados obtenidos en esta fase del proyecto evidenciaron que los materiales más promisorios para su posible aplicación en el tratamiento de hipertermia son las ferritas con bajos contenidos de elementos lantánidos, es decir, las nanopartículas con estequiometría nominal $R_{0.05}MnFe_{1.95}O_4$ y $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb .

Capítulo III

Estudio teórico mediante cálculos computacionales

3.1. Introducción

Todos los materiales están formados por átomos, y éstos a su vez están constituidos por un núcleo cargado positivamente y electrones cargados negativamente. En los sólidos, los átomos están empaquetados y arreglados de acuerdo con la disposición de una red regular. Los átomos están tan juntos que las capas electrónicas de los átomos vecinos se superponen ^[98]. De esta manera, la estructura electrónica de un sólido puede ser deducida por los átomos que la constituyen. Muchas propiedades de los sólidos son determinadas por el comportamiento de los electrones en las bandas que tienen cerca al nivel de Fermi, que describe el nivel de energía superior ocupado por electrones a la temperatura del cero absoluto. Asumiendo el conocimiento del tipo de átomos que componen un material, se pueden aprovechar recursos computacionales para responder dos preguntas básicas:

- ¿Cuál es la estructura atómica del material?
- ¿Cuáles son las propiedades electrónicas del material?

Existen diferentes métodos computacionales que se han desarrollado para dar respuesta a estas preguntas, los cuales se pueden dividir en dos clases:

- Los métodos empíricos o semiempíricos, los cuales dependen directamente de cantidades empíricas o experimentales.
- Los métodos de primeros principios o *ab initio*, los cuales no usan ninguna cantidad empírica o derivada experimentalmente.

3.2. Antecedentes

La investigación de las ferritas y la modificación de su estructura con la incorporación de elementos aleantes o dopantes mediante estudios teóricos ha generado interés y estos estudios han permitido predecir algunas propiedades fundamentales de estos materiales. Una de las metodologías que ha tenido mayor auge en las últimas dos décadas, considera el uso de cálculos computacionales por primeros principios. Estas metodologías están basadas en la mecánica cuántica y permiten resolver una ecuación similar al formalismo de Schrödinger para hallar el estado fundamental de un sistema, con el cual es posible modelar y estudiar el comportamiento de los materiales.

Algunos estudios apoyados en primeros principios sobre la modificación de estructuras tipo espinela se complementan con sus respectivos análisis cualitativos y cuantitativos sobre sus propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales. Así como existen diversos tipos de métodos de síntesis para estos materiales, también hay diferentes metodologías y herramientas computacionales *ab initio* para estudiar las propiedades basales de estos sistemas. Se han utilizado herramientas computacionales como *CASTEP* para el estudio de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [99], $\text{In}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [100], ZnFe_2O_4 [101]. Mediante *SIC-LSD* se reporta el estudio de MnFe_2O_4 [102] y ferritas de espinela como Fe_3O_4 , CoFe_2O_4 y NiFe_2O_4 [59,102]. Por otra parte, el paquete computacional *Wien2k* ha sido usado en el estudio de materiales con la estequiometría $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ [103], SnFe_2O_4 [104] y MnFe_2O_4 [105], mientras que el paquete *VASP* ha sido empleado en el estudio de la ferrita MnFe_2O_4 [3].

3.3. Métodos de primeros principios: *ab initio*

Los cálculos de estructura electrónica por primeros principios inician con las bases de la ecuación de Schrödinger, la cual gobierna los fenómenos cuánticos a nivel no relativista. Para estudiar la situación de un material con muchos átomos es necesario considerar el problema de muchos cuerpos. El Hamiltoniano del sistema contiene la energía cinética del núcleo y los electrones, así como los tipos de interacciones entre electrón-electrón, electrón-núcleo y núcleo-núcleo. Si consideramos un sistema con N_c núcleos de iones

enlazados en un sólido por N_e de valencia, el Hamiltoniano no relativista de muchos cuerpos está representado por la Expresión 3.1 ^[106].

$$H = \sum_{I=1}^{N_c} \frac{\nabla^2 I}{2M_I} + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla^2 I}{2m_e} + V_{ee}(\{\mathbf{r}\}) + V_{eI}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) + V_{II}(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (3.1)$$

Donde V_{ee} , V_{II} y V_{eI} son las interacciones electrón-electrón, núcleo-núcleo y electrón-núcleo, respectivamente. La función de onda (Ecuación 3.2) para un sistema de muchas partículas depende de las coordenadas entre los núcleos y los electrones ^[106].

$$\Psi = \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N_e}; \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_{N_e}) \quad (3.2)$$

De acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer, el núcleo, el cual es mucho más pesado que los electrones, se mueve relativamente más despacio y puede ser tratado como un sistema estacionario, mientras que los electrones se mueven respecto a los núcleos ^[107]. Entonces, los núcleos pueden ser considerados fijos, lo cual se hace posible solucionar la ecuación de Schrödinger para la función de onda de solamente los electrones. Ahora bien, en lugar de escribir la función de onda como la Expresión 3.2 se puede hacer uso del *producto de Hartree*, con el cual una función de onda se puede describir como un producto de funciones de onda, una para cada electrón ^[108]. De esta manera, la función de onda queda dependiendo de 3 coordenadas y no de $3N$ coordenadas tal como se muestra en la Ecuación 3.3.

$$\Psi(\mathbf{r}) = \Psi_1(\mathbf{r})\Psi_2(\mathbf{r}) \dots \Psi_{N_e}(\mathbf{r}) \quad (3.3)$$

Finalmente, la ecuación de Schrödinger para los electrones queda definida como la Expresión 3.4 ^[106].

$$-\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{\nabla^2 I}{2m_e} + V_{ee}(\{\mathbf{r}_i\}) + V_{eI}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \right] \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = E_e(\{\mathbf{R}_I\})\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (3.4)$$

La energía total del sistema es la sumatoria de la energía correspondiente a los electrones y núcleos. La energía mínima del sistema representa a la energía del estado fundamental o basal.

3.4. Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT)

La Teoría de la Funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés), es un método basado en la mecánica cuántica que permite resolver la ecuación de Schrödinger y hallar el estado fundamental del sistema. Mediante este método (DFT) es posible modelar y estudiar el comportamiento de los materiales. El estado fundamental se define como el estado en el cual el sistema tiene la menor energía posible. Esta teoría se aplica a sistemas de muchos cuerpos y considera la interacción entre electrones y núcleos. El estado fundamental puede hallarse al resolver dicha ecuación, la cual es una ecuación diferencial parcial que describe el comportamiento de un estado cuántico de un sistema físico ^[109].

La teoría de la funcional de la densidad es una formulación dada por Hohenberg, Kohn y Sham, quienes describen las propiedades del estado fundamental de sistemas de muchos electrones en términos de la densidad de electrones. Consideran el Hamiltoniano de un sistema estacionario de muchos cuerpos ^[106,108], tal como se describe en la Ecuación 3.5:

$$\widehat{H}_v = \widehat{T} + \widehat{V} + \widehat{W} = \sum_{i=1}^N -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) + \sum_{i>j}^N w(|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|) \quad (3.5)$$

donde los términos de izquierda a derecha representan la energía cinética de los electrones, el potencial externo y la interacción de dos partículas, respectivamente. El subíndice v indica que se considera el Hamiltoniano como una funcional del potencial externo $v(\mathbf{r})$.

El módulo cuadrado de la función de onda se interpreta como la densidad de probabilidad, con este valor es posible determinar una cantidad de mucha importancia, la cual es llamada densidad de electrones ^[108] (Ecuación 3.6).

$$n(\mathbf{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |\Psi_i|^2 = 2 \sum_{i=1}^N \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.6)$$

3.4.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los teoremas de Hohenberg-Kohn son parte fundamental en la formulación de DFT. En términos matemáticos, las funciones de onda del estado fundamental Ψ son una funcional de la densidad de estados fundamental $n(\mathbf{r})$. La densidad $n(\mathbf{r})$ corresponde a un estado fundamental no degenerado ^[60].

3.4.1.1. Primer teorema de Hohenberg-Kohn

Existe una correspondencia uno a uno entre el potencial $V(\mathbf{r})$ correspondiente a la interacción entre núcleos-electrones y la densidad de electrones para el estado fundamental $n(\mathbf{r})$ ^[60] (Ecuación 3.7). Es decir, la energía del estado basal obtenida a partir de la solución de la ecuación de Schrödinger es una única funcional de la densidad de electrones.

$$n(\mathbf{r}) \rightarrow V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \quad (3.7)$$

De acuerdo con este teorema, la funcional de la energía total del estado base es expresada como:

$$E[n(\mathbf{r})] = E_{\text{Ie}}[n(\mathbf{r})] + T[n(\mathbf{r})] + E_{\text{ee}}[n(\mathbf{r})] \quad (3.8)$$

$$E[n(\mathbf{r})] = \int V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})] \quad (3.9)$$

La funcional de la energía total del estado basal tiene contribuciones de las funcionales de energía de interacción entre núcleos-electrones, energía cinética de los electrones y energía de interacción entre electrón-electrón. Estos dos últimos términos se agrupan en un término conocido como funcional universal $F_{\text{HK}}[n(\mathbf{r})]$, el cual no depende de potenciales externos y su forma explícita se desconoce ^[98].

Ahora bien, el primer teorema de Kohn y Hohenberg dice que la funcional de la densidad existe, pero no dice cuál es ni cómo se determina.

3.4.1.2. Segundo teorema de Hohenberg-Kohn

Este teorema plantea que si $n(\mathbf{r})$ es normalizada al número de partículas en el sistema, entonces la energía total del sistema $E[n(\mathbf{r})]$ se minimiza sí y solo sí $n(\mathbf{r})$ es la densidad de estados fundamental exacta ^[98]. Es decir, la densidad de electrones que minimiza la funcional de la energía de estado basal es la densidad de electrones verdadera y corresponde a la solución de la ecuación de Schrödinger. Esto quiere decir que, si se conociera la funcional energía, la densidad de electrones se puede variar en un proceso iterativo hasta que la funcional se minimice. Esto daría la densidad correcta de electrones.

3.4.2. Ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn-Sham son un conjunto de expresiones matemáticas que permiten calcular el valor aproximado de la densidad de electrones correcta, cada ecuación involucra sólo un electrón. En el esquema de Kohn-Sham, la densidad de electrones en el estado fundamental puede ser expresada por ecuaciones que no toman en cuenta las interacciones entre electrones. Este sistema simplificado tiene la misma densidad electrónica $n(\mathbf{r})$ que el sistema original ^[107]:

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + E_{ee}[n(\mathbf{r})] \quad (3.10)$$

Introduciendo la contribución no clásica a la funcional de energía de interacción electrón-electrón, E_{ncl} , incluyendo también la componente clásica de la funcional de energía de interacción electrón-electrón $J[n(\mathbf{r})]$, la Expresión 3.10 queda definida como:

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = T[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{ncl}[n(\mathbf{r})] \quad (3.11)$$

Kohn y Sham propusieron que:

$$F_{HK}[n(\mathbf{r})] = T_S[n(\mathbf{r})] + J[n(\mathbf{r})] + E_{XC}[n(\mathbf{r})] \quad (3.12)$$

Donde T_S representa la funcional de energía cinética para un sistema similar pero no interactuante, mientras que E_{XC} se denomina energía de intercambio y correlación y contiene los valores que son desconocidos de la funcional universal.

El potencial de intercambio y correlación puede ser formalmente definido como una funcional derivativa de la energía de intercambio y correlación con respecto a la densidad de electrones ^[98], tal como se representa en la Ecuación 3.13:

$$V_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{XC}[n(\mathbf{r})]}{\delta n(\mathbf{r})} \quad (3.13)$$

Para minimizar la funcional de energía del estado fundamental, se deben satisfacer las ecuaciones de Kohn y Sham, que son de la forma presentada en la Ecuación 3.14, así:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \right\} \Psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \quad (3.14)$$

El primer potencial $V(\mathbf{r})$ es conocido y define la interacción entre el electrón y los núcleos. El potencial $V_H(\mathbf{r})$ se denomina potencial de Hartree y describe la repulsión entre el electrón descrito y los demás electrones. La forma verdadera del potencial de intercambio y correlación no se conoce, por tal motivo se utilizan aproximaciones (*LDA*, *LSDA*, *GGA*) para determinarlo ^[110–112].

3.4.2.1. Aproximación de Densidad Local (*LDA*)

La energía de intercambio y correlación se puede tomar en forma aproximada en un punto r asumiendo que es la misma que en otro gas de electrones con la misma densidad en el mismo punto r ^[110], así:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) E_{unif}[\rho(r)] \quad (3.15)$$

Para $E_{unif}[\rho(r)]$ asumida como la funcional de energía de un gas de electrones con densidad $\rho(r)$.

3.4.2.2. Aproximación de Densidad Local de Spin (LSDA)

Es una aproximación más general que *LDA*, también considera la polarización de espín distinguiendo entre los electrones con el espín en estado *up* y *down* ^[112] y es la siguiente:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(r)_{up}, \rho(r)_{down}] = \int dr [\rho(r)_{up}, \rho(r)_{down}] E_{unif}[\rho(r)_{up}, \rho(r)_{down}] \quad (3.16)$$

3.4.2.3. Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)

Esta aproximación es más sofisticada debido a que asume las contribuciones de cada volumen que dependen de la densidad local, así que trata la desviación de las densidades electrónicas a partir de un gradiente ^[111], tal como se muestra en la Ecuación 3.17:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r), |\Delta\rho(r)|] = \int dr \rho(r) F_{xc}[\rho, |\Delta\rho(r)|] \quad (3.17)$$

donde $F_{xc}[\rho, |\Delta\rho|]$ es un valor parametrizable.

A partir de estas aproximaciones es posible determinar la funcional de energía total para un determinado sistema de electrones. Sin embargo, se necesita escoger una base para los orbitales de Kohn-Sham y resolver dichas ecuaciones.

3.4.3. Teorema de Bloch y ondas planas

El cálculo de la función de onda para describir el movimiento de cada uno de los electrones interactuantes en un sólido resulta muy laborioso. Bloch resolvió este problema usando las propiedades de simetría de los cristales ^[113,114]. El teorema de Bloch utiliza la periodicidad de un cristal para calcular la función de onda de los electrones en la celda unitaria de un cristal, considerando algunas cuestiones:

- Los electrones son independientes, no interactúan entre sí y cada uno satisface la ecuación de Schrödinger para un potencial periódico.
- Los átomos del cristal forman una estructura periódica y ocupan las posiciones de una red de Bravais denotadas por el vector \vec{r} .

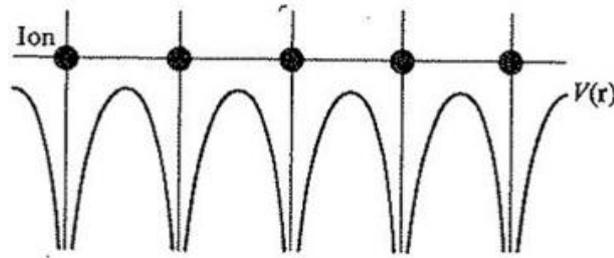


Figura 3.1. Esquema de una red periódica y el potencial ^[114].

- Debido al ordenamiento de los átomos, el potencial del cristal es una función periódica que se cumple para todo vector \vec{R} de traslación de la red:

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (3.18)$$

El teorema de Bloch afirma que las funciones de onda electrónicas para un potencial periódico deben expresarse como el producto de una función de onda plana con la periodicidad de la red cristalina. Para el vector de onda \mathbf{k} la función de Bloch toma la forma dada por la Expresión 3.19 ^[113].

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.19)$$

donde \mathbf{k} representa el vector de onda, y la función de Bloch, $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, puede ser una función periódica cualquiera, cuya periodicidad \mathbf{R} es la misma que la de la red cristalina. La función de Bloch viene determinada por la resolución de la ecuación de Schrödinger, sin embargo, no es necesario saber la forma analítica de esta función para abordar el tratamiento de un sólido. Considerando su periodicidad se tiene que $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$, de modo que la ecuación anterior se puede reescribir ^[113] como se describe a continuación:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (3.20)$$

De este modo, para evaluar la solución en un determinado valor de \mathbf{k} se debe realizar la sumatoria de un número infinito de valores de \mathbf{G} (vector de la red recíproca), lo cual se dificulta para cualquier cálculo numérico. Por esta razón es que estas sumatorias se pueden tratar como ondas de energía:

$$E = \frac{\hbar^2 |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2}{2m} \quad (3.21)$$

Se debe asumir una energía de corte para acotar la sumatoria considerando las soluciones que poseen energía cinética menor que un valor referido, la cual se denomina energía de corte (Ecuación 3.22).

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 G_{cut}^2}{2m} \quad (3.22)$$

Sin embargo, el uso de conjuntos de base de ondas planas representa una desventaja porque el número de funciones que se requieren para describir con mayor exactitud las funciones de onda atómicas cercanas al núcleo sería mayor, ya que los potenciales y funciones de onda cerca al núcleo cambian rápidamente ^[110].

3.4.3.1. Método de Ondas Planas Aumentadas (APW)

Este método considera una partición del espacio real, dividiendo la celda unitaria en dos regiones: esferas atómicas no traslapadas y la zona intersticial entre las esferas. Este procedimiento realiza una expansión en ondas planas en la zona intersticial y aproxima la solución de la ecuación de Schrödinger del cristal mediante una expansión de la función de onda en ondas planas con la misma energía. Sin embargo, las bandas de energía para un punto fijo \mathbf{k} no se pueden obtener mediante una sola diagonalización ^[110].

3.4.3.2. Método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (LAPW)

Este método se caracteriza por utilizar el método APW con algunas modificaciones, ya que considera las funciones base como continuas al igual que sus derivadas, emparejándolas a una función radial para un valor fijo de energía. Para LAPW las funciones son combinaciones lineales de las funciones radiales. Este método

garantiza una convergencia rápida y de mayor exactitud, ya que las ondas planas forman un conjunto completo ^[110].

3.4.4. Pseudopotenciales

La confiabilidad de los cálculos computacionales se evalúa mediante la correspondencia con resultados observables experimentalmente. Para optimizar los procesos computacionales e incrementar la confiabilidad de los cálculos *ab initio* es necesario reemplazar los núcleos por iones mediante pseudopotenciales, los cuales se utilizan como una aproximación para la descripción simplificada de sistemas complejos. El argumento considera que sólo los estados electrónicos de las capas externas de los átomos son quienes están involucrados en los enlaces, es decir, los electrones internos no varían su distribución cuando los átomos cambian de entorno químico ^[112]. Por esta razón se justifica suponer que los electrones de las capas internas están fijos y conservan su distribución, manteniéndose aislados en el medio del cristal.

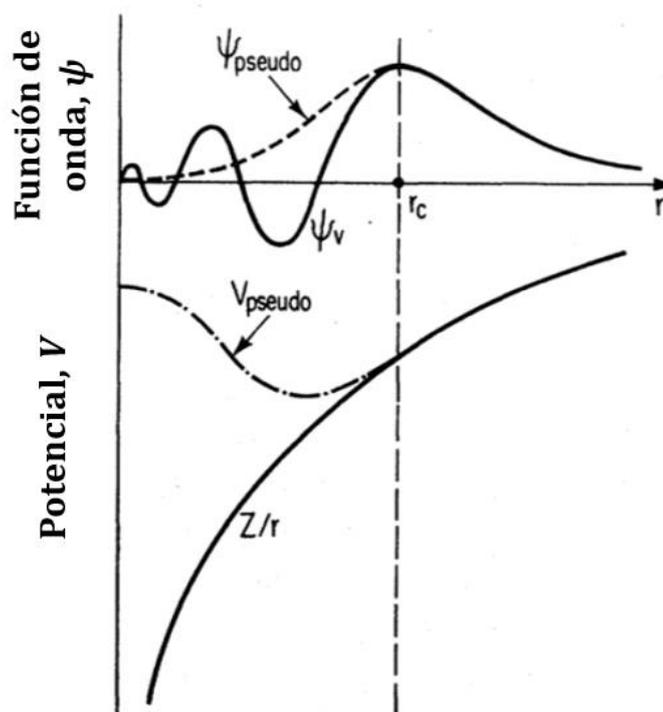


Figura 3.2. Representación esquemática del método de pseudopotenciales: líneas continuas: función de onda y potencial real (all-electron); líneas punteadas: pseudofunción de onda y pseudopotencial (frozen-core) ^[115].

La representación de la Figura 3.2 muestra en líneas punteadas la función de onda y el cálculo para un sistema *all-electron* para un cálculo de potenciales completos, mientras que en líneas continuas se muestra una aproximación conocida como *frozen-core*, la cual presenta dos fuertes ventajas: menos electrones tienen que ser tratados y menos estados propios de las ecuaciones de Kohn-Sham tienen que ser calculados. Existen varios métodos para optimizar los pseudopotenciales, es decir, que sí reproduzcan los autovalores y las autofunciones de onda *all-electron* para $r > r_c$ en distintas situaciones ^[115]. Las aproximaciones usadas deben ser consistentes con las empleadas para los cálculos con los pseudopotenciales obtenidos .

- **Método de Bachelet, Hamman y Schlüter:** el potencial real es definido para una configuración puntual haciendo cálculos atómicos con todos los electrones. Luego se varía dicho potencial para obtener las pseudofunciones usando las ecuaciones de Kohn-Sham ^[115].
- **Método de Kerker:** los cálculos parten de una pseudofunción de onda que cumpla con $r < r_c$, luego se calcula el pseudopotencial V_{ps} que la produce invirtiendo la ecuación de Schrödinger ^[115].

3.4.5. Ciclo de autoconsistencia

La solución de las ecuaciones de Kohn-Sham es posible al definir el potencial de Hartree, pero para definir el potencial de Hartree se requiere conocer la densidad de electrones, y para definir la densidad de electrones se deben conocer las funciones de onda de un solo electrón; así mismo, las funciones de onda de un solo electrón se obtienen al solucionar las ecuaciones de Kohn-Sham. La solución a este problema particular se obtiene mediante un proceso iterativo o de solución autoconsistente esquematizado en la Figura 3.3 ^[60].

Inicialmente se define una densidad de electrones inicial, denominada *densidad de prueba*, $n^{(0)}(\mathbf{r})$. Luego se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham usando la densidad de prueba. Se calcula la nueva densidad usando la solución a las ecuaciones de Kohn-Sham. Después se compara la nueva densidad con la densidad que se usó para resolver las

ecuaciones; si la diferencia entre éstas dos es mayor al valor de precisión, la densidad se actualiza y se sigue el proceso iterativo. Sí su valor coincide, el proceso iterativo finaliza y ésta es la densidad de electrones fundamental que se usa para calcular la energía del estado basal [60,108].

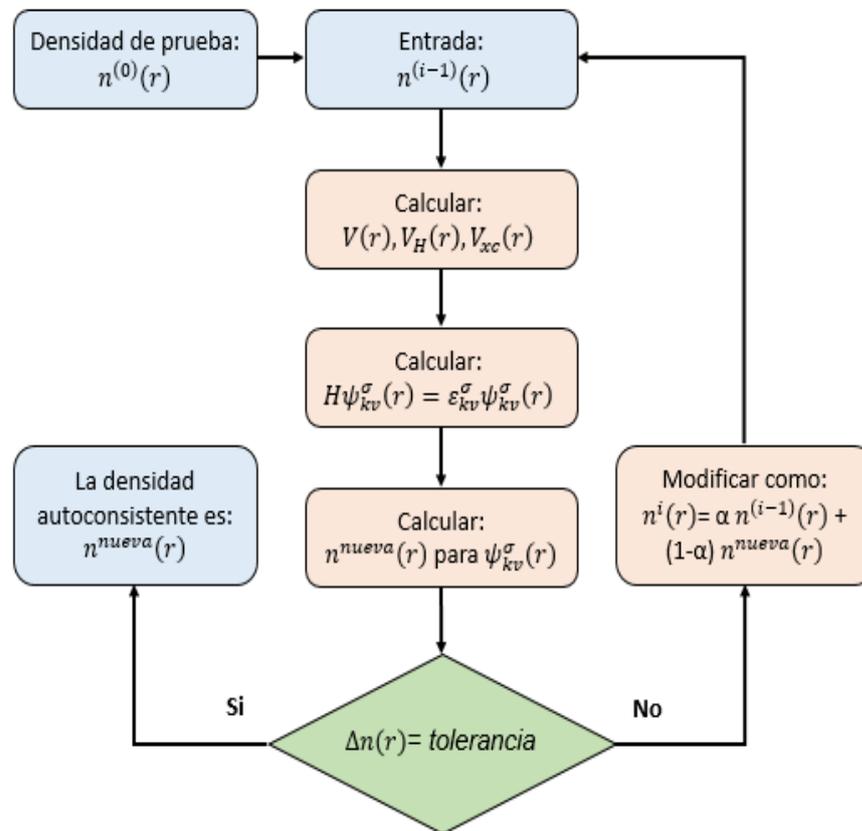


Figura 3.3. Esquema del ciclo de autoconsistencia usado para calcular la densidad de electrones [60].

Al calcular la densidad electrónica del estado basal, los cálculos deben converger. Se debe realizar un enmallado en el espacio k , es decir, definir los *puntos* k (k -points). Partiendo de este evento, se realizan optimizaciones de las estructuras base determinando una energía de corte. Posteriormente se puede realizar el cálculo y estudio de propiedades estructurales y electrónicas del material.

3.5. Metodología computacional

En este capítulo se presenta el desarrollo de los cálculos computacionales para las ferritas con estequiometría nominal MnFe_2O_4 y $\text{R}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para los iones R^{3+} (La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb), es decir, se evaluó la sustitución de Mn^{2+} por R^{3+} en la ferrita de Mn. Las configuraciones estequiométricas de las ferritas han sido seleccionadas para realizar la correlación precisa de los resultados experimentales con los obtenidos a partir de los estudios teóricos. Teniendo en cuenta que la celda unitaria de la ferrita tipo espinela contiene 8 moléculas de fórmula general AB_2O_4 , para realizar los cálculos computacionales y el modelado de la celda, la sustitución de un ion R por Mn equivale a 1/8 (es decir, 0.125) de los sitios de red con coordinación octaédrica disponibles para los iones metálicos. Las propiedades estructurales y magnéticas de los materiales obtenidos experimentalmente fueron evaluadas y correlacionadas con el estudio de las propiedades electrónicas obtenidas por cálculos DFT.

Los cálculos se han realizado utilizando el paquete computacional *VASP* (Vienna ab-initio Simulation Package) versión 5.4, el cual implementa DFT para realizar los respectivos cálculos. El paquete *VASP* adopta un set de base de ondas planas y basadas en la metodología *PAW* para la construcción de los pseudopotenciales, esta técnica es una generalización de los pseudopotenciales y métodos como *LAPW*, lo cual permite que los cálculos basados en DFT se realicen con mayor eficiencia computacional. El método *PAW* se combina típicamente con la aproximación *frozen-core*, en la cual se asume que los estados del núcleo no son afectados por el entrono químico del ion ^[116].

El paquete computacional *VASP* tiene 4 archivos de entrada: ***POSCAR***, archivo que contiene la geometría de la red y las posiciones iónicas, ***INCAR***, archivo de entrada central que determina qué hacer y cómo hacerlo, ***KPOINTS***, archivo que contiene los vectores de Bloch (*puntos k*) que se utilizarán para muestrear la zona de Brillouin en los cálculos y ***POTCAR***, archivo esencialmente contiene el pseudopotencial para cada especie atómica utilizada en el cálculo. La información de salida de *VASP* corresponde a la energía, parámetros de red, densidad de carga electrónica y momentos magnéticos en el estado fundamental.

El modelado de la estructura cristalina se estableció de acuerdo con la Figura 3.4, considerando la ocupación de los cationes en la red de acuerdo con la Tabla 3.1, que se reporta en la literatura como la distribución de cationes de energía más baja para la ferrita de manganeso tipo espinela inversa ^[3]. En las ferritas con estequiometría $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ se ha sustituido un ion de Mn por un ion lantánido en la posición Wyckoff $16d$ (B1).

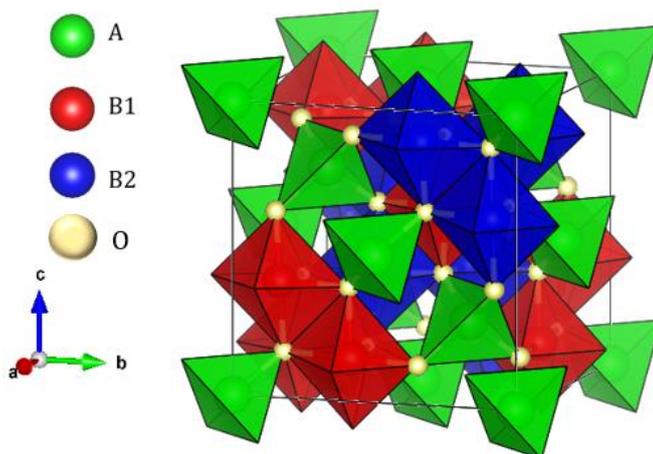


Figura 3.4. Celda cúbica de la estructura espinela con grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (227). Los sitios A con coordinación tetraédrica se indican en verde, mientras que los sitios octaédricos B1 y B2 se designan en rojo y azul, respectivamente ^[45].

Tabla 3.1. Distribución catiónica para la ferrita $MnFe_2O_4$ ^[3].

Sitio de red	Posición de Wyckoff	Ion	Dirección del momento magnético del espín
A	8b	Fe^{3+}	Up (\uparrow)
B1	16d	Fe^{3+}	Down (\downarrow)
B2	16d	Mn^{2+}	Down (\downarrow)

La energía de corte para todos los sistemas fue definida en 500 eV. El proceso de optimización de las estructuras se llevó a cabo modificando en el archivo *INCAR* la variable *ISIF*, inicialmente con un valor de 3, el cual considera la variación de las posiciones de los iones y el volumen de la celda. Por si fuera requerido, se estableció una nueva secuencia de relajación con valores de *ISIF*=2 (volumen de la celda no varía), luego *ISIF*=7 (volumen de la celda varía), partiendo de la estructura obtenida para el valor anterior, luego se llevó a cabo la relajación final de cada estructura

mediante $ISIF=2$. El valor para las interacciones de las fuerzas actuando sobre los iones se estableció en 0.01 eV/\AA para la convergencia de los cálculos.

Los cálculos se llevan a cabo en el espacio recíproco, para ello se definió una malla de puntos- k mediante el procedimiento *Monkhorst-Pack mesh* para un valor de $5 \times 5 \times 5$. Los cálculos de la energía de intercambio y correlación se llevaron a cabo mediante la parametrización de pseudopotenciales basados en la aproximación de gradiente generalizado (*GGA*), utilizando la funcional de correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof (*PBE*) [117].

La energía total y las propiedades estructurales, electrónicas y magnéticas de las ferritas se calcularon utilizando la metodología *GGA + U*, introduciendo los parámetros de corrección $U_{eff} = U - J$ mostrados en la Tabla 3.2. El parámetro de Hubbard (U) permite corregir las interacciones coulómbicas de los electrones, mientras que el parámetro de Hund y Stoner (J) está asociado al acoplamiento y degeneración de los orbitales para cada uno de los elementos de la red cristalina [118].

Tabla 3.2. Valores de U y J utilizados en los cálculos con la metodología *GGA+U*.

Elemento	Parámetro U (eV)	Parámetro J (eV)	Referencia
Fe	4.58	0.63	[119]
Mn	4.35	0.52	
O	8.35	1.18	
La	5.25	0.75	[37,120]
Ce	5.21	0.79	
Pr	5.16	0.84	
Sm	5.03	0.97	
Eu	5.09	0.91	
Gd	4.95	1.05	
Dy	4.90	1.10	
Yb	4.84	1.16	

3.6. Resultados y discusión

En esta sección se presentan algunos resultados correspondientes al Capítulo 2, con el objetivo de correlacionar y comparar los resultados experimentales con los obtenidos mediante los cálculos computacionales por DFT. Los resultados que se han discutido corresponden a las técnicas de caracterización XRD, VSM, y banda de valencia por XPS de las ferritas MnFe_2O_4 y $\text{R}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$, donde R = (La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Yb) obtenidas por el método sol-gel.

El parámetro de red obtenido experimentalmente en este trabajo (8.39 Å) está dentro del rango de valores reportados para nanopartículas de MnFe_2O_4 obtenidas experimentalmente (8.37 – 8.52 Å) [11,12,14,18,28,121]. Del mismo modo, el valor obtenido en este trabajo mediante VASP (8.54 Å) es coherente con el rango de valores reportados por otros autores en cálculos basados en DFT (8.49 – 8.55 Å) [3,105,122,123] para la ferrita de manganeso. Adicionalmente, se puede apreciar que los valores teóricos calculados para todas las ferritas son ligeramente mayores que los obtenidos experimentalmente debido a que los cálculos computacionales que se realizaron no consideran los efectos de la entropía ni la temperatura. Además, el porcentaje de error en los cálculos teóricos es debido a los parámetros U y J empleados en la metodología $GGA + U$, ya que se favoreció la corrección de las propiedades electrónicas y magnéticas de las ferritas en lugar de las estructurales. De acuerdo con la información presentada en la Tabla 3.3, la sustitución de manganeso por iones lantánidos promueve la expansión de la red cristalina y reduce la magnitud del momento magnético neto de las ferritas.

El valor experimental del momento magnético para todas las ferritas se calculó utilizando la relación entre la magnetización de saturación (M_s) y el peso molecular (M), según la Expresión 3.23.

$$\mu_B = \frac{M \cdot M_s}{5585} \quad (3.23)$$

Tanto el valor del parámetro de red como el momento magnético de cada ferrita se ha tabulado en la Tabla 3.3, donde se puede apreciar la comparación entre el valor experimental (a 300 K) y el calculado mediante VASP (a 0 K).

Tabla 3.3. Momento magnético neto y parámetro de red de las ferritas $MnFe_2O_4$ y $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$, para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb , obtenidas tanto experimentalmente como por DFT.

Ferrita	M_s ($\mu_B/f.u.$)		Parámetro de red (Å)	
	300K	0K	300K	0K
$MnFe_2O_4$	1.972 ± 0.001	4.138 ± 0.001	8.3982 ± 0.001	8.540 ± 0.001
R = La	1.607 ± 0.001	3.655 ± 0.001	8.502 ± 0.001	8.603 ± 0.001
R = Ce	1.658 ± 0.001	3.876 ± 0.001	8.579 ± 0.001	8.623 ± 0.001
R = Pr	1.569 ± 0.001	3.648 ± 0.001	8.571 ± 0.001	8.605 ± 0.001
R = Sm	1.536 ± 0.001	3.669 ± 0.001	8.609 ± 0.001	8.693 ± 0.001
R = Eu	1.719 ± 0.001	3.902 ± 0.001	8.581 ± 0.001	8.648 ± 0.001
R = Gd	1.572 ± 0.001	3.894 ± 0.001	8.668 ± 0.001	8.717 ± 0.001
R = Dy	1.643 ± 0.001	3.735 ± 0.001	8.615 ± 0.001	8.709 ± 0.001
R = Yb	1.554 ± 0.001	3.487 ± 0.001	8.676 ± 0.001	8.728 ± 0.001

Para correlacionar correctamente los resultados experimentales y teóricos en este trabajo, se ha procedido a validar los valores calculados y medidos experimentalmente con los reportes de otros autores para la ferrita de manganeso. El valor experimental de M_s (300 K) para la ferrita $MnFe_2O_4$ en este trabajo ($1.97 \mu_B/f.u.$) es coherente con el reportado ($2.03 \mu_B/f.u.$)^[28], sin embargo, en la literatura también se reportan valores de M_s (300 K) de 2.56 ^[11] y $2.92 \mu_B/f.u.$ ^[12] para la ferrita de manganeso, donde las condiciones y el proceso de síntesis influyen en la variación de los valores medidos. El momento magnético calculado en este trabajo mediante VASP ($4.14 \mu_B/f.u.$) puede ser definido como la magnetización neta de las ferritas sin contribución de la temperatura, es decir M_s (0 K). El valor M_s (0 K) de la ferrita $MnFe_2O_4$ obtenido en este trabajo se encuentra dentro del rango de valores reportados [$(3 \mu_B/f.u.)$ ^[3], $(4.60 \mu_B/f.u.)$ ^[59], $(4.70 \mu_B /f.u.)$ ^[122]] para cálculos teóricos basados en DFT. Por otra parte, los reportes experimentales para la misma ferrita a baja temperatura son referidos a condiciones donde M_s (3 K) adquiere valores de $3.93 \mu_B/f.u.$ ^[45] y para el caso de M_s (10 K) alcanza valores de 3.14 ^[11] y $4.34 \mu_B/f.u.$ ^[12], los cuales representan una ligera fluctuación respecto a los valores obtenidos por los cálculos con VASP.

La diferencia entre los valores de magnetización reportados y los obtenidos en este trabajo, pueden ser atribuidos a los cambios generados en el ordenamiento y distribución de los cationes dentro de la red cristalina de la espinela por la presencia de los iones lantánidos. Así mismo, la diferencia del orden de magnitud del momento magnético obtenido experimentalmente y el valor calculado por DFT para todas las ferritas (Tabla 3.3), es debida a los efectos de la temperatura, es decir, la magnetización tiene una dependencia de la temperatura $M(T)$, tal como lo predice la ley de Bloch en la Expresión 3.24 ^[11].

$$M(T) = M(0) \cdot [1 - BT^2] \quad (3.24)$$

Donde, T es la temperatura, $M(0)$ es la magnetización a 0 K and B es la constante de espín-onda del material.

La energía en el estado basal obtenida para cada ferrita mediante los cálculos de primeros principios ha sido empleada para determinar la entalpía de formación (ΔH_f), la cual está dada por la Expresión 3.25 ^[124].

$$\Delta H_f(A_x B_y C_z) = \Delta E(A_x B_y) = E(A_x B_y) - \left[\frac{x E(A_x) + y E(B_y)}{x + y} \right] \quad (3.25)$$

Para el caso de una ferrita mixta, la entalpía de formación por fórmula unitaria, Expresión 3.26, puede ser definida como la diferencia entre la energía total de la ferrita en bulto y la energía correspondiente a cada uno de los tipos de átomos, que constituyen la red en su estructura estable.

$$\Delta H_f(R_w Mn_x Fe_y O_z) = E(R_w Mn_x Fe_y O_z) - \Delta E(\gamma) \quad (3.26)$$

donde,

$$\Delta E(\gamma) = \left[\frac{w E(R_w) + x E(Mn_x) + y E(Fe_y) + z E(O_z)}{w + x + y + z} \right] \quad (3.27)$$

Tabla 3.4. Entalpía de formación de las ferritas $MnFe_2O_4$ y $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$, donde $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb , obtenidas por DFT.

Ferrita	Entalpía de formación	
	(eV/f.u.)	(kJ/mol)
$MnFe_2O_4$	-13.2268 ± 0.001	-1276.1919 ± 0.001
R = La	-12.6799 ± 0.001	-1223.4241 ± 0.001
R = Ce	-12.6418 ± 0.001	-1219.7480 ± 0.001
R = Pr	-12.7251 ± 0.001	-1227.7852 ± 0.001
R = Sm	-13.0927 ± 0.001	-1213.2532 ± 0.001
R = Eu	-12.4839 ± 0.001	-1204.5129 ± 0.001
R = Gd	-12.4763 ± 0.001	-1203.7796 ± 0.001
R = Dy	-12.7830 ± 0.001	-1233.3717 ± 0.001
R = Yb	-12.9350 ± 0.001	-1248.0375 ± 0.001

La entalpía de formación calculada para la ferrita de manganeso en este trabajo fue -13.227 eV/f.u. (equivalente a -1276.20 kJ/mol), mientras que el valor experimental (a 300 K) y teórico (a 0 K) reportado para este mismo material es -1311.78 y -1226.63 kJ/mol, respectivamente [125]. De acuerdo con la información presentada en la Tabla 3.4, la tendencia de los resultados obtenidos en este trabajo es similar a los valores reportados. En todas las ferritas donde se llevó a cabo la sustitución de Mn por elementos lantánidos, se obtuvieron valores negativos de ΔH_f , los cuales son ligeramente mayores que los correspondientes a la ferrita $MnFe_2O_4$, es decir, se requiere mayor energía para obtener un material con estequiometría tipo $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ que la propia ferrita de manganeso. Los valores negativos de la entalpía de formación indican que todos los materiales pueden ser considerados como fases estables. Teniendo en cuenta la anterior premisa, se puede afirmar que, bajo las condiciones planteadas en este trabajo, es posible llevar a cabo satisfactoriamente la sustitución de iones propuesta en la hipótesis de este proyecto de investigación doctoral, validando los resultados obtenidos experimentalmente.

En la Figura 3.5 se presenta el espectro de la banda de valencia (BV) obtenido por XPS de todas las ferritas sintetizadas. Los espectros BV representan la ocupación de los estados electrónicos de los materiales, los cuales son correlacionados y explicados detalladamente mediante los cálculos con DFT.

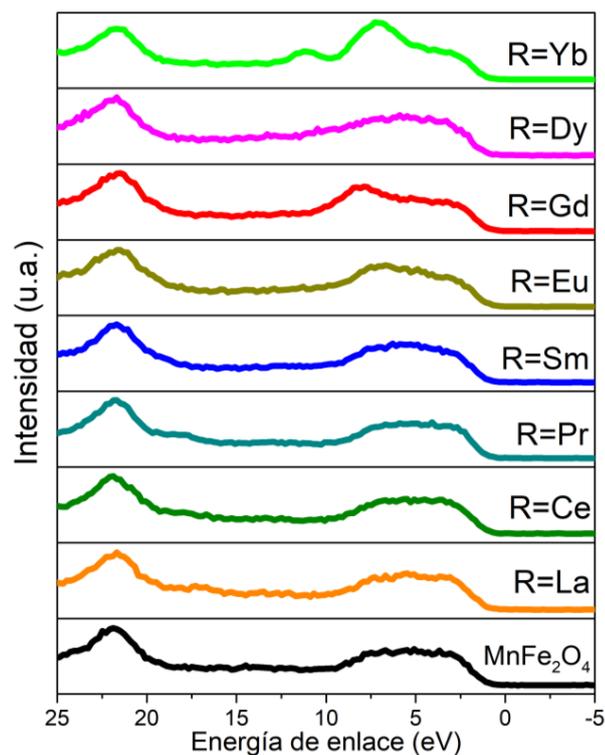


Figura 3.5. Espectro de la banda de valencia obtenido por XPS para las ferritas $MnFe_2O_4$ y $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$, donde $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb .

En los espectros de la *BV* de las ferritas $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$, el pico localizado entre 20 y 25 eV tiene un pequeño desplazamiento hacia valores mayores de energía de enlace debido a la presencia de los iones R^{3+} . Mediante los resultados de la densidad de estados electrónicos (*DOS* por sus siglas en inglés) obtenidos por DFT, ha sido posible determinar la naturaleza de las señales detectadas en los espectros *BV*. Los picos localizados en la región de 0 y 10 eV corresponden mayoritariamente a los orbitales *3d* del Fe y Mn, además de la presencia de los orbitales *O 2p* para todas las ferritas. El pico con bajos conteos detectado entre 15 y 17 eV en los espectros de $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ ($R = La$ y Pr) hace referencia a las señales de los orbitales *La 4p* y *Pr 4p*. En el caso de la ferrita con la incorporación de Yb, la señal del orbital *Yb 4p* está mayoritariamente localizada en el rango de 10 - 12 eV. Las señales de los demás iones lantánidos se localizan a valores cercanos a 20 eV, traslapándose con la señal correspondiente mayoritariamente al orbital *O 1s*.

En la Figura 3.6 se representa la densidad de estados total (*Total DOS*) y parciales (*Mn 3d*, *Fe 3d*, *O 1s*) de la ferrita $MnFe_2O_4$. Los momentos de espín correspondientes a los orbitales *Fe 3d* localizados en los sitios tetraédricos (T_d) son mayoritariamente antiparalelos a los

delimitados en los en los sitios octaédricos (O_h) para el $Fe\ 3d$ y $Mn\ 3d$, respectivamente. En la cercanía del nivel de Fermi, los estados electrónicos más próximos corresponden al $Fe\ 3d\ (O_h)$ con dirección positiva (up), mientras que los espines con dirección opuesta en la misma región son ocupados por $Mn\ 3d\ (O_h)$.

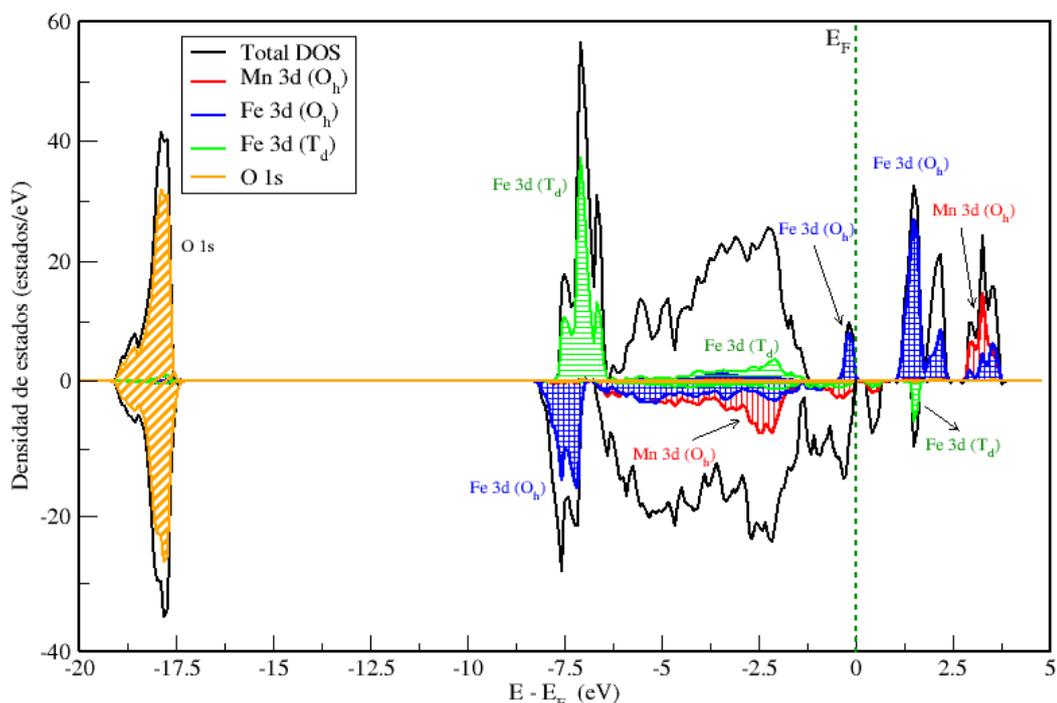


Figura 3.6. Densidad de estados electrónicas de la ferrita $MnFe_2O_4$.

En el espectro correspondiente a la ferrita de manganeso se observó la existencia de una banda prohibida cuya energía es 1.11 eV para el canal mayoritario, es decir, el espectro de la densidad de estados con los espines en dirección positiva. El valor obtenido mediante VASP en este trabajo es similar al reportado por diferentes autores para energía de banda óptica experimental en nanopartículas de la ferrita $MnFe_2O_4$ (1.25 – 1.60 eV) [126–130]. Por otra parte, en este trabajo, la banda prohibida calculada a 300 K a partir de las gráficas de Tauc fue de 1.80 eV. En el canal minoritario del espectro de la gráfica de densidad de estados electrónicos, también existe una banda de energía prohibida igual a 0.27 eV, este valor se encuentra dentro del rango obtenido por cálculos basados en DFT por otros autores en la literatura (0.25 – 0.40 eV) [3,105]. La energía de banda prohibida fue calculada para todas las ferritas a partir de las gráficas de densidad de estados, los valores se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Energía de banda prohibida calculada mediante DFT de las ferritas $MnFe_2O_4$ y $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$, donde $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb .

Ferrita	Energía de banda prohibida (eV)	
	Canal mayoritario	Canal minoritario
$MnFe_2O_4$	1.1098 ± 0.0001	0.2723 ± 0.0001
R = La	1.0677 ± 0.0001	0.3345 ± 0.0001
R = Ce	0.5089 ± 0.0001	0.3541 ± 0.0001
R = Pr	0.1578 ± 0.0001	0.2586 ± 0.0001
R = Sm	0.0000 ± 0.0001	0.9458 ± 0.0001
R = Eu	0.0000 ± 0.0001	0.0000 ± 0.0001
R = Gd	0.5895 ± 0.0001	0.0000 ± 0.0001
R = Dy	0.0000 ± 0.0001	0.0000 ± 0.0001
R = Yb	0.0000 ± 0.0001	0.0000 ± 0.0001

La variación en los valores de la energía de banda prohibida obtenida experimentalmente respecto a los calculados por DFT se debe a que los métodos de síntesis convencionales implican largos periodos de tratamiento a diferentes temperaturas, así como a los parámetros y tipos de herramientas computacionales utilizadas para los cálculos teóricos [45]. Dado que en esta investigación se ajustaron los parámetros de Hubbard y Stoner para que las propiedades magnéticas calculadas mediante *VASP* coincidieran con los valores obtenidos experimentalmente, este ajuste influyó en el margen de error discutido en la energía de banda prohibida. No obstante, las propiedades electrónicas brindan un análisis cualitativo que complementa y apoya la discusión expuesta.

En la Figura 3.7(a) se representa la densidad de estados electrónicos de la ferrita $La_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$. La sustitución de átomos de Mn por La en la ferrita de manganeso promueve un ligero incremento del E_g en el canal minoritario (0.3345 eV), mientras que sufre una ligera reducción en el canal mayoritario (1.0677 eV) comparado con la ferrita $MnFe_2O_4$. Como se observa en las gráficas de densidad de estados para todas las ferritas, una alta cantidad de orbitales $Fe\ 3d\ (T_d)$ tienden a ocupar niveles energéticos interiores de la banda de valencia, es decir, los momentos de espín localizados en los sitios de red con simetría tetraédrica tienen menor contribución en las interacciones electrónicas que tienen lugar en la región externa de la *BV*. Por el contrario, los estados electrónicos correspondientes tanto al $Fe\ 3d\ (O_h)$ como el $Mn\ 3d\ (O_h)$ tienden a ocupar los niveles de energía más cercanos al nivel de Fermi, propiciando la interacción electrónica en la región

adjunta al E_g de las ferritas. Estos niveles de energía se encuentran en la región superior de la banda de valencia y la región inferior de la banda de conducción.

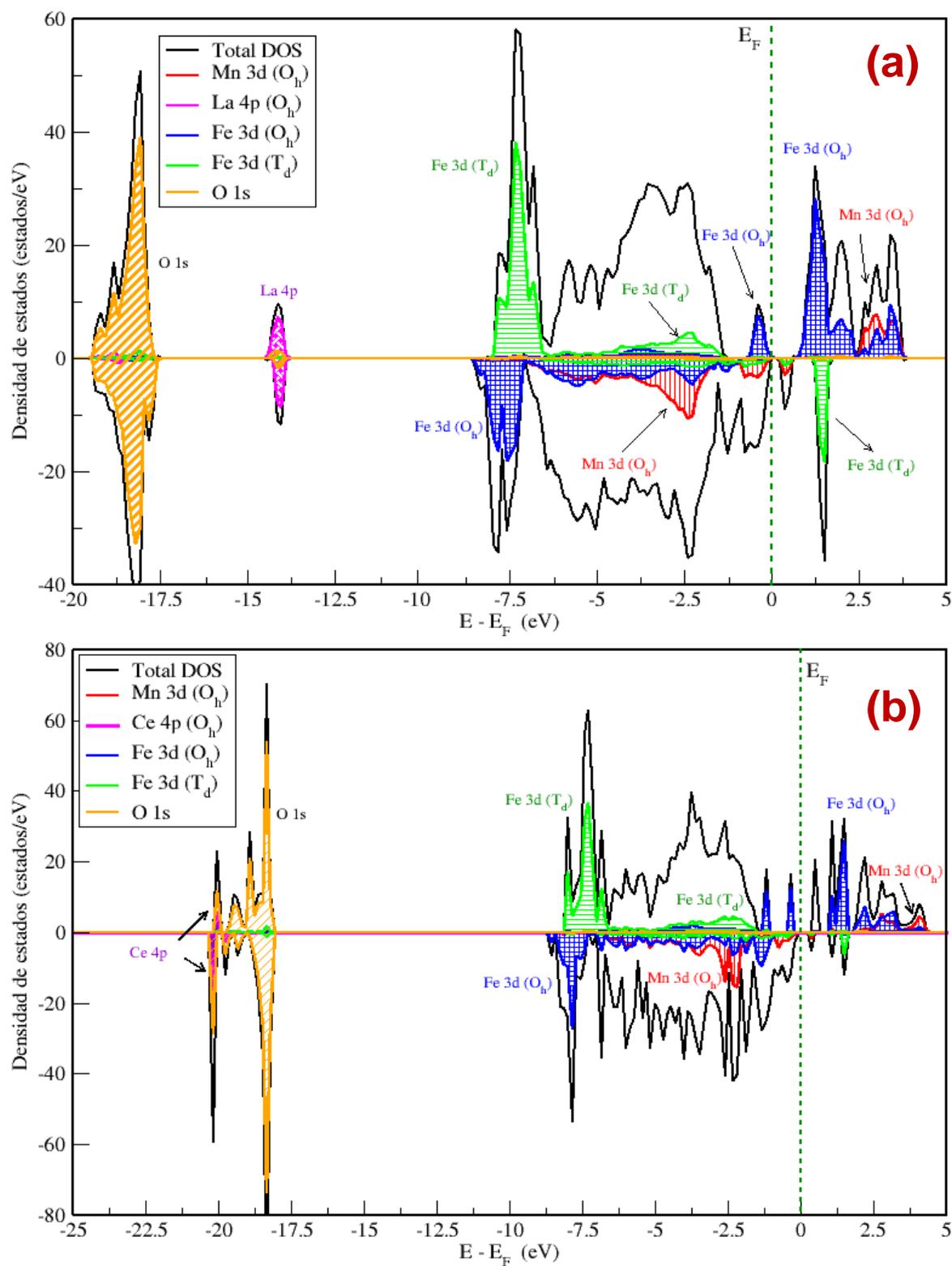


Figura 3.7. Densidad de estados electrónicas de la ferrita (a) $La_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ y (b) $Ce_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$

La gráfica de la densidad de estados que da lugar a la ferrita $\text{Ce}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se observa en la Figura 3.7(b). La introducción de Ce a la red también promueve el aumento de la energía de banda prohibida en el canal minoritario (0.3541 eV); sin embargo, en el canal mayoritario (0.5089 eV) se propicia una reducción cercana al 50% del valor del E_g con respecto a la ferrita de manganeso. Por otra parte, la simetría de los orbitales tiende a ser similares a los descritos previamente. Los orbitales del *Ce 4p* tienden a ocupar regiones de alta energía, muy cercanas a los orbitales *O 1s*. La presencia de un elemento más pesado en la estructura de la ferrita influye en la reducción de la energía de banda prohibida y el momento magnético neto de la red, tal como se ha discutido en este trabajo.

En la Figura 3.8(a) correspondiente a la ferrita $\text{Pr}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$ se puede apreciar que el E_g se reduce hasta valores de 0.1578 y 0.2586 eV para el canal mayoritario y minoritario, respectivamente. Por otra parte, con un elemento dopante más pesado como el Sm, Figura 3.8(b), se puede observar la distorsión de la gráfica de densidad de estados en la región del nivel de Fermi, promoviendo una migración de estados electrónicos del Fe y Mn hasta desaparecer el E_g en el canal mayoritario, e incrementa a 0.9458 eV en el canal minoritario.

La sustitución de Mn por elementos lantánidos promueve la reducción de la energía de banda prohibida de la ferrita de Mn, tal como se aprecia en la Tabla 3.5, hasta adquirir un comportamiento metálico en el nivel de Fermi a medida que el elemento dopante es más pesado. Las gráficas correspondientes a la densidad de estados electrónicos de las ferritas con estequiometría $\text{R}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$ donde se evaluó la incorporación de los iones de Eu (Figura 3.9(a)), Gd (Figura 3.9(b)), Dy (Figura 3.10(a)) e Yb (Figura 3.10(b)), presentan un comportamiento similar al descrito para las demás ferritas, los iones de estos elementos dopantes distorsionan la red cristalina y la distribución de los orbitales localizados en la región próxima a 0 eV, forzando un desplazamiento de los estados electrónicos del Fe y Mn hacia dicha zona, lo que conduce a la desaparición de los canales E_g .

Los iones lantánidos incorporados en la ferrita de manganeso provocan la reducción de los momentos magnéticos de espín de los orbitales *Fe 3d* y *Mn 3d* ubicados en los sitios de la red con simetría octaédrica, es decir, el momento magnético total de la ferrita se reduce por la disminución de electrones desapareados en la red correspondientes a los orbitales *3d* del hierro y manganeso. La contribución de los momentos de espín de cada uno de los elementos lantánidos es muy baja, ya que se puede observar una alta simetría de dichos

picos respecto a la dirección *up* y *down* en todas las gráficas de densidad de estados electrónicos

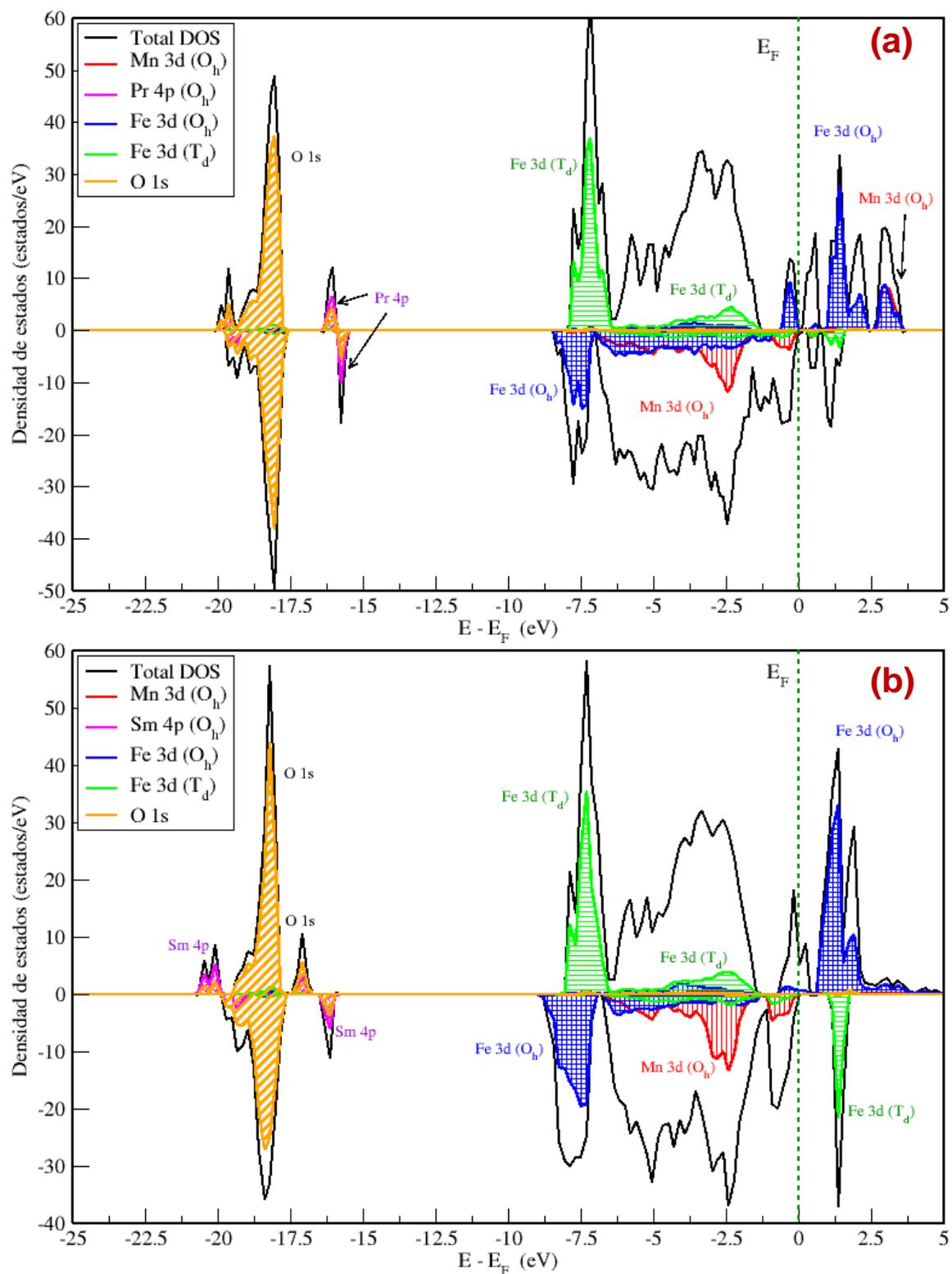


Figura 3.8. Densidad de estados electrónicas de la ferrita (a) $Pr_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ y (b) $Sm_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$.

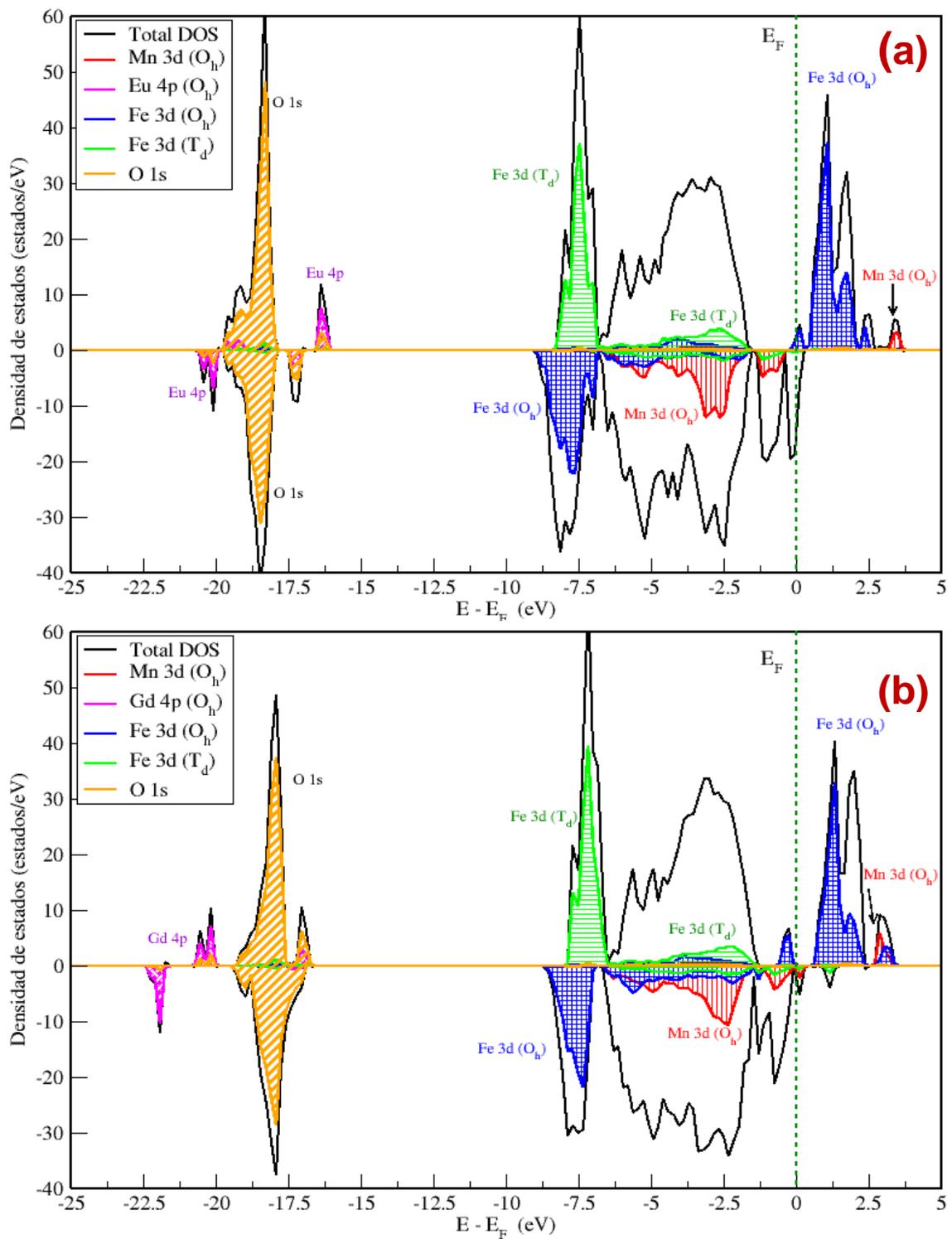


Figura 3.9. Densidad de estados electrónicas de la ferrita (a) $\text{Eu}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y (b) $\text{Gd}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

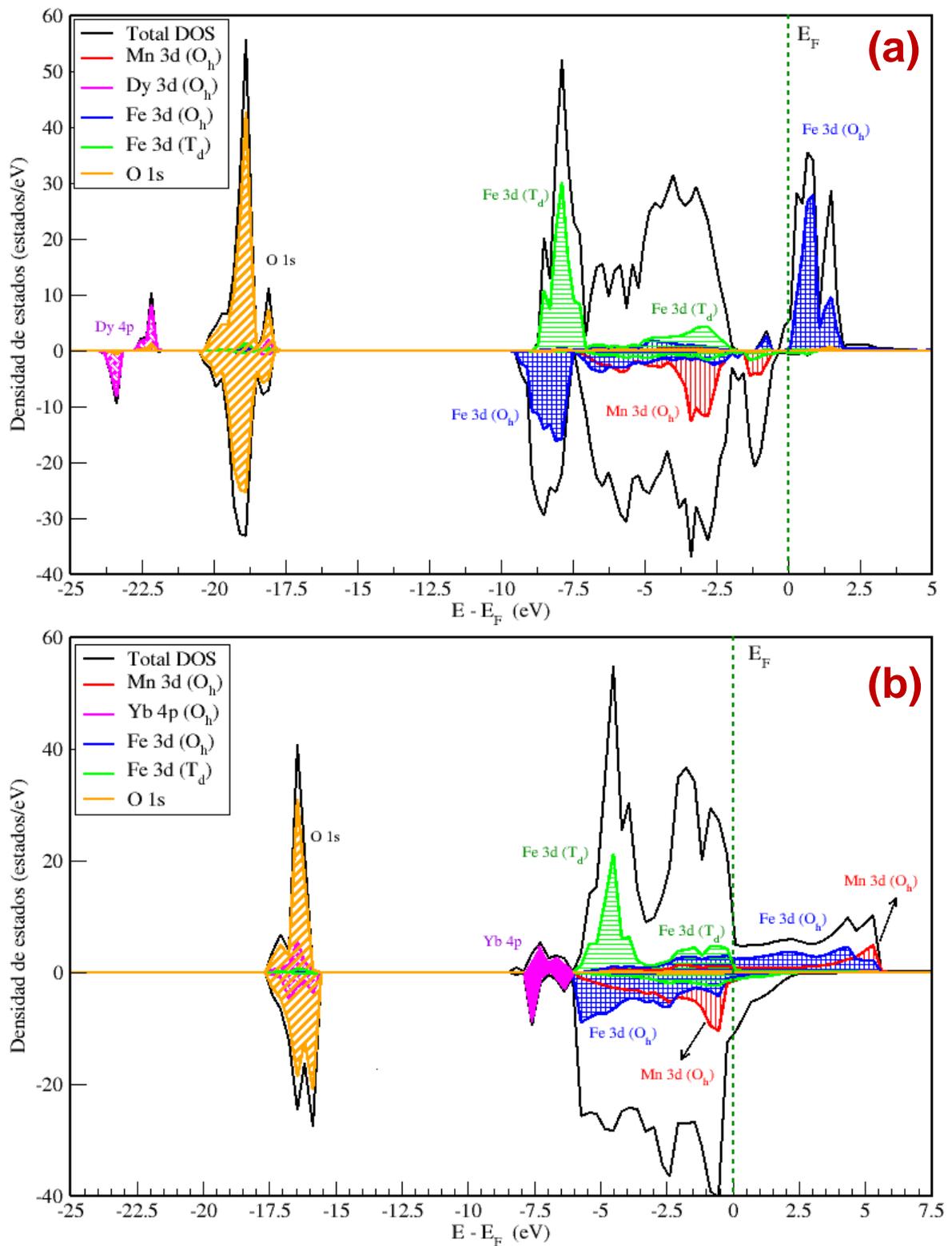


Figura 3.10. Densidad de estados electrónicas de la ferrita (a) $Dy_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ y (b) $Yb_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$.

La configuración electrónica que se presenta en la Figura 3.11 hace referencia a la distribución de 5 electrones correspondientes al orbital $3d$ del del Fe(III) y Mn(II), de acuerdo con la teoría del campo cristalino (CFT por sus siglas en inglés), los cuales son los estados de oxidación de estos elementos idealmente en una ferrita con estructura cristalina tipo espinela inversa. A partir de los resultados observados y discutidos en este documento, se puede inferir que la ferrita MnFe_2O_4 tiene un comportamiento mayoritario de la configuración de alto espín para los orbitales de $3d$ del Mn y Fe, ya que la magnitud de su momento magnético neto es alta comparada con las demás ferritas estudiadas. Sin embargo, el estrés generado durante la síntesis promueve el desorden iónico en la red, este factor provoca la oxidación parcial del Mn y una subsecuente reducción del Fe. Este fenómeno influye en la hibridación de los orbitales $\text{Fe } 3d$ y $\text{Mn } 3d$ en la red de espinela modificando la contribución de los momentos de espín del hierro y manganeso debido a la reducción de electrones no apareados disponibles para ocupar orbitales $3d$.

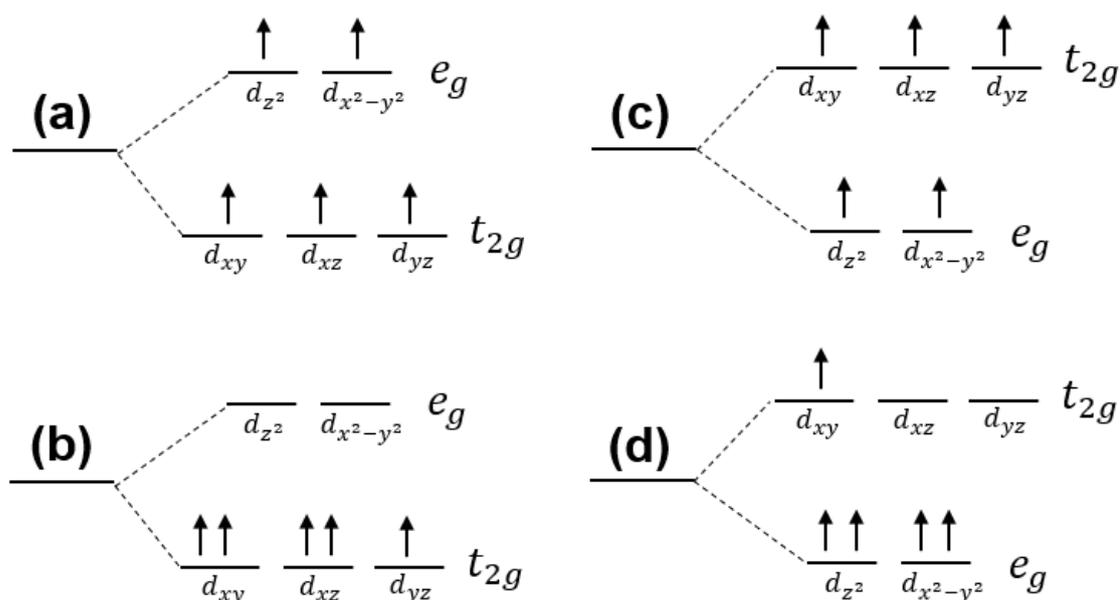


Figura 3.11. Configuración electrónica del orbital $3d$ para Fe^{3+} o Mn^{2+} en las ferritas mixtas con coordinación octaédrica (a) de alto espín, (b) de bajo espín, (c) coordinación tetraédrica de alto espín y (d) de bajo espín.

La hipótesis anterior se correlaciona con el estudio de las propiedades electrónicas obtenidas por DFT, según la Tabla 3.6. La separación entre los niveles de energía t_{2g} y e_g para los sitios de red con coordinación octaédrica y tetraédrica en las ferritas con estequiometría $\text{R}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tiende a incrementar debido a la presencia de los iones

R (La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb) en la red, es decir, se requiere mayor energía para promover un desapareamiento de los electrones en dichos orbitales, dando lugar a la formación de orbitales con configuraciones de bajo espín. La transición de la configuración electrónica de alto espín en los orbitales $3d$ correspondientes al Fe y Mn por la distribución de bajo espín promueve la reducción del momento magnético total de las ferritas. De igual forma, con esta premisa es posible asociar este fenómeno al incremento de la energía requerida para obtener ferritas dopadas con elementos lantánidos con fases termodinámicamente estables.

Tabla 3.6. Separación de los niveles energéticos de los orbitales $3d$ de las ferritas $MnFe_2O_4$ y $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$, donde R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Yb.

Ferrita	Diferencia de energía entre los niveles $t_{2g} - e_g$, (eV)		
	$Mn^{2+} (O_h)$	$Fe^{3+} (O_h)$	$Fe^{3+} (T_d)$
$MnFe_2O_4$	0.3395 ± 0.0001	0.6576 ± 0.0001	0.4243 ± 0.0001
R = La	0.4552 ± 0.0001	0.6913 ± 0.0001	0.4829 ± 0.0001
R = Ce	0.4046 ± 0.0001	0.6705 ± 0.0001	0.4537 ± 0.0001
R = Pr	0.4692 ± 0.0001	0.7178 ± 0.0001	0.4903 ± 0.0001
R = Sm	0.4589 ± 0.0001	0.7005 ± 0.0001	0.4872 ± 0.0001
R = Eu	0.3856 ± 0.0001	0.6638 ± 0.0001	0.4375 ± 0.0001
R = Gd	0.3964 ± 0.0001	0.6710 ± 0.0001	0.4436 ± 0.0001
R = Dy	0.4607 ± 0.0001	0.7098 ± 0.0001	0.4852 ± 0.0001
R = Yb	0.4821 ± 0.0001	0.7346 ± 0.0001	0.5107 ± 0.0001

3.7. Conclusiones

Se demostró la viabilidad de sintetizar nanopartículas de MnFe_2O_4 y $\text{R}_{0.125}\text{Mn}_{0.875}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($\text{R} = \text{La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Yb}$) con estructura cristalina tipo espinela inversa obtenida por sol-gel. Los resultados de XRD son validados por los cálculos computacionales, indicando que termodinámicamente es posible obtener una ferrita mixta con la estequiometría propuesta. La red cristalina de las ferritas se expande con la incorporación de los elementos lantánidos. Estos iones dopantes alteran el entorno químico de los sitios de red, promoviendo cambios en la distribución de los demás cationes y sus estados de oxidación de las ferritas.

Se correlacionó la distribución y naturaleza de los estados electrónicos con los espectros XPS de la banda de valencia. La correlación del estudio experimental con el teórico ha sido útil para demostrar los mecanismos responsables de la disminución del momento magnético neto de las ferritas con la incorporación de los elementos de tierras raras. Esta disminución se debe a la deformación de los estados electrónicos, ya que se reduce la contribución de los momentos de espín magnéticos proporcionados por los electrones desapareados que se localizan en los orbitales $Fe\ 3d$ y $Mn\ 3d$ más próximos a los sitios de red del elemento dopante (R), los cuales se hibridizan parcialmente en configuraciones de bajo espín. Los iones R^{3+} no aportan contribuciones significativas de espines al momento magnético neto de la ferrita tal como se discutió en los resultados de propiedades electrónicas, debido a la alta simetría de sus estados electrónicos con dirección *up* y *down* en los orbitales externos de los lantánidos.

Capítulo IV

Funcionalización y caracterización de las nanopartículas magnéticas

4.1. Introducción

Un sistema nanoportador ideal para su aplicación en hipertermia debería tener varias propiedades a considerar, tales como biocompatibilidad, dispersabilidad en agua, tamaño pequeño para una captación celular efectiva y excreción segura del sistema biológico después del funcionamiento. Las nuevas metodologías para la administración de fármacos están asociadas con la exposición al calor del material nanoportador para facilitar la liberación de los medicamentos. Mediante mediciones magnéticas realizadas a las ferritas nanométricas es posible considerar la idoneidad de estos materiales para la aplicación en liberación de fármacos mediante la técnica de hipertermia, la cual puede abrir nuevas perspectivas en comparación con la quimioterapia convencional ^[131].

Por esta razón se deben considerar materiales como los polímeros, los cuales desempeñan un papel importante en la administración y liberación de fármacos, ya que son ampliamente utilizados como biomateriales debido a sus propiedades constructivas, tales como buena biocompatibilidad, biodegradabilidad y notable carácter biomimético, además de ser altamente reproducibles y con bajo costo de producción ^[132,133].

En los resultados obtenidos previamente se observó que las NPMs tienden a aglomerarse debido a las fuerzas de atracción magnética y de Van der Waals, además tienen alta energía superficial y son hidrofóbicas. Para reducir las interacciones de las nanopartículas entre ellas mismas se han estudiado mecanismos de funcionalización de la superficie de las NPMs con el objetivo de aportar estabilidad coloidal y prevenir la agregación de las partículas debido

a su naturaleza esférica y la presencia de cargas electrostáticas ^[134]. De acuerdo con las características de los materiales para su posible aplicación en el tratamiento de hipertermia magnética, se requiere que el recubrimiento superficial sea hidrófilo, biocompatible y no tóxico ^[19,135].

4.2. Biopolímeros

Existen diferentes tipos de recubrimientos superficiales que se han reportado para manipular la superficie de nanopartículas para su aplicación en tratamiento de hipertermia magnética. De acuerdo con estos trabajos, la respuesta magnética y dinámica de calentamiento de los materiales está ligada inherentemente al tipo de recubrimiento. En ese contexto, se ha decidido elegir tres recubrimientos superficiales que poseen las características descritas previamente, reportados en investigaciones con nanopartículas con estructura cristalina tipo espinela similares a las ferritas que se han investigado en el presente proyecto de investigación doctoral.

4.2.1. Ácido poli(acrílico) (PAA):

El PAA es un polielectrolito débil con un grado variable de disociación, que depende del pH de la solución y de la fuerza iónica. El PAA es un polímero soluble en agua y sus grupos carboxílicos resultan útiles para diversas actividades de funcionalización de la superficie, ya que el PAA tiene una alta capacidad de unión con grupos funcionales reactivos ^[136–144].

El PAA se ha utilizado como agente tensioactivo para NPMs, comprobando una alta biocompatibilidad y efectos no citotóxicos en las células esplénicas normales y activadas de ratones mediante pruebas *in vivo* ^[145]. Así mismo, se ha reportado que las nanopartículas de óxido de hierro cubiertas con PAA incrementan la eficiencia de la adsorción/desorción de moléculas pequeñas para aplicaciones como las imágenes de resonancia magnética (MRI) ^[146]. El esquema ilustrativo de la Figura 4.1 representa la interacción de las nanopartículas magnéticas con el PAA. El grupo carboxílico presente en las cadenas del PAA se ioniza, dejando grupos $-\text{COO}^-$ con carga negativa. Por otra parte, algunas de las MNPs en la solución se disuelven en iones Mn^{2+} , Fe^{3+} y R^{3+} debido a la existencia de iones H^+ , lo que

favorece que las MNPs estén cargadas positivamente. La interacción electrostática entre los grupos $-\text{COO}^-$ y los cationes metálicos promueve que el PAA se adhiera a la superficie de las nanopartículas ^[147].

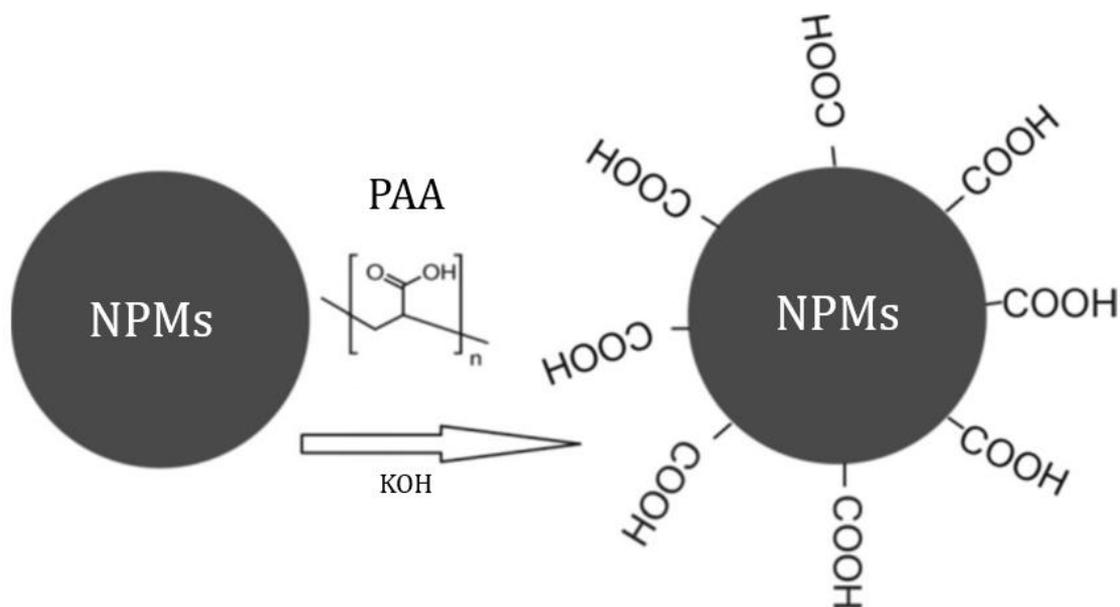


Figura 4.1. Mecanismo de unión entre el PAA y las nanopartículas magnéticas ^[148].

4.2.2. Polivinilpirrolidona (PVP)

La PVP es un polímero no iónico, no tóxico con grupos funcionales como $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{N}$ y CH_2 que se utilizan ampliamente en la síntesis de nanopartículas. La molécula de PVP contiene un componente fuertemente hidrófilo (pirrolidina) y un grupo hidrófobo (alquilo) ^[149]. El agua es un excelente disolvente para PVP, por ello tiene un rol estabilizador que previene la agregación de las NPMs a través de las fuerzas repulsivas que surgen de sus cadenas de carbono hidrófobas que se extienden a los disolventes e interactúan entre sí ^[23,150-156]. La Figura 4.2 muestra un esquema del mecanismo de interacción entre el PVP y la superficie de una nanopartícula. La unión se promueve debido a las interacciones electrostáticas del núcleo magnético con las cargas negativas presentes en los grupos $\text{C}=\text{O}$ de las cadenas del PVP ionizadas ^[149,157].

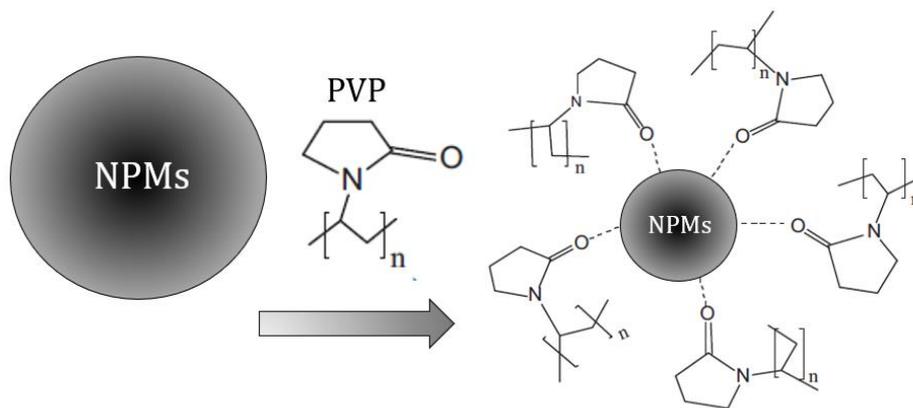


Figura 4.2. Esquema de la interacción del PVP con las NPMs ^[157].

4.2.3. Carboximetil dextrano sódico (CM-Dextran)

El dextrano es un polímero natural que ha generado mucha atención en el campo biomédico ya que es soluble en agua, inerte en sistemas biológicos y no influye en la viabilidad celular ^[158–162]. En el caso de las nanopartículas magnéticas, estos polímeros pueden inducir la repulsión entre partículas y, por lo tanto, disminuir la atracción magnética entre las partículas, lo que evita que se aglomeren cuando se aplica un campo externo ^[163–169]. El mecanismo de interacción del CM-Dextran con las NPMs se muestra en la Figura 4.3, la unión es promovida a través de interacciones físicas entre las cargas superficiales positivas del núcleo magnético y las cargas negativas debido a los grupos CO⁻ colgantes en las cadenas del dextrano ^[170].

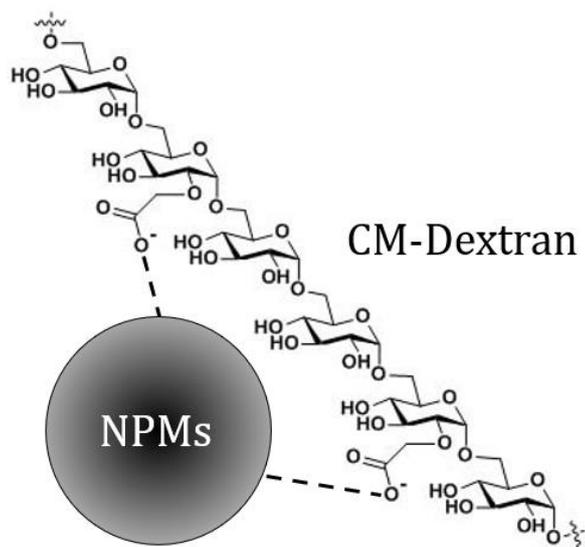


Figura 4.3. Esquema de interacción del CM-Dextran y las nanopartículas magnéticas ^[171].

4.3. Procedimiento experimental

Las nanopartículas magnéticas obtenidas mediante el método de síntesis sol-gel fueron sometidas a pruebas de inducción magnética en estado sólido. Se analizó un total de 49 ferritas con estequiometría nominal $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $R_xMnFe_{2-x}O_4$ considerando $x = 0.050, 1.000, 1.125$ para la serie de elementos lantánidos $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb . Posteriormente, se seleccionaron 9 ferritas (la ferrita de Mn y 8 dopadas con un elemento R diferente), las cuales tuvieron mayor habilidad de calentamiento.

4.3.1. Modificación superficial de las nanopartículas magnéticas

El procedimiento para promover el recubrimiento se basó en algunos trabajos reportados para este tipo de materiales tanto en el grupo de investigación de la Dra. Dora Cortés Hernández ^[170], como en los reportes de otros autores con los respectivos recubrimientos propuestos ^[165,169,172]. Los parámetros para realizar dicho procedimiento han sido seleccionados mediante pruebas preliminares donde se verificó que la respuesta de inducción magnética en los materiales es apropiada para su aplicación en hipertermia.

La metodología empleada para promover la modificación superficial de las NPMs se presenta en la Figura 4.4. Se utilizó una relación en peso de 1:4 de NPMs: biopolímero ^[170]. El primer paso consistió en la homogenización de una mezcla con 0.4 g de NPMs, 75 ml de agua desionizada y 0.4 g de hidróxido de potasio (KOH) 2M con pH igual a 10. El mismo proceso se repitió para 1.6 g de cada biopolímero por separado. Posteriormente, las dos mezclas se sometieron a un proceso de dispersión mediante ultrasonido a 45 °C durante 15 minutos. El siguiente paso consistió en adicionar la mezcla que contiene el biopolímero al recipiente donde se encontraba la mezcla con las NPMs, procediendo a dejarlo en dispersión mediante ultrasonido durante 20 horas a 40 °C. Una vez transcurrido el paso previo, se procedió a decantar y lavar el material resultante con abundante etanol. Finalmente, el material obtenido se secó en una estufa a 95 °C.

Los reactivos empleados para modificación superficial de las NPMs fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y se enlistan a continuación:

- Polivinilpirrolidona, peso molecular promedio en número (M_n): 360.
- Carboximetil dextrano sódico, peso molecular medio (M_w): 10000 - 20000.
- Ácido poli(acrílico), peso molecular medio (M_w): 1800.
- Hidróxido de potasio, grado reactivo ACS, $\geq 85\%$, pellets.

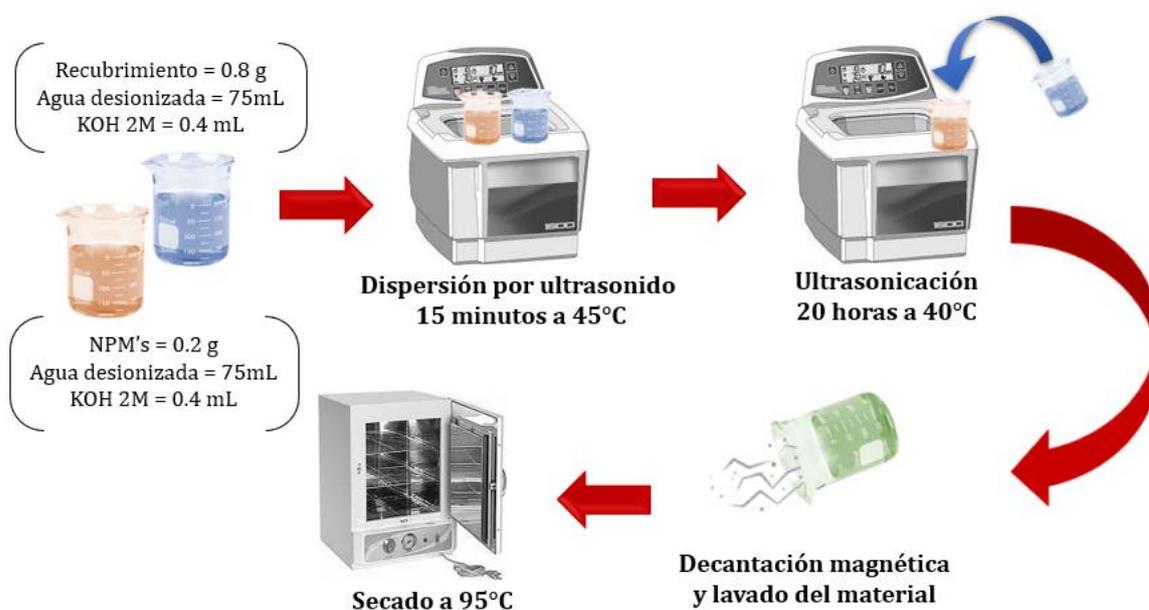


Figura 4.4. Esquema de la metodología de la modificación superficial de las NPMs.

4.3.2. Caracterización de las nanopartículas magnéticas funcionalizadas

Las nanopartículas obtenidas por el método sol-gel y funcionalizadas con los biopolímeros han sido caracterizadas usando diferentes técnicas, las cuales se representan en el texto mediante sus respectivas siglas estandarizadas en inglés.

4.3.2.1. Inducción magnética en estado sólido

El sistema de inducción magnética en estado sólido fue empleado para la evaluación de la habilidad de calentamiento de las NPMs a diferentes concentraciones (4, 6, 8 y 10 mg/ml) de material magnético disperso en agua desionizada. Las mediciones se realizaron bajo condiciones que eviten respuestas fisiológicas perjudiciales; la solución acuosa en la que las ferritas estaban contenidas se sometió a dispersión y calentamiento usando una incubadora hasta alcanzar la temperatura corporal promedio (36.5 °C), la intensidad del campo magnético aplicado se fijó en 10.2 kA/m a una frecuencia de 353 kHz y el tiempo de medición fue de 10 minutos, registrando una medición por segundo.

Un parámetro importante en los materiales con aplicación en el tratamiento de hipertermia magnética es la tasa de absorción específica que mide la eficiencia de calentamiento de las NPMs, *SAR* por sus siglas en inglés (Specific Absorption Rate). En este trabajo el *SAR* se ha calculado empleando la Ecuación 4.1, donde *C* es el calor específico del medio líquido (agua desionizada), *W* es la cantidad de muestra magnética analizada y *dT/dt* representa la variación de la temperatura respecto al tiempo de medición, es decir, la pendiente de las curvas obtenidas mediante inducción magnética en estado sólido.

$$SAR = \frac{C}{W} * \frac{dT}{dt} \quad (4.1)$$

4.3.2.2. Espectroscopia infrarroja (IR)

Las ferritas fueron caracterizadas mediante espectroscopia infrarroja (**IR**) con el fin de identificar los enlaces presentes en los materiales antes y después de la modificación superficial. El análisis se realizó en un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (**FTIR**) en un rango de 500 – 4000 cm⁻¹.

4.3.2.3. Magnetometría de muestra vibrante (VSM)

Las propiedades magnéticas fueron determinadas mediante el módulo de magnetometría de muestra vibrante (VSM) de un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS), realizando una curva de histéresis completa a 300 K y variando la intensidad del campo magnético en el rango [-12 kOe - 12 kOe] a una velocidad de 336 lecturas por 5 minutos.

4.3.2.4. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para observar la morfología de las nanopartículas se realizó una dispersión del polvo en etanol utilizando un baño ultrasónico por 15 minutos y posteriormente se depositó una gota de cada solución sobre una rejilla de carbono, la cual se procedió a analizar por microscopía electrónica de transmisión (TEM). El diámetro medio de las partículas $\langle D \rangle$, se ha estimado mediante una distribución tipo *log-normal* (Ecuación 4.2), donde D_0 representa el tamaño medio de las partículas y σ la desviación estándar [173].

$$\langle D \rangle = D_0 * e^{-\frac{\sigma^2}{2}} \quad (4.2)$$

4.3.2.5. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA)

La determinación de la pérdida o ganancia en peso debido a la descomposición y oxidación del gel fue realizada mediante análisis termogravimétrico (TGA) simultáneo con el análisis térmico diferencial (DTA) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min bajo un flujo de aire de 50 ml/min para el rango de temperatura de 25 - 1000 °C.

4.4. Resultados y discusión

4.4.1. Habilidad de calentamiento de las ferritas sin funcionalizar

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a las ferritas con estequiometría nominal $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $R_xMnFe_{2-x}O_4$ considerando $x = 0.050, 1.000$ y 1.12 para la serie de elementos lantánidos $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb obtenidas por el método sol-gel. Estas ferritas fueron caracterizadas mediante inducción magnética en estado sólido para definir las NPMs que exhiben la mejor habilidad de calentamiento.

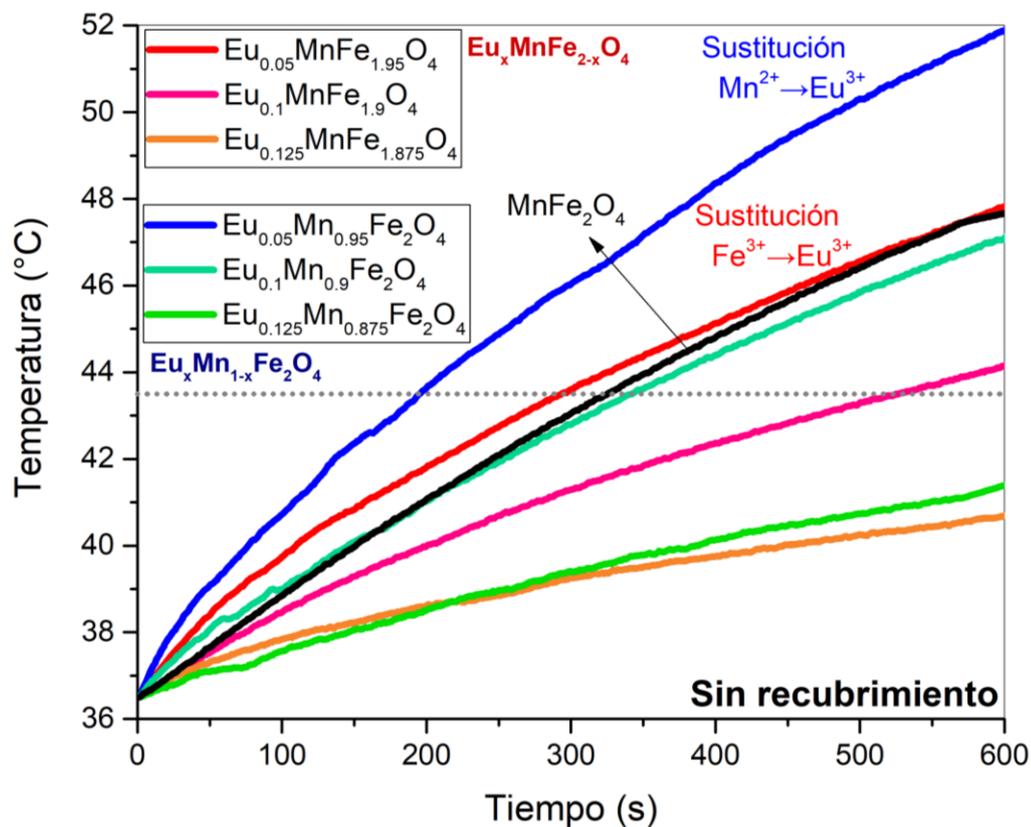


Figura 4.5. Curvas de inducción magnética en estado sólido de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $Eu_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $Eu_xMnFe_{2-x}O_4$ considerando $x = 0.050, 1.000$ y 1.125 .

En la Figura 4.5 y Figura 4.6 se presentan las curvas de calentamiento por inducción magnética de suspensiones de 10 mg/ml de las ferritas donde se llevó a cabo la sustitución iónica de Mn y Fe por Eu y Gd, respectivamente. La línea punteada localizada a 43.5 °C en las gráficas se asume como la temperatura de referencia a la cual se propicia la muerte de las

células cancerígenas. De estas gráficas se puede concluir que para valores de x mayores a 1, las ferritas no tienen la habilidad de alcanzar la temperatura mínima de referencia para la aplicación de hipertermia magnética en un tiempo menor o igual a 10 minutos de exposición a campos magnéticos. Por otra parte, se pudo apreciar un patrón constante y reproducible en todas las ferritas analizadas, la sustitución de iones de Mn^{2+} por R^{3+} favorece un incremento en la dinámica de conversión de energía magnética en calorífica respecto a la sustitución iónica de Fe^{3+} por R^{3+} .

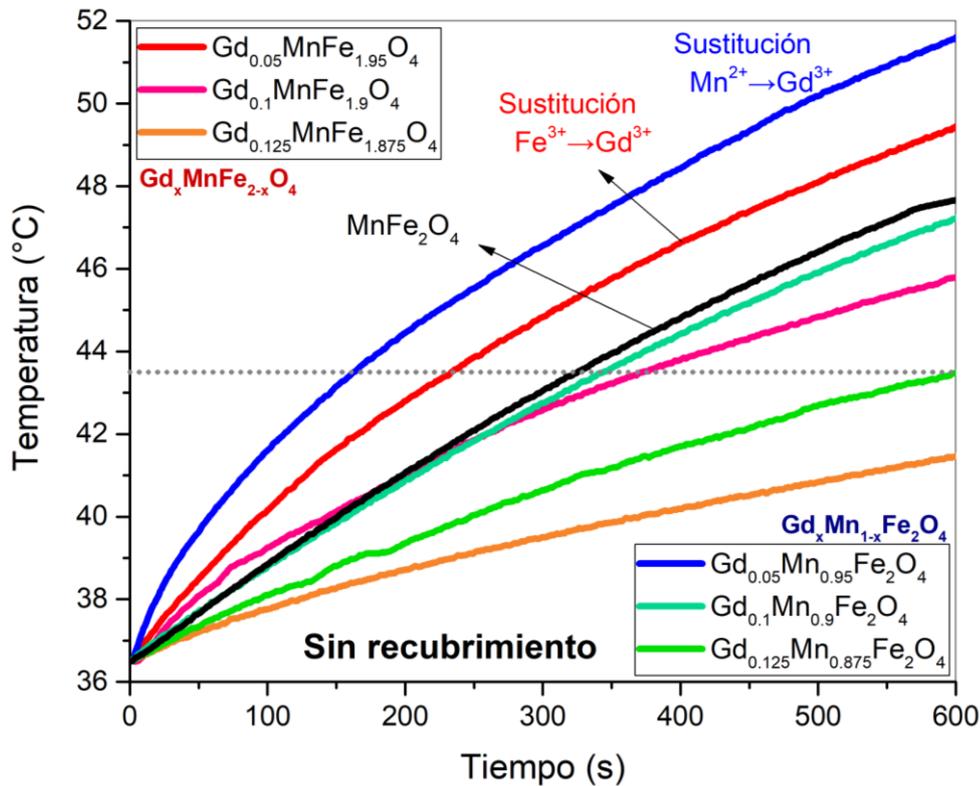


Figura 4.6. Curvas de inducción magnética en estado sólido de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $Gd_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $Gd_xMnFe_{2-x}O_4$ considerando $x = 0.050, 1.000$ y 1.125 .

De acuerdo con la información obtenida de las curvas de inducción magnética también se puede observar que a valores de $x = 0.05$ de los iones lantánidos dopantes se alcanza una mayor eficiencia de calentamiento respecto a la ferrita de manganeso, mientras que un incremento de la cantidad (x) de elementos lantánidos en la estequiometría nominal de la ferrita reduce dicha eficiencia. Las curvas de inducción magnética de las ferritas donde se evaluó la incorporación de los iones de La (Anexo 3.1), Ce (Anexo 3.2), Pr (Anexo 3.3), Sm (Anexo 3.4), Dy (Anexo 3.5) e Yb (Anexo 3.6), las cuales se adjuntan en la sección de 'Anexos 3', presentan la misma tendencia respecto a la disminución de la habilidad de

calentamiento al incrementar el contenido de los iones lantánidos en la estructura de la ferrita de espinela.

En la Tabla 4.1 se han tabulado los valores de temperatura máxima alcanzada a los 10 minutos de inducción magnética de las ferritas con mayor eficiencia de calentamiento, cuyas gráficas se representan en la Figura 4.7 y Figura 4.8 para las ferritas con estequiometría nominal $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ y $R_{0.05}MnFe_{1.95}O_4$, respectivamente.

Tabla 4.1. Valores máximos de temperatura alcanzados a los 10 minutos de inducción magnética de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ y $R_{0.05}MnFe_{1.95}O_4$.

Temperatura máxima alcanzada a los 10 minutos (°C)		
Ferrita	Sustitución de Mn^{2+} por R^{3+} :	Sustitución de Fe^{3+} por R^{3+} :
	$R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$	$R_{0.05}MnFe_{1.95}O_4$
$MnFe_2O_4$	47.66 ± 0.01	47.66 ± 0.01
R = La	48.49 ± 0.01	44.38 ± 0.01
R = Ce	47.87 ± 0.01	45.53 ± 0.01
R = Pr	49.70 ± 0.01	48.69 ± 0.01
R = Sm	50.94 ± 0.01	49.47 ± 0.01
R = Eu	51.88 ± 0.01	47.83 ± 0.01
R = Gd	51.60 ± 0.01	49.45 ± 0.01
R = Dy	50.12 ± 0.01	49.75 ± 0.01
R = Yb	50.36 ± 0.01	49.61 ± 0.01

Tal como se discutió previamente, las ferritas con la estequiometría nominal $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ son las que evidencian una mayor mejora en la habilidad de calentamiento respecto a la ferrita de manganeso. Es decir, estas ferritas son las seleccionadas para la modificación superficial con los biopolímeros.

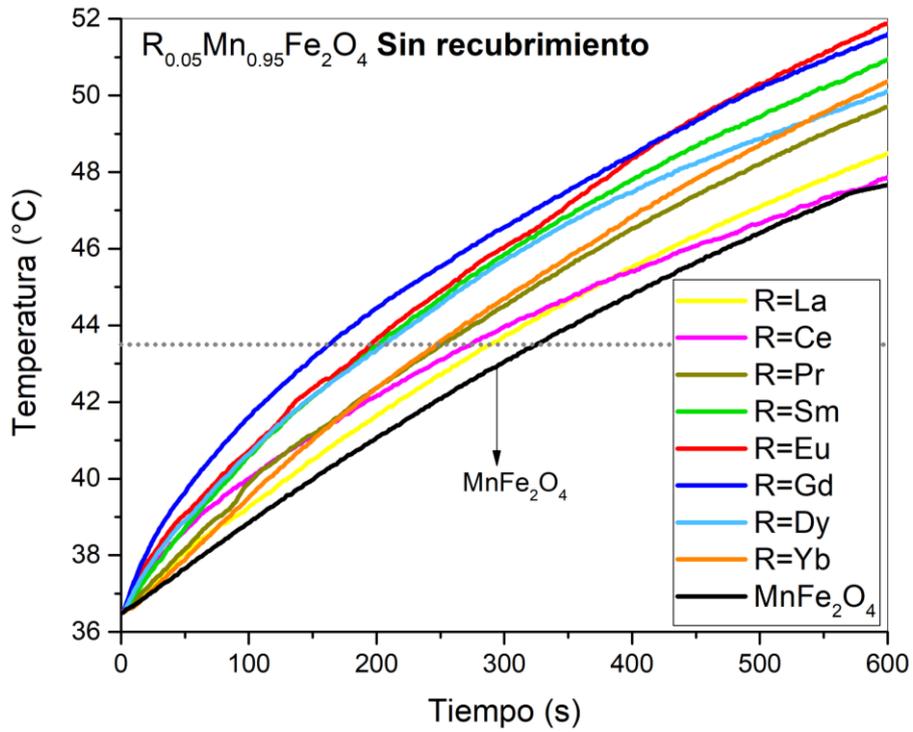


Figura 4.7. Curvas de inducción magnética en estado sólido de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb .

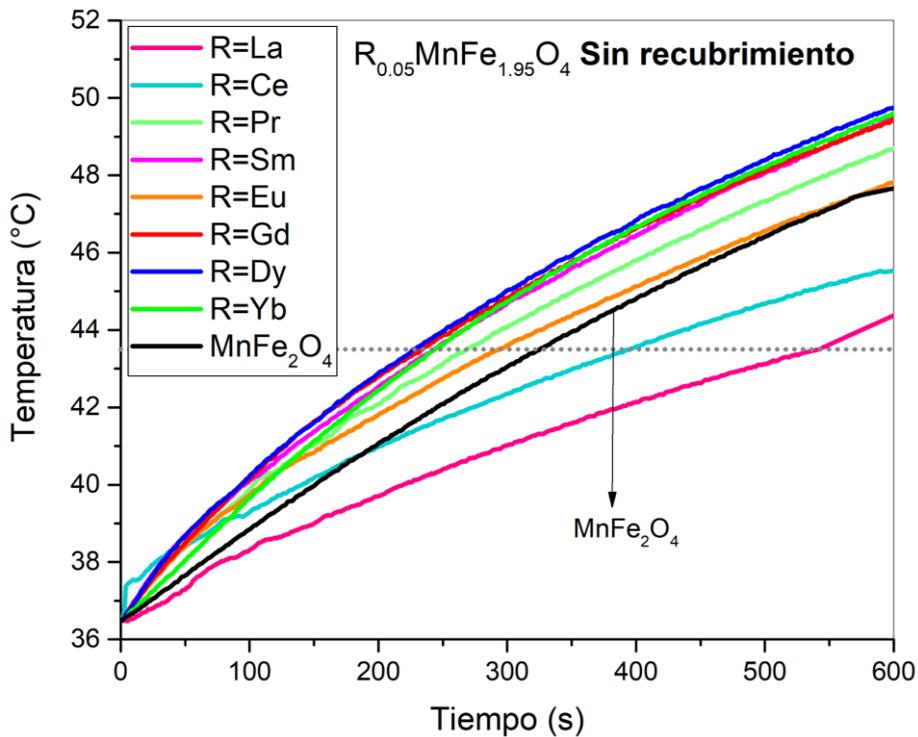


Figura 4.8. Curvas de inducción magnética en estado sólido de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $R_{0.05}MnFe_{1.95}O_4$ para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb .

4.4.2. Evaluación de la modificación superficial en las ferritas

A continuación se presentan los resultados correspondientes al proceso de modificación superficial de las ferritas con estequiometría nominal $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para la serie de elementos lantánidos $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb , junto a la ferrita de manganeso, obtenidas por el método sol-gel por la ruta descrita en la metodología.

4.4.2.1. Análisis de espectroscopia IR

En la Figura 4.8 se muestran los espectros de las ferritas sin modificación superficial junto a la información presentada en la Tabla 4.2. Los picos de absorción con mayor intensidad localizados entre 645 y 540 cm^{-1} en todos los espectros indican la presencia de ferritas con estructura cristalina tipo espinela, estos picos corresponden a los modos de vibraciones del tipo estiramiento de los enlaces de iones metálicos M ($M = Fe^{3+}, Mn^{2+}, R^{3+}$) con el oxígeno para los sitios de red tetraédricos y octaédricos. Así mismo, bandas de absorción de muy baja intensidad localizadas a 1533 cm^{-1} están vinculadas con los modos de vibración tipo flexión de los enlaces $H-C-H$ remanentes del etilenglicol, mientras que las bandas ubicadas a 2333 y 1411 cm^{-1} son atribuidas a la absorción de CO_2 y $C-C$ de la atmósfera, respectivamente. Se puede observar que la sustitución de cationes Mn^{2+} por R^{3+} promueve un ligero desplazamiento de las bandas de absorción, puesto que la cantidad de elementos lantánidos dopante es baja.

Tabla 4.2. Picos detectados en los espectros IR de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin modificación superficial.

	MnFe ₂ O ₄	R=La	R=Ce	R=Pr	R=Sm	R=Eu	R=Gd	R=Dy	R=Yb	Modo vibracional
Pico detectado (cm ⁻¹)	2333	2331	2334	2332	2331	2334	2335	2332	2333	C=O
	1533	1535	1534	1532	1534	1536	1534	1535	1533	-CH₂-
	1414	1413	1411	1410	1413	1409	1412	1410	1411	C-C
	635	633	634	632	631	634	633	632	635	
	599	600	598	601	598	599	597	598	596	M-O
	540	545	543	542	542	541	544	541	543	

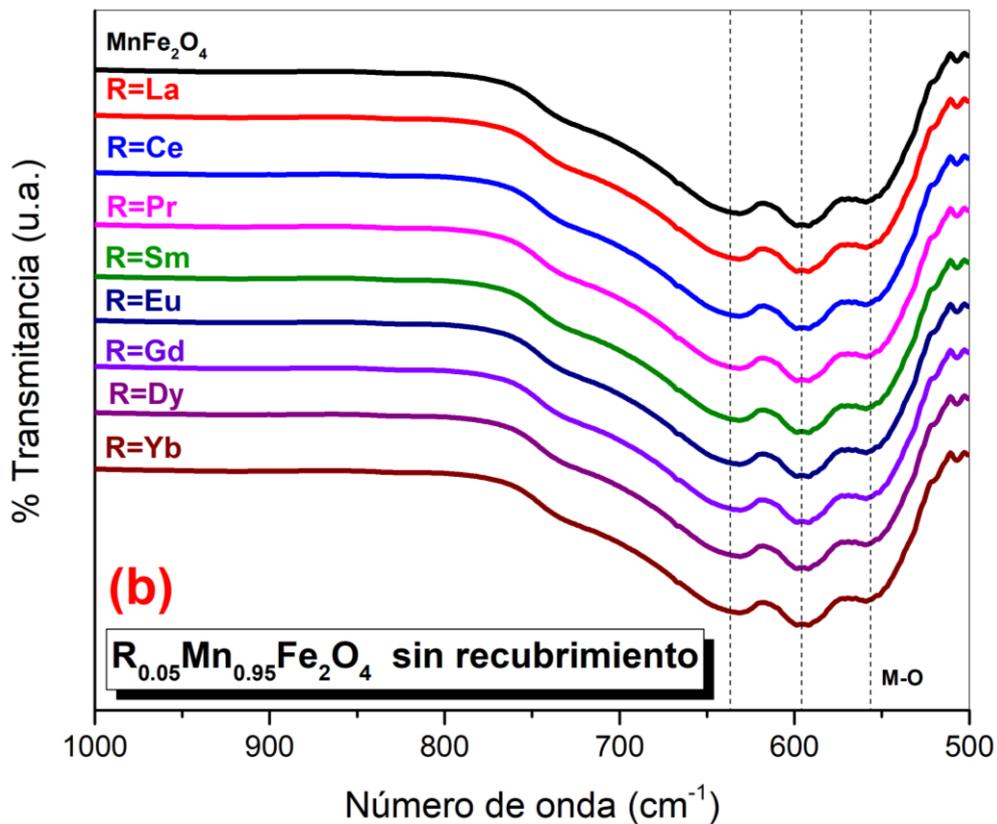
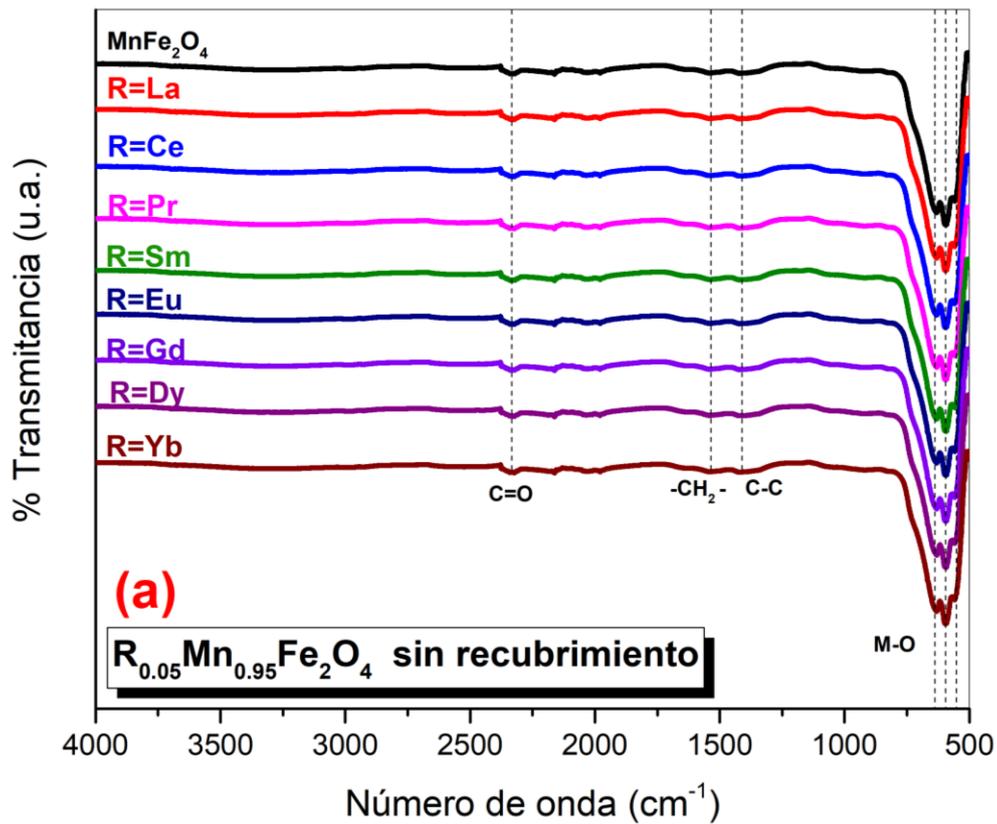


Figura 4.8. (a) Espectros IR de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb sin modificación superficial y (b) los mismos espectros IR amplificados a la región entre $1000 - 500\text{ cm}^{-1}$.

Los espectros IR de la Figura 4.9 muestran que las bandas de absorción de los enlaces R-O, Fe-O y Mn-O se localizan a 554, 595 y 636 cm^{-1} en las ferritas modificadas superficialmente con PVP. Con respecto a las ferritas sin recubrimiento es posible apreciar corrimientos aproximados de 10 cm^{-1} hacia valores mayores de número de onda del pico localizado a 554 cm^{-1} , misma tendencia obtenida para las demás ferritas con la estequiometría $\text{R}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ modificadas con PVP (Tabla 4.3). En la Figura 4.9 se aprecia la aparición de una señal con muy bajos conteos a 3361 cm^{-1} , la cual es atribuida a los enlaces O-H, mientras que a 2331 y 1661 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a los modos vibracionales simétrico y asimétrico de los enlaces C=O característicos del PVP, respectivamente. Los modos vibracionales de estiramiento del C-H, C-C, y C-N del PVP se localizan a 1538, 1414 y 1091 cm^{-1} , respectivamente [23,156,172].

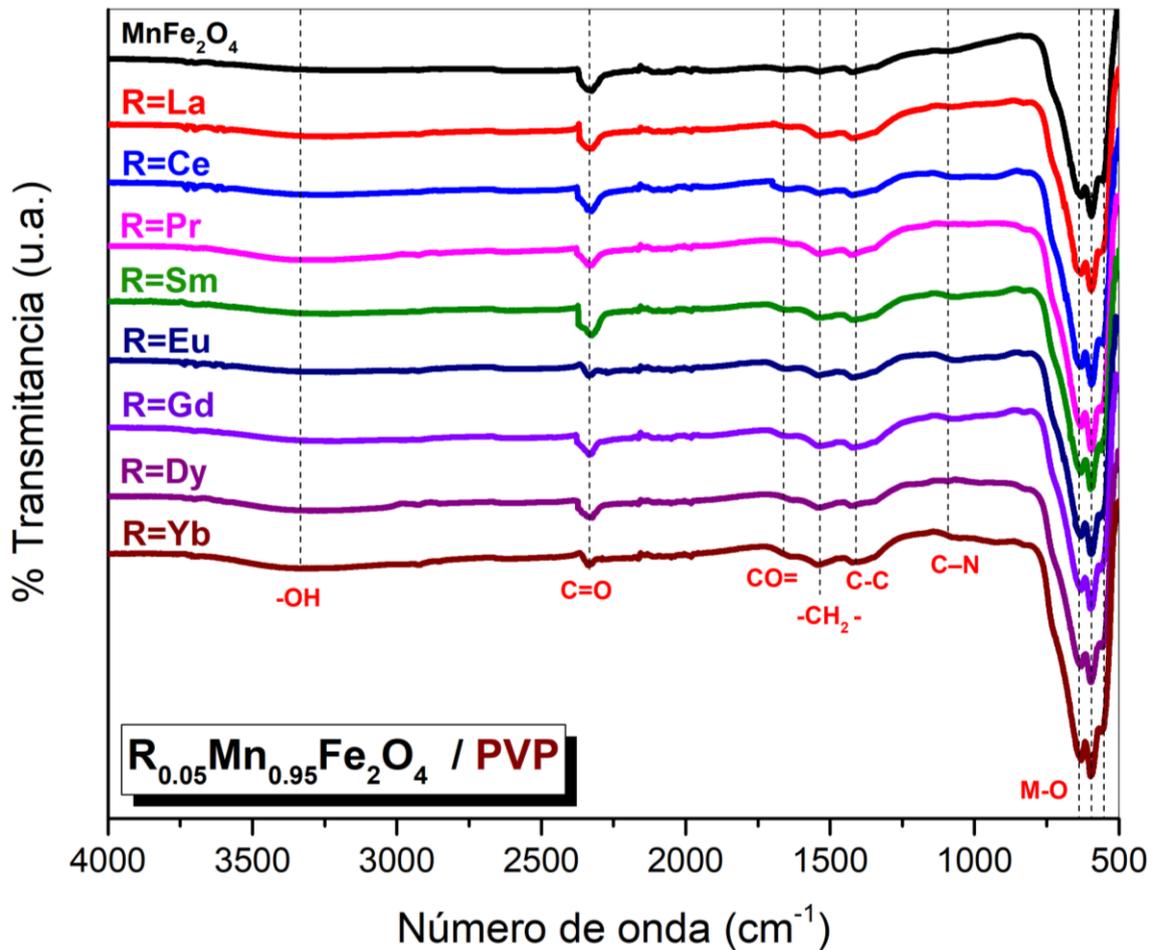


Figura 4.9. Espectros IR de las ferritas $\text{R}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para $R = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}$ e Yb con PVP.

Tabla 4.3. Picos detectados en los espectros IR de las ferritas con estequiometría*R_{0.05}Mn_{0.95}Fe₂O₄ modificadas superficialmente con PVP.*

	MnFe ₂ O ₄	R=La	R=Ce	R=Pr	R=Sm	R=Eu	R=Gd	R=Dy	R=Yb	Modo vibracional
	3361	3361	3361	3361	3361	3361	3361	3361	3361	-OH
	2326	2329	2331	2332	2324	2327	2334	2329	2337	C=O
	1658	1661	1661	1660	1657	1654	1653	1659	1659	CO=
	1536	1537	1538	1537	1539	1539	1540	1538	1537	-CH₂-
	1415	1413	1414	1415	1413	1411	1413	1411	1410	C-C
	1091	1091	1091	1092	1090	1087	1091	1085	1089	C-N
	633	636	636	633	631	635	633	633	633	
	595	595	595	596	600	595	598	595	597	M-O
	556	557	554	560	559	555	558	558	557	

Las ferritas con estequiometría $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ que fueron modificadas superficialmente mediante la interacción con el biopolímero CM-Dextran fueron analizadas usando FTIR, sus respectivos espectros se presentan en la Figura 4.10 y los picos detectados se tabulan en la Tabla 4.4. En estos espectros se pueden observar las bandas de absorción características del hidroxilo a 3398 cm^{-1} y C-O a 1015 cm^{-1} , mientras que las bandas de los enlaces M-O están ligeramente desplazadas hacia la izquierda de los espectros debido a la presencia de los modos de vibración C-O-C, llamados enlaces glucósidos, los cuales se localizan a valores por debajo de 1000 cm^{-1} y son característicos del CM-Dextran ^[169]. En comparación con las ferritas sin recubrimiento, aparecieron algunas nuevas bandas de absorción, por ejemplo, la banda a 1015 cm^{-1} debida a la vibración de estiramiento del hidroxilo alcohólico (C-O) y las bandas localizadas a 1059 , 1328 y 1528 cm^{-1} atribuidas a los modos de vibración tipo flexión de los enlaces C-N, N-H y H-C-H, respectivamente ^[165,167,169]. Además, las ferritas con CM-Dextran presentaron un ligero desplazamiento de los valores de los picos asociados a los modos de vibración de estos enlaces respecto a los demás recubrimientos superficiales aplicados a las NPMs, así como variaciones en sus intensidades. Estos cambios en la posición de los picos se deben al enlace entre las NPMs y las cadenas del dextrano.

Tabla 4.4. Picos detectados en los espectros IR para las ferritas con estequiometría $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ modificadas superficialmente con CM-Dextran.

	MnFe ₂ O ₄	R=La	R=Ce	R=Pr	R=Sm	R=Eu	R=Gd	R=Dy	R=Yb	Modo vibracional
Pico detectado (cm ⁻¹)	3397	3398	3396	3395	3398	3397	3398	3398	3397	-OH
	2329	2337	2334	2335	2333	2334	2328	2331	2336	C=O
	1645	1642	1643	1644	1642	1645	1647	1643	1644	CO=
	1528	1532	1530	1533	1528	1530	1532	1531	1529	-CH ₂ -
	1422	1421	1418	1419	1420	1419	1421	1418	1419	C-C
	1328	1329	1329	1331	1330	1331	1328	1329	1328	N-H
	1058	1057	1060	1061	1060	1061	1059	1058	1059	C-N
	1017	1015	1016	1017	1018	1014	1016	1017	1015	C-O
	633	630	632	635	632	632	633	630	633	
	595	597	594	595	595	597	598	598	598	M-O
	552	556	551	551	556	551	552	558	558	

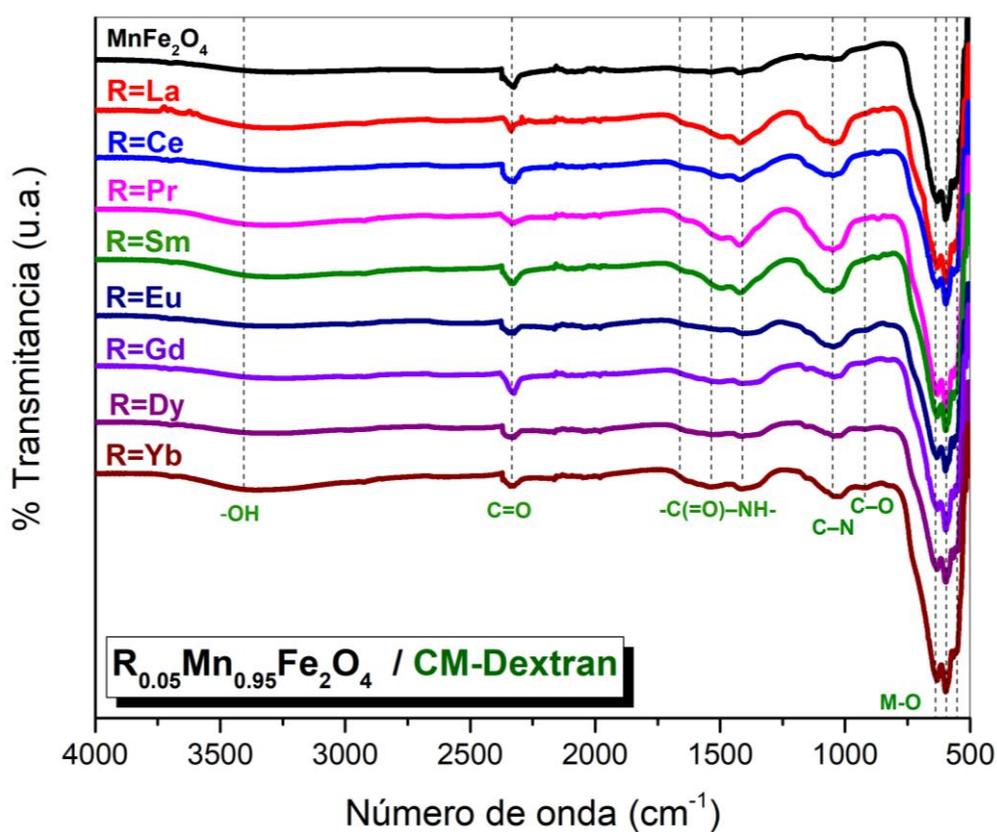


Figura 4.10. Espectros IR de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Yb con CM-Dextran.

Los espectros IR correspondientes a las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con el biopolímero PAA se presentan en la Figura 4.11 y se relacionan con la Tabla 4.5. Los picos ubicados en 3398 cm^{-1} tienen muy bajos conteos y están asociados a las vibraciones de los enlaces $-OH$ del grupo $COOH$ del PAA. Los picos localizados a 2337 y 1073 cm^{-1} representan los modos vibracionales de los enlaces $C=O$ y $C-N$ de las cadenas poliméricas del PAA, respectivamente. Las bandas en 1720 y 1185 cm^{-1} se asignan a las vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas del $CO=$ del grupo $COOH$, así mismo, las bandas localizadas a 1448 y 1407 cm^{-1} se deben a vibraciones de estiramiento asimétricas y simétricas, respectivamente, del grupo $C-O$ en la cadena $-COOH$ del PAA [145,174,175]. La banda ubicada a 1548 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento del metileno (CH_2) en las cadenas de alquilo del PAA, mientras que la banda ubicada en 735 cm^{-1} corresponde al modo vibracional característico del grupo $COOH$ y es adyacente a los picos correspondientes a los enlaces $M-O$, por lo cual se promueve una superposición de picos y un desplazamiento respecto a los valores detectados en las ferritas sin modificación superficial con los biopolímeros [146].

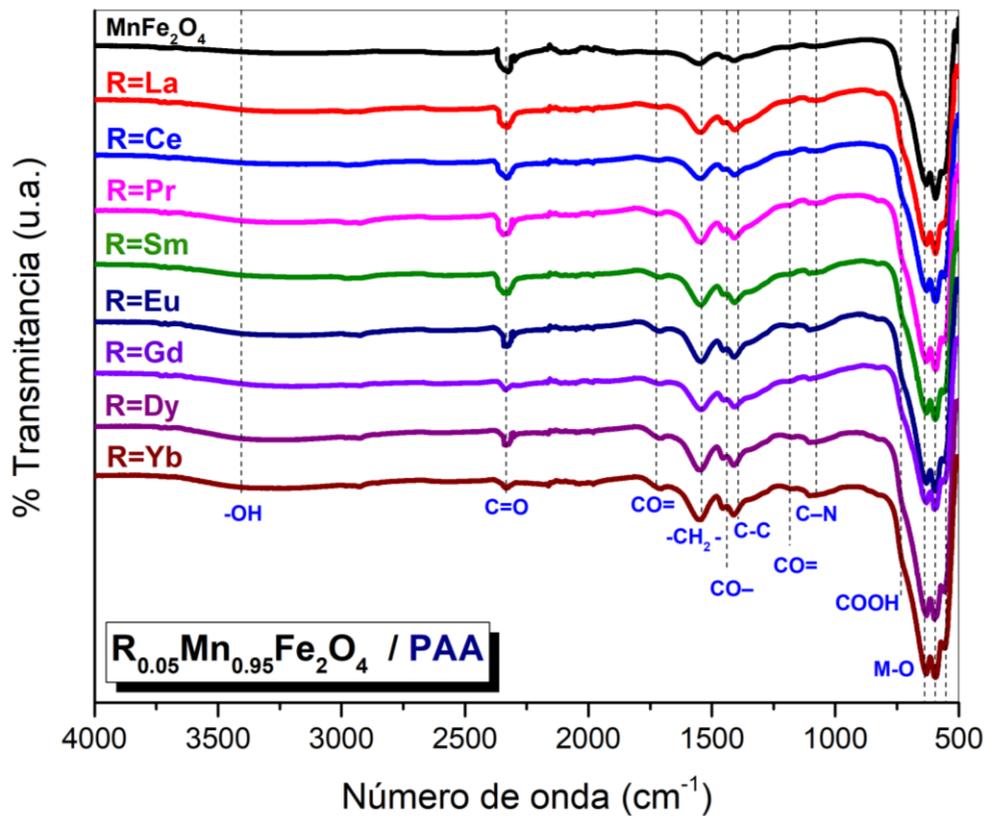


Figura 4.11. Espectros IR de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb con PAA.

Tabla 4.5. Picos detectados en los espectros IR para las ferritas con estequiometría $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ modificadas superficialmente con PAA.

	MnFe ₂ O ₄	R=La	R=Ce	R=Pr	R=Sm	R=Eu	R=Gd	R=Dy	R=Yb	Modo vibracional
Pico detectado (cm ⁻¹)	3398	3399	3340	3398	3399	3398	3396	3395	3398	-OH
	2337	2336	2334	2333	2334	2328	2331	2337	2335	C=O
	1722	1719	1725	1723	1724	1721	1719	1723	1724	CO=
	1546	1547	1548	1548	1543	1547	1546	1550	1551	-CH₂-
	1456	1457	1457	1457	1456	1455	1453	1457	1458	CO-
	1410	1411	1406	1408	1410	1411	1407	1411	1410	C-C / CO-
	1183	1184	1185	1186	1185	1183	1182	1184	1185	CO=
	1073	1072	1077	1075	1076	1077	1074	1072	1073	C-N
	733	732	735	730	729	734	735	736	739	COOH
	633	631	639	633	631	632	633	634	632	
	594	595	595	595	594	595	597	597	595	M-O
	555	556	553	558	557	556	557	558	556	

En la Figura 4.12 se presenta una gráfica acotada entre 2500 y 500 cm⁻¹ de los espectros IR de la ferrita Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe₂O₄, en la cual se puede observar y comparar el efecto de los diferentes grupos funcionales que se promueven en la superficie de la NPMs de acuerdo con el biopolímero utilizado. En todos los casos se analizó y comprobó que los recubrimientos poliméricos interaccionaron apropiadamente con las ferritas, dando lugar a la formación de sus respectivas bandas características. La variación de las intensidades y el corrimiento de los picos detectados es debida a los enlaces resultantes entre las NPMs y las cadenas del PVP, CM-Dextran y PAA.

En la sección de ‘Anexos 2’ incluyen los espectros obtenidos por FTIR de las nanopartículas magnéticas con estequiometría nominal Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe₂O₄ recubiertas con PVP, CM-Dextran y PAA, así como los respectivos espectros FTIR de los biopolímeros. De manera general, se han observado los desplazamientos de los picos característicos correspondientes a los grupos funcionales de cada biopolímero al interactuar con la superficie de las NPMs

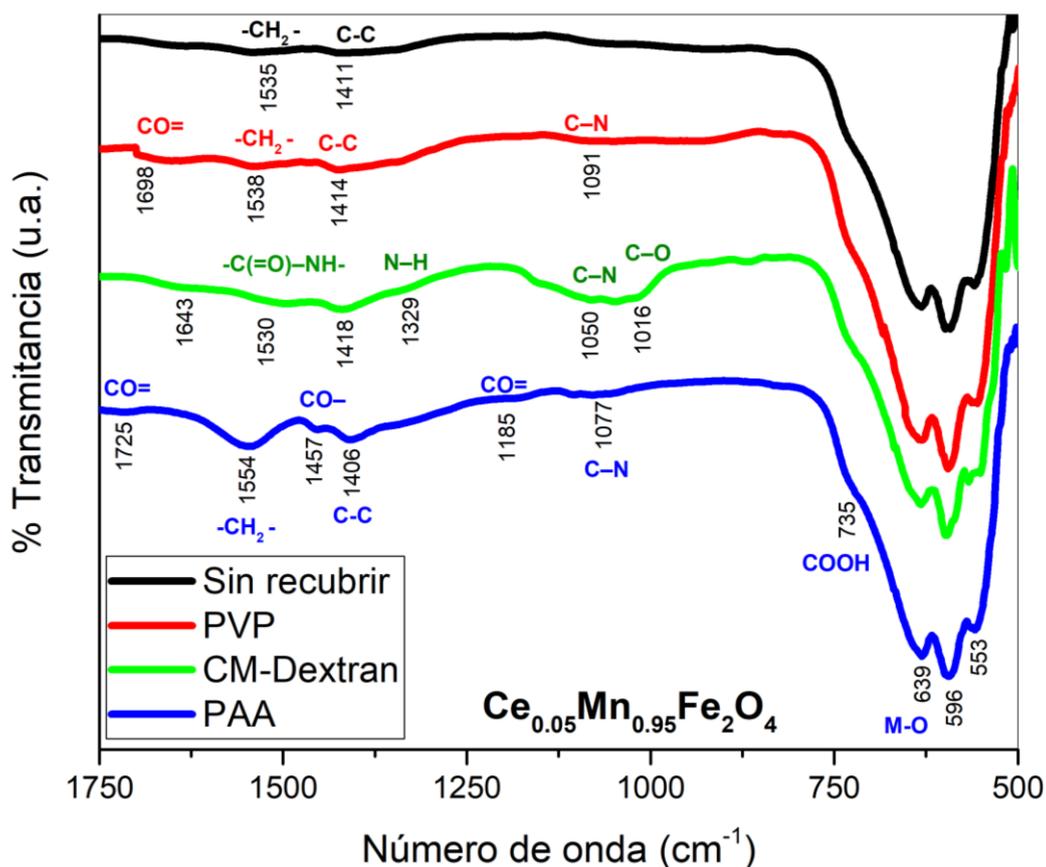


Figura 4.12. Espectros IR de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrir, con PVP, CM-Dextran y PAA.

4.4.2.2. Propiedades magnéticas obtenidas por VSM

Las curvas de histéresis de la Figura 4.13 demuestran que todas las ferritas, puras o superficialmente modificadas, son susceptibles a la presencia de campos magnéticos externos, además, las NPMs exhiben un típico comportamiento superparamagnético. Los iones R^{3+} , incorporados en los sitios octaédricos de la red cristalina que sustituyen cationes Mn^{2+} , fomentan un desorden en la red, promoviendo la migración de Fe^{3+} a los sitios de red tetraédricos. Este fenómeno influye en los procesos de distribución de los momentos de espín de las ferritas. La magnetización de saturación (M_s) es reducida de 46.93 (M_s del $MnFe_2O_4$) a valores entre el rango de 39.72 y 44.06 emu/g, valores correspondientes a las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrimiento. Por otro lado, para el caso de las ferritas recubiertas con PVP, la M_s se reduce de 48.64 emu/g en la ferrita de Mn hasta valores de 42.04 y 43.51

emu/g para las ferritas dopadas con los elementos lantánidos, teniendo muy bajas variaciones respecto a los valores obtenidos sin recubrimiento. Por otra parte, en las ferritas con CM-Dextran se obtuvo mayoritariamente una reducción de la M_s . Finalmente, los resultados evidenciaron una mejora significativa en las propiedades magnéticas de las ferritas recubiertas con PAA, donde mayoritariamente se obtuvieron incrementos de la M_s respecto a la de las ferritas sin recubrimiento, reduciendo también la coercitividad y la remanencia magnética en las ferritas.

La reducción de la magnetización de saturación está vinculada con la alta densidad de electrones proporcionados por los elementos lantánidos, los cuales son más pesados que el hierro o manganeso, ocupando los orbitales desapareados en los sitios de hierro y manganeso en la estructura cristalina de las ferritas. De acuerdo con la información de la Tabla 4.6 se evidencia que el biopolímero PAA favorece un ligero incremento en los valores de M_s en las NPMs debido a la dispersión de las partículas. Las propiedades magnéticas de las ferritas con estequiometría $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrimiento (Tabla 4.7) y modificadas superficialmente con PVP (Tabla 4.8), CM-Dextran (Tabla 4.9) y PAA (Tabla 4.10), muestran claramente la disminución tanto del campo coercitivo (H_c) como la magnetización remanente (M_r) en las ferritas donde se llevó a cabo la incorporación de los elementos de tierras raras y los biopolímeros, este efecto es importante para obtener materiales cercanos al régimen superparamagnético ideal, donde H_c y M_r tienden a cero.

Tabla 4.6. Comparación de las propiedades magnéticas en las ferritas $MnFe_2O_4$ y $Gd_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con diferentes biopolímeros,

MnFe₂O₄	M_s	M_r	H_c	R = Gd	M_s	M_r	H_c
	(emu/g)	(emu/g)	(Oe)		(emu/g)	(emu/g)	(Oe)
Sin				Sin			
recubrimiento	46.93	2.00	20	recubrimiento	39.72	0.86	16
/PVP	48.64	1.90	25	/PVP	42.53	1.48	17
/CM-Dextran	46.71	1.70	21	/CM-Dextran	40.79	0.88	15
/PAA	51.02	2.12	27	/PAA	42.80	0.85	16

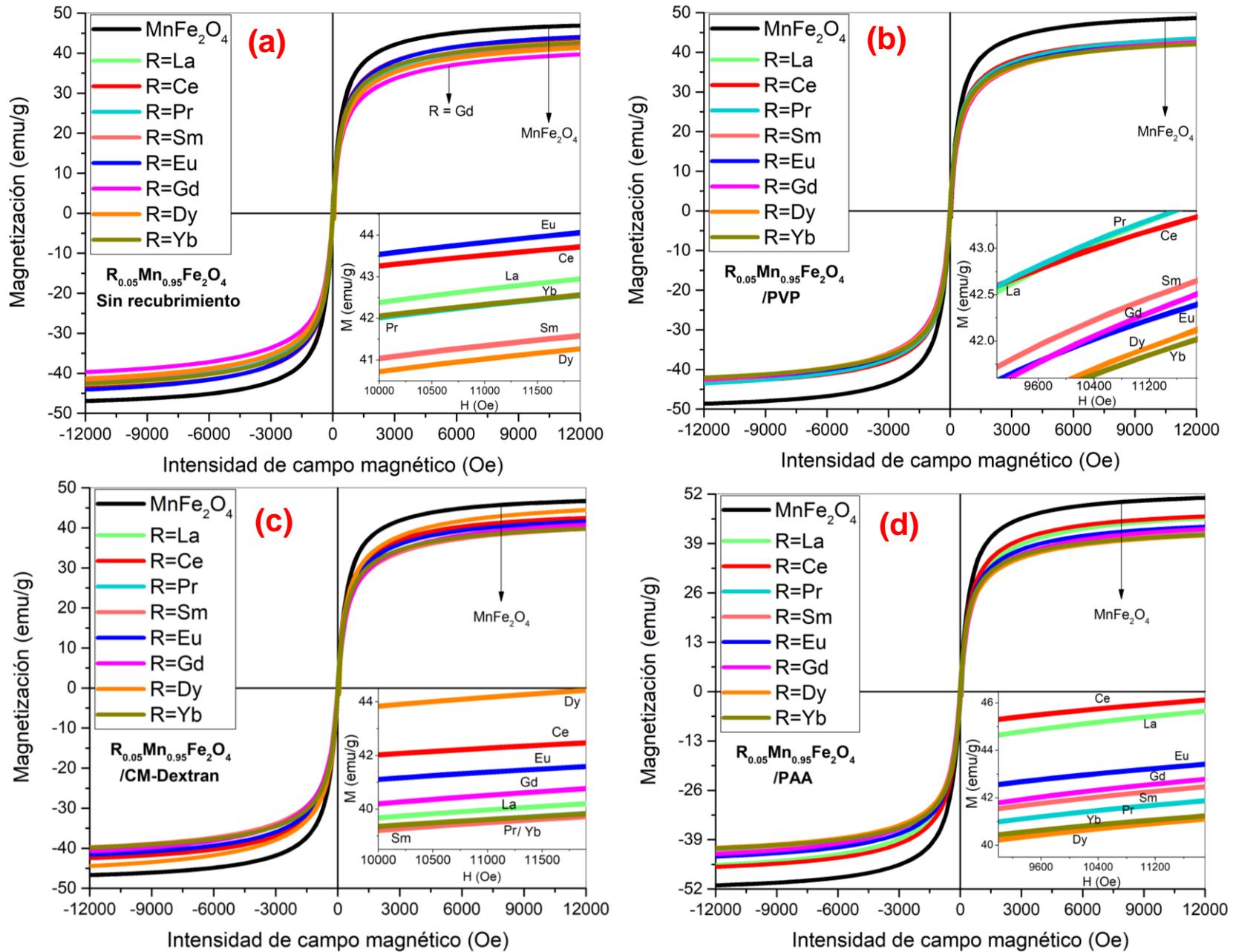


Figura 4.13. Curvas de magnetización de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb sin recubrir (a), con PVP (b), CM-Dextran (c) y PAA (d).

Tabla 4.7. Propiedades magnéticas de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrimiento

Ferrita	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
$MnFe_2O_4$	46.93	2.00	20
R = La	42.97	0.93	14
R = Ce	43.74	0.85	13
R = Pr	42.58	1.55	17
R = Sm	41.61	1.07	17
R = Eu	44.06	1.08	14
R = Gd	39.72	0.86	16
R = Dy	41.29	1.88	25
R = Yb	42.58	0.95	12

Tabla 4.8. Propiedades magnéticas de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PVP

Ferrita	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
$MnFe_2O_4$	48.64	1.90	25
R = La	43.51	0.93	9
R = Ce	43.36	0.85	12
R = Pr	43.51	1.64	18
R = Sm	42.68	1.57	18
R = Eu	42.42	0.91	10
R = Gd	42.53	1.48	17
R = Dy	42.14	1.54	17
R = Yb	42.04	1.78	20

Tabla 4.9. Propiedades magnéticas de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con CM-Dextran

Ferrita	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
$MnFe_2O_4$	46.71	1.70	21
R = La	40.22	0.61	8
R = Ce	42.49	0.91	16
R = Pr	39.85	1.68	18
R = Sm	39.74	0.97	17
R = Eu	41.61	1.48	17
R = Gd	40.79	0.88	15
R = Dy	44.45	1.80	18
R = Yb	39.85	1.64	17

Tabla 4.10. Propiedades magnéticas de las ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PAA

Ferrita	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	H_c (Oe)
$MnFe_2O_4$	51.02	2.12	27
R = La	45.66	0.85	11
R = Ce	46.13	0.77	9
R = Pr	41.89	1.07	15
R = Sm	42.48	0.74	9
R = Eu	43.42	1.32	18
R = Gd	42.80	0.85	16
R = Dy	41.12	1.47	17
R = Yb	41.25	1.67	19

4.4.2.3. Habilidad de calentamiento de las ferritas funcionalizadas

En todas las curvas obtenidas por inducción magnética se observó que presentan cambios evidentes de la pendiente respecto al incremento del tiempo en tres segmentos del intervalo de medición. Por esta razón, se ha decidido seccionar dichas curvas para realizar los ajustes lineales donde los factores r y r^2 de los ajustes tengan valores entre 0.990 y 1.000. Los tramos seleccionados se han definido como t_1 (0 - 100 s), t_2 (100 - 300 s) y t_3 (300 - 600 s). En la Figura 4.14 se presenta un esquema de dichas consideraciones, donde las líneas punteadas verticales representan la acotación de la zona donde se detectó el cambio de curvatura y se realizaron los respectivos ajustes lineales de manera homogénea para todas las ferritas discutidas a continuación.

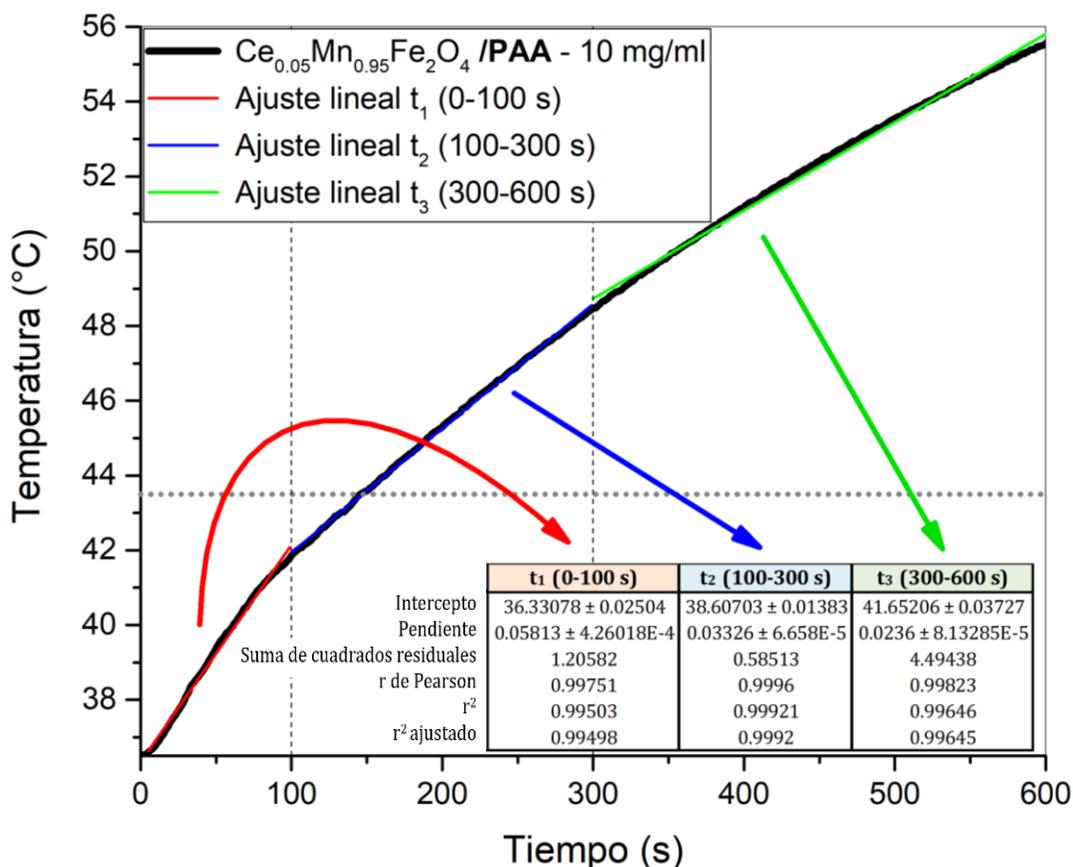


Figura 4.14. Esquema empleado para los ajustes lineales a las curvas de inducción magnética en los cálculos del SAR para los intervalos de tiempo t_1 (0 - 100 s), t_2 (100 - 300 s) y t_3 (300 - 600 s).

Las curvas de inducción magnética de las suspensiones con una concentración de 10 mg/ml correspondientes a las ferritas MnFe_2O_4 y $\text{R}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ funcionalizadas con el biopolímero PVP se presentan en la Figura 4.15 y se relacionan con los datos de la Tabla 4.11. De acuerdo con estas gráficas se puede apreciar que la mitad de las ferritas $\text{R}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tienen mayor eficiencia de calentamiento que la ferrita de manganeso, considerando el recubrimiento superficial PVP. En las suspensiones correspondientes a las ferritas mixtas con los iones lantánidos Dy y Pr se registraron los valores de temperatura más elevados en los análisis de inducción magnética de las NPMs con PVP, ya que los valores del SAR en el primer tramo t_1 (0 - 100 s) alcanzan 25.05 y 22.33 W/g para R = Dy y Pr, respectivamente, comparado con 13.60 W/g de MnFe_2O_4 en el mismo tramo. Este resultado puede ser justificado por una mayor dispersión en las NPMs, dado que con el incremento del tiempo de medición los valores del SAR en todas las ferritas van disminuyendo hasta los intervalos 7.85 - 9.18 W/g para el tramo t_2 (100 - 300 s) y 4.83 - 7.05 W/g para t_3 (300 - 600 s). Esto demuestra que se promueve una mayor eficiencia de calentamiento cuando existe mayor dinámica de movimiento de las nanopartículas, comparado con la etapa final de medición donde la mayoría de las NPMs se han sedimentado en el vial de medición.

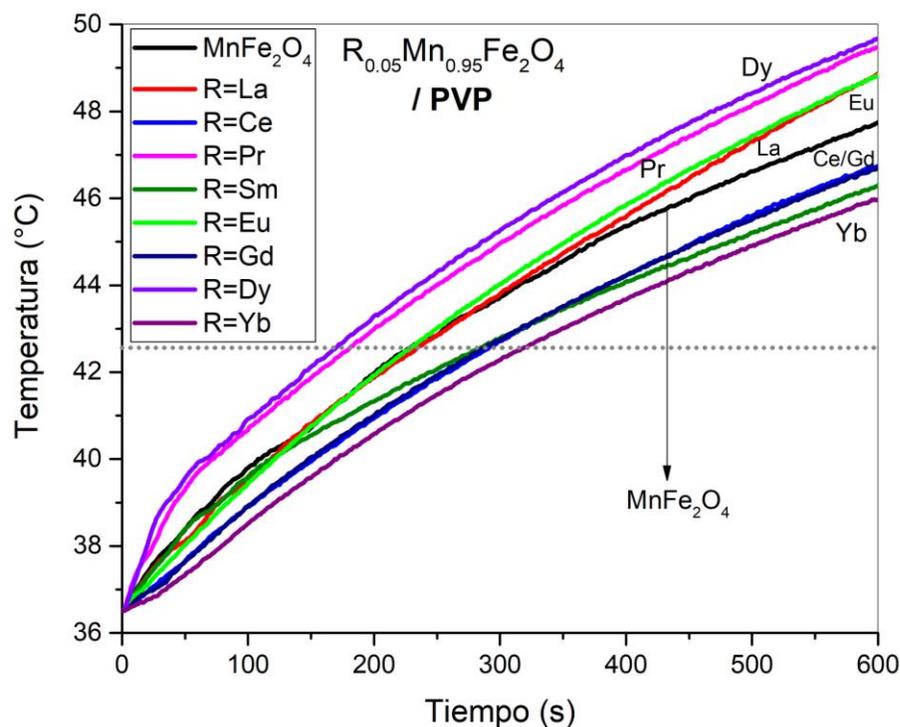


Figura 4.15. Curvas de inducción magnética de las ferritas $\text{R}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ con PVP.

Tabla 4.11. Valores de SAR de suspensiones de ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PVP (10mg/ml).

Ferrita	t_1 [0 - 100] s		t_2 [100 - 300] s		t_3 [300 - 600] s		$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	
MnFe ₂ O ₄	0.0325	13.60±0.01	0.0204	8.53±0.01	0.0131	5.48±0.01	47.75
R = La	0.0296	12.39±0.01	0.0209	8.75±0.01	0.0169	7.05±0.01	48.87
R = Ce	0.0247	10.32±0.01	0.0190	7.95±0.01	0.0136	5.67±0.01	46.74
R = Pr	0.0534	22.33±0.01	0.0220	9.18±0.01	0.0151	6.30±0.01	49.46
R = Sm	0.0306	12.79±0.01	0.0156	6.50±0.01	0.0116	4.83±0.01	46.30
R = Eu	0.0293	12.23±0.01	0.0228	9.53±0.01	0.0160	6.67±0.01	48.83
R = Gd	0.0247	10.31±0.01	0.0191	7.98±0.01	0.0131	5.48±0.01	46.70
R = Dy	0.0599	25.05±0.01	0.0227	9.49±0.01	0.0146	6.11±0.01	49.66
R = Yb	0.0207	8.67±0.01	0.0188	7.85±0.01	0.0123	5.14±0.01	45.97

En la Figura 4.16 se muestran las curvas de inducción magnética de suspensiones con una concentración de 10 mg/ml correspondientes a las ferritas MnFe₂O₄ y R_{0.05}Mn_{0.95}Fe₂O₄ funcionalizadas con el biopolímero CM-Dextran y en la Tabla 4.12 se presenta su respectivo valor de SAR. En este caso la mayoría de las ferritas R_{0.05}Mn_{0.95}Fe₂O₄ exhibe mayor eficiencia de calentamiento que la ferrita de manganeso, a excepción de la modificación iónica por Pr, La y Dy, dónde se registra el valor de SAR más bajo de esta serie de ferritas recubiertas con CM-Dextran. Por otra parte, la temperatura máxima alcanzada por transformación de energía magnética a calorífica se registró en las ferritas Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe₂O₄, Gd_{0.05}Mn_{0.95}Fe₂O₄ y Eu_{0.05}Mn_{0.95}Fe₂O₄, cuyos valores son 51.03, 49.11 y 48.97 °C, respectivamente. Para el caso de R = Ce, se pudo observar que en el primer tramo t_1 (0 - 100 s) el SAR es 22.54 W/g, siendo superado por el SAR de la suspensión con R = Gd (23.40 W/g). Sin embargo, a partir del tramo t_2 (100 - 300 s), la ferrita con Ce conserva los valores más altos de SAR comparada con las ferritas que contienen Gd y Eu. En todos los casos de las ferritas recubiertas con CM-Dextran se pudo observar la misma tendencia descrita con el anterior biopolímero, a baja escala de tiempo de medición, el SAR alcanza los valores más altos, mientras que a escalas de tiempo superiores (t_2 y t_3) se reduce paulatinamente la probabilidad de incrementar la temperatura en la muestra analizada; no obstante, las curvas de la Figura 19 muestran que los materiales

analizados superan la barrera umbral mínima de temperatura para su aplicación en el tratamiento de hipertermia magnética.

Tabla 4.12. Valores de SAR de suspensiones de ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con CM-Dextran (10mg/ml).

Ferrita	t_1 [0 - 100] s		t_2 [100 - 300] s		t_3 [300 - 600] s		$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	
MnFe ₂ O ₄	0.0346	14.47±0.01	0.0153	6.40±0.01	0.0092	3.83±0.01	45.58
R = La	0.0211	8.80±0.01	0.0152	6.35±0.01	0.0099	4.14±0.01	44.81
R = Ce	0.0539	22.54±0.01	0.0255	10.66±0.01	0.0176	7.35±0.01	51.03
R = Pr	0.0204	8.52±0.01	0.0158	6.61±0.01	0.0112	4.69±0.01	45.09
R = Sm	0.0494	20.63±0.01	0.0179	7.49±0.01	0.0122	5.11±0.01	46.56
R = Eu	0.0362	15.15±0.01	0.0206	8.63±0.01	0.0154	6.42±0.01	48.97
R = Gd	0.0560	23.40±0.01	0.0188	7.88±0.01	0.0137	5.71±0.01	49.11
R = Dy	0.0191	8.00±0.01	0.0132	5.53±0.01	0.0093	3.87±0.01	43.84
R = Yb	0.0238	9.96±0.01	0.0206	8.63±0.01	0.0138	5.77±0.01	47.23

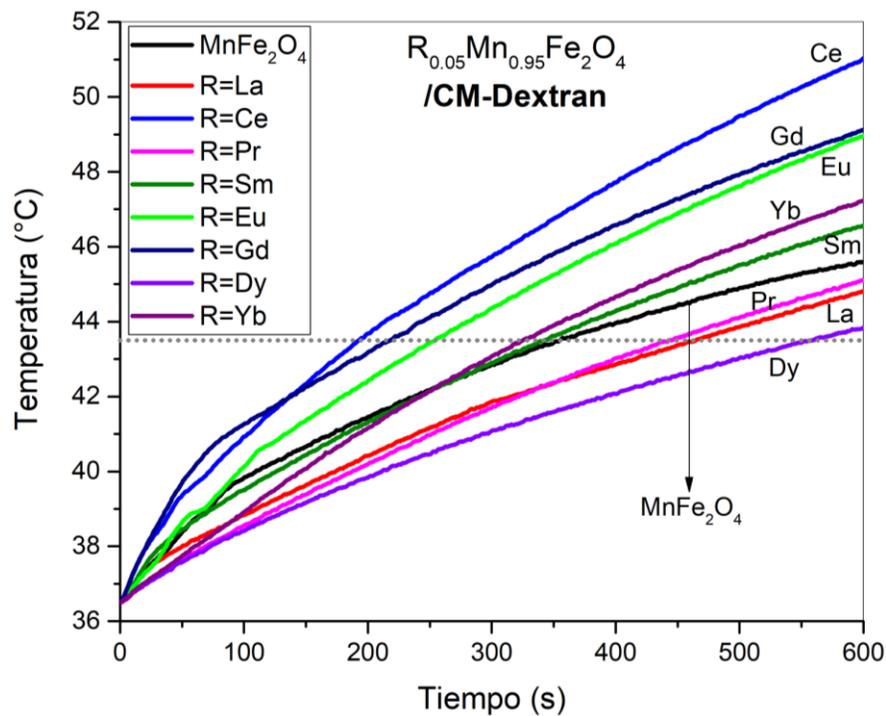


Figura 4.16. Curvas de inducción magnética de ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con CM-Dextran.

Los resultados de inducción magnética de suspensiones correspondientes a las ferritas MnFe_2O_4 y $\text{R}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ funcionalizadas con PAA cuya concentración es 10 mg/ml se han representado en la Figura 4.17 y Tabla 4.13. Todas las ferritas con estequiometría $\text{R}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ tienen mayor eficiencia de calentamiento que la ferrita MnFe_2O_4 , considerando el recubrimiento superficial PAA. En la ferrita mixta con iones de Ce se obtienen los valores más elevados de temperatura por inducción magnética ($55.56\text{ }^\circ\text{C}$) para las NPMs con PAA tras 10 minutos de exposición a campos magnéticos, e inclusive esta ferrita registra el valor más alto de todos los materiales estudiados en este proyecto de investigación, ya que los valores del SAR son 24.30, 13.90 y 9.86 W/g para el tramo t_1 (0 - 100 s), t_2 (100 - 300 s) y t_3 (300 - 600 s), respectivamente. En la mayoría de las NPMs modificadas superficialmente con PAA se observó un incremento del SAR y de la temperatura máxima alcanzada a los 10 minutos de medición, a excepción de las ferritas MnFe_2O_4 , $\text{Pr}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{Dy}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ donde se utilizó el PVP. Esto quiere decir que mayoritariamente el biopolímero PAA interactúa en la superficie de las NPMs en mejor manera para promover su dispersión, lo cual se refleja en una mayor eficiencia de calentamiento global de los materiales analizados.

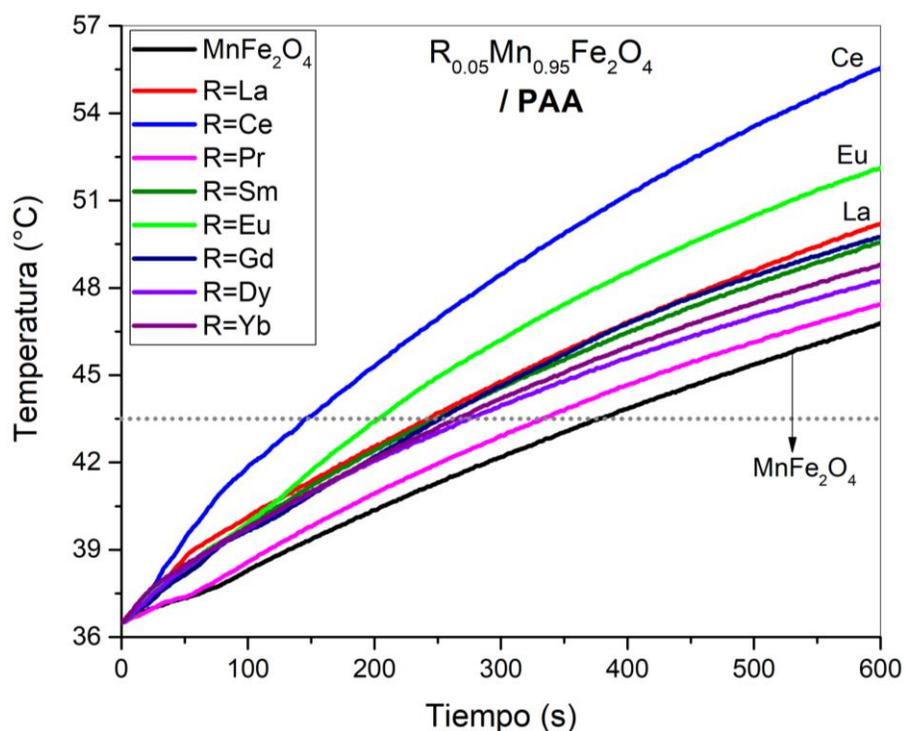


Figura 4.17. Curvas de inducción magnética de las ferritas $\text{R}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ funcionalizadas con PAA.

Tabla 4.13. Valores de SAR de suspensiones de ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PAA (10mg/ml).

Ferrita	t_1 [0 - 100] s		t_2 [100 - 300] s		t_3 [300 - 600] s		$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	
MnFe ₂ O ₄	0.0165	6.88±0.01	0.0194	8.12±0.01	0.0152	6.36±0.01	46.78
R = La	0.0372	15.56±0.01	0.0232	9.69±0.01	0.0180	7.53±0.01	50.20
R = Ce	0.0581	24.30±0.01	0.0333	13.90±0.01	0.0236	9.86±0.01	55.56
R = Pr	0.0200	8.35±0.01	0.0215	9.00±0.01	0.0150	6.26±0.01	47.44
R = Sm	0.0344	14.39±0.01	0.0236	9.86±0.01	0.0166	6.93±0.01	49.57
R = Eu	0.0333	13.91±0.01	0.0321	13.43±0.01	0.0196	8.20±0.01	52.13
R = Gd	0.0328	13.71±0.01	0.0255	10.65±0.01	0.0169	7.06±0.01	49.75
R = Dy	0.0328	13.72±0.01	0.0209	8.72±0.01	0.0142	5.95±0.01	48.23
R = Yb	0.0311	13.00±0.01	0.0221	9.24±0.01	0.0153	6.38±0.01	48.80

Posteriormente se procedió a realizar un análisis comparativo sobre el efecto de cada uno de los biopolímeros utilizados en la modificación superficial de las ferritas con estequiometría $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Yb. Tal como se comentaba previamente, la interacción propiciada entre el PAA y la superficie de las NPMs genera mayor probabilidad de incrementar la dispersión y mejorar la habilidad de calentamiento de las ferritas respecto a los biopolímeros CM-Dextran y PVP. En la Figura 4.18 se presenta la comparación de las curvas de inducción magnética obtenida para la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrir, con PVP, CM-Dextran y PAA. Todas las curvas mostradas en esta figura indican que la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ tiene la habilidad de transformar la energía magnética en calorífica eficazmente y promover una tasa de conversión tal que se supere el umbral mínimo de temperatura (43.5 °C) para promover la muerte de células cancerígenas.

La modificación superficial con PAA hace que la temperatura máxima a los 10 minutos en la medición de inducción magnética alcance 55.56 °C, es decir, 7.69 °C más que la misma ferrita sin recubrir, mientras que para el caso de los recubrimientos CM-Dextran y PVP se alcanzaron temperaturas máximas de 51.03 y 46.74 °C, respectivamente. Comparando la temperatura máxima de las ferritas $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ (47.87 °C) y MnFe₂O₄ (47.66 °C) sin recubrimiento

superficial (Tabla 4.14), se puede apreciar una mejora notable del comportamiento de la ferrita mixta de Ce para su posible aplicación en hipertermia magnética.

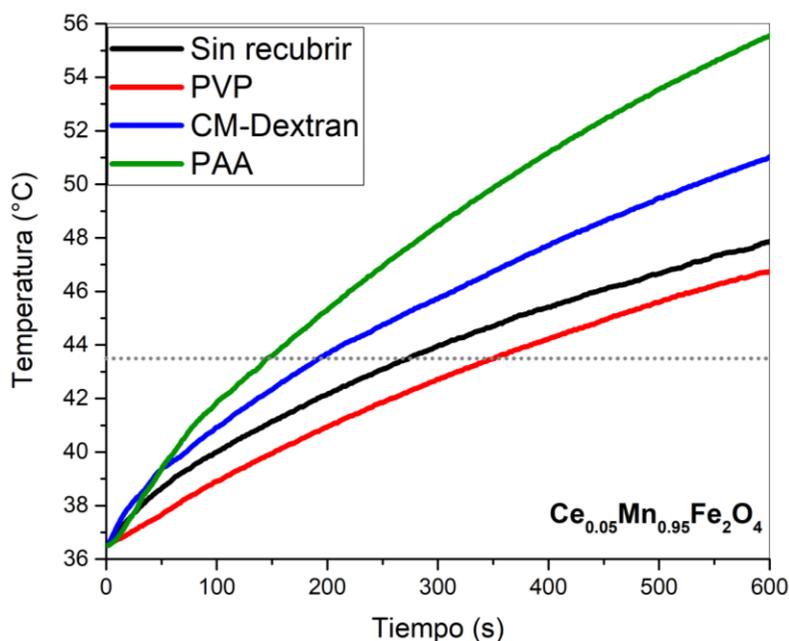


Figura 4.18. Comparación de las curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrir, con PVP, CM-Dextran y PAA.

Tabla 4.14. Temperatura máxima alcanzada a los 10 minutos ($^{\circ}C$) en las ferritas $MnFe_2O_4$ y $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ a 10mg/ml según su modificación superficial.

Temperatura máxima alcanzada a los 10 minutos ($^{\circ}C$)		
Modificación superficial	Ferrita	
	$MnFe_2O_4$	$Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$
Sin recubrir	47.66 ± 0.01	47.87 ± 0.01
/PVP	47.75 ± 0.01	46.74 ± 0.01
/CM-Dextran	45.58 ± 0.01	51.03 ± 0.01
/PAA	46.78 ± 0.01	55.56 ± 0.01

Las curvas de inducción magnética donde se visualiza el efecto de los diferentes biopolímeros sobre las demás ferritas se muestran en la Figura 4.19 y Figura 4.20. En estas curvas se observa una ligera mejora en la habilidad de calentamiento de las ferritas que contienen La y Eu

funcionalizadas con PAA, respecto a las mismas ferritas sin recubrir. Por otra parte, en las ferritas $MnFe_2O_4$, $Pr_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ y $Dy_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PVP se registran valores muy similares de SAR a los obtenidos sin modificación superficial, además, en estas ferritas los biopolímeros PVP y CM-Dextran no favorecen la dinámica de conversión de energía magnética a calorífica eficazmente y el SAR disminuye respecto a las mismas ferritas sin recubrimiento. Este último fenómeno se puede apreciar también en las ferritas dopadas con los iones de Sm, Gd e Yb, ya que los valores del SAR son mayores en las NPMs sin funcionalización.

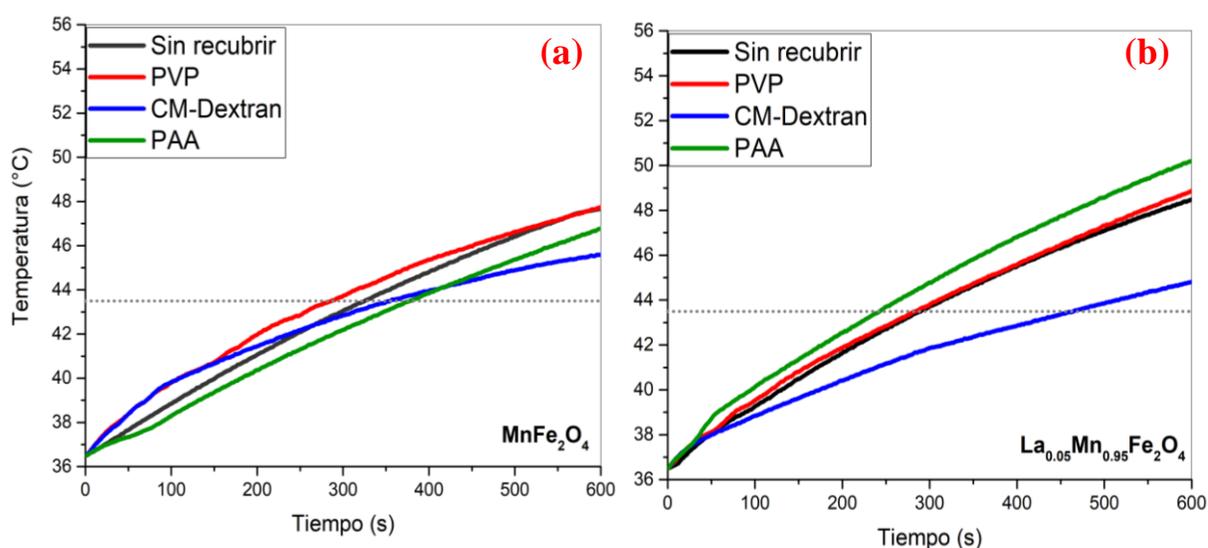


Figura 4.19. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas (a) $MnFe_2O_4$ y (b) $La_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrir, con PVP, CM-Dextran y PAA

A partir de la evaluación del efecto del biopolímero en la habilidad de calentamiento se puede inferir que el SAR depende del tipo de ion dopante en la estructura de la ferrita de espinela, ya que la incorporación de iones lantánidos a la red promueve la redistribución aleatoria de los orbitales desapareados correspondientes a los cationes metálicos, en los cuales se localizan los electrones que aportan los momentos de espín involucrados parcialmente en los movimientos de relajación de Néel y Brown. Así mismo, los biopolímeros interactúan en la superficie de las NPMs favoreciendo su dispersión, influyendo subsecuentemente en el desdoblamiento de los orbitales apareados por efectos de las fuerzas de Van der Waals, lo cual se refleja en el incremento de la habilidad de calentamiento de las ferritas.

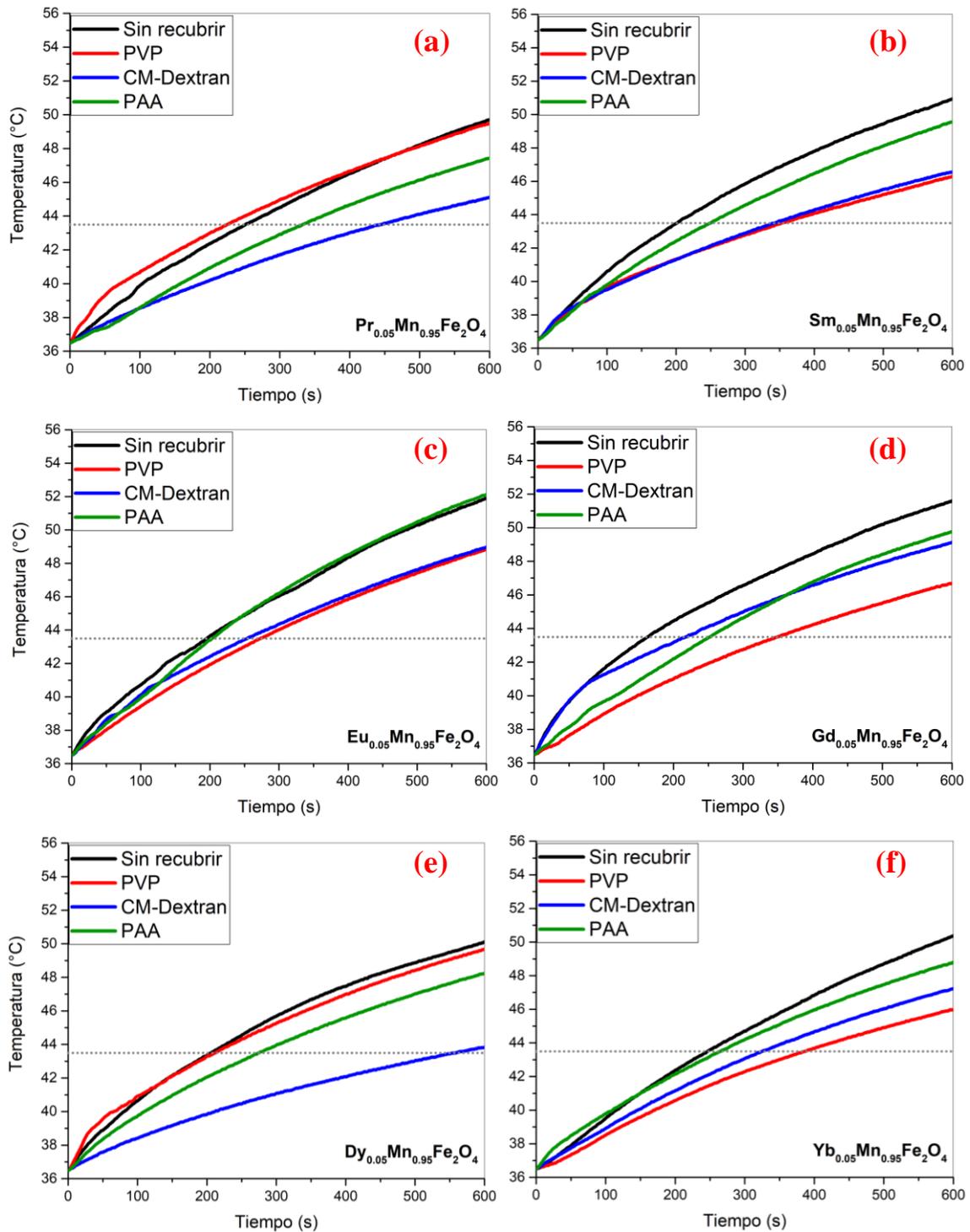


Figura 4.20. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas (a) $Pr_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$, (b) $Sm_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$, (c) $Eu_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$, (d) $Gd_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$, (e) $Dy_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$, y (f) $Yb_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrir, con PVP, CM-Dextran y PAA.

Finalmente, se procedió a seleccionar la ferrita de la serie estequiométrica $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para cada ion lantánido $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb que presentó la mejor eficiencia de calentamiento considerando la comparativa de los biopolímeros PVP, CM-Dextran y PAA. Esta selección se realizó para definir el efecto de la concentración de nanopartículas en el medio líquido fijando el ion dopante y el tipo de biopolímero empleado para la modificación superficial.

La Figura 4.21 contiene las curvas de inducción magnética de suspensiones de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PAA a concentraciones de 4, 6, 8 y 10 mg/ml y sus respectivos valores de SAR se presentan en la Tabla 4.15. Se puede observar claramente que las suspensiones de 6, 8 y 10 mg/ml las NPMs recubiertas transforman la energía magnética en calorífica eficazmente, superando el umbral de temperatura mínimo para su aplicación en hipertermia ($43.5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

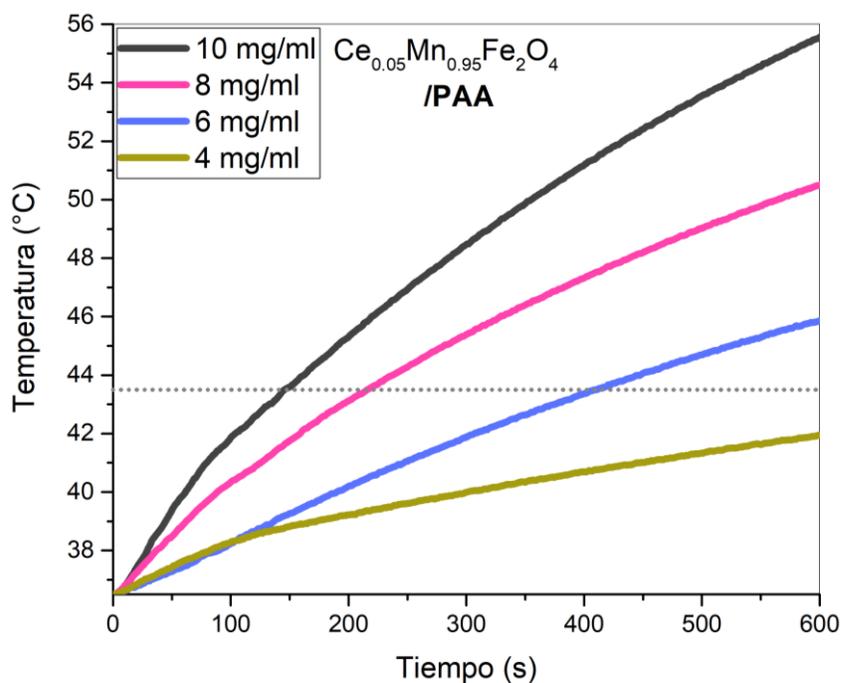


Figura 4.21. Curvas de inducción magnética de suspensiones de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PAA a concentraciones de 4, 6, 8 y 10 mg/ml.

Las ferritas mixtas de Ce funcionalizadas con PAA presentan valores de SAR aceptables para su aplicación en hipertermia utilizando menor cantidad de material cerámico/polimérico, con lo cual se favorecería su interacción con tejidos biológicos y facilitaría la muerte de células

cancerígenas reduciendo la cantidad de material invasivo. Así mismo se podrían reducir también los riesgos adversos por la presencia de estos materiales en los tejidos celulares. La eficiencia de calentamiento de las nanopartículas depende de su capacidad para que los momentos magnéticos de espín fluctúen y roten de acuerdo con el efecto de relajación de Néel-Brown, el cual se ve favorecido en las NPMs modificadas superficialmente con el biopolímero PAA.

Tabla 4.15. Valores de SAR de suspensiones de ferritas $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PAA (10, 8, 6 y 4 mg/ml).

mg/ml	t_1 [0 - 100] s		t_2 [100 - 300] s		t_3 [300 - 600] s		$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	
10	0.0581	24.30±0.01	0.0333	13.90±0.01	0.0236	9.86±0.01	55.56
8	0.0402	20.99±0.01	0.0255	13.33±0.01	0.0170	8.89±0.01	50.50
6	0.0178	12.41±0.01	0.0181	12.58±0.01	0.0133	9.27±0.01	45.86
4	0.0185	19.32±0.01	0.0082	8.55±0.01	0.0065	6.77±0.01	41.94

Las curvas de inducción magnética donde se evaluó el efecto de la concentración de material cerámico/polimérico para las demás ferritas con la estequiometría $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ se muestran en la Figura 4.22 para $R = La$ y Pr y en la Figura 4.23 para $R = Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb), haciendo referencia al biopolímero con el que se promueve la mayor tasa de absorción específica en cada ferrita. En estas curvas se observa una clara tendencia respecto a la habilidad de calentamiento, el coeficiente SAR disminuye conforme se reduce la concentración de la suspensión. Para el caso de las ferritas mixtas de La-PAA, Pr-PVP y Sm-PAA la temperatura mínima aceptable para su aplicación en hipertermia se alcanza para concentraciones mayores o iguales 8 mg/ml. Por otra parte, en las ferritas mixtas de Eu-PAA, Gd-PAA, Dy-PVP e Yb-PVP se registran temperaturas mayores o iguales a 43.5 °C durante los 10 minutos de exposición a campos magnéticos para concentraciones mayores o iguales a 6 mg/ml, evidenciando una mayor optimización de recursos. Por otra parte, las mediciones de las suspensiones con concentraciones de 4 mg/ml en todas las ferritas demuestra que hay un umbral mínimo de material cerámico/polimérico requerido para favorecer la conversión de energía magnética a calorífica eficazmente. En el caso particular de la ferrita mixta de Sm funcionalizada con PAA se observó que a concentraciones de 4 mg/ml la respuesta a inducción magnética es prácticamente nula, la cual se podría justificar por la presencia mayoritaria de material

polimérico respecto al cerámico en la porción de muestra analizada, promovido por una modificación superficial carente de homogeneidad.

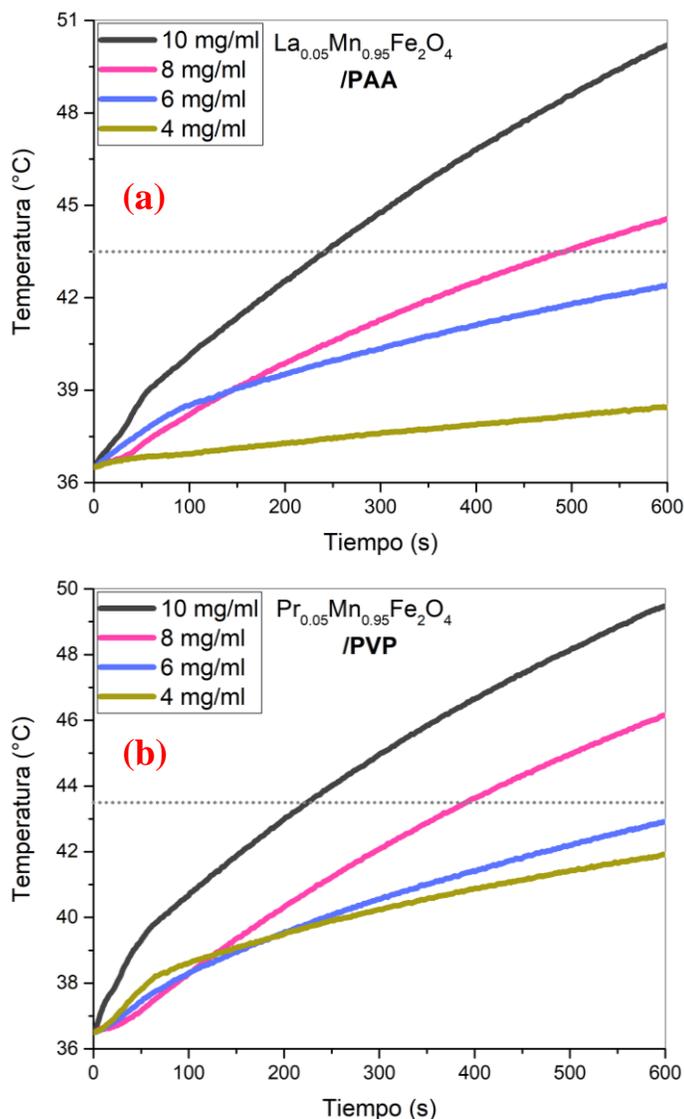


Figura 4.22. Curvas de inducción magnética de suspensiones de las ferritas (a) $La_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PAA y (b) $Pr_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con PVP a concentraciones de 4, 6, 8 y 10 mg/ml.

La información complementaria referida a las tablas con los valores de SAR calculados en este análisis se encuentra adjunta en la sección de ‘Anexos 4’ para las suspensiones de ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ recubiertas, donde R = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Yb, con concentraciones de 4, 6, 8 y 10 mg/ml.

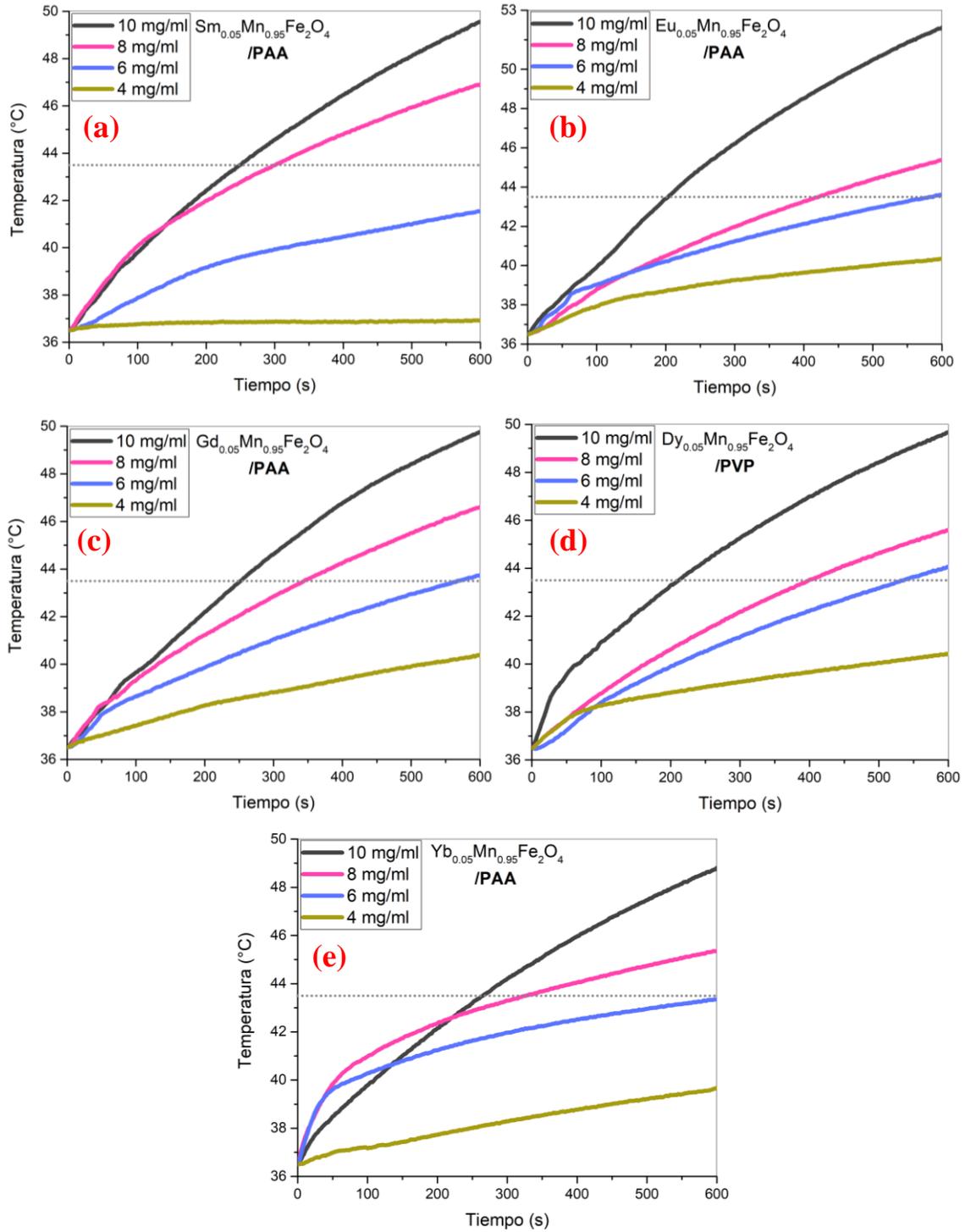


Figura 4.23. Curvas de inducción magnética de suspensiones de las ferritas con estequiometría $R_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (a) Sm con PAA, (b) Eu con PAA, (c) Gd con PAA, (d) Dy con PVP y (e) Yb con PAA (4, 6, 8 y 10 mg/ml).

4.4.2.4. Análisis morfológico (TEM)

En la Figura 4.24(a) se muestra la micrografía de campo claro obtenida por TEM para la ferrita con estequiometría $\text{Ce}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sin funcionalizar, donde se aprecian claramente partículas cuasiesféricas. Las Figuras 4.24(b) y (c) muestran las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) en las cuales se observa un espaciado reticular uniforme de 2.531 Å consistente con la distancia interplanar (D_{hkl}) correspondiente a los planos de red con los índices de Miller (3 1 1), que es el pico de difracción de mayor intensidad obtenido en el patrón de difracción de rayos X de la ferrita de espinela con tarjeta cristalográfica JCPDS 19-0629. Por otra parte, el patrón de difracción de electrones de área seleccionada (SAED) se muestra en la Figura 4.24(d), éste corrobora la naturaleza cristalina de la ferrita. Así mismo, en la Figura 4.24(e) se presenta el histograma ajustado con distribución normal, mediante el cual se ha estimado que las nanopartículas tienen un tamaño promedio de 8.52 nm.

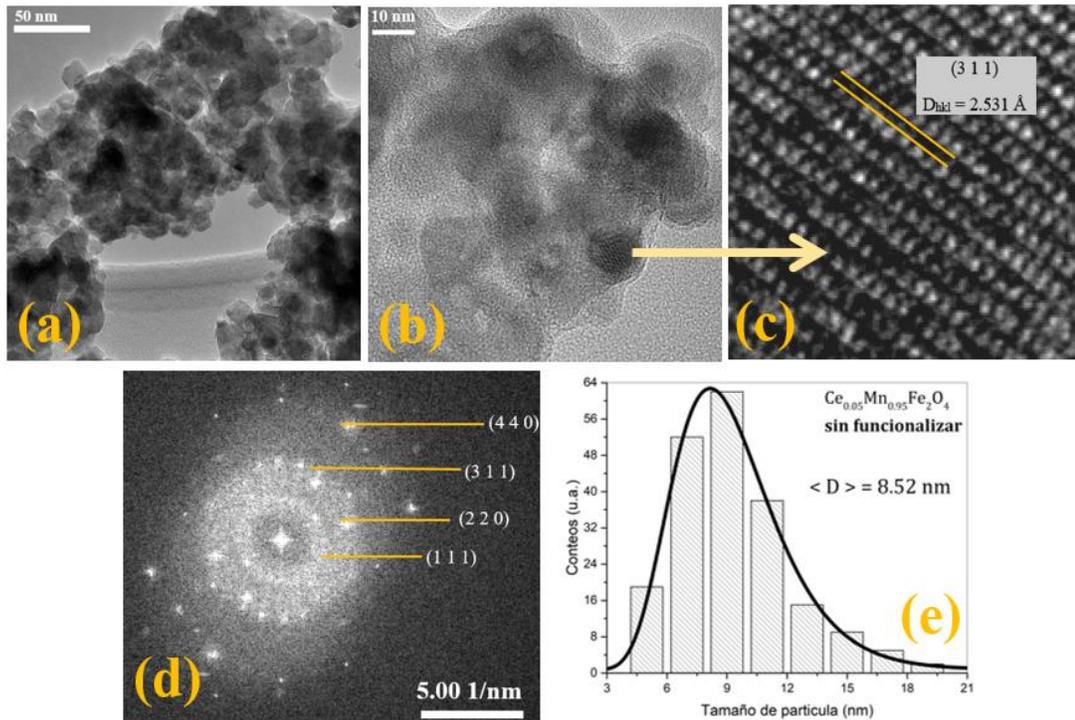


Figura 4.24. (a) Micrografía de TEM, (b) micrografía de HRTEM (c) micrografía de HRTEM amplificada, (d) SAED y (e) histograma de distribución de tamaños de partícula de la ferrita $\text{Ce}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$ sin funcionalizar.

En las micrografías de TEM correspondientes a las ferritas con estequiometría $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PVP (Figura 4.25), CM-Dextran (Figura 4.26) y PAA (Figura 4.27), se observa que las NPMs tienden a dispersarse parcialmente con respecto a lo observado en las mismas ferritas sin recubrimiento superficial. El aparente incremento en la dispersión de las nanopartículas funcionalizadas influye en la mejora de la habilidad de calentamiento medida en estas ferritas.

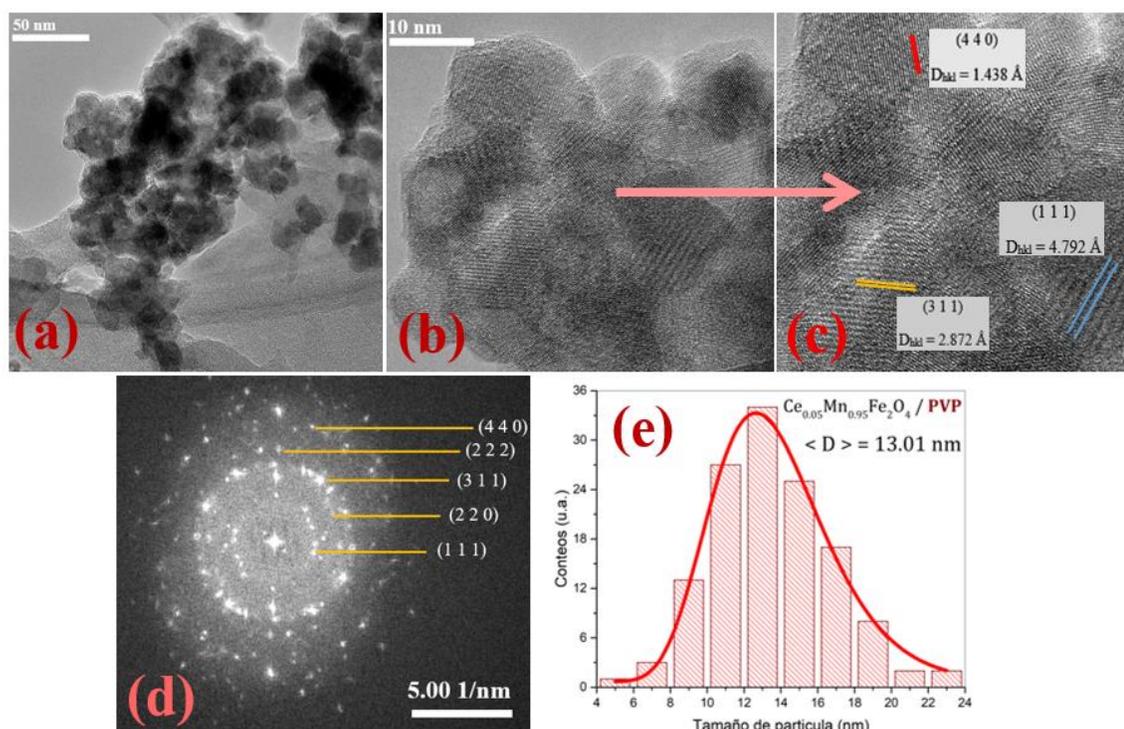


Figura 4.25. (a) Micrografía de TEM, (b) micrografía de HRTEM (c) micrografía de HRTEM amplificada, (d) SAED y (e) histograma de distribución de tamaños de partícula de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizada con PVP.

En la Tabla 4.16 se presenta el tamaño promedio de partícula $\langle D \rangle$, la desviación estándar σ y la distancia interplanar D_{hkl} para el plano con índices de Miller (3 1 1) de las ferritas sin recubrir y funcionalizadas con PVP, CM-Dextran y PAA. La información registrada en esta tabla demuestra que el tamaño promedio de partícula incrementa de 8.52 nm en las ferritas sin recubrir hasta 13.01, 14.35 y 17.25 nm para las NPMs funcionalizadas con PVP, CM-Dextran y PAA, respectivamente. Estos resultados indican que la metodología experimental para promover la modificación superficial ha sido efectiva.

Tabla 4.16. Efecto del recubrimiento polimérico en la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ en el tamaño promedio de partícula $\langle D \rangle$, desviación estándar σ y distancia interplanar D_{hkl} para el plano (3 1 1).

	Sin funcionalizar	/PVP	/CM-Dextran	/PAA
$\langle D \rangle$ (nm)	8.519 ± 0.001	13.008 ± 0.001	14.353 ± 0.001	17.246 ± 0.001
σ (nm)	0.295 ± 0.016	0.237 ± 0.012	0.153 ± 0.016	0.227 ± 0.015
D_{311} (Å)	2.531 ± 0.001	2.872 ± 0.001	2.381 ± 0.001	2.513 ± 0.001

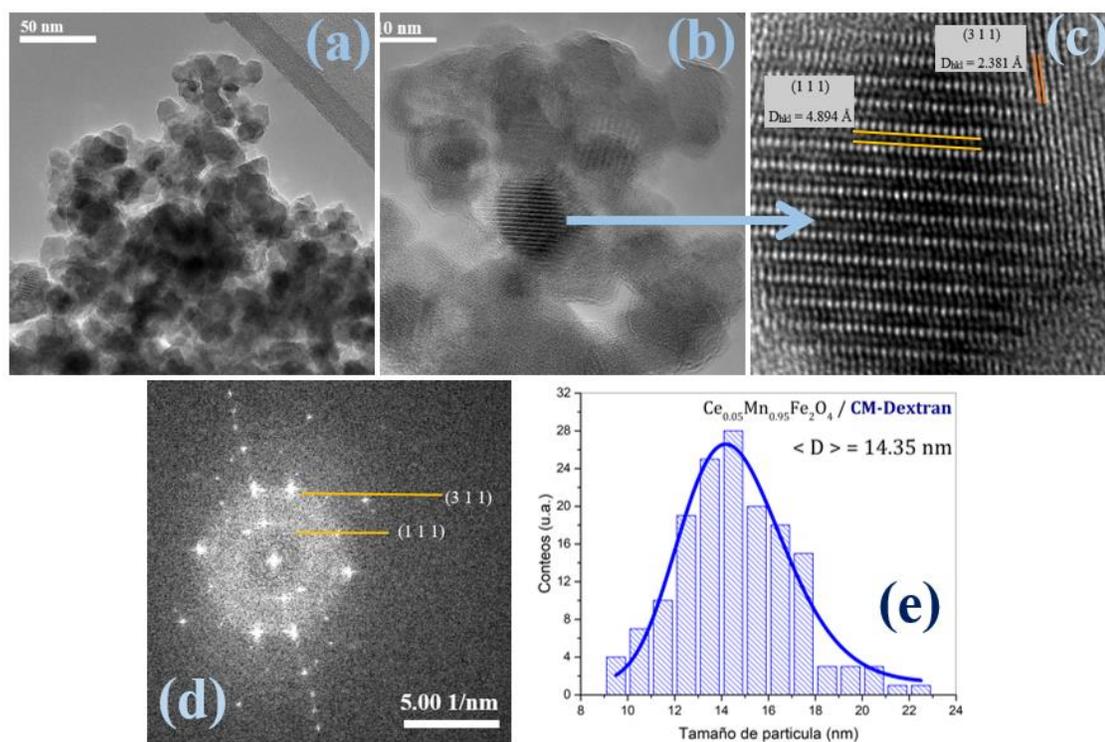


Figura 4.26. (a) Micrografía de TEM, (b) micrografía de HRTEM (c) micrografía de HRTEM amplificada, (d) SAED y (e) histograma de distribución de tamaños de partícula de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizada con CM-Dextran.

En la sección 4.2.2.3 se discutió que las NPMs recubiertas con PVP y CM-Dextran tienden a promover con menor eficacia la transformación de energía magnética a calorífica respecto a la funcionalización con PAA. Esto puede justificarse debido al incremento del tamaño promedio

de partícula, es decir, la interacción de los núcleos magnéticos con los biopolímeros tiende a llevarse a cabo con mayor homogeneidad para el biopolímero PAA. Sin embargo, en las ferritas funcionalizadas con PVP o CM-Dextran donde el *SAR* calculado es mayor, este incremento se puede asociar a los efectos de las interacciones electrostáticas de las nanopartículas y tamaño de las partículas.

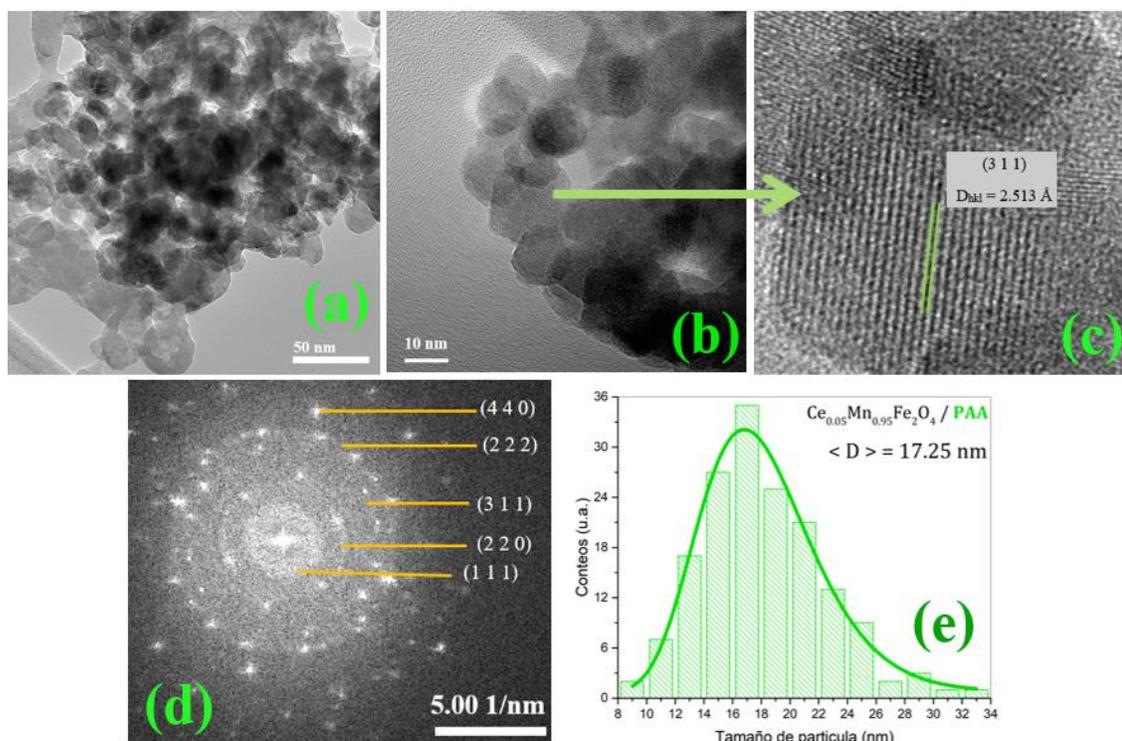


Figura 4.27. (a) Micrografía de TEM, (b) micrografía de HRTEM (c) micrografía de HRTEM ampliada, (d) SAED y (e) histograma de distribución de tamaños de partícula de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizada con PAA.

4.4.2.5. Análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA/DTA)

Los termogramas TGA/DTA de las ferritas con estequiometría nominal $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin funcionalizar y modificadas superficialmente con los biopolímeros PVP, CM-Dextran y PAA se presentan en la Figura 4.28. Las gráficas de TGA presenta bajas señales de pérdidas en peso al principio del tratamiento, a partir de la temperatura ambiente hasta 160 °C se pierde aproximadamente el 1%, esto puede ser atribuido a pérdidas de humedad en el sistema, así como a la evolución de remanentes de los agentes precursores.

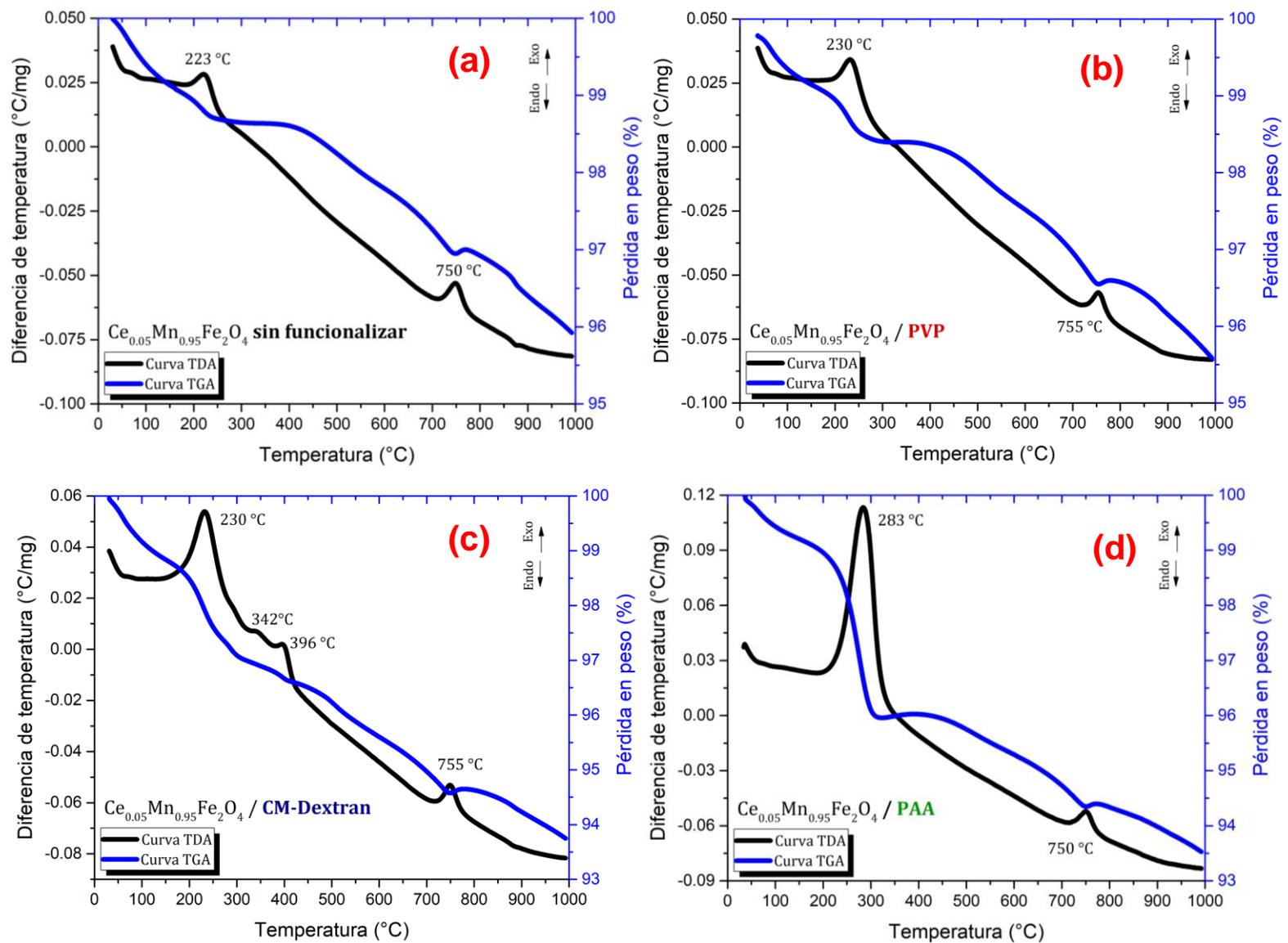


Figura 4.28. Termogramas TGA/DTA de las ferritas $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin funcionalizar (a), con PVP (b), CM-Dextran (c) y PAA (d).

La primera transición térmica destacable ocurre en el intervalo de temperatura de 160 a 300 °C, a la cual le corresponde una ligera pérdida de peso de aproximadamente 2% para la ferrita sin recubrir, ésta se encuentra relacionada con un pico exotérmico en la curva de DTA aproximadamente a 223 °C. Esta primera transformación está relacionada con la oxidación de los iones divalentes en la ferrita. En las ferritas modificadas superficialmente se incrementa ligeramente la pérdida en peso en este mismo intervalo, debido principalmente a la degradación paulatina de los grupos funcionales de los respectivos polímeros. Para el caso del CM-Dextran se detectan dos picos exotérmicos de muy baja intensidad en la curva TDA a 342 y 396 °C, correspondientes a la degradación de los grupos COO- colgantes en las cadenas del dextrano. Adicionalmente, se observa un pico exotérmico entre 700 y 800 °C, con pérdida de masa muy baja, el cual representa transiciones de fase cristalina en las muestras debidas a la oxidación de los cationes metálicos.

En la Figura 4.29 se presenta una comparación de las curvas TGA de las ferritas $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin funcionalizar y con los biopolímeros. Se observa que las NPMs recubiertas con PVP presentaron una pérdida de 4.4 % en peso a 1000 °C, mientras que para las ferritas recubiertas con CM-Dextran y PAA las pérdidas fueron de 6.3 y 6.5 %, respectivamente. Estos resultados demuestran que los materiales obtenidos experimentalmente son aptos para su potencial aplicación en el tratamiento de hipertermia magnética, dada su alta estabilidad termodinámica a temperaturas inferiores a los 100 °C.

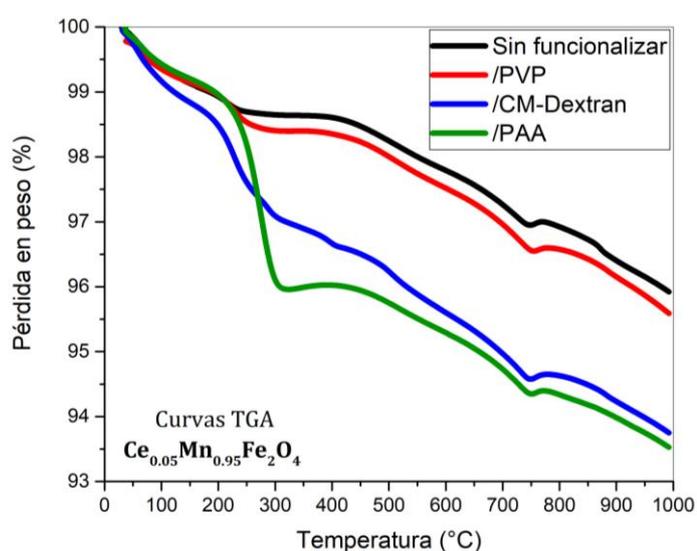


Figura 4.29. Termogramas TGA de las ferritas $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrir y funcionalizadas con PVP, CM-Dextran y PAA.

4.5. Conclusiones

Las mediciones de inducción magnética en estado sólido de suspensiones de las NPMs obtenidas por sol-gel permitieron definir el límite de los valores de ion dopante ($x < 1$) en la estequiometría nominal de las ferritas $R_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $R_xMnFe_{2-x}O_4$ para la serie de elementos lantánidos $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb . La sustitución de iones de Mn^{2+} por R^{3+} favorece un incremento en la dinámica de conversión de energía magnética en calorífica respecto a la sustitución iónica de Fe^{3+} por R^{3+} ; es decir, las ferritas con la estequiometría nominal $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ poseen mayor habilidad de calentamiento.

Se demostró la viabilidad de modificar superficialmente nanopartículas de $MnFe_2O_4$ y $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$, donde $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb , con los biopolímeros PVP, CM-Dextran y PAA. Mediante FTIR, TEM y TGA/DTA se comprobó que los recubrimientos poliméricos interaccionaron con las ferritas, dando lugar a la formación de sus respectivas señales características. La variación de las intensidades y el corrimiento de los picos detectados es debida a los enlaces resultantes entre las NPMs y las cadenas del PVP, CM-Dextran y PAA.

Se demostró que la eficiencia de calentamiento de las nanopartículas, además de depender de sus propiedades magnéticas, depende también de la capacidad de que los momentos magnéticos fluctúen y roten de acuerdo con el efecto de relajación de Néel-Brown, el cual se ve favorecido en las NPMs modificadas superficialmente con el PAA, ya que estas ferritas recubiertas tienen la habilidad de transformar la energía magnética en calorífica eficazmente y promover una tasa de conversión tal que supera el umbral mínimo de temperatura ($43.5\text{ }^\circ\text{C}$) especificado para promover la muerte de células cancerígenas, siendo éstos materiales potenciales para su aplicación en hipertermia.

Capítulo V

Conclusiones generales

Se demostró la factibilidad de sintetizar nanopartículas de MnFe_2O_4 , $\text{R}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ y $\text{R}_x\text{MnFe}_{2-x}\text{O}_4$ para los iones R (La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy y Yb), con estructura cristalina tipo espinela inversa obtenidas por sol-gel. Se utilizó el paquete computacional *VASP* para estudiar mediante cálculos basados en DFT, ferritas con la misma estequiometría nominal.

Se investigó el efecto de sustituir iones de Fe o Mn por R^{3+} en la estructura cristalina de espinela inversa. Los resultados experimentales y teóricos indican que termodinámicamente es posible obtener ferritas mixtas con la estequiometría propuesta, la red cristalina se expande con la incorporación de los iones lantánidos.

Todas las ferritas investigadas en este trabajo muestran una respuesta cercana al régimen del superparamagnetismo a 300 K. El rol de los iones lantánidos varía según el proceso de sustitución catiónica en la red cristalina, se ha concluido que la sustitución de Fe^{3+} por R^{3+} promueve una ligera reducción en la magnetización de saturación en comparación con la sustitución de Mn^{2+} por R^{3+} .

La energía de banda prohibida obtenida por espectroscopia UV-Vis mostró que los iones de lantano juegan un papel importante en las propiedades electrónicas de las ferritas, la presencia de este elemento de tierras raras ubicado en los sitios octaédricos promueve una menor recombinación del par electrón-hueco en comparación con la ferrita de Mn, este efecto provoca el desplazamiento de las bandas electrónicas observado en las gráficas de densidad de estados electrónicos.

El análisis XPS demostró que el dopaje con los elementos de tierras raras provoca un ligero cambio en el entorno químico de las nanopartículas de ferritas, promoviendo la reducción parcial del hierro y la subsiguiente oxidación parcial del manganeso. Los espectros BV obtenidos por XPS se compararon con las gráficas de DOS y esta comparación proporcionó información importante para explicar la disminución en el momento magnético neto de las ferritas. Esta disminución se debe a la deformación de los estados electrónicos, ya que la contribución de los espines correspondientes a los electrones desapareados de los orbitales *Fe 3d* y *Mn 3d* se reduce debido a la presencia de los iones lantánidos.

Se demostró la viabilidad de funcionalizar nanopartículas de MnFe_2O_4 y $\text{R}_{0.05}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_2\text{O}_4$, donde R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Yb, con los biopolímeros PVP, CM-Dextran y PAA mediante FTIR, TEM y TGA/TDA. Así mismo, se demostró que la eficiencia de calentamiento de las nanopartículas, además de depender de sus propiedades magnéticas, depende también de la capacidad de que los momentos magnéticos fluctúen y roten de acuerdo con el efecto de relajación de Néel-Brown. Los materiales seleccionados investigados en este trabajo superan el umbral mínimo de temperatura requerido para el tratamiento de hipertermia.

5.1. Aportación científica

A partir de resultados obtenidos en el presente proyecto de investigación doctoral se ha publicado el artículo científico titulado “*The role of lanthanum in the structural, magnetic and electronic properties of nanosized mixed manganese ferrites*” en la revista “*Journal of Magnetism and Magnetic Materials*”.

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2022.169253>

Journal of Magnetism and Magnetic Materials 553 (2022) 169253

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm

The role of lanthanum in the structural, magnetic and electronic properties of nanosized mixed manganese ferrites

Jorge Andrés Chavarría-Rubio ^{a,*}, Dora Alicia Cortés-Hernández ^{a,*},
Andrés Manuel Garay-Tapia ^b, Gilberto Francisco Hurtado-López ^c

^a Cinvestav-Unidad Saltillo, Av. Industrial Metalúrgica #1062, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, CP 25900, México
^b Centro de Investigación de Materiales Avanzados (CIMA), Monterrey, Nuevo León, México
^c Centro de Investigación en Química Aplicada, Blvd. Enrique Reyna Hermosillo #140, CP 25294 Saltillo, Coahuila, México



5.2. Trabajo a futuro

- Desarrollar con mayor detalle un proceso experimental donde se evalúen más variables en la funcionalización de las ferritas con el objetivo de optimizar la dispersión de las partículas en medios acuosos y su permanencia en tejidos celulares.
- Evaluar la respuesta hemolítica de las ferritas funcionalizadas.
- Realizar estudios de cultivos celulares para evaluar la biocompatibilidad de ferritas funcionalizadas.
- Evaluar la habilidad que tienen las nanopartículas funcionalizadas para absorber y liberar fármacos utilizados en el tratamiento de hipertermia magnética.

Referencias bibliográficas

1. Noh S hyun, Moon SH, Shin TH, Lim Y, Cheon J. Recent advances of magneto-thermal capabilities of nanoparticles: From design principles to biomedical applications. *Nano Today* 2017;13:61–76.
2. Barreto ACH, Santiago VR, Mazzetto SE, Denardin JC, Mele G, Ribeiro MENP, et al. Magnetic nanoparticles for a new drug delivery system to control quercetin releasing for cancer chemotherapy. *Journal of Nanoparticle Research* 2011;13(12):6545–53.
3. Huang JR, Cheng C. Cation and magnetic orders in MnFe_2O_4 from density functional calculations. *Journal of Applied Physics* 2013;113(3): Article 033912.
4. Kotnala RK, Shah J. *Ferrite Materials: Nano to Spintronics Regime*. Elsevier; 2015.
5. Bilbao Crystallographic Server. Wyckoff Positions of Space Groups [Internet]. [cited 2020 Jan 10]; Available from: <http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-wp-list?gnum=221>
6. Ping Chen, Bin Cui, Yumei Bu, Zhenfeng Yang YW. Synthesis and characterization of mesoporous and hollow-mesoporous $\text{M}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) microspheres for microwave-triggered controllable drug delivery. *Chemistry - An Asian Journal* 2012;8(6):133–7.
7. Martien D. Introduction to: ac susceptibility. *Quantum Design* 1994;4.
8. Vejpravová JP, Sechovský V. Superparamagnetism of Co-Ferrite Nanoparticles. *Proceedings of the 14th Annual Conference of Doctoral Students - WDS Prague 2005* 2005;518–23.
9. Mushtaq MW, Kanwal F, Batool A, Jamil T, Zia-ul-Haq M, Ijaz B, et al. Polymer-coated CoFe_2O_4 nanoassemblies as biocompatible magnetic nanocarriers for anticancer drug delivery. *Journal of Materials Science* 2017;52(16):9282–93.
10. Kim DH, Nikles DE, Brazel CS. Synthesis and characterization of multifunctional chitosan- MnFe_2O_4 nanoparticles for magnetic hyperthermia and drug delivery. *Materials* 2010;3(7):4051–65.

11. Demirci E, Manna PK, Wroczynskyj Y, Aktürk S, van Lierop J. A comparison of the magnetism of cobalt-, manganese-, and nickel-ferrite nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2018;51; Article 025003.
12. Ding LL, Xue LC, Li ZZ, Li SQ, Tang GD, Qi WH, et al. Study of cation distributions in spinel ferrites $M_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ($M = Zn, Mg, Al$). *AIP Advances* 2016;6(10): Article 105012.
13. Shah SA, Asdi MH, Hashmi MU, Umar MF, Awan SU. Thermo-responsive copolymer coated $MnFe_2O_4$ magnetic nanoparticles for hyperthermia therapy and controlled drug delivery. *Materials Chemistry and Physics* 2012;137(1):365–71.
14. Heikham FD, Thiyam DS. Fabrication of Spherical Magneto-Luminescent Hybrid $MnFe_2O_4@YPO_4:5Eu^{3+}$ Nanoparticles for Hyperthermia Application. *Chemistry Select* 2017;2(31):10010–10019.
15. Liang X, Zhong Y, Tan W, Zhu J, Yuan P, He H, et al. The influence of substituting metals (Ti, V, Cr, Mn, Co and Ni) on the thermal stability of magnetite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2013;111(2):1317–24.
16. Kulkarni S, Thombare B, Patil S. $MnFe_2O_4$: Synthesis, morphology and electrochemical properties. *AIP Conference Proceedings* 2017;1837:3–6.
17. Musat V, Potecasu O, Belea R, Alexandru P. Magnetic materials from co-precipitated ferrite nanoparticles. *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 2010;167(2):85–90.
18. Hashim M, Shirsath SE, Meena SS, Mane ML, Kumar S, Bhatt P, et al. Manganese ferrite prepared using reverse micelle process: Structural and magnetic properties characterization. *Journal of Alloys and Compounds* 2015;642:70–7.
19. Vamvakidis K, Mourdikoudis S, Makridis A, Paulidou E, Angelakeris M, Dendrinou-Samara C. Magnetic hyperthermia efficiency and MRI contrast sensitivity of colloidal soft/hard ferrite nanoclusters. *Journal of Colloid and Interface Science* 2018;511(October):101–9.
20. Lee J, Yang J, Ko H, Oh SJ, Kang J, Son JH, et al. Multifunctional magnetic gold nanocomposites: Human epithelial cancer detection via magnetic resonance imaging and localized synchronous therapy. *Advanced Functional Materials* 2008;18(2):258–64.
21. Pedro V serna, M B miró A, Félix S de J, Antonia M Luévanos. Mecanosíntesis y caracterización de ferrita de manganeso. *Sociedad mexicana de ciencia y tecnología de superficies y de materiales* 2011;24(2):34–8.

22. Chakraborty I, Saha U, Rakshit R, Talukdar S, Kumar GS, Mandal K. Design and development of bioactive α -hydroxy carboxylate group modified MnFe_2O_4 nanoparticle: Comparative fluorescence study, magnetism and DNA nuclease activity. *Materials Today Chemistry* 2017;5:92–100.
23. Wang G, Zhao D, Ma Y, Zhang Z, Che H, Mu J, et al. Synthesis and characterization of polymer-coated manganese ferrite nanoparticles as controlled drug delivery. *Applied Surface Science* 2018;428:258–63.
24. Kanagesan S, Aziz SBA, Hashim M, Ismail I, Tamilselvan S, Alitheen NBBM, et al. Synthesis, characterization and in vitro evaluation of manganese ferrite (MnFe_2O_4) nanoparticles for their biocompatibility with murine breast cancer cells (4T1). *Molecules* 2016;21(3):1–9.
25. Mary Jacintha A, Umapathy V, Neeraja P, Rex Jeya Rajkumar S. Synthesis and comparative studies of MnFe_2O_4 nanoparticles with different natural polymers by sol-gel method: structural, morphological, optical, magnetic, catalytic and biological activities. *Journal of Nanostructure in Chemistry* 2017;4; Article 0123456789.
26. Li J, Yuan H, Li G, Liu Y, Leng J. Cation distribution dependence of magnetic properties of solgel prepared MnFe_2O_4 spinel ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2010;322(21):3396–400.
27. Reyes-Rodríguez PY, Cortés-Hernández DA, Escobedo-Bocardo JC, Almanza-Robles JM, Sánchez-Fuentes HJ, Jasso-Terán A, et al. Structural and magnetic properties of Mg-Zn ferrites ($\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$) prepared by sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2017;427(October 2016):268–71.
28. Mdlalose WB, Mokhosi SR, Dlamini S, Moyo T, Singh M. Effect of chitosan coating on the structural and magnetic. *AIP Advances* 2018;056726:0–6.
29. Sánchez J, Cortés-Hernández DA, Escobedo-Bocardo JC, Almanza-Robles JM, Reyes-Rodríguez PY, Jasso-Terán RA, et al. Sol-gel synthesis of $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles as candidates for hyperthermia treatment. *Ceramics International* 2016;42(12):13755–60.
30. Sánchez J, Cortés-Hernández DA, Escobedo-Bocardo JC, Almanza-Robles JM, Reyes-Rodríguez PY, Jasso-Terán RA, et al. Synthesis of $\text{Mn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic nanoparticles by thermal decomposition method for medical diagnosis applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2017;427(June 2016):272–5.

31. Murugesan C, Sathyamoorthy B, Chandrasekaran G. Structural, dielectric and magnetic properties of Gd substituted manganese ferrite nanoparticles. *Physica Scripta* 2015;90; Article 8.
32. Ganjali MR, Gupta VK, Faridbod F, Norouzi P. Applications of the Lanthanide Series in Human Life. In: *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*. Amsterdam, Netherlands: 2016. page 37–58.
33. Ganjali MR, Gupta VK, Faridbod F, Norouzi P. Introduction to Lanthanide to Lutetium). In: *Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*. Amsterdam, Netherlands: 2016. page 1–36.
34. U.S. Geological Survey. Rare Earth Elements — Critical Resources for High Technology. U.S. Department of the Interior 2002;11. Web publication. Available from <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/>.
35. Evans C.H. *Biochemistry of the lanthanides*. First edition. New York, Springer Plenum Press; 1990.
36. Freedman J. Chapter 3: Importance of Measuring Lanthanides, [*Lanthanides Series Determination by Various Analytical Methods*]. Elsevier 2016;59–82.
37. Blundell S.J. *Magnetism in Condensed Matter*. First edition. New York: Oxford University Press Inc.; 2001.
38. Jensen J, Mackintosh AR. *Rare earth magnetism: Structures and Excitations*. Clarendon Press · Oxford; 1991.
39. Shannon RD. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. 1976.
40. Brinker CJ, Scherer GW. Chapter 1 - Introduction [Internet]. In: Brinker CJ, Scherer GW, editors. *Sol-Gel Science*. San Diego: Academic Press; 1990. page xvi–18. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080571034500064>.
41. Brinker CJ, Scherer GW. Chapter 2 - Hydrolysis and Condensation I: Nonsilicates [Internet]. In: Brinker CJ, Scherer GW, editors. *Sol-Gel Science*. San Diego: Academic Press; 1990. page 20–95. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080571034500076>.
42. Sánchez H. J. *Materiales magnéticos de Fe:Ga-Mn y Fe:Ga-Co para aplicaciones biomédicas*, [Tesis Doctoral, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional]; 2016.
43. Cullity BD, Stock SR. *Elements of X-ray Diffraction*, Third Edition. 2001.

44. Ghazanfar U, Siddiqi SA, Abbas G. Structural analysis of the Mn-Zn ferrites using XRD technique. In: *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*. 2005. page 84–6.
45. Chavarría-Rubio JA, Cortés-Hernández DA, Garay-Tapia AM, Hurtado-López GF. The role of lanthanum in the structural, magnetic and electronic properties of nanosized mixed manganese ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2022;553: Article 169253.
46. Mikhaylova M, Kim DK, Bobrysheva NP, Osmolowsky M, Semenov V, Tsakalakos T, et al. Superparamagnetism of Magnetite Nanoparticles: Dependence on Surface Modification. *Langmuir* 2004;20(6):2472–7.
47. Knobel M, Socolovsky LM. Propiedades magnéticas y de transporte de sistemas nanocristalinos: conceptos básicos y aplicaciones a sistemas reales. *Revista Mexicana de Física* 2004;50(En1):8–28.
48. Grob DT, Wise N, Oduwole O, Sheard S. Magnetic susceptibility characterisation of superparamagnetic microspheres. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2018;452:134–40.
49. Bhukal S, Mor S, Bansal S, Singh J, Singhal S. Influence of Cd²⁺ ions on the structural, electrical, optical and magnetic properties of Co-Zn nanoferrites prepared by sol gel auto combustion method. *Journal of Molecular Structure* 2014;1071(1):95–102.
50. Zheng RK, Gu H, Xu B, Zhang XX. The origin of the non-monotonic field dependence of the blocking temperature in magnetic nanoparticles. *Journal of Physics Condensed Matter* 2006;18(26):5905–10.
51. Jabbarzare S, Abdellahi M, Ghayour H, Arpanahi A, Khandan A. A study on the synthesis and magnetic properties of the cerium ferrite ceramic. *Journal of Alloys and Compounds* 2017;694:800–7.
52. Wu A, Shen H, Xu J, Jiang L, Luo L, Yuan S, et al. Preparation and magnetic properties of RFeO₃ nanocrystalline powders. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2011;59(1):158–63.
53. Ortiz-Quñonez JL, Pal U, Villanueva MS. Structural, Magnetic, and Catalytic Evaluation of Spinel Co, Ni, and Co-Ni Ferrite Nanoparticles Fabricated by Low-Temperature Solution Combustion Process. *ACS Omega* 2018;3(11):14986–5001.
54. Hu J, Lo IMC, Chen G. Fast removal and recovery of Cr(VI) using surface-modified jacobsite (MnFe₂O₄) nanoparticles. *Langmuir* 2005;21(24):11173–9.

55. Desai I, Nadagouda MN, Elovitz M, Mills M, Boulanger B. Synthesis and characterization of magnetic manganese ferrites. *Materials Science for Energy Technologies* 2019;2(2):150–60.
56. Liu P, He H, Wei G, Liang X, Qi F, Tan F, et al. Effect of Mn substitution on the promoted formaldehyde oxidation over spinel ferrite: Catalyst characterization, performance and reaction mechanism. *Applied Catalysis B: Environmental* 2016;182:476–84.
57. ASTM International. ASTM Designation: E1523 – 15 “Standard Guide to Charge Control and Charge Referencing Techniques in X-Ray Photoelectron Spectroscopy.” 2019.
58. Hou YH, Huang YL, Hou SJ, Ma SC, Liu ZW, Ouyang YF. Structural, electronic and magnetic properties of RE³⁺-doping in CoFe₂O₄: A first-principles study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2017;421:300–5.
59. Penicaud M, Siberchicot B, Sommers CB, Kuebler J. Calculated electronic band structure and magnetic moments of ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1992;103:212–20.
60. Backes, S. Density functional theory and dynamical mean-field theory: A way to model strongly correlated systems, [Science Doctoral Thesis, Goethe University in Frankfurt, Department of Physics]; Frankfurt, Germany; 2017.
61. Mansour AN, Brizzolara RA. Characterization of the Surface of FeO Powder by XPS. *Surface Science Spectra* 1996;4(4):345–50.
62. Hajalilou A, Kamari HM, Shameli K. Dielectric and electrical characteristics of mechanically synthesized Ni-Zn ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds* 2017;708:813–26.
63. Hu J, Liu X, Kan X, Feng S, Liu C, Wang W, et al. Characterization of texture and magnetic properties of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Ti_xFe_{2-x}O₄ spinel ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2019;489(May): Article165411.
64. Mahdikhah V, Ataie A, Babaei A, Sheibani S, Yang CWO, Abkenar SK. Control of structural and magnetic characteristics of cobalt ferrite by post-calcination mechanical milling. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2019;134(May):286–94.
65. Bajorek A, Berger C, Dulski M, Łopadczak P, Zubko M, Prusik K, et al. Microstructural and magnetic characterization of Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ ferrite

- nanoparticles. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2019;129(December 2018):1–21.
66. Kaewmanee T, Wannapop S, Phuruangrat A, Thongtem T, Wiranwetchayan O, Promnopas W, et al. Effect of oleic acid content on manganese-zinc ferrite properties. *Inorganic Chemistry Communications* 2019;103(March):87–92.
 67. Ilton ES, Post JE, Heaney PJ, Ling FT, Kerisit SN. XPS determination of Mn oxidation states in Mn (hydr)oxides. *Applied Surface Science* 2016;366:475–85.
 68. Villars P, Cenzual K, editors. MnFe_2O_4 Crystal Structure: Datasheet from “PAULING FILE Multinaries Edition – 2012” in Springer Materials (https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_0310975).
 69. Beji Z, Sun M, Smiri LS, Herbst F, Mangeney C, Ammar S. Polyol synthesis of non-stoichiometric Mn-Zn ferrite nanocrystals: Structural /microstructural characterization and catalytic application. *RSC Advances* 2015;5(80):65010–22.
 70. He Y, Zhang L, An X, Wan G, Zhu W, Luo Y. Enhanced fluoride removal from water by rare earth (La and Ce) modified alumina: Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and mechanism. *Science of the Total Environment* 2019;688:184–98.
 71. Mickevičius S, Grebinskij S, Bondarenka V, Tvardauskas H, Senulis M, Lisauskas V, et al. Surface stability of epitaxial LaMg_3O_7 thin films. *Lithuanian Journal of Physics* 2010;50(3):317–23.
 72. Dong S, Wang Y, Zhao Y, Zhou X, Zheng H. $\text{La}^{3+}/\text{La}(\text{OH})_3$ loaded magnetic cationic hydrogel composites for phosphate removal: Effect of lanthanum species and mechanistic study. *Water Research* 2017;126:433–41.
 73. Qiu H, Liang C, Yu J, Zhang Q, Song M, Chen F. Preferable phosphate sequestration by nano- $\text{La}(\text{III})$ (hydr)oxides modified wheat straw with excellent properties in regeneration. *Chemical Engineering Journal* 2017;315:345–54.
 74. Wu B, Fang L, Fortner JD, Guan X, Lo IMC. Highly efficient and selective phosphate removal from wastewater by magnetically recoverable $\text{La}(\text{OH})_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanocomposites. *Water Research* 2017;126:179–88.
 75. Sienkiewicz-Gromiuk J, Rusinek I, Kurach Ł, Rzączyńska Z. Thermal and spectroscopic (IR, XPS) properties of lanthanide(III) benzene-1,3,5-triacetate complexes. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2016;126(1):327–42.
 76. Vijaya Kumar B, Velchuri R, Rama Devi V, Sreedhar B, Prasad G, Jaya Prakash D, et al. Preparation, characterization, magnetic susceptibility (Eu, Gd and Sm) and

- XPS studies of Ln₂ZrTiO₇ (Ln=La, Eu, Dy and Gd). *Journal of Solid State Chemistry* 2011;184(2):264–72.
77. Wang L, Wang J, Wang Z, Feng J, Li S, Yan W. Synthesis of Ce-doped magnetic biochar for effective Sb(V) removal: Performance and mechanism. *Powder Technology* 2019;345:501–8.
 78. Răduțoiu N, Teodorescu CM. Satellites in Ce 3d X-ray photoelectron spectroscopy of ceria. *Dig J Nanomater Biostruct* 2013;8(4):1535–49.
 79. Abideen ZU, Teng F, Gu W, Yang Z, Zhang A, Zhao F, et al. Enhanced visible light photocatalytic activity of CeO₂@Zn_{0.5}Cd_{0.5}S by facile Ce(IV)/Ce(III) cycle. *Arabian Journal of Chemistry* 2019;13(2): 4198-4209.
 80. Hou L, Shi L, Zhao J, Zhou S, Pan S, Yuan X, et al. Room-temperature multiferroicity in CeFeO₃ ceramics. *Journal of Alloys and Compounds* 2019;797:363–9.
 81. Gurgul J, Rinke MT, Schellenberg I, Pöttgen R. The antimonide oxides REZnSbO and REMnSbO (RE = Ce, Pr)-An XPS study. *Solid State Sciences* 2013;17:122–7.
 82. Maslakov KI, Teterin YA, Popel AJ, Teterin AY, Ivanov KE, Kalmykov SN, et al. XPS study of ion irradiated and unirradiated CeO₂ bulk and thin film samples. *Applied Surface Science* 2018;448:154–62.
 83. Chen F, Wang X, Nie Y, Li Q, Ouyang J, Feng Z, et al. Ferromagnetic resonance induced large microwave magnetodielectric effect in cerium doped Y₃Fe₅O₁₂ ferrites. *Scientific Reports* 2016;6(February):1–8.
 84. Moulder JF, Stickle WF, Sobol PE, Bomben KD. *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1992). 2002.
 85. Gurgul J, Rinke MT, Schellenberg I, Pöttgen R. The antimonide oxides REZnSbO and REMnSbO (RE = Ce, Pr)-An XPS study. *Solid State Sciences* 2013;17:122–7.
 86. Poggio-Fraccari E, Baronetti G, Mariño F. Pr³⁺ surface fraction in CePr mixed oxides determined by XPS analysis. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2018;222:1–4.
 87. Xiao Z, Ji S, Hou F, Li Y, Zhang H, Wang L, et al. n-Dodecane steam reforming catalyzed by Ni-Ce-Pr catalysts. Part 1: Catalyst preparation and Pr doping. *Catalysis Today* 2018;316(November 2017):78–90.
 88. Guo D, Yang Q, Chen P, Chu Y, Zhang Y, Rao P. The influence of micronization on the properties of Pr-ZrSiO₄ pigment. *Dyes and Pigments* 2018;153(November 2017):74–83.

89. Wu F, Yue L, Yang L, Wang K, Liu G, Luo X, et al. Ln(III) chelates-functionalized carbon quantum dots: Synthesis, optical studies and multimodal bioimaging applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2019;175(November 2018):272–80.
90. Mercier B, Ledoux G, Dujardin C, Nicolas D, Masenelli B, Mélinon P, et al. Quantum confinement effect on Gd₂O₃ clusters. *Journal of Chemical Physics* 2007;126; Article 4.
91. Mahajan R, Kumar S, Prakash R, Kumar V, Choudhary RJ, Phase DM. X-ray photoemission and spectral investigations of Dy³⁺ activated magnesium pyrophosphate phosphors. *Journal of Alloys and Compounds* 2019;777:562–71.
92. Zhao Q, Lu Q, Liu Y, Zhang M. Two-dimensional Dy doped MoS₂ ferromagnetic sheets. *Applied Surface Science* 2019;471(November 2018):118–23.
93. Kazama R, Matsumiya M, Tsuda N, Tsunashima K. Electrochemical analysis of diffusion behavior and nucleation mechanism for Dy(II) and Dy(III) in phosphonium-based ionic liquids. *Electrochimica Acta* 2013;113:269–79.
94. Tholkappian R, Vishista K. Tuning the composition and magnetostructure of dysprosium iron garnets by Co-substitution: An XRD, FT-IR, XPS and VSM study. *Applied Surface Science* 2015;351:1016–24.
95. Tian Z, Zheng L, Li Z, Li J, Wang J. Exploration of the low thermal conductivities of γ -Y₂Si₂O₇, β -Y₂Si₂O₇, β -Yb₂Si₂O₇, and β -Lu₂Si₂O₇ as novel environmental barrier coating candidates. *Journal of the European Ceramic Society* 2016;36(11):2813–23.
96. Sarma SC, Subbarao U, Khulbe Y, Jana R, Peter SC. Are we underrating rare earths as an electrocatalyst? the effect of their substitution in palladium nanoparticles enhances the activity towards ethanol oxidation reaction. *Journal of Materials Chemistry A* 2017;5(44):23369–81.
97. Yagoub MYA, Swart HC, Coetsee E. Effect of Yb³⁺ ions on structural and NIR emission of SrF₂:Eu²⁺/Pr³⁺ down-conversion containing Na⁺ ions. *Materials Research Bulletin* 2017;93:170–6.
98. Tsegaye Z. A. Density Functional Theory Studies of Electronic and Optical Properties of ZnS Alloyed with Mn and Cr [Master thesis, Norwegian University of Science and Technology]; 2012. Available from <https://ntnuopen.ntnu.no/ntnu-xmlui/handle/11250/246780>.

99. Songhua L. Calculation and experimental research of electronic structure and magnetic properties of Mn-Zn spinel-ferrite. *Journal of the Chinese Ceramic Society* 2010; Article 11511049.
100. Yao J, Li Y, Li X, Le S. First-Principles Investigation on the Electronic Structure and Stability of In-Substituted ZnFe_2O_4 . *Metallurgical and Materials Transactions A* 2014;45(8):3686–93.
101. Yao J, Li X, Li Y, Le S. Density Functional Theory Investigations on the Structure and Electronic Properties of Normal Spinel ZnFe_2O_4 . *Integrated Ferroelectrics* 2013;145(1):17–23.
102. Szotek Z, Temmerman WM, Ködderitzsch D, Svane A, Petit L, Winter H. Electronic structures of normal and inverse spinel ferrites from first principles. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 2006;74(17):1–12.
103. Ustundag M, Aslan M. Electronic and magnetic properties of ca-doped mn-ferrite. *Acta Physica Polonica A* 2016;130(1):362–4.
104. Mounkachi O, Lamouri R, Hamedoun M, Ez-Zahraouy H, Salmani E, Benyoussef A. Effect of Defects Disorder on the Half-Metallicity, Magnetic Properties, and Gap States of Fe_3O_4 : a First-Principles Study. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 2017;30(11):3221–4.
105. Elfalaky A, Soliman S. Theoretical investigation of MnFe_2O_4 . *Journal of Alloys and Compounds* 2013;580:401–6.
106. Rahaman M. First-principles investigations of ordering in binary alloys. 2013.
107. Laaksonen, K. [PhD Thesis, Helsinki University of Technology]. Computational studies of III-V compound semiconductors [Internet]. 2009. Available from: <https://aaltodoc.aalto.fi/handle/123456789/4578>.
108. Burke K, Almladh C. O., Pedroza A. C., Von Barth U, Arbuznikov A v., Bahmann H, et al. *The ABC of DFT*. 1st Ed. Irvine, CA 92697: Department of Chemistry, University of California; 2007.
109. Nezafati M. Density Functional Theory (DFT) Study on the Hydrolysis Behavior of Degradable Mg/Mg Alloys for Biomedical Applications, [Master of Science Thesis, University of Wisconsin-Milwaukee]; 2013; Available from <https://dc.uwm.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1242&context=etd>.
110. González Olaya W. L. Uso de la teoría del funcional densidad (DFT) en la caracterización estructural y electrónica de la perovskita triple $\text{Sr}_3\text{CoSb}_2\text{O}_9$ sintetizada en el laboratorio, [Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia]

- Bogotá, Colombia; 2013. Available from <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/21899/1835338.2014.pdf?sequence=1>.
111. Tian L. Density functional study of elastic properties of metallic alloys, [Licentiate Thesis, KTH Royal Institute of Technology in Stockholm]. 2015; Available from <http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A882617&dswid=3131>
 112. Naydenov GA. First Principles Modelling of Thermoelectric Materials, [Doctor of Philosophy Thesis, University of York] 2019; Available from <https://theses.whiterose.ac.uk/24455/>
 113. Kittel C. Introduction to Solid State Physics. 8th ed. Wiley; 2004.
 114. Ashcroft NW, Mermin ND. Solid State Physics. 1st ed. Holt Rinehart & Winston; 1976.
 115. Herrera Cabrera MJ, Muñoz González A. Estudio desde primeros principios de propiedades electrónicas y estructurales de compuestos binarios y ternarios. Estudio desde primeros principios de propiedades electrónicas y estructurales de compuestos binarios y ternarios, [Tesis doctoral, Universidad de La Laguna]; 2006; Available from <https://dialnet.unirioja.es/servlet/tesis?codigo=866>
 116. Kresse G, Marsman M, Furthmüller J. Vienna Ab-initio Package Vienna Simulation: VASP the GUIDE. VASP manual 2014;237.
 117. Paier J, Hirschl R, Marsman M, Kresse G. The Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional applied to the G2-1 test set using a plane-wave basis set. Journal of Chemical Physics 2005;122; Article 23.
 118. Hou YH, Zhao YJ, Liu ZW, Yu HY, Zhong XC, Qiu WQ, et al. Structural, electronic and magnetic properties of partially inverse spinel CoFe_2O_4 : A first-principles study. Journal of Physics D: Applied Physics 2010;43; Article 44.
 119. Linscott EB, Cole DJ, Payne MC, O'Regan DD. Role of spin in the calculation of Hubbard U and Hund's J parameters from first principles. Physical Review B 2018;98(23):1–16.
 120. Locht ILM, Kvashnin YO, Rodrigues DCM, Pereiro M, Bergman A, Bergqvist L, et al. Standard model of the rare earths analyzed from the Hubbard i approximation. Physical Review B 2016;94(8):1–20.
 121. Ibrahim I, Ali I, Salama T, Bahgat A, Mohamed M. Synthesis of Magnetically Recyclable Spinel Ferrite (MFe_2O_4 , M = Zn, Co, Mn) Nanocrystals Engineered By

- Sol Gel-Hydrothermal Technology: High Catalytic Performances for Nitroarenes Reduction. *Al-Azhar Bulletin of Science* 2015;26(Issue 1-A):15–28.
122. Singh DJ, Gupta M, Gupta R. First-principles investigation of MnFe_2O_4 . *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* 2002;65(6):1–5.
 123. Yang Y, Liu J, Zhang B, Liu F. Density functional theory study on the heterogeneous reaction between Hg^0 and HCl over spinel-type MnFe_2O_4 . *Chemical Engineering Journal* 2017;308(September 2016):897–903.
 124. Fang CM, Sluiter MHF, Van Huis MA, Ande CK, Zandbergen HW. Origin of predominance of cementite among iron carbides in steel at elevated temperature. *Physical Review Letters* 2010;105; Article 5.
 125. Zhang Y ying, Wang M jie, Chang C ran, Xu K zhen, Ma H xia, Zhao F qi. A DFT study on the enthalpies of thermite reactions and enthalpies of formation of metal composite oxide. *Chemical Physics* 2018;507:19–27.
 126. Mushtaq F, Zahid M, Mansha A, Bhatti IA, Mustafa G, Nasir S, et al. MnFe_2O_4 /coal fly ash nanocomposite: a novel sunlight-active magnetic photocatalyst for dye degradation. *International Journal of Environmental Science and Technology* 2020;17(10):4233–48.
 127. Devi EC. Structural and optical characterization of MnFe_2O_4 nanoparticles. *Advanced Materials Proceedings* 2017;2(2):93–6.
 128. Abroshan E, Farhadi S, Zabardasti A. Novel magnetically separable $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{MnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite and its high photocatalytic degradation performance for organic dyes under solar-light irradiation. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2018;178(August 2017):154–63.
 129. Ibrahim I, Ali IO, Salama TM, Bahgat AA, Mohamed MM. Synthesis of magnetically recyclable spinel ferrite (MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Zn, Co, Mn}$) nanocrystals engineered by sol gel-hydrothermal technology: High catalytic performances for nitroarenes reduction. *Applied Catalysis B: Environmental* 2016;181(December 2018):389–402.
 130. Rajeshwari A, Punithavthy IK, Jeyakumar SJ, Lenin N, Vigneshwaran B. Dependence of lanthanum ions on structural, magnetic and electrical of manganese-based spinel nanoferrites. *Ceramics International* 2019; 46(15); 6860-6870. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.11.180>
 131. Dey C, Baishya K, Ghosh A, Goswami MM, Ghosh A, Mandal K. Improvement of drug delivery by hyperthermia treatment using magnetic cubic cobalt ferrite

- nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2017;427(June 2016):168–74.
132. Rani S, Sharma AK, Khan I, Gothwal A, Chaudhary S, Gupta U. *Polymeric Nanoparticles in Targeting and Delivery of Drugs.*, [Chapter 7, Nanotechnology-Based Approaches for Targeting and Delivery of Drugs and Genes] Elsevier Inc.; 2017; 223-255.
 133. Yi Y, Lin G, Chen S, Liu J, Zhang H, Mi P. Polyester micelles for drug delivery and cancer theranostics: Current achievements, progresses and future perspectives. *Materials Science and Engineering C* 2018;83(September 2017):218–32.
 134. Ramasamy S, Samathanam B, Reuther H, Adyanpuram MNMS, Enoch IVMV, Potzger K. Molecular encapsulator on the surface of magnetic nanoparticles. Controlled drug release from calcium Ferrite/Cyclodextrin–tethered polymer hybrid. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2018;161:347–55.
 135. De-León-Prado LE, Cortés-Hernández DA, Almanza-Robles JM, Escobedo-Bocardo JC, Sánchez J, Reyes-Rdz PY, et al. Synthesis and characterization of nanosized $Mg_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ ferrites by both sol-gel and thermal decomposition methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2017;427:230–4.
 136. Reddy DHK, Yun YS. Spinel ferrite magnetic adsorbents: Alternative future materials for water purification? *Coordination Chemistry Reviews* 2016;315:90–111.
 137. Lojk J, Strojan K, Miš K, Bregar BV, Hafner Bratkovič I, Bizjak M, et al. Cell stress response to two different types of polymer coated cobalt ferrite nanoparticles. *Toxicology Letters* 2017;270:108–18.
 138. Cheng JP, Ma R, Li M, Wu JS, Liu F, Zhang XB. Anatase nanocrystals coating on silica-coated magnetite: Role of polyacrylic acid treatment and its photocatalytic properties. *Chemical Engineering Journal* 2012;210:80–6.
 139. Mahdavian AR, Mirrahimi MAS. Efficient separation of heavy metal cations by anchoring polyacrylic acid on superparamagnetic magnetite nanoparticles through surface modification. *Chemical Engineering Journal* 2010;159(1–3):264–71.
 140. Sanchez LM, Martin DA, Alvarez VA, Gonzalez JS. Polyacrylic acid-coated iron oxide magnetic nanoparticles: The polymer molecular weight influence. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [Internet] 2018;543(December 2017):28–37. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.01.050>

141. Chen DH, He XR. Synthesis of nickel ferrite nanoparticles by sol-gel method. *Materials Research Bulletin* 2001;36(7–8):1369–77.
142. Wang W, Ding Z, Cai M, Jian H, Zeng Z, Li F, et al. Synthesis and high-efficiency methylene blue adsorption of magnetic PAA/MnFe₂O₄ nanocomposites. *Applied Surface Science*. 2015;346:348–53. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.031>
143. Chaibakhsh N, Moradi-Shoeili Z. Enzyme mimetic activities of spinel substituted nanoferrites (MFe₂O₄): A review of synthesis, mechanism and potential applications. *Materials Science and Engineering C* 2019;99(February):1424–47.
144. Sanchez LM, Martin DA, Alvarez VA, Gonzalez JS. Polyacrylic acid-coated iron oxide magnetic nanoparticles: The polymer molecular weight influence. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2018;543:28–37.
145. Chandekar K v., Shkir M, Alshahrani T, Ibrahim EH, Kilany M, Ahmad Z, et al. One-spot fabrication and in-vivo toxicity evaluation of core-shell magnetic nanoparticles. *Materials Science and Engineering C* 2021;122.
146. Nie L, Chang P, Ji C, Zhang F, Zhou Q, Sun M, et al. Poly(acrylic acid) capped iron oxide nanoparticles via ligand exchange with antibacterial properties for biofilm applications. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 2021;197.
147. Wang W, Ding Z, Cai M, Jian H, Zeng Z, Li F, et al. Synthesis and high-efficiency methylene blue adsorption of magnetic PAA/MnFe₂O₄ nanocomposites. *Applied Surface Science* 2015;346:348–53.
148. Nemati M, Hosseini SM. Fabrication and electrochemical property modification of mixed matrix heterogeneous cation exchange membranes filled with Fe₃O₄/PAA core-shell nanoparticles. *Ionics (Kiel)* 2016;22(6):899–909.
149. Koczkur KM, Mourdikoudis S, Polavarapu L, Skrabalak SE. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis. *Dalton Transactions* 2015;44(41):17883–905.
150. Nelson KH, Manke HN, Imanalieva A, Rice KC, Riley AL. Sex differences in α -pyrrolidinopentiophenone (α -PVP)-induced taste avoidance, place preference, hyperthermia and locomotor activity in rats. *Pharmacology Biochemistry and Behavior* 2019;185(August): Article 172762.
151. Aghazadeh M, Karimzadeh I, Ganjali MR. PVP capped Mn²⁺ doped Fe₃O₄ nanoparticles: A novel preparation method, surface engineering and characterization. *Materials Letters* 2018;228:137–40.

152. Aisida SO, Akpa PA, Ahmad I, Maaza M, Ezema FI. Influence of PVA, PVP and PEG doping on the optical, structural, morphological and magnetic properties of zinc ferrite nanoparticles produced by thermal method. *Physica B: Condensed Matter* 2019;571(July):130–6.
153. Covaliu CI, Jitaru I, Paraschiv G, Vasile E, Biriş SŞ, Diamandescu L, et al. Core-shell hybrid nanomaterials based on CoFe_2O_4 particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine. *Powder Technology* 2013;237:415–26.
154. Venturini J, Zampiva RYS, Arcaro S, Bergmann CP. Sol-gel synthesis of substoichiometric cobalt ferrite (CoFe_2O_4) spinels: Influence of additives on their stoichiometry and magnetic properties. *Ceramics International* 2018;44(11):12381–8.
155. Wang L, Shen C, Cao Y. PVP modified $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ nanoparticles as a new adsorbent for hydrophobic substances. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2019;133(February):28–34.
156. Kirchberg K, Becker A, Bloesser A, Weller T, Timm J, Suchomski C, et al. Stabilization of Monodisperse, Phase-Pure MgFe_2O_4 Nanoparticles in Aqueous and Nonaqueous Media and Their Photocatalytic Behavior. *Journal of Physical Chemistry C* 2017;121(48):27126–38.
157. Topkaya R, Kurtan U, Baykal A, Toprak MS. Polyvinylpyrrolidone (PVP)/ MnFe_2O_4 nanocomposite: Sol-Gel autocombustion synthesis and its magnetic characterization. *Ceramics International* 2013;39(5):5651–8.
158. Latorre-Esteves M, Cortés A, Torres-Lugo M, Rinaldi C. Synthesis and characterization of carboxymethyl dextran-coated Mn/Zn ferrite for biomedical applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2009;321(19):3061–6.
159. Gaowa A, Horibe T, Kohno M, Tabata Y, Harada H, Hiraoka M, et al. Enhancement of anti-tumor activity of hybrid peptide in conjugation with carboxymethyl dextran via disulfide linkers. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 2015;92:228–36.
160. Tekie FSM, Kiani M, Zakerian A, Pilevarian F, Assali A, Soleimani M, et al. Nano polyelectrolyte complexes of carboxymethyl dextran and chitosan to improve chitosan-mediated delivery of miR-145. *Carbohydrate Polymers* 2017;159:66–75.

161. Guo H, Chen W, Sun X, Liu YN, Li J, Wang J. Theranostic magnetoliposomes coated by carboxymethyl dextran with controlled release by low-frequency alternating magnetic field. *Carbohydrate Polymers* 2015;118:209–17.
162. Liu G, Hong RY, Guo L, Li YG, Li HZ. Preparation, characterization and MRI application of carboxymethyl dextran coated magnetic nanoparticles. *Applied Surface Science* 2011;257(15):6711–7.
163. Zahraei M, Marciello M, Lazaro-Carrillo A, Villanueva A, Herranz F, Talelli M, et al. Versatile theranostics agents designed by coating ferrite nanoparticles with biocompatible polymers. *Nanotechnology* 2016;27(25).
164. Ramasamy S, Sam David RJR, Enoch IVMV. Folate-molecular encapsulator-tethered biocompatible polymer grafted with magnetic nanoparticles for augmented drug delivery. *Artificial Cells, Nanomedicine and Biotechnology* 2018;46(sup2):675–82.
165. Khot VM, Salunkhe AB, Thorat ND, Ningthoujam RS, Pawar SH. Induction heating studies of dextran coated $MgFe_2O_4$ nanoparticles for magnetic hyperthermia. *Dalton Transactions* 2013;42(4):1249–58.
166. Subathra Devi C, Reddy S, Mohanasrinivasan V. Fermentative production of dextran using *Leuconostoc* spp. isolated from fermented food products. *Frontiers in Biology* 2014;9(3):244–53.
167. Liu G, Hong RY, Guo L, Li YG, Li HZ. Preparation, characterization and MRI application of carboxymethyl dextran coated magnetic nanoparticles. *Applied Surface Science* 2011;257(15):6711–7.
168. Han H, Zhang Y, Jin S, Chen P, Liu S, Xie Z, et al. Paclitaxel-loaded dextran nanoparticles decorated with RVG29 peptide for targeted chemotherapy of glioma: An: In vivo study. *New Journal of Chemistry* 2020;44(15):5692–701.
169. Linh PH, Anh NTN, Nam PH, Bach TN, Lam VDi, Manh DH. A Facile Ultrasound Assisted Synthesis of Dextran-Stabilized $Co_{0.2}Fe_{0.8}Fe_2O_4$ Nanoparticles for Hyperthermia Application. *IEEE Transactions on Magnetics* 2018;54; Article 6.
170. Espino J. Recubrimiento de nanopartículas magnéticas de $Mg_{0.4}Ca_{0.6}Fe_2O_4$ y $Mn_{0.5}Ga_{0.5}Fe_2O_4$ para su aplicación en tratamientos contra el cáncer, [Tesis de Maestría, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional]; 2017.

171. CM-Dextran sodium salt | CAS 39422-83-8 | SCBT - Santa Cruz Biotechnology [Internet]. [cited 2022 Jun 6]; Available from: <https://www.scbt.com/es/p/cm-dextran-sodium-salt-39422-83-8>
172. Goodarz Naseri M, Saion E bin, Ahangar HA, Hashim M, Shaari AH. Synthesis and characterization of manganese ferrite nanoparticles by thermal treatment method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2011;323(13):1745–9.
173. Canavos G. C. Some Continuous Probability Distributions. [Chapter 5, Applied Probability and Statistical Methods]. Little B, editor; Boston: Virginia Commonwealth University; 1984. page 130–82.
174. Sarkar S, Hazra C, Chatti M, Sudarsan V, Mahalingam V. Enhanced quantum efficiency for Dy³⁺ Emissions in water dispersible PbF₂ nanocrystals. *RSC Advances* 2012;2(22):8269–72.
175. Irfan M, Dogan N, Bingolbali A, Aliew F. Synthesis and characterization of NiFe₂O₄ magnetic nanoparticles with different coating materials for magnetic particle imaging (MPI). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2021;537.

Anexos

Anexos 1

A continuación, se anexa el análisis semicuantitativo de los resultados obtenidos por XPS para la ferrita de Mn y las MNPs con estequiometría nominal $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$ para los iones $R = La, Ce, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb .

Una expresión general para determinar la fracción atómica de cualquier componente en una muestra, C_x , se puede escribir como una extensión de la Ecuación A.1 ^[84].

$$C_x = \frac{\frac{I_x}{S_x}}{\sum_i \frac{I_i}{S_i}} \quad (A.1.)$$

donde I_x representa el área bajo la curva del pico correspondiente a cada especie atómica de la muestra C_x , S representa el factor de sensibilidad del instrumento de medición para cada especie atómica de la muestra analizada y sus valores están registrados en la Tabla A.1.

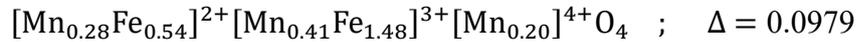
Tabla A.1. Factores de sensibilidad de las especies atómicas analizadas por XPS.

Orbital	C 1s	O 1s	Mn 2p	Fe 2p	La 3d	Ce 3d	Pr 3d	Sm 3d	Eu 3d	Gd 3d	Dy 3d	Yb 4d
S	1.00	2.88	12.35	14.35	55.53	61.45	65.10	76.74	80.60	84.16	91.60	15.39

A continuación se presenta la distribución catiónica en la red de cada ferrita analizada por XPS. De acuerdo con la discusión realizada en la sección 2.7.2.4, los estados de oxidación +2 tienden a ocupar los sitios de red con simetría tetraédrica, mientras que los sitios

octaédricos son ocupados por iones con estados de oxidación +3 y/o +4. El parámetro Δ representa la desviación estándar respecto a la fórmula estequiométrica nominal $R_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$.

- **Ferrita de manganeso:**



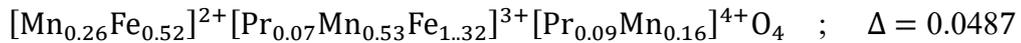
- **Ferrita $La_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$:**



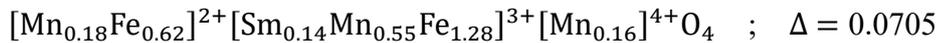
- **Ferrita $Ce_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$:**



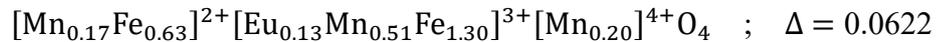
- **Ferrita $Pr_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$:**



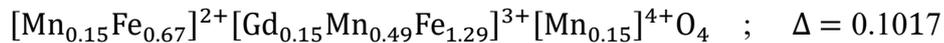
- **Ferrita $Sm_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$:**



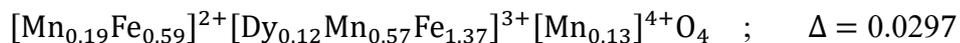
- **Ferrita $Eu_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$:**



- **Ferrita $Gd_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$:**



- **Ferrita $Dy_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$:**

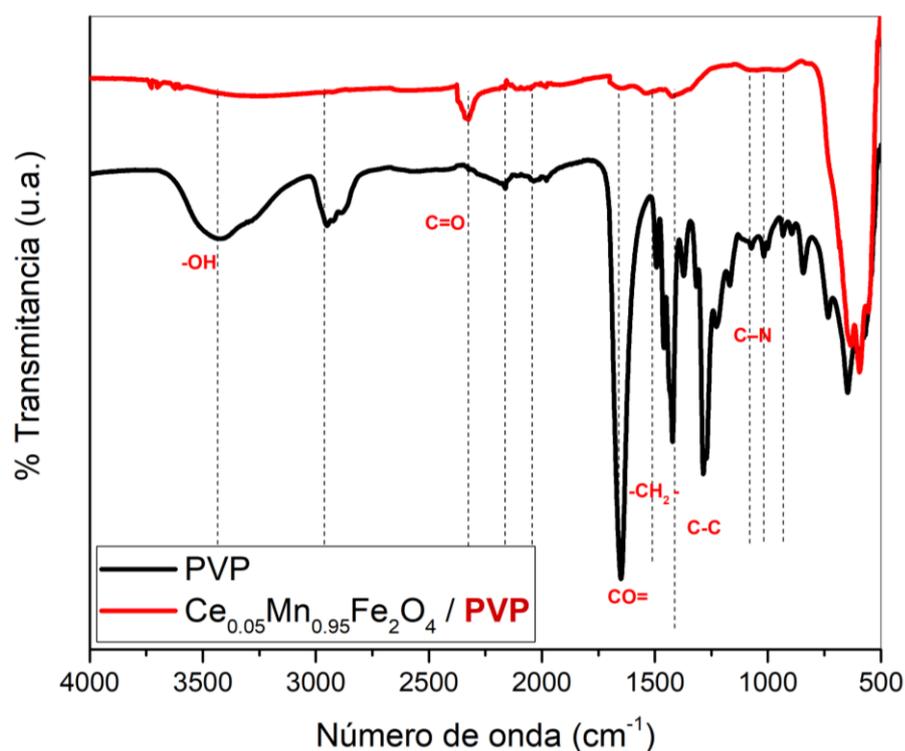


- **Ferrita $Yb_{0.125}Mn_{0.875}Fe_2O_4$:**

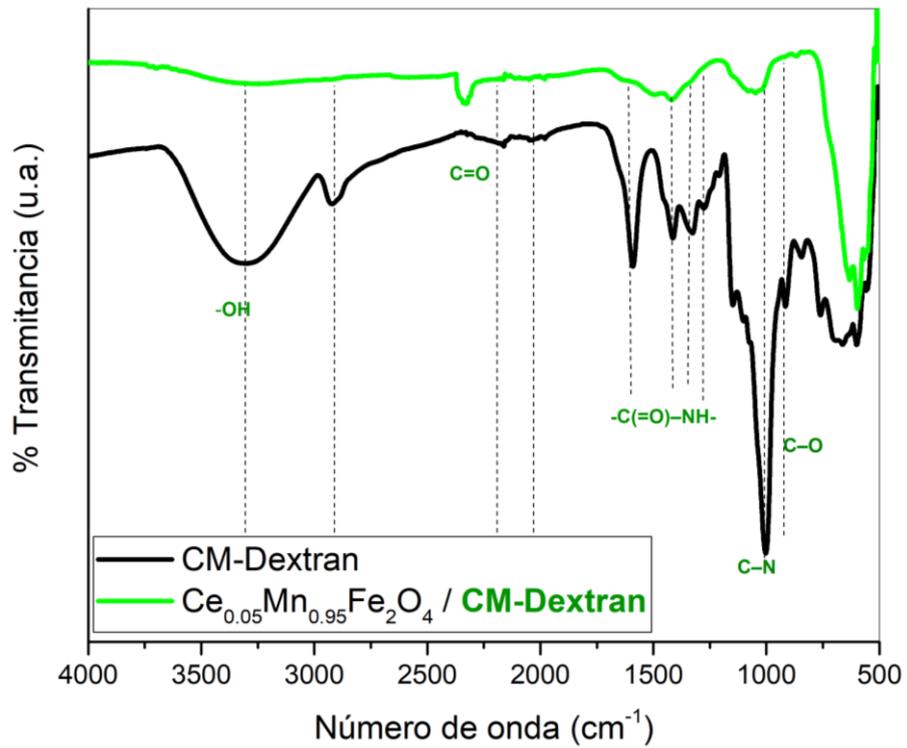


Anexos 2

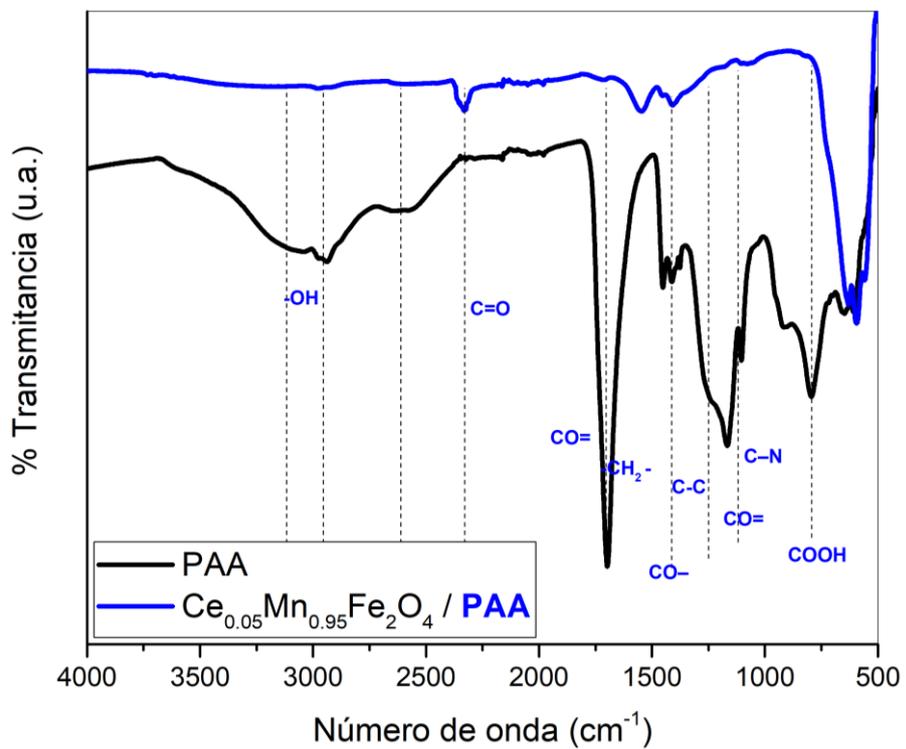
A continuación, se anexan los espectros obtenidos por FTIR de las nanopartículas magnéticas con estequiometría nominal $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ recubiertas con PVP, CM-Dextran y PAA, así como los respectivos espectros FTIR de los biopolímeros. Estas gráficas permiten visualizar el efecto de la modificación superficial de las NPMs, ya que se observan los desplazamientos de los picos característicos correspondientes a los grupos funcionales de cada biopolímero.



Anexo 2.1. Espectros IR del PVP y de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ recubierta con PVP.



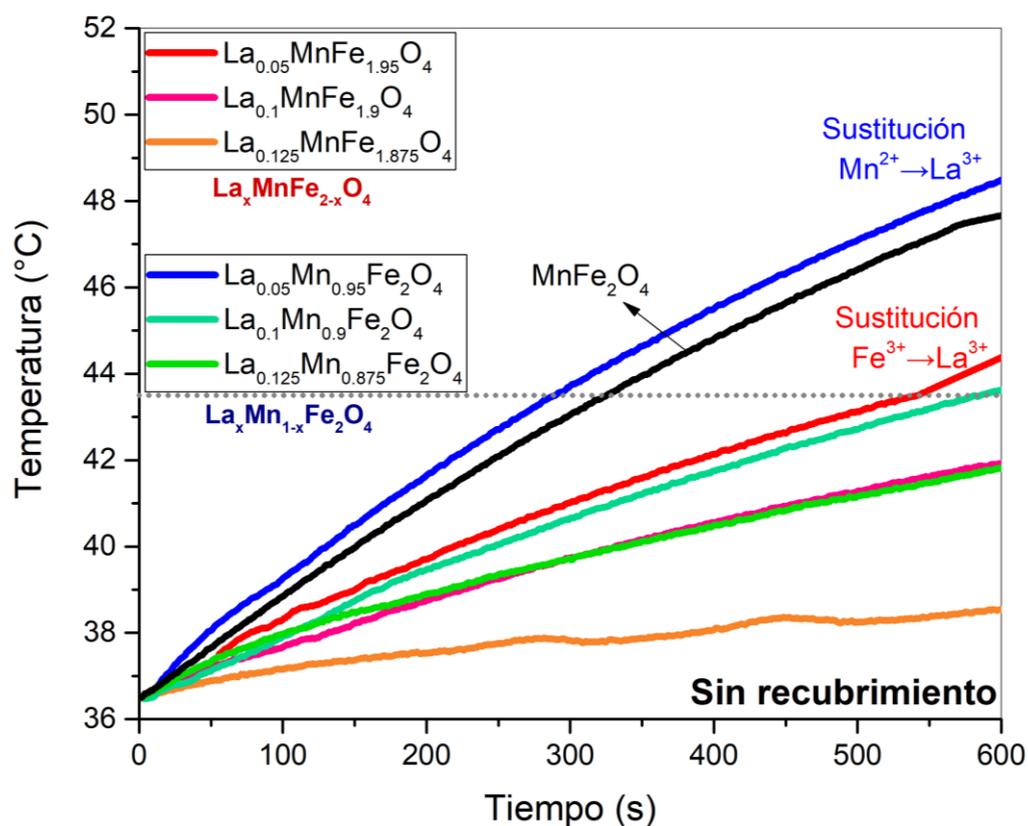
Anexo 2.2. Espectros IR del CM-Dextran y de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ recubierta con CM-Dextran.



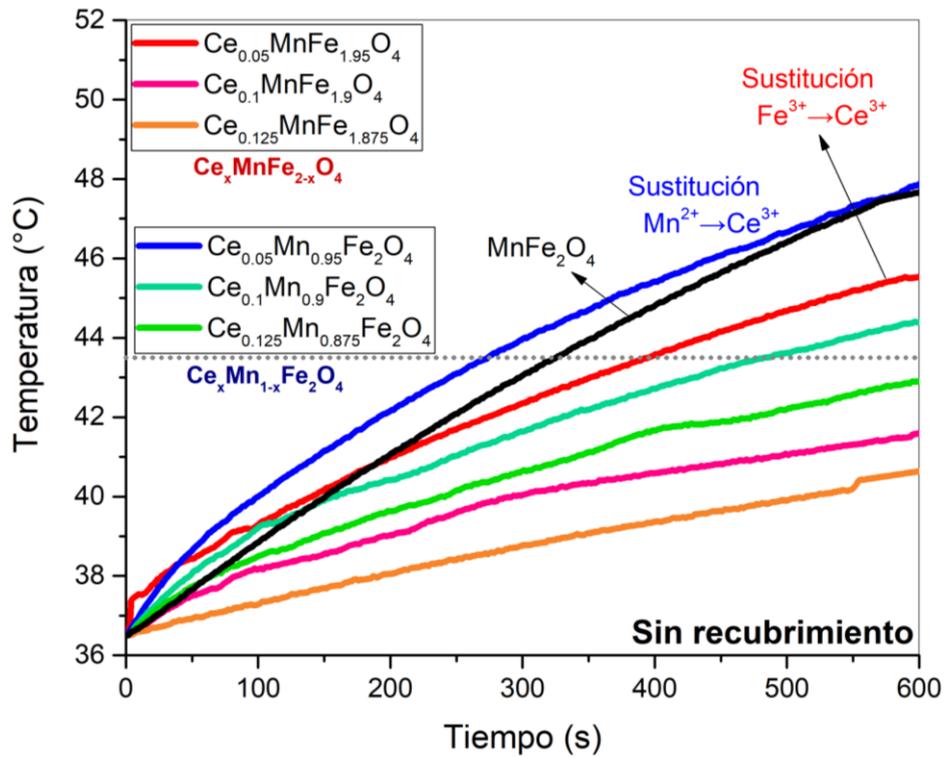
Anexo 2.3. Espectros IR del PAA y de la ferrita $Ce_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ recubierta con PAA.

Anexos 3

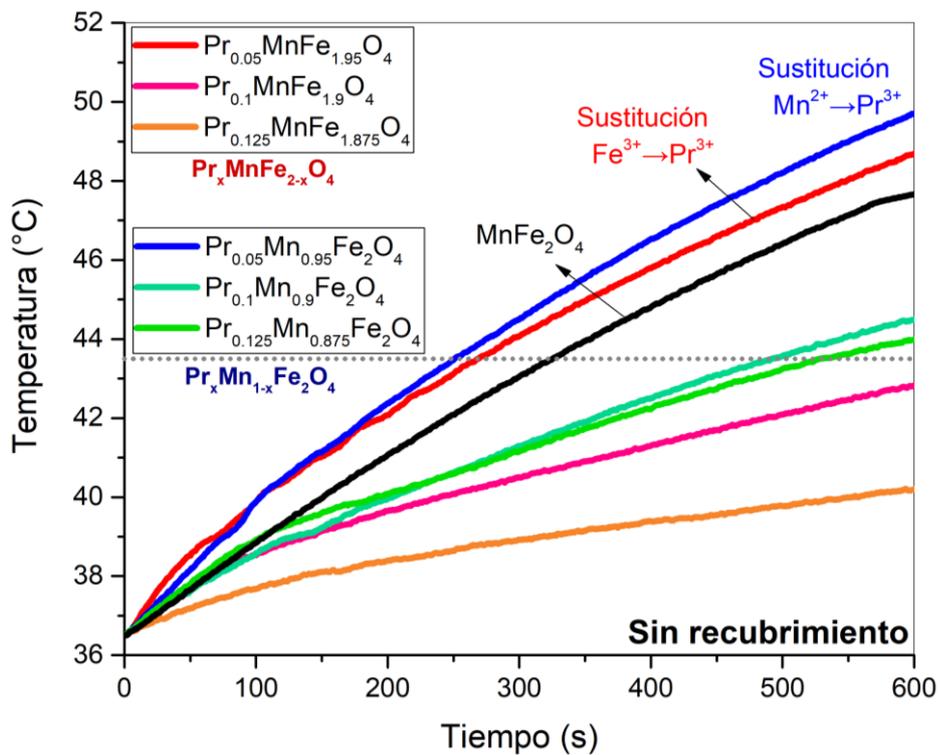
A continuación, se anexan las curvas obtenidas mediante inducción magnética de las nanopartículas de $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ y $R_{0.05}MnFe_{1.95}O_4$ sin modificación superficial para los iones lantánidos $R = La, Ce, Pr, Sm, Dy$ e Yb . La concentración de las suspensiones acuosas fue de 10 mg/ml.



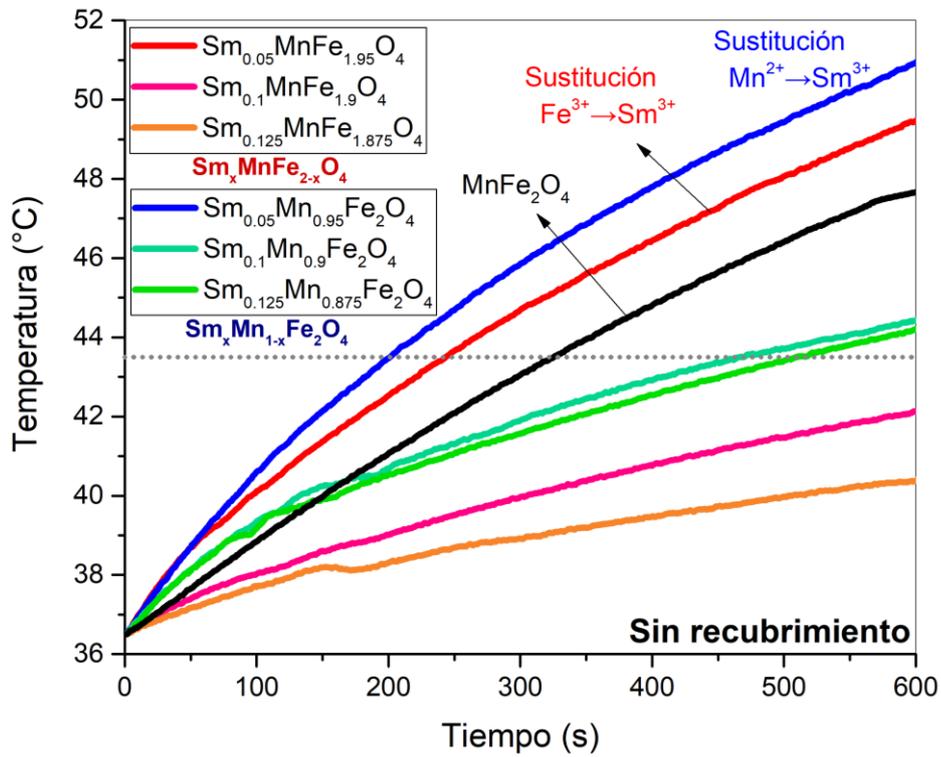
Anexo 3.1. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $La_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $La_xMnFe_{2-x}O_4$ para $x = 0.050, 1.000$ y 1.125



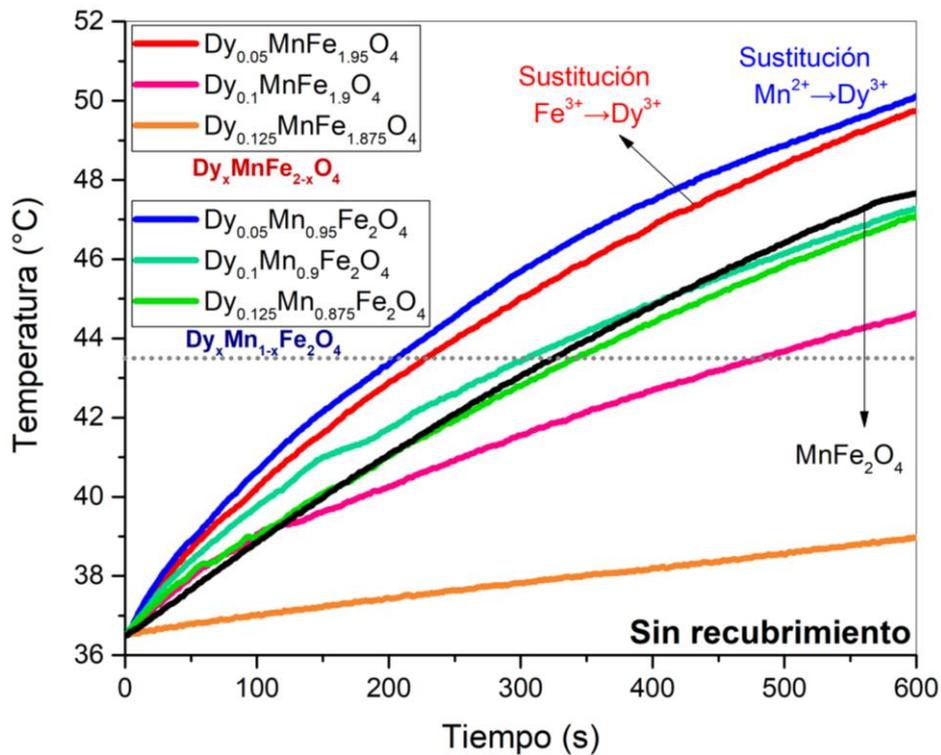
Anexo 3.2. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $Ce_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $Ce_xMnFe_{2-x}O_4$ para $x = 0.050, 1.000$ y 1.125



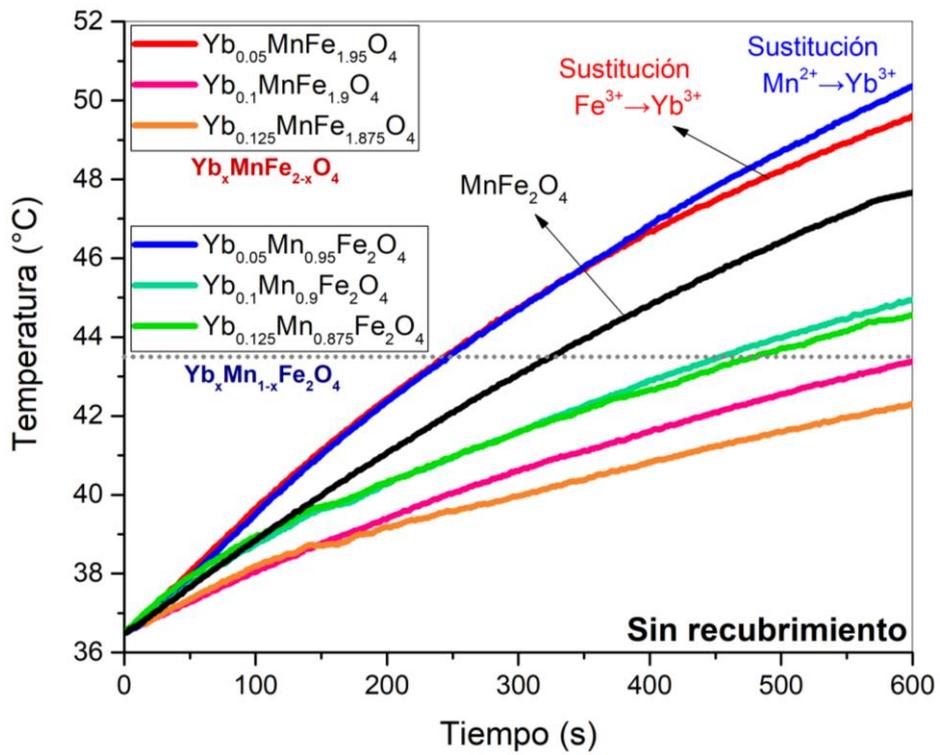
Anexo 3.3. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $Pr_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $Pr_xMnFe_{2-x}O_4$ para $x = 0.050, 1.000$ y 1.125 .



Anexo 3.4. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $Sm_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $Sm_xMnFe_{2-x}O_4$ para $x = 0.050, 1.000$ y 1.125 .



Anexo 3.5. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $Dy_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $Dy_xMnFe_{2-x}O_4$ para $x = 0.050, 1.000$ y 1.125 .



Anexo 3.6. Curvas de inducción magnética de suspensiones (10 mg/ml) de las ferritas $Yb_xMn_{1-x}Fe_2O_4$ y $Yb_xMnFe_{2-x}O_4$ para $x = 0.050, 1.000$ y 1.125 .

Anexos 4

A continuación, se anexan las tablas correspondientes a los valores del coeficiente SAR obtenido mediante las curvas de inducción magnética de las nanopartículas magnéticas con la estequiometría $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ para los iones $R = La, Pr, Sm, Eu, Gd, Dy$ e Yb haciendo referencia al biopolímero con el que se promueve la mayor tasa de absorción específica en cada suspensión de ferritas con concentraciones de 4, 6, 8 y 10 mg/ml.

Tabla B.1. Valores de SAR de suspensiones de ferritas $MnFe_2O_4$ funcionalizadas con PVP a 10, 8 6 y 4 mg/ml

mg/ml	t_1 [0-100] s		t_2 [100-300] s		t_3 [300-600] s		$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	
10	0.0325	13.60	0.0204	8.53	0.0131	5.48	47.75
8	0.0148	7.73	0.0165	8.60	0.0124	6.50	45.15
6	0.0386	26.87	0.0089	6.18	0.0068	4.73	43.35
4	0.0076	7.97	0.0021	2.19	0.0020	2.11	38.32

Tabla B.2. Valores de SAR de suspensiones de ferritas $La_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PAA a 10, 8 6 y 4 mg/ml

mg/ml	t_1 [0-100] s		t_2 [100-300] s		t_3 [300-600] s		$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	
10	0.0372	15.56	0.0232	9.69	0.0180	7.53	50.20
8	0.0183	9.56	0.0151	7.91	0.0108	5.66	44.56
6	0.0208	14.47	0.0092	6.40	0.0068	4.72	42.42
4	0.0039	4.04	0.0033	3.43	0.0029	3.00	38.45

Tabla B.3. Valores de SAR de suspensiones de ferritas $Pr_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PVP a 10, 8 6 y 4 mg/ml

mg/ml	t_1 [0-100] s		t_2 [100-300] s		t_3 [300-600] s		$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	
10	0.0200	8.35	0.0215	9.00	0.0150	6.26	49.46
8	0.0189	9.85	0.0189	9.89	0.0135	7.06	46.14
6	0.0194	13.50	0.0113	7.84	0.0078	5.45	42.91
4	0.0285	29.81	0.0085	8.85	0.0055	5.78	41.91

Tabla B.4. Valores de SAR de suspensiones de ferritas $Sm_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PAA a 10, 8 6 y 4 mg/ml

mg/ml	t_1 [0-100] s		t_2 [100-300] s		t_3 [300-600] s		$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	
10	0.0344	14.39	0.0236	9.86	0.0166	6.93	49.57
8	0.0366	19.11	0.0168	8.79	0.0113	5.91	46.92
6	0.0146	10.20	0.0103	7.17	0.0054	3.77	41.53
4	0.0022	2.30	0.0031	3.21	0.0039	4.05	36.91

Tabla B.5. Valores de SAR de suspensiones de ferritas $Eu_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PAA a 10, 8 6 y 4 mg/ml

mg/ml	t_1 [0-100] s		t_2 [100-300] s		t_3 [300-600] s		$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	
10	0.0333	13.91	0.0321	13.43	0.0196	8.20	52.13
8	0.0246	12.87	0.0165	8.64	0.0113	5.89	45.38
6	0.0330	23.00	0.0112	7.78	0.0079	5.50	43.59
4	0.0155	16.19	0.0068	7.15	0.0036	3.80	40.33

Tabla B.6. Valores de SAR de suspensiones de ferritas $Gd_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PAA a 10, 8 6 y 4 mg/ml

mg/ml	t_1 [0-100] s		t_2 [100-300] s		t_3 [300-600] s		$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	
10	0.0328	13.71	0.0255	10.65	0.0169	7.06	49.75
8	0.0279	14.56	0.0173	9.02	0.0125	6.55	46.61
6	0.0240	16.73	0.0121	8.40	0.0090	6.26	43.74
4	0.0087	9.05	0.0071	7.38	0.0053	5.51	40.37

Tabla B.7. Valores de SAR de suspensiones de ferritas $Dy_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ con funcionalizadas PVP a 10, 8 6 y 4 mg/ml

mg/ml	t_1 [0-100] s		t_2 [100-300] s		t_3 [300-600] s		$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	
10	0.0599	25.05	0.0227	9.49	0.0146	6.11	49.66
8	0.0229	11.98	0.0168	8.79	0.0113	5.93	45.59
6	0.0212	14.75	0.0136	9.50	0.0096	6.72	44.06
4	0.0184	19.25	0.0049	5.10	0.0039	4.02	40.43

Tabla B.8. Valores de SAR de suspensiones de ferritas $Yb_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ funcionalizadas con PAA a 10, 8 6 y 4 mg/ml

mg/ml	t_1 [0-100] s		t_2 [100-300] s		t_3 [300-600] s		$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	
10	0.0311	13.00	0.0221	9.24	0.0153	6.38	48.80
8	0.0630	32.90	0.0128	6.70	0.0069	3.62	45.36
6	0.0630	43.86	0.0091	6.35	0.0046	3.19	43.35
4	0.0101	10.51	0.0053	5.52	0.0045	4.65	39.67

Tabla B.9. Valores de SAR de suspensiones (10 mg/ml) de ferritas $R_{0.05}Mn_{0.95}Fe_2O_4$ sin recubrimiento superficial

Ferrita	t_1 [0-100] s		t_2 [100-300] s		t_3 [300-600] s		$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	dT/dt (°C/s)	SAR(W/g)	
MnFe ₂ O ₄	0.0240	10.03	0.0210	8.78	0.0157	6.56	47.66
R=La	0.0288	12.04	0.0224	9.36	0.0160	6.67	48.49
R=Ce	0.0345	14.44	0.0198	8.28	0.0129	5.38	47.87
R=Pr	0.0332	13.89	0.0229	9.57	0.0173	7.21	49.70
R=Sm	0.0409	17.10	0.0261	10.90	0.0168	7.00	50.94
R=Eu	0.0403	16.86	0.0264	11.01	0.0197	8.25	51.88
R=Gd	0.0489	20.45	0.0245	10.26	0.0169	7.06	51.60
R=Dy	0.0404	16.89	0.0247	10.32	0.0143	5.96	50.12
R=Yb	0.0313	13.10	0.0258	10.78	0.0189	7.89	50.36

