



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS
DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN METALURGIA
Y MATERIALES**

Síntesis y Caracterización de una Plataforma Magneto-
Luminiscente de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}, \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$)
para el Escaneo Biomédico y Terapia Fototérmica.

Tesis

Para obtener el título de:

**DOCTORA EN CIENCIAS EN METALURGIA Y CIENCIAS
DE LOS MATERIALES**

Que presenta la

M.C. Iris Andrea Coria Zamudio

Director de tesis:

Dra. Tzarara López Luke

Co-director de tesis:

Dr. Gonzalo Ramírez García

Morelia, Michoacán.

Abril 2026

Agradecimientos institucionales

Agradezco a la Universidad Michoacana de San Nicolas de Hidalgo (UMNSH), así como al Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales (IIMM) por ser partícipes y piezas esenciales en mi formación académica y profesional, así mismo deseo expresar mi agradecimiento a SECIHTI por la beca académica otorgada para estudios de doctorado (CVU: 1008331).

Agradezco a CIC-UMSNH por su apoyo de este proyecto.

Al Dr. Gerardo Antonio Rosas Trejo, Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez, Dr. Haggeo Desirena Enriquez, Dr. Gonzalo Ramírez García y a la Dra. Tzarara López Luke, miembros de la mesa sinodal por sus valiosas contribuciones para la realización de este trabajo.

Un agradecimiento especial a Ma. Remedios Cisneros Magaña del IIMM-UMSNH por su invaluable asistencia en los análisis de FTIR realizados para este trabajo. Así como al Dr. Pablo Genaro Martínez Torres del IFM-UMSNH por permitirme el uso de su equipo de medición termica.

Este trabajo fue apoyado por el proyecto UNAM-PAPIIT IA100424.

Este trabajo fue apoyado por el proyecto CONAHCYT/SECIHTI Ciencia Básica y de Frontera CBF2023-2024-1041 / C-549/2024.

Agradecemos el apoyo del proyecto UNAM-PAPIIT IN111926.

Este trabajo fue apoyado por CONAHCYT/SECIHTI a través del proyecto MADTEC-2025-M-242.

Al Laboratorio de materiales cerámicos del Instituto de metalurgia y materiales por permitir realizar el trabajo experimental y ser partícipe de mi formación profesional.

Al Laboratorio de Nanomateriales Biofuncionales Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM, Juriquilla, Querétaro. En especial al Dr. Ramon Carriles y al laboratorio de caracterización de materiales del Centro de Investigación en Óptica A.C. y a la Escuela de Ingeniería y Ciencias, Tecnológico de Monterrey, Campus Monterrey. Por permitirme el uso de sus instalaciones como parte fundamental de la caracterización realizada y ser partícipe de la realización de este trabajo.

Agradecimientos personales

Quiero agradecer muy especialmente a mis asesores el apoyo brindado para la realización de esta investigación. Por su guía y apoyo brindados, la aportación de sus conocimientos y experiencia, su dedicación y la confianza que depositaron en mí, motivándome a seguir adelante, por esto y mil cosas más ¡Muchas gracias!:

Dra. Tzarara López Luke

Dr. Gonzalo Ramires García

A los miembros de la mesa sinodal por las sugerencias constructivas, por el apoyo, comprensión y paciencia brindados, gracias.

Agradezco muy especialmente a mi madre Irma Zamudio Aguilar, mis hermanos: Alejandro, Dinorah, Sebastián, Grecia y mis sobrinas: Vanessa y Alejandra por su apoyo incondicional, por su cariño, por ser mi mundo entero, mi motivación, mi fuerza, mi lugar seguro, mi paz en una sola frase: **¡MI TODO!**

A mis amigas, Gabriela Elizabeth Tapia Quiroz y Selene Anaid Valencia Leal les agradezco por su apoyo, cariño, comprensión y por acompañarme en los buenos y malos momentos, Mil gracias.

En especial y de manera personal quiero agradecer a la Dra. Anabel Herrera Rodríguez, por ser mi guía, mi maestra y uno de mis mayores apoyos en esta etapa de mi vida. Por tus consejos y orientación mil gracias.

Dedicatoria

A dios omnipotente y eterno.

A mis ángeles en el cielo mi padre Alejandro Antonio Coria Miranda, mi abuela María del Carmen Aguilar Carpio y mi tía María Estela Zamudio Aguilar. Por su amor, comprensión y sabiduría. Por el tiempo que compartimos juntos. Por brindarme muchos de los recuerdos más bellos de mi vida. Aunque ya no están aquí los llevo conmigo a donde quiera que voy. Los amo.

A mi madre, mi guía, el amor de mi vida y modelo a seguir. Mama nunca te lo digo lo suficiente, pero te admiro más de lo que las palabras pueden expresar, eres la persona más fuerte que conozco, gracias por seguir creyendo en mí incluso cuando yo dejo de hacerlo. Por sostener todo mi mundo sobre tus hombros por todo esto y más **¡MIL GRACIAS MAMA!**

A mis hermanos Alejandro, Dinorah, Sebastián y Grecia los amo tanto que no importa cuantos caminos tomemos, siempre regresare a ustedes. Son mi luz en los momentos oscuros, mi paz en el caos y las personas en las que confié ciegamente. No podría imaginar mi vida sin su compañía y yo siempre estaré aquí para ustedes pase lo que pase.

A mi mejor amiga Gabriela Tapia no sé cómo empezar a agradecerte todo lo haces por mí, tu compañía, cariño y amistad. Gracias por estar siempre hay Gaby. Uno de mis mayores deseos es que sigamos siendo el refugio de la otra, las mismas siempre hasta el final. **TE QUIERO AMIGA.**

INDICE

CAPITULO 1. INTRODUCCION	15
1.1 Objetivos.....	19
1.1.1 Objetivo General	19
1.1.2 Objetivos Particulares	19
1.2 Justificación.....	20
1.3 Hipótesis.....	22
1.4 Metas Científicas	22
CAPITULO II. MARCO TEORICO	23
2.1 Nanopartículas teranósticas.	23
2.2. Nanopartículas magnéticas y sus aplicaciones en la biomedicina.	24
2.2.1. Magnetita (Fe₃O₄).....	25
2.2.2. Propiedades Magnéticas de las nanopartículas.....	26
2.2.3. Ciclos de histéresis	27
2.2.4. Nanopartículas magnéticas para hipertermia	28
2.2.5. Escaneo biomédico: nanopartículas magnéticas como agentes de contraste	31
2.3. Nanopartículas luminiscentes como agentes de contraste biomédico	32
2.3.1. Fotoluminiscencia por conversión ascendente.	33
2.3.2. Zirconia (ZrO₂) dopada con lantánidos.	35
2.4. Hetero estructuras de Fe₃O₄-ZrO₂ dopadas con tierras raras	37
2.4.1. Métodos de síntesis de hetero estructuras nanométricas	38
2.4.2 Intercambio de ligandos.....	40
CAPITULO 3. ANTECEDENTES.....	43
CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	46
4.1 Sintetisis de nanopartículas fotoluminiscentes de ZrO₂: Yb³⁺- Er³⁺ y ZrO₂: Yb³⁺- Tm³⁺.	46
4.2. Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro (Fe₃O₄)	46
4.3 Sintesis de nanoparticulas híbridas magneto-luminiscentes.....	47
4.4. Intercambio de ligandos con ácido tioglicólico (TGA).	48

4.5 Metodología de la funcionalización de las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{+3} - \text{Er}^{+3}$ con TGA.	49
4.6 Caracterización estructural de las nanopartículas.	49
4.7. Caracterización fotoluminiscente de las nanopartículas sintetizadas.	50
4.8 Caracterización fototérmica de las nanopartículas sintetizadas.	50
4.9 Caracterización magnética de las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2: \text{Yb}^{+3}\text{-Er}^{+3}$.	50
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	51
5.1. Síntesis y caracterización estructural de nanopartículas fotoluminiscentes de ZrO_2 dopadas con $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ o $\text{Yb}^{3+} - \text{Tm}^{3+}$.	51
5.2. Caracterización fotoluminiscente y fototérmica de las nanopartículas de ZrO_2 dopadas con $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ o $\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$.	57
5.3. Síntesis y caracterización estructural de las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4.	61
5.4. Síntesis y caracterización estructural de nanopartículas híbridas $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$.	64
5.5. Caracterización fotoluminiscente y fototérmica de las nanopartículas híbridas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2: \text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$.	69
5.6. Caracterización magnética de las nanopartículas híbridas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$.	77
CONCLUSIONES	81
REFERENCIAS.	83

INDICE DE FIGURAS.

Figura 1. Principales aplicaciones de las nanopartículas en la medicina.....	16
Figura 2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas.....	24
Figura 3. Color característico de óxidos de hierro.....	25
Figura 4. Estructura cristalina de la magnetita (Noval et al., 2017).....	26
Figura 5. Nanopartículas Magnéticas de Fe_3O_4	26
Figura 6. Terapia de hipertermia.....	29
Figura 7. Esquema de nanopartículas magnéticas en terapia de hipertermia.....	30
Figura 8. Efecto de la temperatura en la terapia de hipertermia.....	30
Figura 9. Mecanismo de conversión ascendente (Bartusik-Aebisher et al., 2022).....	34
Figura 10. Sistemas cristalinos de la ZrO_2 , a) monoclinica, b) tetragonal y c) cúbica (Y. Han & Zhu, 2013).....	35
Figura 11. Emisiones por conversión ascendente en materiales dopados con lantánidos.....	36
Figura 12. Representación esquemática de una heteroestructura nanométrica.....	37
Figura 13. Mecanismos de conversión de nanopartículas magnéticas solubles en agua.....	41
Figura 14. Recubrimiento con polímeros anfifílicos.....	41
Figura 15. Silanización con el método Stöber (Durazo & Viana, 2015).....	42
Figura 16. Representación esquemática del intercambio de ligandos en heteroestructuras de nanopartículas de oro@sílica. (Sanchez, 2016).....	42
Figura 17. Representación esquemática de la síntesis nanopartículas de ZrO_2 :2% mol Yb^{+3} - (X)% mol Er^{+3} e Yb^{+3} - (X)% mol Tm^{+3}	47

Figura 18. Representación esquemática de la síntesis nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}\text{-Er}^{+3}\text{-TGA}$: a) síntesis del núcleo magnético, b) intercambio de ligandos, c) síntesis de la coraza luminiscente.....	48
Figura 19. Caracterización morfológica, distribución de tamaño y análisis elemental de las nanopartículas de: a) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}(2\%)\text{-Tm}^{+3}(0.05\%)$, b) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}(2\%)\text{-Tm}^{+3}(0.08\%)$, c) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}(2\%)\text{-Tm}^{+3}(0.13\%)$ y d) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}(2\%)\text{-Tm}^{+3}(0.15\%)$	52
Figura 20. Caracterización morfológica, distribución de tamaño y análisis elemental de las nanopartículas de: a) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}(2\%)\text{-Er}^{+3}(0.5\%)$, b) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}(2\%)\text{-Er}^{+3}(0.8\%)$, c) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}(2\%)\text{-Er}^{+3}(1.0\%)$ y d) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}(2\%)\text{-Er}^{+3}(1.3\%)$	53
Figura 21. Difractograma de a) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}(2\%)\text{-Tm}^{+3}(\text{X})$, b) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}(2\%)\text{-Er}^{+3}(\text{X})$	55
Figura 22. Espectro de FTIR de a) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}(2\%)\text{-Tm}^{+3}(\text{X})$ y b) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}(2\%)\text{-Er}^{+3}(\text{X})$	55
Figura 23. Espectro Raman de a) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}(2\%)\text{-Er}^{+3}(\text{X})$, y b) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}(2\%)\text{-Er}^{+3}(\text{X})$	56
Figura 24. Espectros de emisión y diagrama de energía de las nanopartículas de: A) $\text{ZrO}_2\text{: 2\% mol Yb}^{3+}\text{- (X)\% mol Tm}^{3+}$	57
Figura 25. Espectros de emisión de $\text{ZrO}_2\text{: 2\% mol Yb}^{3+}\text{- (X)\% mol Er}^{3+}$	58
Figura 26. Respuesta fototérmica bajo irradiación de 975 nm y 3 minutos de exposición de las nanopartículas de: A) $\text{ZrO}_2\text{: 2\% mol Yb}^{3+}\text{- (X)\% mol Tm}^{3+}$ y B) $\text{ZrO}_2\text{: 2\% mol Yb}^{3+}\text{- (X)\% mol Er}^{3+}$	59
Figura 27. Efecto del magnetismo en nanopartículas de Fe_3O_4 A) solución de síntesis y B) Polvo después del intercambio de ligandos.....	63
Figura 28. Patrones de difracción de rayos-X (DRX) de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ con diferentes concentraciones de butóxido de zirconio.....	65
Figura 29. Espectros de FTIR de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ con diferentes concentraciones de butóxido de zirconio.....	65

Figura 30. Nanopartículas de Fe_3O_4 observadas a 10000 x.....	66
Figura 31. Diagrama de distribución de tamaño de partícula de Fe_3O_4	66
Figura 32. Microscopia electrónica de transmisión (TEM) de: a) Fe_3O_4 y b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$	67
Figura 33. Análisis elemental de las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$: a) Mapeo elemental, b) Imágenes HAADF, c) y d) Análisis EDS.....	68
Figura 34. Emisión de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$	69
Figura 35. Espectros de emisión de $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$. a) voltaje de 1.0 mili watts y b) 1.5 mili watts.....	70
Figura 36. Emisión de luz blanca de $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (34 mmol).....	70
Figura 37. Imágenes térmicas de porta muestras, a) tubo de plástico y b) placa de vidrio..	72
Figura 38. Imágenes térmicas de A) ZrO_2 y B) $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (2-0.8%).....	73
Figura 39. Imágenes térmicas de Fe_3O_4 en A) tubo de plástico y B) placa de vidrio.....	73
Figura 40. Imágenes térmicas de: a) Fe_3O_4 y b) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (14 mmol), c) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (20 mmol), d) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (26 mmol), e) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (30 mmol) y f) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (34 mmol).....	74
Figura 41. Respuesta fototérmica de Fe_3O_4 excitando con un láser de 975 nm a 0.5 watts en un tiempo de 3 minutos.....	75
Figura 42. Respuesta fototérmica excitando con un láser de 975 nm a 0.5 watts en un tiempo de 3 minutos de $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (16 mmol), $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (24 mmol), $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (31 mmol), $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (36 mmol), $\text{Fe}_3\text{O}_4 @\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (40 mmol) respectivamente.....	76
Figura 43. Curva de histéresis de las nanopartículas de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{:Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$...	78
Figura 44. Efecto del magnetismo con respecto a la temperatura.....	78
Figura 45. Efecto del magnetismo con respecto a la temperatura.....	79

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Métodos de síntesis de nanopartículas bimetálicas obtenida de (Guasamucare et al., 2020).....	40
Tabla 2. Proporciones de tierras raras para la síntesis de $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{+3}\text{-Tm}^{+3}$	51
Tabla 3. Proporciones de tierras raras para la síntesis de $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{+3}\text{-Er}^{+3}$	51
Tabla 4. Concentración de dopantes para la síntesis de las heteroestructuras nanométricas.	63

RESUMEN.

En este trabajo se desarrollaron y caracterizaron nanopartículas de conversión ascendente de $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ mediante un método sol-gel con la finalidad de determinar el efecto de la concentración de dopante en sus propiedades estructurales, fotoluminiscentes y fototérmicas bajo excitación en el infrarrojo cercano (NIR). El análisis de difracción de rayos X confirmó la estructura monoclinica de ZrO_2 , mientras que la microscopía electrónica de barrido confirma la presencia de lantánidos, así como nanopartículas semiesféricas. Además, las mediciones fototérmicas mostraron un aumento de la temperatura dependiente de la concentración, alcanzando hasta 110.2 °C para las nanopartículas dopadas con Er^{3+} y 107.6 °C para las dopadas con Tm^{3+} tras 3 minutos de irradiación. Al igual que se sintetizó y caracterizó una plataforma magneto-luminiscente basada en nanopartículas híbridas de Fe_3O_4 recubiertas con una capa de ZrO_2 dopadas con $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. La caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX) confirmó la formación de la fase de espinela inversa correspondiente a Fe_3O_4 y la fase monoclinica de $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. El análisis morfológico mostró nanopartículas cuasi-esféricas con tamaños promedio de 70, 114 y 146 nm (14, 26 y 34 mmol respectivamente). Las propiedades magnéticas presentaron una disminución progresiva de la magnetización al incrementar la concentración del butóxido de ZrO_2 , pasando de 6.58 emu/g en la magnetita pura a 0.001956 emu/g en las partículas recubiertas. Los estudios de fotoluminiscencia revelaron emisiones en las regiones verde (500-600 nm) y roja del espectro electromagnético (640-700 nm), atribuidas a las transiciones $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ y $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, del Er^{3+} , respectivamente. Así como emisiones encontradas en azul (465 nm) producto de la transición del nivel de energía $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_2$, bandas de emisión en el rojo, atribuidas a las transiciones de ~ 650 nm ($^1\text{G}_4(1) \rightarrow ^3\text{F}_4$) y ~ 670 nm ($^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_2$), mientras que las bandas del infrarrojo cercano se encuentran entre 750 y 900 nm debido al nivel $^3\text{H}_2 \rightarrow ^3\text{H}_2$ para $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$. Finalmente las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ presentan una banda de emisión desde UV, visible y NIR (400 a 900 nm), obteniendo luz blanca. Mientras la respuesta fototérmica de las nanopartículas de Fe_3O_4 llega a temperaturas de hasta 98 °C en tres minutos. Al

incrementar el butóxido de ZrO_2 , la temperatura disminuyó de $98\text{ }^\circ\text{C}$ a $55\text{ }^\circ\text{C}$ bajo excitación a 808 nm , mientras que bajo excitación a 975 nm se observó el efecto contrario, con incrementos de temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $200\text{ }^\circ\text{C}$ al aumentar la concentración de ZrO_2 , lo que confirma el potencial de estos sistemas para aplicaciones de hipertermia.

En conjunto, estas nanopartículas multifuncionales constituyen una plataforma prometedora para aplicaciones biomédicas avanzadas, al integrar propiedades magnéticas, luminiscentes y fototérmicas en un solo sistema. Estas nanopartículas tienen un gran potencial en ser aplicadas para obtener un buen diagnóstico temprano y una terapia en zonas específicas dañadas.

Palabras clave: Fototermia, fotoluminiscencia, conversión ascendente, nanomateriales teranósticos, $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{--Er}^{3+}$, $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{--Tm}^{3+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--ZrO}_2$.

ABSTRACT.

In this work, up conversion nanoparticles of $\text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+}\text{--Er}^{3+}$ and $\text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+}\text{--Tm}^{3+}$ were developed and characterized using a sol-gel method to determine the effect of dopant concentration on their structural, photoluminescent, and photothermal properties under near-infrared (NIR) excitation. X-ray diffraction analysis confirmed the monoclinic structure of ZrO_2 , while scanning electron microscopy confirmed the presence of lanthanides and hemispherical nanoparticles. Furthermore, photothermal measurements showed a concentration-dependent temperature increase, reaching up to 110.2 °C for the Er^{3+} -doped nanoparticles and 107.6 °C for the Tm^{3+} -doped nanoparticles after 3 minutes of irradiation. A magneto luminescent platform based on hybrid Fe_3O_4 nanoparticles coated with a ZrO_2 layer doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ was synthesized and characterized. Structural characterization by X-ray diffraction (XRD) confirmed the formation of the inverse spinel phase corresponding to Fe_3O_4 and the monoclinic phase of $\text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Morphological analysis showed quasi-spherical nanoparticles with average sizes of 70, 114, and 146 nm (14, 26, and 34 mmol, respectively). The magnetic properties showed a progressive decrease in magnetization with increasing concentration of ZrO_2 butoxide, from 6.58 emu/g in pure magnetite to 0.001956 emu/g in the coated particles. Photoluminescence studies revealed emissions in the green (500-600 nm) and red (640-700 nm) regions of the electromagnetic spectrum, attributed to the $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ transitions of Er^{3+} , respectively. As well as emissions found in blue (465 nm) resulting from the $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_2$ energy level transition, emission bands in the red, attributed to the transitions of ~ 650 nm ($^1\text{G}_4(1) \rightarrow ^3\text{F}_4$) and ~ 670 nm ($^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_2$), while the near-infrared bands are between 750 and 900 nm due to the $^3\text{H}_2 \rightarrow ^3\text{H}_2$ level for $\text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Finally, the $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--ZrO}_2: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ nanoparticles exhibit an emission band from UV, visible and NIR (400 to 900 nm), obtaining white light. The photothermal response of Fe_3O_4 nanoparticles reaches temperatures of up to 98 °C in three minutes. Increasing the concentration of ZrO_2 butoxide reduced the temperature from 98 °C to 55 °C under excitation at 808 nm, while under excitation at 975 nm, the opposite effect was observed, with temperature increases from 100 °C to 200 °C as the ZrO_2 concentration increased. This confirms the potential of these systems for hyperthermia applications.

Taken together, these multifunctional nanoparticles constitute a promising platform for advanced biomedical applications, integrating magnetic, luminescent, and photothermal properties into a single system. These nanoparticles have great potential for early diagnosis and targeted therapy in specific damaged areas.

Keywords: Photothermal therapy, photoluminescence, up conversion, theragnostic nanomaterials, $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{--Er}^{3+}$, $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{--Tm}^{3+}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--ZrO}_2$.

CAPITULO 1. INTRODUCCION

La intervención de la nanotecnología en la medicina tiene como objetivo desarrollar materiales para un buen diagnóstico, detección temprana y tratamiento efectivo de diversas enfermedades, lo que implica una nueva área de la medicina. Las nanopartículas teranósticas, son nanoestructuras que presentan una gran capacidad de interactuar a nivel molecular con los tejidos y órganos afectados, dando lugar así a tratamientos localizados que no causen daño a órganos y tejidos sanos. Pueden ser utilizadas como dianas celulares, agentes de contraste, liberación de fármacos, sensores de temperatura y pH, para marcaje celular y terapia de hipertermia, como se observan en la figura 1 (Cabral et al., 2018). Lo anterior implica la promesa de una alta sensibilidad en la detección y tratamiento de tumores malignos (B. Wang et al., 2024). Algunas de las plataformas más estudiadas como nanopartículas teranósticas son las nanopartículas magnéticas, ya que tienen un gran potencial en la terapia hipertérmica (Zhang et al., 2021). Estas nano-plataformas pueden activarse en sitios “*diana*” específicos, lo que conlleva a una alta selectividad. Debido a esto, pueden ser utilizados de manera conjunta como agentes terapéuticos y de diagnóstico al ser basadas en materiales específicos capaces de responder a estímulos externos e internos, como enzimas, pH, temperatura y campo magnético (Cabral et al., 2018).

En la presente investigación se exploraron heteroestructuras nanométricas, presentando la combinación de óxidos $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$, lo cual brinda a la estructura resultante diversas propiedades de manera simultánea. Las nanopartículas desarrolladas en este trabajo se prepararon mediante una estrategia de síntesis en dos etapas. En primer lugar, se obtuvieron las nanopartículas magnéticas (Fe_3O_4) mediante el método de descomposición térmica basada en el trabajo previo de (Jesús Ibarra-Sánchez et al., 2018a), mientras que las nanopartículas luminiscentes ($\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$) se depositaron sobre el núcleo mediante el método de Stöber modificado (Ramírez-García, Díaz Cervantes, et al., 2019a). Se obtuvieron partículas magnéticas de un tamaño promedio de 7nm; que, al depositar nanopartículas luminiscentes, alcanzaron un tamaño promedio de 70, 114 y 146 nm (14, 26 y 34 nmol respectivamente). Las caracterizaciones por difracción de rayos X (DRX) confirman la presencia de las fases cristalinas de Fe_3O_4 y ZrO_2 en la superficie. Asimismo, se identificó la presencia de sus grupos funcionales mediante FTIR.

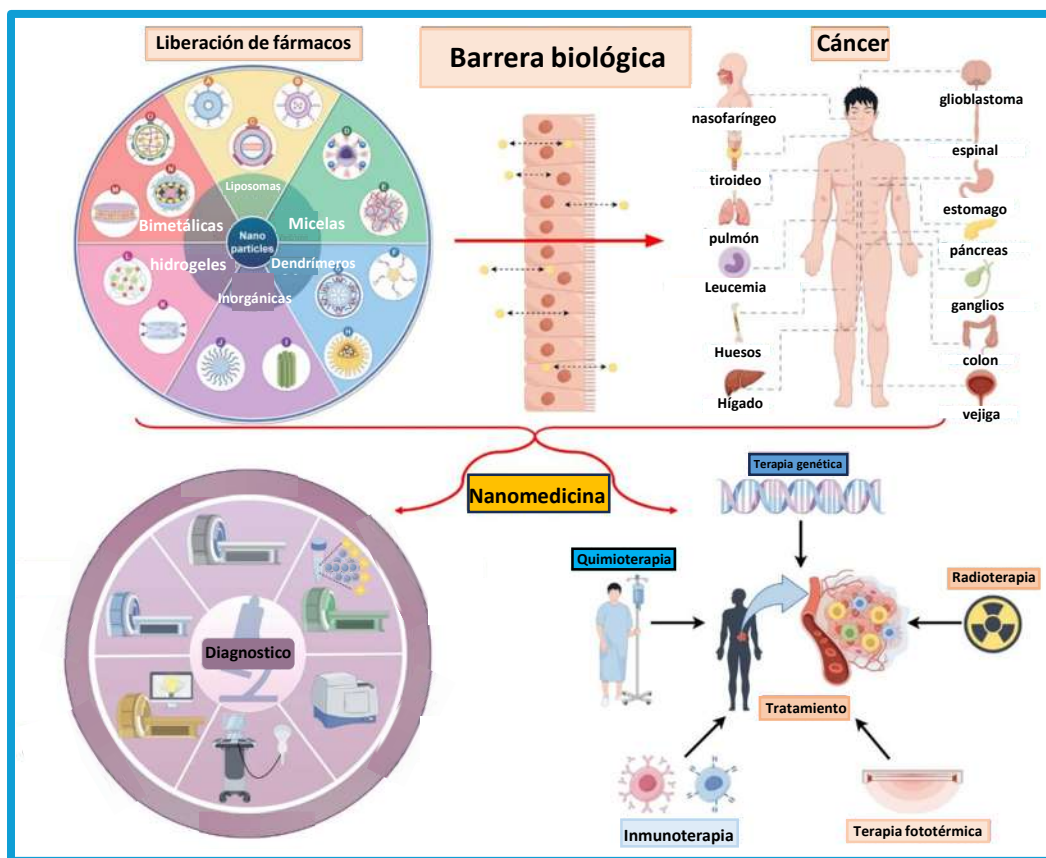


Figura 1. Principales aplicaciones de las nanopartículas en la medicina (Cabral et al., 2018).

En este trabajo se estudió también el super- paramagnetismo. Esta propiedad depende del tamaño de la nanopartícula. Los materiales se magnetizan cuando se aplica un campo magnético externo, y pierden su magnetización en ausencia del campo; con base a este comportamiento se evita la agrupación o aglomeración de las nanopartículas (Jesús Ibarra–Sánchez et al., 2018a). Además, debido a su pequeño tamaño de partícula y la gran área de superficie, se puedan funcionalizar fácilmente para incluir moléculas de reconocimiento selectivo (Y.-X. J. Wang, 2011), como el ADN o las proteínas, permitiendo una buena difusión y distribución en los tejidos seleccionados (Y. Shen et al., 2017). Considerando su aplicación como agentes de contraste, los núcleos magnéticos pueden ser detectados por equipos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN), con lo cual se puede realizar un diagnóstico temprano de tumores, mejorando el pronóstico de los pacientes. Además se pueden dirigir a partes afectadas con campos magnéticos. También al aplicar campos magnéticos producen efectos de hipertermia para terapia. Actualmente se ha realizado investigaciones tanto *in vitro* como *in vivo* para el desarrollo de nano plataformas magnéticas

bioconjugadas con diversos anticuerpos como el Feridex® (para cáncer en hígado), Ferumoxtran-10/Combidx® (en metástasis ganglionares) o Ferumoxil/Lumirem® (para cáncer de colon) entre otros (Agustoni et al., 2019). Los antígenos monoclonales suelen ser utilizados debido a su capacidad de unirse con proteínas específicas que, al encontrarse dentro de las células, afectan su funcionamiento, anulando sus funciones (Mendelsohn & Baselga, 2000). Además, el diseño y características de las nanopartículas sintetizadas en este trabajo tiene potencial para aplicaciones como transportar de forma selectiva fármacos citotóxicos hacia las células tumorales, afectando de manera selectiva su viabilidad (Andrade-Guel et al., 2019a).

Por otra parte, los nanomateriales con propiedades fotoluminiscentes por conversión ascendente activados con luz infrarroja, particularmente con longitudes de onda de 808 o 975 nm presentan aplicaciones biomédicas. Estos nanomateriales son de gran interés debido a que estas longitudes de onda se encuentran dentro de la llamada ventana biológica, donde la absorción y dispersión de la luz en los tejidos son menores. Esta característica permite lograr mayor profundidad de penetración y una alta relación señal-ruido, lo que los hace especialmente adecuados para técnicas de imagenología biomédica (Thammannagowda et al., 2025). Además, la conversión de la radiación infrarroja en emisión visible o ultravioleta permite activar fotosensibilizadores para terapia fotodinámica, generando especies reactivas de oxígeno capaces de destruir células tumorales o microorganismos con mayor eficacia que los métodos que emplean excitación directa en el visible (Luo et al., 2025). Estos nanomateriales también utilizados como materiales fototérmicos que producen calentamiento bajo excitación infrarroja, lo que posibilita tratamientos teranósticos en los que se realiza simultáneamente el diagnóstico y la terapia, con monitoreo en tiempo real a partir de la señal fotoluminosa. Asimismo, la emisión generada por conversión ascendente puede emplearse para activar sistemas de liberación controlada en regiones profundas del tejido. Otra aplicación relevante es el biosensado, donde la estabilidad fotónica permite monitorear parámetros fisiológicos como temperatura, pH, iones o biomarcadores (Espinola-Portilla et al., 2025).

En el caso de los emisores de luz blanca excitados en el infrarrojo cercano, su interés radica en que pueden actuar como fuentes de iluminación local interna capaces de activar

múltiples procesos fotoquímicos. La excitación con una longitud de onda de 808 nm suele ser ventajosa para aplicaciones biológicas prolongadas debido a la menor absorción por el agua y, por tanto, menor calentamiento tisular, mientras que la excitación alrededor de 975 nm puede ofrecer mayor eficiencia de conversión en sistemas sensibilizados con ciertos iones, aunque con un posible incremento térmico (C. Li et al., 2024), lo cual ayuda para hacer terapia. En conjunto, estas propiedades convierten a los materiales con emisión por conversión ascendente y a los emisores blancos activados por infrarrojo en herramientas clave para el desarrollo de plataformas biomédicas avanzadas que integran imagen, monitoreo y terapia en un solo sistema.

En el presente trabajo se muestra el estudio de la síntesis y caracterización de nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ mediante un método sol-gel con diferentes concentraciones de dopantes. El análisis fototérmico demostró un aumento de la temperatura dependiendo de la concentración, alcanzando hasta 110.2 °C para las nanopartículas dopadas con Er^{3+} y 107.6 °C para las dopadas con Tm^{3+} tras 3 minutos de irradiación. Al igual que se sintetizó y caracterizó una plataforma magneto-luminiscente de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. Con estructura cuasi-esféricas de tamaño promedio de 70, 114 y 146 nm (14, 26 y 34 mmol respectivamente). Las propiedades magnéticas disminuyen al incrementar la concentración del butóxido de ZrO_2 , de 6.58 emu/g en la magnetita a 0.001956 emu/g en las heteroestructuras sintetizadas. Mientras que los estudios de fotoluminiscencia revelaron emisiones en las regiones verde (500-600 nm) y roja del espectro electromagnético (640-700 nm), atribuidas a las transiciones $^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ y $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, del Er^{3+} , respectivamente para el sistema $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$. Así como emisiones encontradas en azul (465 nm) producto de la transición del nivel de energía $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_2$, bandas de emisión en el rojo, atribuidas a las transiciones de ~ 650 nm ($^1\text{G}_4(1) \rightarrow ^3\text{F}_4$) y ~ 670 nm ($^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_2$), mientras que las bandas del infrarrojo cercano se encuentran entre 750 y 900 nm debido al nivel $^3\text{H}_2 \rightarrow ^3\text{H}_2$ para $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$. Finalmente las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ presentan una banda de emisión de 400 a 900 nm, obteniendo luz blanca. Por su parte, la respuesta fototérmica de las nanopartículas de Fe_3O_4 llega a temperaturas de hasta 98 °C en tres minutos. Al incrementar el butóxido de ZrO_2 , la temperatura disminuyó de 98 °C a 55 °C bajo excitación a 808 nm, mientras que bajo excitación a 975 nm se observó el efecto contrario, con incrementos de temperatura de 100 °C hasta 200 °C al aumentar la

concentración de ZrO_2 , lo que confirma el potencial de estos sistemas para aplicaciones de hipertermia. Estos resultados muestran la sinergia de la heteroestructura nanométrica basada en nanopartículas de Fe_3O_4 y de ZrO_2 dopados con lantánidos obteniendo nanopartículas híbridas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ con propiedades magnéticas, fotoluminiscentes y fototérmicas que representan una plataforma multifuncional versátil con potencial para bioimagen integrada, detección y aplicaciones terapéuticas.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo General

Evaluar efecto de la concentración de dopantes de las nanopartículas $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ sobre las propiedades estructurales, fotoluminiscentes y fototérmicas bajo excitación en el infrarrojo cercano. Además, sintetizar una heteroestructura nanométrica $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ que presente de manera simultánea propiedades magnéticas, fotoluminiscentes y fototérmicas al ser excitadas con luz en el infrarrojo cercano

1.1.2 Objetivos Particulares

- Sintetizar nanopartículas de ZrO_2 dopadas con duplas de lantánidos con diferentes concentraciones de dopantes ($\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$) y ($\text{Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$).
- Evaluar las propiedades estructurales de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ mediante: microscopia electrónica de barrido (MEB), difracción de rayos X (DRX), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman.
- Evaluar las propiedades fotoluminiscentes y fototérmicas de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Tm}^{3+}$ bajo irradiación de 975nm.
- Sintetizar nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 mediante el método de descomposición térmica.
- Sintetizar nanopartículas híbridas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$.
- Realizar la caracterización morfológica y estructural de los nanomateriales sintetizados mediante microscopia electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

- Realizar la caracterización de la respuesta magnética de las nanopartículas de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ sintetizadas.
- Realizar la caracterización fotoluminiscente de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Ln}^{3+}$ (Er^{3+} , Tm^{3+}) y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ obtenidas, bajo irradiación con luz de 975 y 808 nm.
- Realizar la caracterización fototérmica de las nanopartículas de Fe_3O_4 , $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ desarrolladas, bajo irradiación con luz de 975 y 808 nm.
- Realizar el intercambio de ligandos a las nanopartículas híbridas para permitir su dispersión coloidal en disolventes polares.

1.2 Justificación.

La limitada eficacia de muchos tratamientos médicos cuando ciertas enfermedades son detectadas en etapas avanzadas, junto con los efectos adversos asociados a terapias convencionales, ha impulsado la búsqueda de estrategias más selectivas y menos invasivas (Ceja-Fdez. et al., 2015). En este contexto, los nanomateriales capaces de integrar propiedades magnéticas y ópticas representan una alternativa prometedora, particularmente aquellos diseñados para aplicaciones de hipertermia localizada y escaneo biomédico (Ramírez-García, Díaz Cervantes, et al., 2019b). Sin embargo, el verdadero desafío científico no radica únicamente en su aplicación terapéutica, sino en la construcción racional de plataformas híbridas que mantengan de manera simultánea y eficiente sus propiedades múltiples (Ramírez-García, Rosa, et al., 2019).

El presente trabajo se justifica entonces en la necesidad de desarrollar heteroestructuras bien definidas que integren un núcleo magnético de Fe_3O_4 y una fase luminiscente basada en ZrO_2 dopada con lantánidos. La elección de estos materiales responde a fundamentos fisicoquímicos sólidos. Por un lado, la zirconia (ZrO_2) es un material biocompatible, químicamente estable y con baja energía fonónica (aproximadamente 470 cm^{-1}), lo que favorece las transiciones radiativas y mejora la eficiencia del proceso de conversión ascendente cuando se dopa con iones como Yb^{3+} y Er^{3+} . Este fenómeno permite transformar radiación infrarroja cercana en emisión visible mediante absorción multifotónica, incrementando las capacidades ópticas del material para aplicaciones de

imagen. Además, la zirconia ha demostrado ser un soporte idóneo en aplicaciones biomédicas, incluyendo bioimagen y dispositivos implantables, debido a su baja toxicidad y estabilidad estructural.

Por otro lado, el Fe_3O_4 constituye uno de los materiales magnéticos más estudiados en biomedicina debido a su comportamiento super-paramagnético dependiente del tamaño, su alta biocompatibilidad y su capacidad de responder a campos magnéticos externos sin retener magnetización residual, lo que minimiza la agregación de partículas (de Jesús Ibarra-Sánchez et al., 2018). Estas características lo convierten en un candidato ideal como núcleo magnético en configuraciones núcleo-coraza o heteroestructuradas. Además, su química superficial facilita procesos de funcionalización y bioconjugación, permitiendo el acoplamiento con biomoléculas específicas que favorecen el reconocimiento selectivo de tejidos o regiones de interés. La integración estructural de Fe_3O_4 con una fase luminiscente de $\text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ no solo combina propiedades individuales, sino que genera sinergias que dependen críticamente de la proporción, morfología y arquitectura final del nanomaterial.

Diversos estudios han mostrado que tanto las heteroestructuras mejoran las propiedades químicas, ópticas y biológicas respecto a las fases individuales. No obstante, la incorporación simultánea de propiedades magnéticas y de conversión ascendente implica retos significativos: el control del tamaño de partícula para preservar el super-paramagnetismo, la optimización de la concentración de lantánidos para maximizar la emisión sin inducir procesos de relajación no radiativa, la minimización de pérdidas interfaciales entre fases y la estabilidad coloidal del sistema final. Asimismo, cuando el Fe_3O_4 es dopado con lantánidos puede presentar conversión ascendente, aunque con menor eficiencia que la zirconia; por ello, la estrategia de combinar ambos componentes en una arquitectura híbrida permite distribuir funcionalmente las propiedades: el núcleo aporta respuesta magnética y potencial hipertérmico, mientras que la coraza de $\text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ optimiza la respuesta fotoluminiscente.

La justificación central de esta tesis radica entonces en el diseño, síntesis y caracterización sistemática de una plataforma magneto-luminiscente donde se estudien parámetros críticos como la cristalinidad, la interfase núcleo-coraza, la distribución elemental, el tamaño hidrodinámico, el comportamiento super-paramagnético y la eficiencia

de conversión ascendente bajo excitación en el infrarrojo cercano. La correcta ingeniería de estos factores permitirá obtener un material híbrido estable, reproducible y con propiedades magneto-ópticas balanceadas.

Si bien la plataforma desarrollada tiene potencial para aplicaciones en escaneo biomédico, hipertermia y terapia fototérmica localizada, el aporte principal del trabajo se centra en la construcción de un sistema nanoestructurado multifuncional cuyo desempeño depende directamente de la arquitectura y control sintético del material. El dominio de estas variables no solo contribuirá al entendimiento fundamental de las interacciones magneto-luminiscentes en sistemas híbridos, sino que sentará bases sólidas para el desarrollo de futuras plataformas inteligentes con aplicaciones biomédicas avanzadas.

1.3 Hipótesis

Las nanopartículas de conversión ascendente de $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{--Er}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{--Tm}^{3+}$ presentarán cambios en sus propiedades estructurales, fotoluminiscentes y fototérmicas bajo excitación en el infrarrojo cercano (NIR) de acuerdo con las diferentes concentraciones de dopantes utilizadas. Con lo cual se espera que el aumento de la concentración de dopantes (el aumento de la concentración de dopantes) mejore la absorción NIR (ZrO_2).

Mientras que las heteroestructuras basadas en $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ con control preciso de la proporción entre la fase magnética y la fase luminiscente, así como de la concentración óptima de lantánidos, consistirán en una plataforma magneto-luminiscente capaz de exhibir de manera simultánea propiedades magnéticas, fotoluminiscentes por conversión ascendente y actividad fototérmica bajo excitación en el infrarrojo cercano.

1.4 Metas Científicas

- Determinar la concentración idónea de dopantes que proporcionen el equilibrio entre la emisión luminiscente y la eficiencia de conversión térmica de las nanopartículas de conversión ascendente de $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{--Er}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{--Tm}^{3+}$ mediante un método sol-gel asistido por surfactante.
- Determinar la concentración idónea de dopantes para que las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{--Er}^{3+}$ presenten propiedades magnéticas, fotoluminiscentes y fototérmicas activables con luz en el cercano infrarrojo de manera simultánea.

CAPITULO II. MARCO TEORICO

2.1 Nanopartículas teranósticas.

La intervención de la nanotecnología en la medicina tiene como objetivo desarrollar materiales de diagnóstico, detección y tratamiento de enfermedades de manera simultánea, lo que implica una nueva área de la medicina: la teranóstica. Estas nanoestructuras presentan una gran capacidad de interactuar a nivel molecular con los tejidos y órganos enfermos, dando lugar así a tratamientos localizados que no causen daño a órganos y tejidos sanos.

Las nanopartículas magnéticas representan una plataforma atractiva para este tipo de nanoestructuras, permitiendo su vectorización mediante la aplicación de campos magnéticos, la hipertermia magnética, así como su uso como agentes de contraste mediante la técnica de resonancia magnética nuclear (Wheeler et al., 2012), (Hugounenq et al., 2012), (Tayeb Oskoie & Mansoori, 2018). Otro tipo de materiales con diversas aplicaciones en teranóstica son las nanopartículas con emisiones por conversión ascendente (UCNPs). Estos elementos aumentan su capacidad para convertir la radiación de baja energía, como la generada en el infrarrojo cercano, en emisiones visibles. A este proceso se le conoce como conversión ascendente, y se lleva a cabo mediante la adsorción de múltiples fotones. Con este proceso se mejora la capacidad óptica de generar imágenes que permitan la observación de detalles anatómicos y fisiológicos en sistemas vivos. Algunas de las propiedades que brindan estos nanomateriales con emisiones por conversión ascendente es la capacidad de actuar como agentes de liberación de fármacos, genes o fotosensibilizadores para terapia fotodinámica, siendo activados con luz infrarroja, lo que permite actuar en niveles más profundos en los tejidos o sistemas biológicos (Ramírez-García, Rosa, et al., 2019b). El efecto de estas nanopartículas en el cuerpo humano se basa en la absorción de energía fotónica, lo cual produce una respuesta con actividad citotóxica contra las células afectadas (Ramírez-García, Rosa, et al., 2019b).

En conjunto, otra de las ventajas generales que presentan las nanopartículas teranósticas es su tamaño, ya que, al ser del orden observado por diversas entidades biológicas como los genes y proteínas, permiten una buena difusión y distribución en los tejidos (Estelrich & Busquets, 2018). Para promover este proceso, se utilizan estrategias como la conjugación con moléculas específicas que favorecen la detección adecuada de

regiones específicas en el organismo, permitiendo el diagnóstico precoz de tumores o enfermedades, y mejorando así el pronóstico y progresión de los pacientes.

2.2. Nanopartículas magnéticas y sus aplicaciones en la biomedicina.

Los avances realizados en la nanomedicina están estrechamente relacionados con las nanopartículas magnéticas y con los métodos de síntesis cada vez más precisos, mismos que permiten controlar el tamaño de la partícula garantizando una distribución homogénea. Sin embargo, esta condición suele ser afectada por diversas condiciones de síntesis, como las concentraciones de precursores metálicos, el pH, la temperatura y los volúmenes de reacción. Es importante señalar que el uso de estas partículas metálicas depende de su capacidad de suspenderse en agua. Otro factor importante para sus aplicaciones en biomedicina es evitar la aglomeración de partículas, así como diseñar diversas estrategias de síntesis que permitan dopar químicamente a estos compuestos, potenciando sus aplicaciones (Coene & Leliaert, 2022).

Las nanopartículas magnéticas tienen una gran superficie de contacto, y pueden ser fácilmente funcionalizados con recubiertas con materiales orgánicos o inorgánicos aumentando su biocompatible. Algunos de los materiales con los que son dopados son las enzimas, anticuerpos, medicamentos, péptidos y radio nucleótidos (véase la figura 2) (Flores Rojas, 2018).

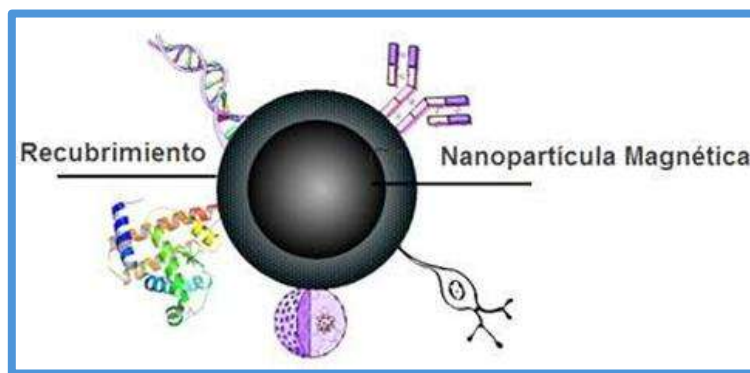


Figura 2. Nanopartículas magnéticas funcionalizadas (Gregorio-Jáuregui, 2018).

Además de su uso como agentes de contraste, las nanopartículas de óxidos de hierro son ampliamente utilizadas como portadores de fármacos, ya que son ampliamente sensibles al pH, con lo que se puede controlar la liberación de los fármacos reduciendo así sus efectos

secundarios (Espinola-Portilla et al., 2021). Este tipo de materiales magnéticos sensibles al pH son prometedores ya que las células cancerosas presentan medios ácidos dentro del cuerpo humano, generalmente pH de 4, mientras que los tejidos sanos por lo regular tienen un pH de 7.4. Para esta aplicación, se pueden utilizar algunos compuestos anfifílicos que presentan la capacidad de controlar la captación y liberación de compuestos activos a manera de compuertas moleculares (Espinola-Portilla et al., 2021).

Otra de sus aplicaciones de las nanopartículas magnéticas es como biosensores, ya que detectan campos magnéticos dispersos de las nanopartículas enlazadas a unidades biológicas, verificando con ello la presencia de analitos o moléculas de interés (Villarraga F. G., 2016).

2.2.1. Magnetita (Fe_3O_4)

El hierro se encuentra en estado trivalente de forma común en muchos compuestos. De los 16 óxidos de hierro existentes los más comunes son: goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), magnetita (Fe_3O_4), maguemita ($\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$), akaganeíta ($\beta\text{-FeOOH}$), que poseen características diferentes como el color, lo que les brinda diferentes capacidades de interactuar con la luz (véase en la figura 3) (Gregorio-Jáuregui et al., 2012).

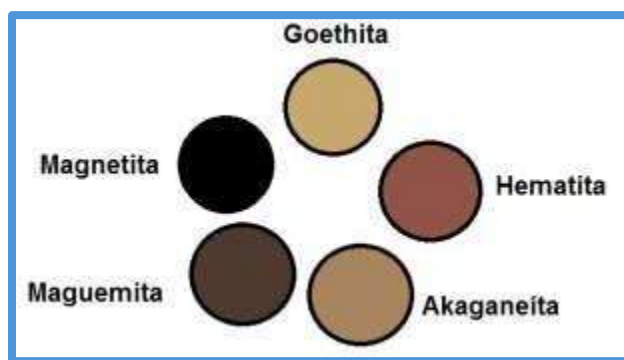


Figura 3. Color característico de óxidos de hierro (Gregorio-Jáuregui, 2018).

La magnetita es un mineral de color negro que se encuentra de forma común en diversas rocas, posee una celda unitaria cubica centrada en las caras con 32 aniones oxígeno, como se muestra en la figura 4. Dentro de la misma estructura se encuentran iones de Fe^{+2} (octaédricos) y Fe^{+3} (tetraédricos) que se encuentran alineados en una dirección específica, y de manera opuesta unos a otros, lo que le confiere a la estructura un comportamiento ferromagnético (Ibarra et al., 2015).

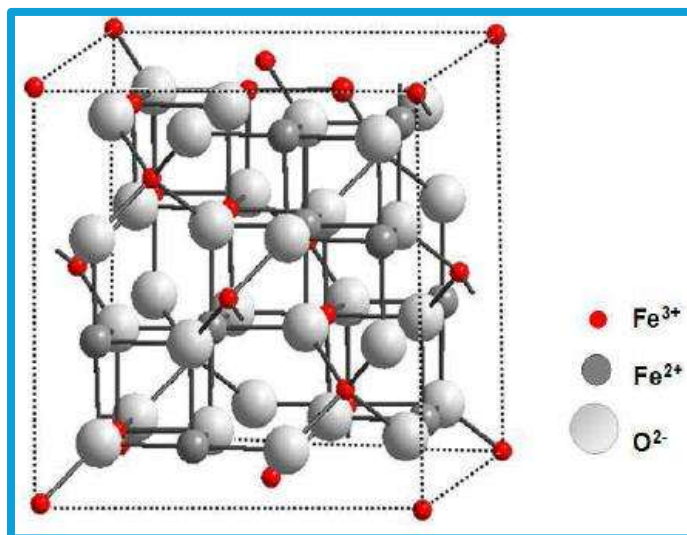


Figura 4. Estructura cristalina de la magnetita (Noval et al., 2017).

Los átomos de hierro tienen cuatro electrones en sus orbitales 3d, por lo cual presentan un momento magnético fuerte, es decir, presenta un comportamiento super-paramagnético (figura 5). Esta cualidad también la presentan las nanopartículas de óxidos de hierro menores a 30 nm, con lo cual se facilita la capacidad de dirigirlos a regiones específicas (Guasamucare et al., 2020).

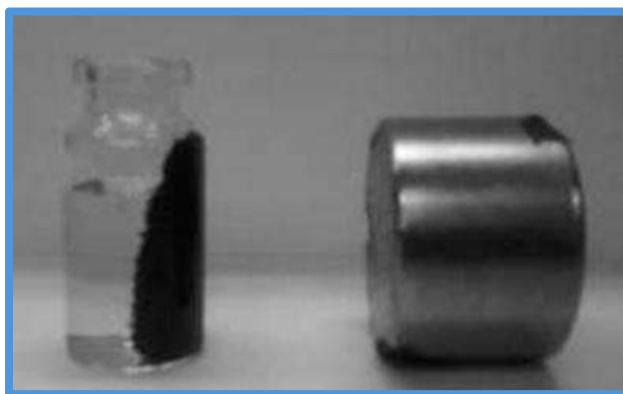


Figura 5. Nanopartículas Magnéticas de Fe_3O_4 (Gregorio-Jáuregui, 2018).

2.2.2. Propiedades Magnéticas de las nanopartículas

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas nos permiten describir su comportamiento bajo la acción de un campo magnético. Esta propiedad depende de la orientación de los espines ante un campo magnético, y se pueden clasificar como: Diamagnéticos, Paramagnéticos, Ferromagnéticos y Super paramagnéticos. El diamagnetismo se presenta en

la mayoría de los materiales, se presenta cuando el material se somete a la acción de un campo magnético, lo cual produce que sus átomos generen corrientes muy débiles inducidas que originan un campo magnético opuesto. Es decir, que estos materiales presentan una configuración electrónica donde todos los electrones se encuentran apareados. Por lo tanto, los momentos de los espines se anulan entre sí en ausencia de campo magnético, y dan como resultado un momento de dipolo magnético nulo (Hugounenq et al., 2012). En el ferromagnetismo, todos los espines magnéticos se encuentran alineados en la misma dirección y sentido, encontrándose divididos en dominios magnéticos. Por el contrario, en el paramagnetismo, los electrones se encuentran desapareados y son atraídos débilmente por un campo magnético, lo cual dota a las nanopartículas de momentos magnéticos permanentes y no nulos que interactúan débilmente entre sí. Cuando hay un campo magnético externo, algunos de los espines se alinean con el campo externo, y si el campo externo es elevado y la temperatura es baja, se consigue que dicho material se comporte como un imán inducido (Fernandez Afonso et al., 2017), (Sousa et al., 2023), (Obaidat et al., 2015).

Por su parte, los materiales super-paramagnéticos son aquellos que tienen un único dominio magnético. Las nanopartículas con diámetro entre 2-10 nm presentan super-paramagnetismo debido al dominio único presente en ese tamaño de partícula, lo cual provoca una curva de histéresis cerrada. El super paramagnetismo presenta un comportamiento similar al paramagnetismo, donde el material se magnetiza en presencia de un campo magnético, y se desmagnetiza en su ausencia (Silva et al., 2014). El tamaño de las nanopartículas es un factor clave, ya que a medida que el tamaño disminuye, su respuesta magnética aumenta.

2.2.3. Ciclos de histéresis

Los dominios magnéticos son regiones en un material donde los dipolos están alineados. Cuando se retira el campo magnético externo, los dominios están alineados de manera aleatoria, con lo cual la dirección del momento magnético cambia entre dominios. Sin embargo, al aplicar nuevamente el campo magnético, los dominios se orientan lo que aumenta la magnetización. La magnetización máxima, conocida como saturación, ocurre cuando todos los dominios están alineados (Morales et al., 2018).

Cuando a las nanopartículas se les retira el campo magnético externo, los espines no regresan a su orientación aleatoria debido a la resistencia de las paredes de Bloch. A este fenómeno se le conoce como magnetización residual o remanencia. Cuando se alterna el campo magnético, se puede representar con una curva que muestra cómo la magnetización del material responde al campo aplicado y cómo mantiene parte de esta magnetización al retirar el campo, a la que se conoce como curvas de histéresis (Castellanos-Rubio et al., 2014). El ciclo de histéresis con una curva amplia es ideal para dispositivos de memoria magnética e imanes permanentes. De rango medio, se atribuye a los materiales que pueden magnetizarse y desmagnetizarse con mayor facilidad. Por último, un ciclo estrecho implica poca energía disipada al invertir la magnetización (Deatsch & Evans, 2014).

2.2.4. Nanopartículas magnéticas para hipertermia

Existen dos tipos de terapias en las que son utilizadas las nanopartículas, la terapia fotodinámica, que se basa en provocar la muerte celular utilizando un fotosensibilizador en estado excitado, con lo cual se hace reaccionar con el oxígeno generando especies reactivas que conducen a la muerte celular. Básicamente esto se debe a la combinación de la luz y el oxígeno disuelto en el agua (Rivas Aiello, 2018).

Mientras que la terapia fototérmica se basa en la exposición de las células a una temperatura mayor a la temperatura corporal. Los factores que influyen en este mecanismo son el aumento de la temperatura y la duración del tratamiento. Por ejemplo, una terapia fototérmica efectiva se consigue al alcanzar temperaturas entre 41-47 °C, induciendo la apoptosis (muerte celular programada), mientras que, a 48°C durante varios minutos, se produce la muerte celular por necrosis, llegando a afectar también a las células sanas. En esta terapia se encuentra la hipertermia inducida magnéticamente, como se observa en la figura 6 (Rivas Aiello, 2018).

La hipertermia se basa en el aumento localizado de la temperatura inducido mediante un estímulo físico externo, como la aplicación de un campo magnético variable (magnetotérmica). Este método se basa en la alta sensibilidad de las células cancerosas al aumento de la temperatura. La eficiencia del tratamiento depende en gran medida de las propiedades magnéticas o fotoactivas del material, así como de la frecuencia e intensidad del campo magnético generado, o de la potencia de la fuente de excitación. Esto implica el

adecuado control de la temperatura para evitar dañar a las células sanas circundantes al alcanzar temperaturas mayores a 47°C (Flores et al., 2015). A pesar de las ventajas de este tratamiento, al ser mínimamente invasivo y poco toxico en comparación con los tratamientos convencionales, presenta ciertas limitaciones como la baja estabilidad coloidal, la hidrofobicidad de los materiales y la poca penetración de la luz ultravioleta necesaria para la activación de los agentes fotoactivos (Ramírez-García, Rosa, et al., 2019b).

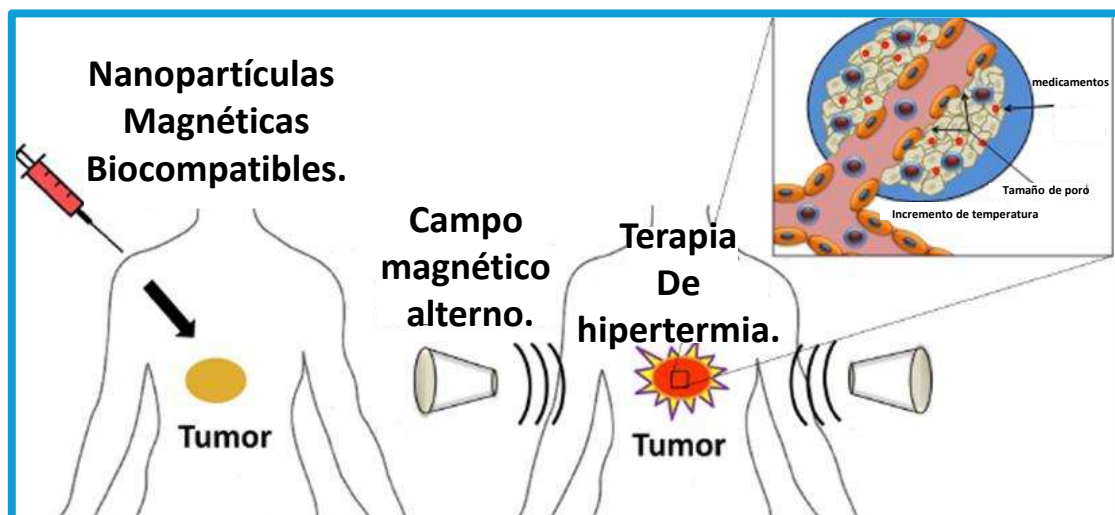


Figura 6. Terapia de hipertermia (Kamis et al., 2024).

La hipertermia magnética localizada presenta nuevos avances en gran medida gracias al desarrollo de nuevos materiales (figura 7) (Bautista Moncada et., 2019.). La mayoría de ellos parten de la fórmula química $X\text{Fe}_2\text{O}_4$. Esto se debe a la biocompatibilidad que presenta el cuerpo humano a la administración de hierro por vía oral, de hasta 5 mg por kilogramo en masa del sujeto. La composición química de las partículas que contienen hierro presentan una ventaja significativa en comparación a otros materiales, ya que su estructura química les permite enlazarse con otros materiales o moléculas, mejorando así su efecto terapéutico y diagnóstico (Flores-Urquiza et al., 2017). Para que las nanopartículas magnéticas puedan ser utilizadas para la terapia fototérmica, deben tener una alta absorción en las ventanas biológicas (700 a 980 nm o de 1000 a 1400 nm), ser biocompatibles suspensiones acuosas, y producir calor de manera efectiva cuando son irradiados con láser (Rivas Aiello, 2018).

Cabe recordar que la temperatura debe mantenerse en un rango específico durante un periodo de tiempo determinado. Mientras que a temperaturas de 41°C a 47 °C ocurre la

desnaturalización de las proteínas, facilitando la efectividad de la radioterapia y quimioterapia, con temperaturas superiores se genera un daño irreversible a los tejidos sanos como se observa en la figura 8. Concretamente a una temperatura de 41°C a 43°C, comienza la desnaturalización de las proteínas, así como la inactivación celular. De 43°C a 45°C aparece el estrés oxidativo en las células, la hipertermia conocida como supresiva ocurre a los 48°C en el que se produce una necrosis rápida de las células cancerosas (Rivas Aiello, 2018).

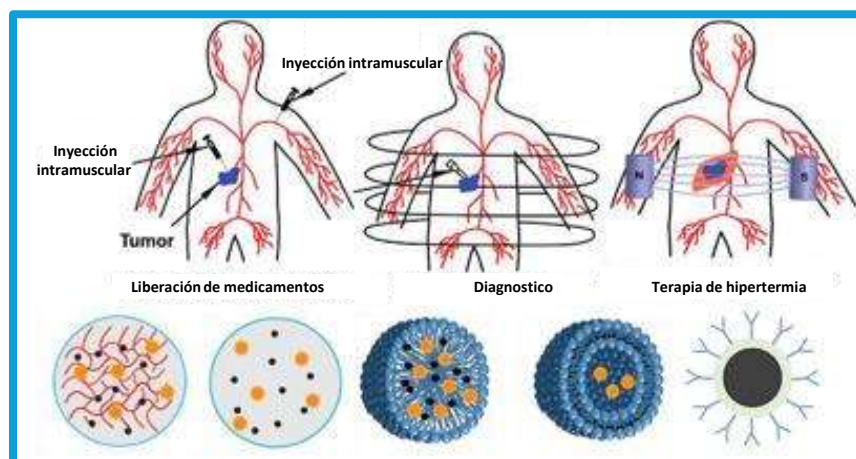


Figura 7. Esquema de nanopartículas magnéticas en terapia de hipertermia (Bautista Moncada et., 2019).

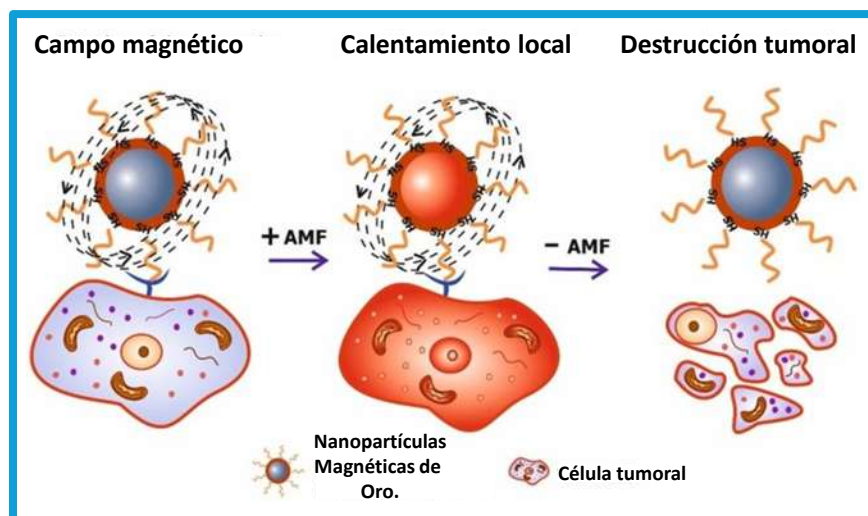


Figura 8. Efecto de la temperatura en la terapia de hipertermia (Rivas Aiello, 2018).

A temperaturas de 48°C a 60°C se produce la desnaturalización irreversible de las proteínas y ADN. Este daño es causado incluso al exponerse a periodos de tiempo tan cortos como 4 a 6 minutos. Por encima de esta temperatura, la coagulación de las proteínas se da de manera instantánea (Rivas Aiello, 2018).

El calentamiento solo ocurre en el área que abarca el material térmicamente activo en periodos de tiempo reducidos, y directamente sobre el tejido dañado. La combinación de nanoestructuras de conversión ascendente (UCNPs) y nanopartículas metálicas en nanocompuestos heteroestructurados proporcionan imágenes simultáneas por escaneo y aumenta sus capacidades fototérmicas (Ramírez-García, Honorato-Colin, et al., 2019d).

2.2.5. Escaneo biomédico: nanopartículas magnéticas como agentes de contraste

Actualmente, se utilizan distintas técnicas no invasivas con la finalidad detectar anomalías dentro del cuerpo humano, así como poder analizar de manera más profunda los tejidos; para este tipo de análisis, se utilizan distintos tipos de técnicas de imagen o escaneo, como son la Resonancia magnética (IRM) y la Tomografía computarizada (TC), mismas que se describen a continuación.

Resonancia magnética (IRM): es una técnica de imagen que se basa en la aplicación de un campo magnético intenso que provoca la alineación de los protones presentes en los tejidos del cuerpo, principalmente los protones del agua. Cuando estos protones son estimulados mediante pulsos de radiofrecuencia, se desvían temporalmente de su estado de equilibrio. Al cesar la excitación, los protones regresan a su alineación original y liberan energía en forma de señales electromagnéticas, las cuales son detectadas por los sensores del equipo. La cantidad y la dinámica de la energía liberada dependen de la naturaleza química y del entorno molecular de los tejidos, lo que permite diferenciar distintas estructuras y condiciones fisiológicas. Gracias a este principio, la resonancia magnética es especialmente útil para obtener imágenes de alta resolución de tejidos blandos, proporcionando información detallada sobre su estructura y posibles alteraciones (Casas Garrido, 2021).

Tomografía computarizada (TC): esta técnica se realiza mediante la proyección de un haz de rayos x alrededor del paciente, con lo cual se producen señales que posteriormente son analizadas por computadora para generar imágenes transversales, que al ampliarse

forman imágenes tridimensionales de estructuras básicas, con lo cual es posible detectar malformaciones o afectaciones provocadas por diversos padecimientos. Para mejorar la eficiencia de esta técnica pueden utilizarse agentes de contraste a base de yodo para ayudar a visualizar los tejidos blandos del organismo (Ibarra Hurtado, 2018).

Uno de los tipos de nanopartículas más empleadas para estas aplicaciones son las formadas por óxido de hierro super paramagnético. Este material es utilizado como agente de contraste en la técnica de resonancia magnética, ya que poseen la particularidad de ser altamente compatibles con el cuerpo humano, lo que les permite ser degradadas y eliminadas sin afectar las funciones biológicas. Por ejemplo, las nanopartículas de magnetita (Fe_3O_4) de 10 nm se eliminan a través de la orina al ser filtradas por el riñón, mientras que las partículas en un rango de 100 a 200 nm pueden ser eliminadas por macrófagos y el bazo. Aunque las partículas más grandes de óxido de hierro presentan un contraste de mayor intensidad durante el escaneo y formación de imágenes, presentan la desventaja de requerir un mayor tiempo para su eliminación por el organismo (Shubayev et al., 2009).

Además de ser altamente compatibles con el organismo, las nanopartículas de hierro se pueden dirigir hacia células específicas, con lo cual se obtiene funcionalidad terapéutica sitio-dirigida. Actualmente, además de estudiar diferentes óxidos de hierro, se estudian otros metales capaces de responder ante campos magnéticos, como el manganeso y el gadolinio (Casas Garrido, 2021).

2.3. Nanopartículas luminiscentes como agentes de contraste biomédico

Las nanopartículas luminiscentes han despertado un gran interés en el campo biomédico debido a su capacidad para emitir radiación detectable tras ser excitadas con fuentes de luz externas. Esta propiedad las convierte en candidatos prometedores como agentes de contraste en técnicas de escaneo óptico, ya que permiten mejorar la sensibilidad, la resolución y la profundidad de detección en comparación con fluoróforos convencionales. A diferencia de los colorantes orgánicos, muchas nanopartículas luminiscentes presentan mayor estabilidad fotoquímica, menor fotoblanqueo y la posibilidad de ajustar sus propiedades ópticas mediante el control de su composición y estructura (Mhlanga et al., 2024). Entre los materiales más estudiados se encuentran los sistemas dopados con iones lantánidos, los cuales pueden exhibir luminiscencia por conversión ascendente. Este fenómeno permite

transformar radiación de baja energía, como la correspondiente al infrarrojo cercano, en emisiones en la región visible o del infrarrojo de mayor energía. La excitación en el infrarrojo cercano ofrece ventajas importantes en aplicaciones biomédicas, ya que esta región del espectro presenta menor dispersión y absorción por parte de los tejidos biológicos, lo que facilita una mayor penetración de la radiación y reduce el daño fotoinducido (Dolai et al., 2024).

El uso de nanopartículas luminiscentes como agentes de contraste también permite mejorar la relación señal-ruido en las imágenes, debido a la posibilidad de seleccionar longitudes de onda de excitación y emisión bien definidas. Además, la estrechez de las bandas de emisión características de los lantánidos favorece la detección simultánea de múltiples señales, lo que abre la posibilidad de realizar estudios multicanal o de seguimiento de diferentes procesos biológicos de manera paralela (Du et al., 2024). Otro aspecto relevante es la posibilidad de funcionalizar la superficie de las nanopartículas con biomoléculas específicas, como anticuerpos, péptidos o ligandos, que permiten su reconocimiento selectivo de determinadas células o regiones del organismo. Esta funcionalización incrementa la especificidad del contraste y mejora la capacidad de obtener imágenes de zonas de interés con mayor precisión. Asimismo, el reducido tamaño de las nanopartículas facilita su dispersión en medios biológicos y su interacción con estructuras a escala celular o subcelular (Priyanka & Hemalatha, 2025).

Finalmente, las nanopartículas luminiscentes pueden integrarse en plataformas multifuncionales que combinan propiedades ópticas con características magnéticas o fototérmicas, ampliando su utilidad más allá del diagnóstico hacia aplicaciones terapéuticas y de monitoreo en tiempo real. En este sentido, el desarrollo de sistemas híbridos que mantengan una emisión eficiente, estabilidad química y biocompatibilidad constituye un área de investigación activa, orientada a la obtención de agentes de contraste más sensibles, selectivos y versátiles para aplicaciones biomédicas avanzadas (X. Han et al., 2019).

2.3.1. Fotoluminiscencia por conversión ascendente.

La fotoluminiscencia es el fenómeno mediante el cual un material absorbe radiación electromagnética (fotones) y posteriormente emite luz como resultado de la relajación de los

electrones desde estados electrónicos excitados hacia estados de menor energía. Este proceso ocurre en dos etapas principales: primero, la absorción de energía excita a los electrones a niveles energéticos superiores; después, al regresar a estados más estables, liberan parte de esa energía en forma de emisión luminosa. Esta pérdida de energía ocurrida entre los fotones que se absorben y los emitidos se conoce como diferencia de corrimiento. La longitud de onda de la luz emitida suele ser mayor que la de la radiación absorbida debido a pérdidas energéticas internas del material. La fotoluminiscencia incluye fenómenos como la fluorescencia y la fosforescencia, y es ampliamente utilizada para caracterizar materiales, así como en aplicaciones de bioimagen, sensores ópticos y dispositivos fotónicos. (de Lucas et., al 2020) (Ballesteros et., al 2018.).

Por su parte, el proceso de conversión ascendente se define como la generación de luz dentro del espectro visible o en el rango ultravioleta a partir de excitación de baja energía, como el infrarrojo cercano (figura 9).

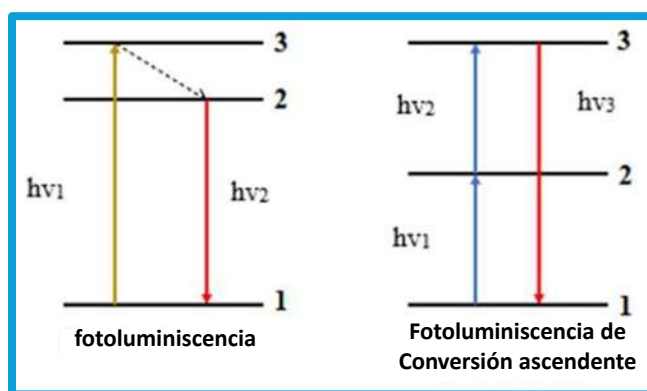


Figura 9. Mecanismo de conversión ascendente (Bartusik-Aebisher et al., 2022).

Esto hace posible su excitación en regiones más profundas dentro de los tejidos al ser absorbida en menor medida por sus componentes, como la melanina, hemoglobina y el agua. Al incidir la fuente de fotones sobre el material, los iones pasan de su estado basal (G) a su estado excitado (E1). Al producirse la llegada de un segundo fotón pasa de E1 al estado de excitación 2 (secuencia de escalera) en el que se produce la emisión de radiación debido a que los iones regresan a su estado basal. A este proceso se le conoce como absorción en el estado excitado (ESA). Existen otros mecanismos de activación de estas partículas, como la transferencia de esta energía de conversión ascendente (ETU), en el que es necesaria la

participación de 2 iones lantánidos que se encuentran presentes dentro de la estructura cristalina de la nanopartícula en posiciones cercanas, en el que uno de ellos actuara como el agente sensibilizador que se va a encontrar en el nivel de energía E1, y el segundo como agente activador que recibe la energía del ion sensibilizador para pasar del estado de energía E1 a E2. Por su parte, en el mecanismo por relajación cruzada (CR), la energía se trasmite de un ion a otro, generalmente del ion 1 en estado 2 al ion 2 en su forma basal. Finalmente, la avalancha de fotones (PA) implica una mezcla de los mecanismos antes descritos en los que un ion produce 2, 2 iones producen 4 y 4 iones producen 8, etc. (Montero et al., 2017).

2.3.2. Zirconia (ZrO_2) dopada con lantánidos.

Algunos materiales cerámicos como el óxido de zirconio son prometedores para su uso en la nanomedicina. Esto debido a su porosidad, biocompatibilidad, composición química y estructura cristalina. Debido a estas características, la zirconia es un nanomaterial comúnmente utilizado como catalizador, liberador de fármacos e implantes ortopédicos, entre otros (Andrade-Guel et al., 2019b).

El óxido de zirconio presenta tres fases cristalinas diferentes, las cuales varían de acuerdo con la temperatura de obtención, como se muestra en la figura 10. A temperatura ambiente, la fase predominante es la monoclinica, que por lo general es más utilizada como recubrimientos, pigmentos y componentes eléctricos. La fase tetragonal se obtiene de tres formas, con una temperatura de síntesis de 270°C , o estabilizándola con dopantes, como el óxido de itrio (itria). De manera frecuente, este material se emplea como implantes y materiales biocompatibles. Finalmente, la estructura cubica se obtiene a una temperatura de 650°C o más, y se utiliza como biosensores o adsorbentes de gases. (Andrade-Guel et al., 2019b)

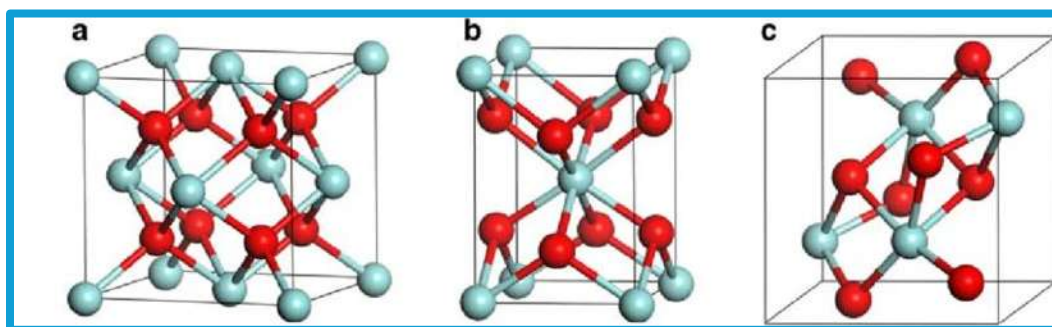


Figura 10. Sistemas cristalinos de la ZrO_2 , a) monoclinica, b) tetragonal y c) cúbica (Y. Han & Zhu, 2013).

Las nanopartículas mesoporosas de este material obtenidas por sol-gel han demostrado una buena capacidad para liberación controlada de fármacos, ya que estos se cargan en los poros del material y son liberadas gradualmente por efecto del cambio de diversos parámetros, como el pH (Andrade-Guel et al., 2019b).

Al dopar los nanocristales de zirconia con lantánidos es posible obtener emisiones por conversión ascendente en la región visible, mediante la excitación de un haz en la región de infrarrojo. Una manera de lograr este resultado es el control de la composición en función de las concentraciones de los dopantes. Con ello se puede ajustar la intensidad de onda de estas emisiones de luz (Ramírez-García, Díaz Cervantes, et al., 2019b), como se ilustra en la figura 11.



Figura 11. Emisiones por conversión ascendente en materiales dopados con lantánidos (Aguilar-Tapia et al., 2017).

El dopaje con lantánidos ocurre cuando estos materiales son introducidos en la red cristalina de materiales poliméricos o matrices metálicas, adquiriendo la capacidad de facilitar la excitación de los estados de energía dando como resultado la emisión de fotoluminiscencia derivado de los procesos radiactivos (López-Luke et al., 2007a). En general, se incorporan en su estado de oxidación $3+$, por ejemplo: Er^{+3} , Yb^{+3} y Ho^{+3} , entre otros. Por lo tanto, las matrices luminiscentes deben ser compatibles con dichos cationes y además permitir su incorporación en la red cristalina (López-Luke et al., 2007b). Las propiedades luminiscentes dependen de los métodos de síntesis utilizados, así como de la

proporción de los lantánidos y la longitud de onda utilizada para excitar a las partículas. Un ejemplo del efecto de estas variantes lo presenta el ZrO_2 , que al ser dopado con Yb^{+3} y Ho^{+3} , presenta emisiones predominantes de luz en la región verde (550 nm), y que pueden manifestar además emisiones en la región azul dependiendo de la concentración del Yb^{+3} . A su vez, las emisiones azul, verde y roja son obtenidas usando Tm^{+3} , Ho^{+3} y Er^{+3} como dopantes. Cabe mencionar que el Yb^{+3} funciona como un ion sensibilizador para diferentes lantánidos como el Er^{+3} , Ho^{+3} , Tm^{+3} , entre otros (Urbina-Frías et al., 2015).

2.4. Hetero estructuras de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$ dopadas con tierras raras

Se puede definir el término “heteroestructuras” como materiales que son capaces de combinar secciones definidas de nanomateriales que presentan diferentes propiedades (Figura 12). Es decir, son nanomateriales avanzados que se componen de dos o más tipos de nanopartículas para potenciar sus propiedades físicas y químicas. Este diseño se usa en aplicaciones catalíticas, biosensores y teranóstica (Zheng et al., 2022). También reciben esta denominación aquellos materiales compuestos por secciones de materiales del mismo tipo, por ejemplo, inorgánicos, pero de diferente naturaleza química. Un ejemplo de ellos son partículas de más de dos óxidos metálicos, cuyas fases son plenamente identificadas. Dentro de esta clasificación también se encuentran las nanopartículas bimetálicas (BMNPs). Dichas estructuras presentan algunas limitantes ya que acoplamiento depende de la miscibilidad y la distribución que adopta cada metal al formar nanopartículas (Guasamucare et al., 2020). Algunas de las aplicaciones de las heteroestructuras son los biosensores, bioimagen óptica, agentes de contraste para resonancia magnética, terapia de hipertermia, entre otras. Un ejemplo de estas son los híbridos compuestos por nanopartículas semiconductoras y nanopartículas magnéticas (Bautista Moncada, 2019).

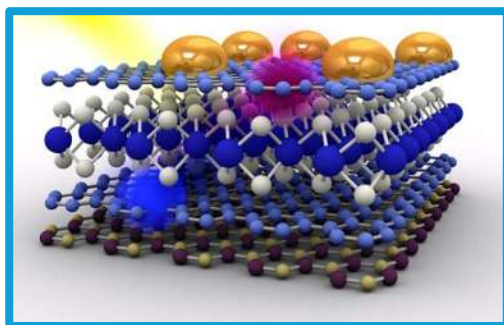


Figura 12. Representación esquemática de una heteroestructura nanométrica (Rivas Aiello, 2018).

2.4.1. Métodos de síntesis de hetero estructuras nanométricas

La obtención de heteroestructuras nanométricas magneto-luminiscentes requiere estrategias sintéticas que permitan integrar de manera controlada una fase magnética y una fase luminiscente dentro de una sola nanoarquitectura, preservando propiedades como el tamaño, la cristalinidad, la estabilidad coloidal y la funcionalización superficial (Zhu et al., 2020). En términos generales, estas heteroestructuras pueden prepararse mediante dos enfoques principales: (i) la síntesis secuencial, donde primero se obtienen las nanopartículas magnéticas, se purifican y posteriormente se incorpora la fase luminiscente; y (ii) la síntesis simultánea, en la que ambos componentes se forman en un solo paso con el apoyo de inhibidores de crecimiento o agentes estabilizantes que favorecen la co-integración estructural (Méndez-Rojas, 2016).

El método secuencial ofrece mayor control sobre la pureza y las propiedades individuales de cada fase, ya que el lavado y secado intermedios minimizan la presencia de subproductos que puedan afectar el desempeño final del material. Por el contrario, la síntesis simultánea puede simplificar el proceso, pero presenta el riesgo de atrapar impurezas dentro de la estructura híbrida, lo cual podría modificar las propiedades magnéticas o luminiscentes del sistema.

Desde el punto de vista metodológico, las rutas de síntesis de nanopartículas se clasifican en físicas, biológicas y químicas. Los métodos físicos se basan en la fragmentación de materiales a escala macroscópica hasta alcanzar dimensiones nanométricas; los métodos biológicos emplean microorganismos para inducir procesos de formación de nanopartículas; mientras que los métodos químicos son los más utilizados en la fabricación de heteroestructuras magneto-luminiscentes, debido a su mayor reproducibilidad y control sobre parámetros estructurales y composicionales. Dentro de estos últimos se encuentran la coprecipitación, la micro emulsión inversa, la inyección en caliente, el método sonoquímico, la descomposición térmica y la síntesis sol-gel.

En el caso de las nanopartículas de Fe_3O_4 , su obtención en escala nanométrica es fundamental, ya que el método de síntesis influye directamente en el tamaño de partícula, la

estructura cristalina, el momento magnético, el comportamiento super-paramagnético y la capacidad de generar calor bajo estimulación externa (Coral & Mera, 2017). Entre las rutas más empleadas destacan la coprecipitación y la descomposición térmica. Aunque la coprecipitación es una técnica sencilla y ampliamente utilizada, la descomposición térmica ofrece un mayor control sobre la morfología y la distribución de tamaño, permitiendo obtener nanopartículas esféricas menores a 30 nm con alta cristalinidad (Dutz, 2016).

La descomposición térmica se lleva a cabo en solventes orgánicos de alto punto de ebullición y bajo atmósfera inerte. Durante el calentamiento, los precursores metálicos se transforman en especies reactivas que, al alcanzar una sobresaturación crítica, inducen la nucleación seguida del crecimiento controlado de los nanocristales (Alvear et al., 2017). La presencia de surfactantes y estabilizadores regula la cinética de crecimiento y evita la agregación. No obstante, pequeñas variaciones en la concentración de reactivos, velocidad de calentamiento o tiempo de reacción pueden modificar significativamente el tamaño y la forma final de las nanopartículas, lo que exige un control riguroso de las condiciones experimentales.

Para la formación de la fase luminiscente, especialmente cuando se requiere recubrir el núcleo magnético con una coraza homogénea, el método sol-gel resulta particularmente adecuado (Dong et al., 2011a). Este proceso se basa en reacciones de hidrólisis y policondensación de precursores alcoxicos que conducen a la formación de un sol coloidal, el cual evoluciona hacia una red tridimensional (gel) conforme aumenta la viscosidad del sistema (Andrade-Guel et al., 2019a). Posteriormente, mediante envejecimiento y secado, se consolida la red y se elimina el solvente, obteniéndose un sólido que puede someterse a tratamiento térmico para mejorar su cristalinidad (Landi et al., 2017). La principal ventaja del método sol-gel es la elevada homogeneidad química y el control composicional que permite, aspectos esenciales para la incorporación uniforme de iones dopantes como Yb^{3+} y Er^{3+} en la matriz de ZrO_2 (Maity et al., 2008).

En conjunto, la selección y combinación de estos métodos permiten diseñar heteroestructuras tipo núcleo-coraza o configuraciones híbridas con propiedades magneto-luminiscentes bien definidas. El control preciso de las condiciones de síntesis es determinante para lograr un equilibrio entre la respuesta magnética del núcleo de Fe_3O_4 y la eficiencia de

conversión ascendente de la fase ZrO_2 dopada con lantánidos. Por ello, la estrategia sintética adoptada constituye un factor clave en la obtención de plataformas nanométricas reproducibles y funcionales para aplicaciones de escaneo biomédico y procesos fototérmicos.

Las heteroestructuras pueden tener diferentes métodos de síntesis de acuerdo con los precursores utilizados, así como a las condiciones de experimentación y la aplicación en las que serán utilizadas, como se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Métodos de síntesis de heteroestructuras, adaptada de (Guasamucare et al., 2020)

<i>Molécula Bimetálica</i>	<i>Método de síntesis</i>	<i>Referencia</i>
<i>Fe-Ag</i>	Precipitación química	Carroll y col. 2010
<i>Fe₃O₄-TiO₂</i>	Sol-Gel ultrasonido	Álvarez y Plucinskib 2010
<i>SiO₂-TiO₂</i>	Sol-Gel	Regalado 2010
<i>Ag-Fe</i>	Sonoquímica	Srivastava y Sushma 2012
<i>Ag-Cu</i>	Microemulsión	Hossain y col. 2012
<i>Si-Ag</i>	Poliol	Vallejo 2012
<i>Au-Ag</i>	Ablación Láser	Moctezuma 2013
<i>Au-Fe₂O₃</i>	Microemulsión	Sachdev y col. 2017
<i>CoFe₂O₄-Ag</i>	Descomposición térmica	Hara y col. 2018
<i>Pd-Ag</i>	Microemulsión	Ström y col. 2018
<i>Pd-Ru</i>	Precipitación química	Omajali y col. 2019

2.4.2 Intercambio de ligandos.

Las nanopartículas sintetizadas por el método de descomposición térmica son de carácter hidrófobas, ya que están cubiertas por elementos hidrófobos como el ácido oleico y la oleilamina. Siendo solubles en disolventes orgánicos no polares, y no en agua o en medios acuosos. lo que limitaría su uso en las aplicaciones biomédicas. Por lo tanto, un paso importante en la síntesis de las nanopartículas será la modificación de la superficie para hacerlas hidrófilas (J. Zhou et al., 2012). Algunas de las rutas más utilizadas son el

ensamblaje de ligandos asistido por protones (tratamiento ácido), reacción de oxidación de ligandos, método capa por capa, intercambio de ligandos, interacción o interacción huésped-huésped y silanización figura 13.

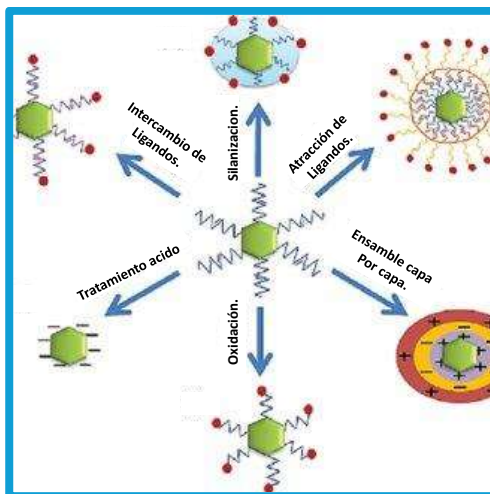


Figura 13. Mecanismos de conversión de nanopartículas magnéticas solubles en agua (J. Zhou et al., 2012).

Algunos métodos para llevar a cabo la oxidación implican el uso de ozono. Sin embargo, esta estrategia presenta un bajo rendimiento y tiempos de reacción muy largos (H.-P. Zhou et al., 2009). En el recubrimiento con polímeros anfifílicos como el polianhídrido maleico octadeceno (PMAO), octilamina-poli- (ácido acrílico)-polietilenglicol, la parte hidrófoba interacciona mediante fuerzas de Van der Waals, fijándose el polímero y la parte hidrófila en la parte externa del material, permitiendo así que sean suspendibles en agua (figura 14) (Z. Li et al., 2011).

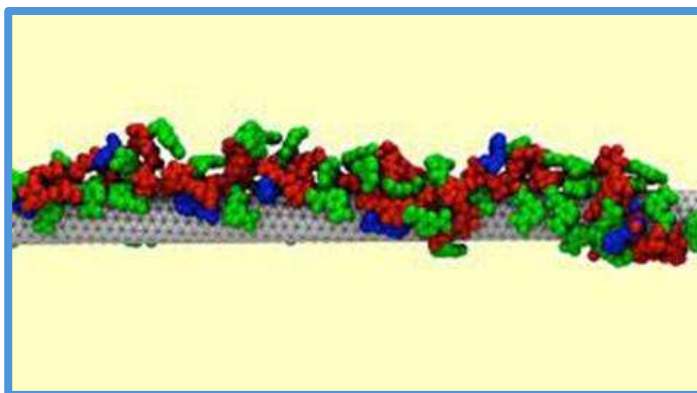


Figura 14. Recubrimiento con polímeros anfifílicos (Z. Li et al., 2011).

Considerando otras estrategias, la silanización es una técnica de modificación de nanopartículas frecuentemente utilizada debido a que la sílice es altamente biocompatible. Esta modificación se puede utilizar para compuestos hidrófilos e hidrófobos. Ya que las partículas que tienen ligandos hidrofóbicos se pueden recubrir con sílice mediante microemulsión inversa, y las partículas que presentan ligandos hidrófilos pueden recubrirse con el método Stöber (figura 15) (Z. Li et al., 2011).

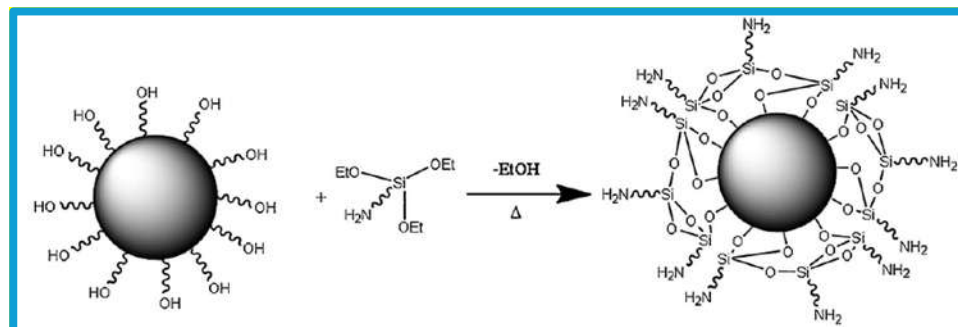


Figura 15. Silanización con el método Stöber (Durazo & Viana, 2015).

El método más habitual para modificación de superficie es el intercambio de ligandos. Este método consiste en intercambiar los ligandos hidrofóbicos por ligandos hidrófilos. Debido a que algunas nanopartículas presentan ácido oleico en su superficie, el cual tiene una cadena larga y un grupo ácido carboxílico (-COOH), esta molécula es sustituida usualmente por ligandos hidrófilos de cadena sencilla como el ácido tioglicólico (TGA) (Dong et al., 2011b). El ligando intercambiado no tiene una influencia obvia en las propiedades morfológicas y la cristalización de las nanopartículas obtenidas figura 16.

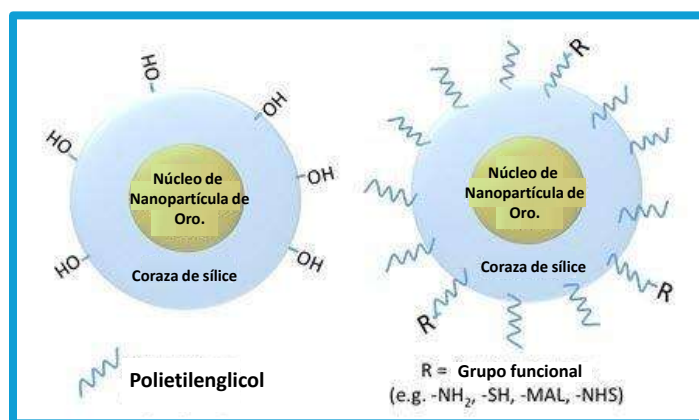


Figura 16. Representación esquemática del intercambio de ligandos en heteroestructuras de nanopartículas de oro@sílice. (Sanchez, 2016).

CAPITULO 3. ANTECEDENTES

El dióxido de circonio (ZrO_2) es una excelente matriz huésped para las nanopartículas de conversión ascendente dopadas con lantánidos, ya que su baja energía de fonón (470 cm^{-1}) mejora las propiedades fotoluminiscentes al aumentar la probabilidad de transiciones radiativas en sistemas dopados con tierras raras. Además de su rendimiento óptico, la biocompatibilidad del ZrO_2 lo hace muy adecuado para aplicaciones biomédicas, incluyendo prótesis dentales y óseas, así como agentes de bioimagen (López-Luke et al., 2007b). Las nanopartículas de ZrO_2 dopadas con iones como $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ y el $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ exhiben fuertes emisiones bajo excitación en el infrarrojo cercano (NIR), abarcando las regiones espectrales ultravioleta, visible y NIR esto de acuerdo con lo reportado por (Herrera-Rodríguez et al., 2023) donde se obtuvieron nanopartículas de ZrO_2 codopadas con Yb^{3+} - Tm^{3+} donde los resultados de emisión luminiscente muestran un aumento que se encuentra estrechamente relacionado con el incremento del ion Tm^{3+} .

Las nanopartículas bioconjugadas de $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ se han empleado con éxito para marcar selectivamente células HeLa (Ceja-Fdez et al., 2015b). Mientras que las nanoestructuras de núcleo-capa reportadas por nuestro grupo incluyen $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}@\text{ZrO}_2$ funcionalizadas con un colorante verde rápido para aplicaciones de detección (Ramírez-García, Díaz Cervantes, et al., 2019a) y $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}@\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$, que se utilizó simultáneamente para imágenes ópticas y terapia fotodinámica (Ramírez-García, Rosa, et al., 2019c). En conjunto, las nanopartículas de conversión ascendente de ZrO_2 dopadas con lantánidos representan plataformas prometedoras para el biomarcador y la bioimagen, ofreciendo las ventajas de excitación NIR, emisión anti-Stokes, larga vida útil de la luminiscencia, menor daño tisular y alto contraste de imagen en muestras biológicas.

Por su parte, las nanopartículas de óxidos de hierro dopadas con materiales lantánidos han sido estudiadas ampliamente en trabajos anteriores, como el trabajo de (de Jesús Ibarra-Sánchez et al., 2018d) quien utilizó erbio e iterbio para dopar óxido de hierro III, con lo cual le confirió a esta nanopartículas propiedades fotoluminiscentes logrando un proceso de conversión ascendente con el cual obtuvo un buen comportamiento hipertérmico con una concentración equimolar de $\text{Yb}^{3+}:\text{Er}^{3+}$ iones (1:1), el cual mostró propiedades magnéticas y ópticas que los convirtió en un candidato para imágenes ópticas e hipertermia. Las

aplicaciones de, Fe_3O_4 en el área biomédica ha sido estudiada ampliamente en diversas investigaciones debido a su alta biocompatibilidad y a sus características fisicoquímicas que lo convierten en excelente agente de contraste y medidores de temperatura en la terapia de hipertermia. Esta aplicaciones se presentan tanto en su forma simple como conjugadas con otros metales, como se probó en el estudio realizado por (Flores-Urquiza et al., 2017) en la que realizo la síntesis de la magnetita, ferrita de cobalto y de níquel por el método de coprecipitación. Estas partículas son candidatas para su estudio en la hipertermia magnética.

Otras aplicaciones de las nanopartículas de hierro super paramagnéticas las demostró (Espinola-Portilla et al., 2021) al sintetizar con éxito un nano complejo sensible al pH y dirigido magnéticamente contra el cáncer. Esto se logró mediante la agregación de polímeros a las nanopartículas de óxido de hierro super paramagnético, para lograr la liberación controlada de fármacos.

Las heteroestructuras pueden estar formadas por configuraciones Core@Shell, ya que son una forma de integrar múltiples funciones en un nanomaterial. Algunos autores utilizan óxidos metálicos en su estructura como lo reporta (Dhawan et al., 2021) quien realizo la síntesis nanopartículas de Co@Au esféricas y elípticas, las cuales pueden servir como agentes de contraste y generar hipertermia al aplicar un campo magnético alterno. Mientras que en el trabajo de (Ma et al., 2021) en el cual se reporta una estructura hetero-núcleo-capa, denominada BiNS-Fe@Fe, obtenida mediante síntesis solvotérmica, las cuales tiene propiedades teranósticas para la ablación tumoral, ya que presentó una buena eficiencia de conversión fototérmica así como una amplia absorción de luz. Lo cual las convierte en candidatas potenciales para la imagenología en aplicaciones diagnóstico. Estas estructuras combinan diversas propiedades, como estabilidad química, biocompatibilidad, fotoluminiscencia, paramagnetismo e hipertermia en sistemas multifuncionales únicos (Dong et al., 2011c). Así como los trabajos de (Liu et al., 2020) y (Yuan et al., 2023) donde se sintetizaron estructuras metalorgánicas para supercondensadores.

Las nanoestructuras de Core@Shell reportadas por nuestro grupo incluyen el trabajo realizado por (Ramírez-García, Díaz Cervantes, et al., 2019b), en el cual logro la síntesis de $\text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+} @ \text{ZrO}_2\text{-FG}$ de conversión ascendente para la determinación los iones de fosfato en muestras acuosas, gracias a la optimización del Shell de ZrO_2 dopado, que induce

5 veces la intensidad de emisión de conversión ascendente con respecto al ZrO_2 no modificado. La misma base experimental de nanomateriales de conversión ascendente con nanopartículas metálicas se puede observar en la síntesis de un material Core@Shell con un núcleo de NaYF_4 dopado con Yb^{3+} , Er^{3+} con una coraza de nanopartículas de oro en el trabajo de (Ramírez-García, Honorato-Colin, et al., 2019d). En el que se demostró que esta composición de UCNP-AuNP convierten los fotones del infrarrojo cercano en emisiones visibles, que pueden ser utilizadas para terapia fototérmica, control de la temperatura y agente de contraste para imágenes de fluorescencia.

Otras partículas bimetálicas por la técnica de Core@Shell para terapia contra el cáncer de mama fue realizado por (Ramírez-García, Rosa, et al., 2019b), que obtuvo como resultado como resultado la síntesis del compuesto NaYF_4 Se de conversión ascendente con Yb^{3+} , Tm^{3+} y una capa de TiO_2 fotocatalítica/ ZrO_2 a diferentes proporciones, lo que da lugar a una potente actividad de terapia fotodinámica impulsada por el infrarrojo cercano. Mientras que la síntesis de óxidos híbridos Sr/Zr dopados con lantánidos cuya síntesis está basada en la propiedad fototérmica en combinación con un pigmento termo crómico, es objeto de investigación en el trabajo de (Molina-González et al., 2021).

Aunado a esto, existen investigaciones donde se han obtenido nano plataformas similares a la de este trabajo de investigación. Una de estas plataformas es la reportado por (Fang et al., 2019) donde se reporta la síntesis de diversos nanocompuestos de magnetita recubiertos de zirconio hidratado ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2$), donde se estudió su capacidad magnética así como su capacidad de remoción de fosfato en medios acuosos. Una arquitectura similar fue reportada por (Khalid et al., 2023) donde se diseñó una nano-plataforma Core@Shell de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ mediante coprecipitación y métodos de Stöber modificados, donde se analizó su capacidad óptica. A si mismo también existen reporte de múltiples funcionalizaciones ya se ha en el núcleo o la coraza, como lo reportado por (Tayeb Oskoie & Mansoori, 2018), en donde reporto la preparación de zirconia encapsulada con magnetita funcionalizada con ácido sulfónico ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2\text{-SO}_3\text{H}$). donde se provo su funcionalidad como catalizador magnético, el cual se reutilizó varias veces sin pérdida significativa de actividad magnética.

CAPÍTULO 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 Sintetisis de nanopartículas fotoluminiscentes de $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{- Er}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{- Tm}^{3+}$.

Estas nanopartículas se obtuvieron mediante el proceso sol-gel utilizando diferentes concentraciones de tierras raras: Yb^{3+} (2%) – Er^{3+} (0.5%) (0.414 g Yb^{3+} - 0.086 g Er^{3+}), Yb^{3+} (2%) - Er^{3+} (0.8%) (0.412 g Yb^{3+} - 0.137 g Er^{3+}), Yb^{3+} (2%) - Er^{3+} (1%) (0.410 g Yb^{3+} - 0.170 g Er^{3+}), Yb^{3+} (2%) - Er^{3+} (1.3%) (0.408 g Yb^{3+} - 0.220 g Er^{3+}) y Yb^{3+} (2%)- Tm^{3+} (0.05%) (0.418 g Yb^{3+} - 0.0089 g Tm^{3+}), Yb^{3+} (2%)- Tm^{3+} (0.08%) (0.418 g Yb^{3+} - 0.014 g Tm^{3+}), Yb^{3+} (2%)- Tm^{3+} (0.13%) (0.417 g Yb^{3+} - 0.023 g Tm^{3+}) e Yb^{3+} (2%)- Tm^{3+} (0.15%) (0.417 g Yb^{3+} - 0.026 g Tm^{3+}) en 57 ml de etanol absoluto. La agitación magnética se realizó a temperatura ambiente, conforme a la figura 17. Se añadieron gota a gota 10.4332 ml de butóxido de circonio y se agitó durante 10 min. Transcurrido este tiempo, se añadieron 1.5 ml de HNO_3 , 0.6 ml de HCl y 1.7 ml de agua destilada, y la solución se agitó durante 5 min. Se añadieron 2.402 g de surfactante Pluronic y el sistema se agitó hasta su disolución. La solución se trató hidrotérmicamente a 80 °C durante 24 horas en un horno. Transcurrido este tiempo, el material se recuperó en una centrífuga en un solo ciclo de 4000 rpm/10 min. El material se lavó en tres ciclos de 4000 rpm/5 min con etanol absoluto (Ramírez-García, Díaz Cervantes, et al., 2019c), (Ramírez-García, Rosa, et al., 2019d), (López-Luke et al., 2007c).

El material resultante se secó a 80 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se pulverizó en un mortero de ágata hasta obtener partículas uniformes. Finalmente se lleva a un proceso de recocido en mufla con rampa de temperatura de 5°C/1 min, 300°C/2 horas, 500°C/2 horas y 1000°C/5 horas como se observa en la figura 18.

4.2. Síntesis de nanopartículas magnéticas de óxidos de hierro (Fe_3O_4)

Se disolvieron 3 mmol de acetilacetato de hierro (III), 15 mmol de 1,2-dodecanodiol, 9 mmol de ácido oleico, 9 mmol de oleilamina y 30 mL de 1-octadeceno en un matraz de tres bocas. Posteriormente, la mezcla se calentó a 100 °C, y se mantuvo durante 2 horas. La temperatura se elevó hasta 200 °C durante 2 horas más. Finalmente, se elevó la temperatura hasta 315°C, y se mantuvo por 60 minutos. En todos los casos, la rampa de calentamiento se fijó en 5 °C/min hasta llegar a los 315 °C. Luego se dejó enfriar la mezcla a temperatura ambiente. Las MNP sintetizadas se sedimentaron añadiendo etanol y acetona (50:50% v:v)

para su posterior decantación magnética. (de Jesús Ibarra-Sánchez et al., 2018d) como se muestra en la figura 18 a).

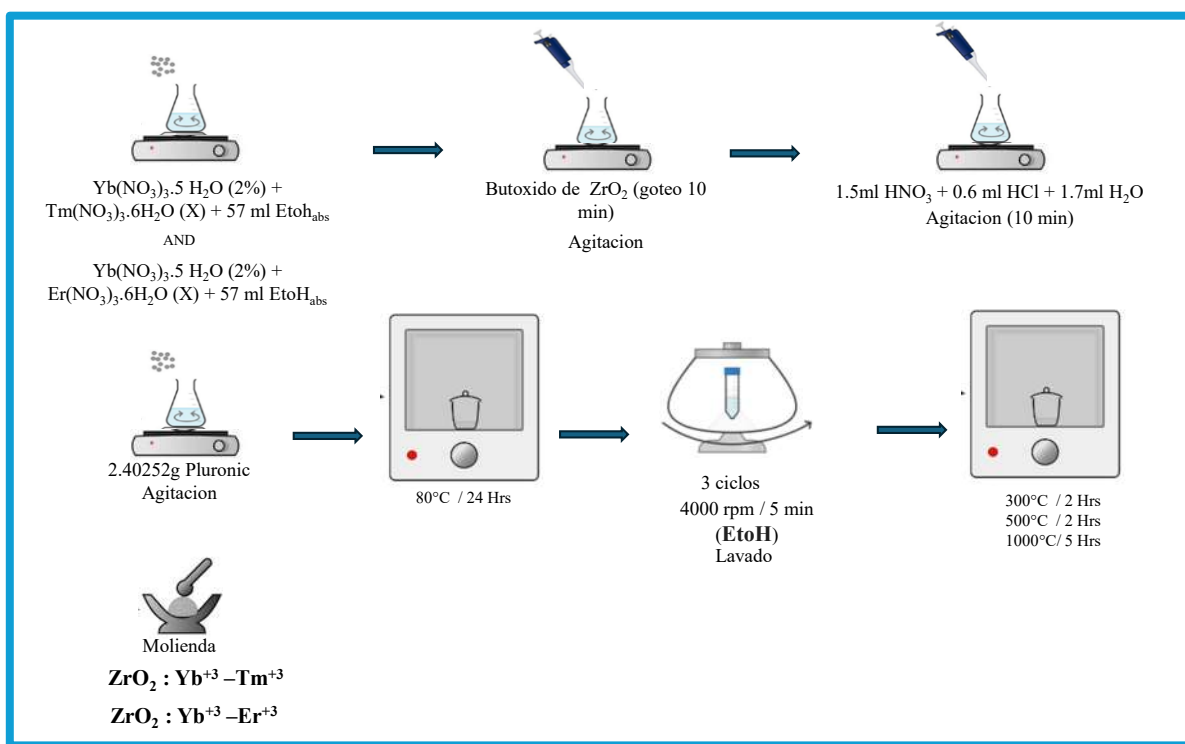


Figura 17. Representación esquemática de la síntesis nanopartículas de ZrO₂: 2% mol Yb³⁺- (X)% mol Er³⁺ e Yb³⁺- (X)% mol Tm³⁺.

4.3 Síntesis de nanopartículas híbridas magneto-luminiscentes.

Las nanopartículas de ZrO₂: Yb³⁺ (2 % mol)-Er³⁺ (0.8 % mol) se depositaron sobre las nanopartículas de Fe₃O₃ mediante el método de Stöber modificado, usando como referencia el trabajo de (de Jesús Ibarra-Sánchez et al., 2018b). Se prepararon dos soluciones: Sol. A: Se añadieron 20 ml de etanol absoluto, 0.12 ml de agua destilada y 0.1 ml de hidróxido de amonio a 100 mg de nanopartículas de Fe₃O₃ y se dispersaron durante 30 minutos en un baño ultrasónico. El Sol. B consiste en variar la cantidad de zirconio: se añadieron 20 ml de etanol absoluto a butóxido de zirconio (0.07, 0.1 y 0.13, 0.15 y 0.17 ml) y los materiales lantánidos Yb³⁺ (2 % mol) y Er³⁺ (0.8 % mol) se añadieron a cada disolución de zirconio: nitrato de erbio (0.0011, 0.0016, 0.0020, 0.0024 y 0.0027 g) y nitrato de iterbio (0.002, 0.004, 0.005, 0.006 y 0.007 g). La disolución B se añadió (gota a gota) durante 2 horas con agitación continua. La disolución obtenida se sometió a un tratamiento hidrotérmico a 40° durante 2

horas. A continuación, las muestras se centrifugaron a 4000 rpm durante 10 minutos y se lavaron con etanol absoluto. La solución resultante se calcinó a 300 °C durante 2 horas, 500 °C durante 2 horas y 1000 °C durante 5 horas. Se utilizó esta rampa de calentamiento porque permite controlar el aumento de la señal emitida gracias a la eliminación de impurezas superficiales y al aumento del tamaño de los nanocristales logrado a estas temperaturas, como se muestra en la figura 18b).

4.4. Intercambio de ligandos con ácido tioglicólico (TGA).

Un mililitro de la solución de nanopartículas magnéticas obtenidas se transfirió a un frasco Scott, y se suspendió en 5 mililitros de hexanos. Luego se añaden 250 µl de ácido tioglicólico (TGA), y la solución resultante se llevó a agitación durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo la solución se decantó recuperando el precipitado. Se dejó secar el material en matraz de porcelana a temperatura ambiente durante 72 horas. El material seco se lavó con acetato de metilo mediante centrifugación durante 10 ciclos de 12000 rpm /10 minutos cada uno. Posteriormente, se decantó el material y dejó secar la muestra a temperatura ambiente durante 72 horas. El proceso es ejemplificado en la figura 19c).

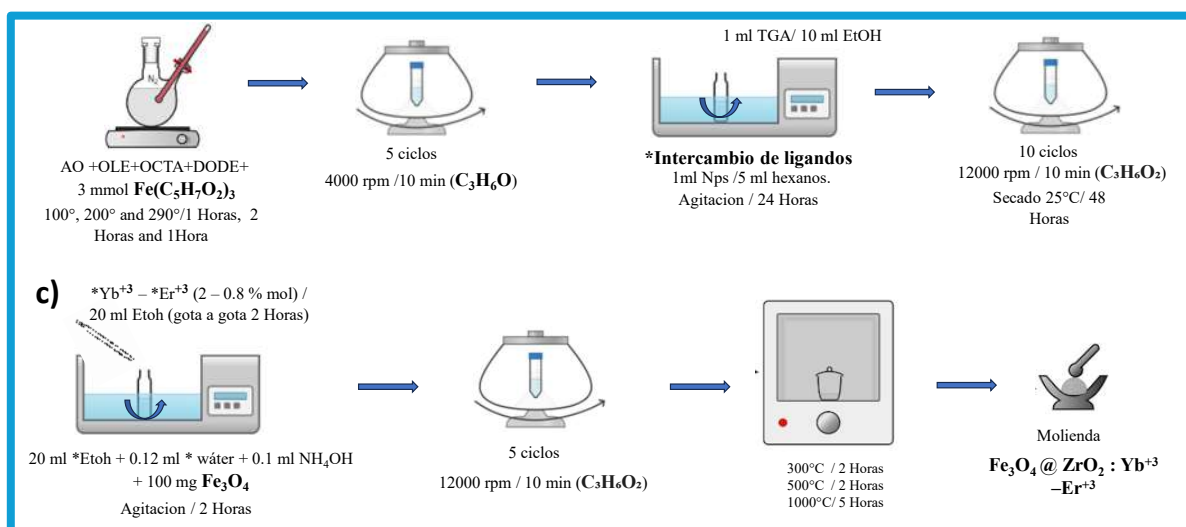


Figura 18. Representación esquemática de la síntesis nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2 : \text{Yb}^{+3}\text{-Er}^{+3}$ - TGA: a) síntesis del núcleo magnético, b) intercambio de ligandos, c) síntesis de la coraza luminiscente.

4.5 Metodología de la funcionalización de las nanopartículas Fe_3O_4 - ZrO_2 : Yb^{+3} - Er^{+3} con TGA.

Se utilizaron 20 mg de nanopartículas Fe_3O_4 - ZrO_2 : Yb^{+3} - Er^{+3} las cuales se transfieren a un frasco Scott, se disuelven en 400 μl de ácido tioglicólico (TGA) mas 3.6 ml de etanol absoluto. La solución resultante se lleva a agitación durante 24 horas. Se lavó el material seco con agua desionizada durante 3 ciclos de 12000 rpm /10 minutos cada uno. Posteriormente se decantó el material y se deja secar la muestra a temperatura ambiente durante 72 horas.

4.6 Caracterización estructural de las nanopartículas.

La caracterización estructural de nanopartículas es un paso fundamental para comprender la relación entre las condiciones de síntesis, la estructura del material y sus propiedades funcionales. Técnicas como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) permiten analizar la morfología, el tamaño y la distribución de las partículas; la difracción de rayos X (XRD) proporciona información sobre la estructura cristalina, el tamaño de cristalito y la fase presente; mientras que la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) permite identificar grupos funcionales, enlaces químicos y la presencia de ligandos o especies adsorbidas en la superficie. En conjunto, estas técnicas ofrecen una visión integral de las características estructurales y químicas de las nanopartículas, lo cual es esencial para correlacionar su estructura con su desempeño óptico, magnético o térmico.

Con la finalidad de determinar el tamaño de las nanopartículas obtenidas se utilizó el microscopio electrónico de barrido (SEM), para la cual se utiliza una gota del material dispersada en acetona, y fue colocada sobre una lámina de silicio. Estas se dejaron secar a temperatura ambiente durante 72 horas. Se utilizó un equipo SEM (JEOL FEG- SEM-7600 F with EDS).

Para determinar la estructura, forma y tamaño de las nanopartículas con mayor definición y capacidad de resolución se utilizó el microscopio electrónico de transmisión, para la cual se utiliza una gota del material dispersada en isopropanol, y será colocada sobre rejillas de cobre recubiertas de carbono. Estas se dejan secar a temperatura ambiente durante 24 horas. Se utilizó un microscopio TEM/STEM (FEI Titan G2, Thermo Fisher Titan Themis and Talos F200X, 200 kV).

La determinación de la fase cristalina y el tamaño de las nanopartículas fueron identificadas mediante difracción de rayos X (XRD), para la cual se utilizó un difractómetro Bruker modelo D2 Phaser, en el cual se obtuvieron las medidas de XRD mediante el escaneo de 10 a 90°, con un paso de 0.015° y una velocidad de escaneo de 1°/min.

Los grupos funcionales de las nanopartículas fueron determinados mediante la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), utilizando un espectrómetro modelo Cary 620 de Agilent Technology. Para ello, las muestras fueron dispersadas en n-hexano, se depositarán en el colector, y los espectros se analizaron en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} , con un paso de 1.92 cm^{-1} , y una media de 10 mediciones por cada análisis. Los espectros Raman fueron obtenidos utilizando un microscopio Raman confocal, de la marca RENISHAW, con detector del tipo CCD, equipado con láseres de diodos con longitud de onda de 467 nm (Potencia máxima de 9 mW), 488 nm (Potencia máxima de 40 mW), 514 nm (Potencia máxima de 50 mW), 633 nm (Potencia máxima de 17 mW) y un láser de gas de HeNe de 830 nm ($P_{\text{máx}} = 100 \text{ mW}$); con potencias que pueden variar en pasos de 0,1 mW hasta su valor máximo, con 12 exposiciones y un tiempo de 5 segundos.

4.7. Caracterización fotoluminiscente de las nanopartículas sintetizadas.

Para la obtención de los espectros de emisión se utilizó un espectrómetro StellarNet Silver-Nova, con un rango de lectura de 190 a 1110 nm, y doble rejilla a 250 y 1000 nm. Esto permitió caracterizar las propiedades ópticas luminiscentes del material. Se midió la intensidad de la luz emitida por una muestra en función de la longitud de onda de excitación (λ), considerando 808 nm y 975 nm. Para ello, se utilizaron diodos láser infrarrojo de Roithner Laser, modelos LDM-0808-002W-35 y RLTM DL-975-2W, respectivamente.

4.8 Caracterización fototérmica de las nanopartículas sintetizadas.

Para medir la respuesta fototérmica se utilizó una cámara termográfica FLIR C3-X con un sensor térmico de 128×96 píxeles. Como fuente de excitación se utilizaron los mismos láseres usados para inducir la fotoluminiscencia (LDM-0808-002W-35 y RLTM DL-975-2W, de Roithner lasers).

4.9 Caracterización magnética de las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}\text{-Er}^{+3}$.

La respuesta magnética de los materiales se determinó en un magnetómetro PPMS modelo 6000 de la marca Quantum Design bajo condiciones de análisis de 300° K. Las pruebas

magnéticas se realizaron en un magnetómetro PPMS modelo 6000 de Quantum Design a una temperatura de 300 °K.

CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1. Síntesis y caracterización estructural de nanopartículas fotoluminiscentes de ZrO_2 dopadas con Yb^{3+} - Er^{3+} o Yb^{3+} - Tm^{3+} .

Las nanopartículas fotoluminiscentes con emisiones por conversión ascendente fueron sintetizadas utilizando 4 distintas proporciones de dopantes para cada uno de los pares de lantánidos Yb^{3+} - Tm^{3+} y Yb^{3+} - Er^{3+} . En ambos casos, se mantuvo una proporción del 2% mol del ion activador Yb^{3+} , y se varió el % mol de los iones sensibilizadores conforme a las tablas 2 y 3. Lo anterior se llevó a cabo con la finalidad de optimizar las emisiones al excitar con luz infrarroja. Todas las muestras fueron sintetizadas con las mismas condiciones, incluyendo temperatura, velocidad de agitación y periodos de calentamiento.

Tabla 2. Proporciones de tierras raras usadas para la síntesis de ZrO_2 : Yb^{3+} - Tm^{3+} .

<i>Proporción de dopantes</i>	<i>Butoxido de Zr (ml)</i>	<i>Yb (NO₃)₃·5H₂O (g)</i>	<i>TmCl₃·6H₂O (g)</i>	<i>Pluronic (g)</i>
<i>Yb (2%) ----Tm (0.05%)</i>	10.4	0.418	0.008	2.407
<i>Yb (2%) ----Tm (0.08%)</i>	10.4	0.418	0.014	2.405
<i>Yb (2%) ----Tm (0.13%)</i>	10.4	0.417	0.023	2.403
<i>Yb (2%) ----Tm (0.15%)</i>	10.4	0.417	0.026	2.402

Tabla 3. Proporciones de tierras raras usadas para la síntesis de ZrO_2 : Yb^{3+} - Er^{3+} .

<i>Proporción de dopantes</i>	<i>Butoxido de Zr (ml)</i>	<i>Yb (NO₃)₃·5H₂O (g)</i>	<i>ErCl₃·6H₂O (g)</i>	<i>Pluronic (g)</i>
<i>Yb (2%) ----Er (0.5%)</i>	10.2	0.414	0.086	2.385
<i>Yb (2%) ----Er (0.8%)</i>	10.2	0.412	0.137	2.371
<i>Yb (2%) ----Er (1%)</i>	10.2	0.410	0.170	2.361

*Yb (2%) ----Er
(1.3%)*

10.2

0.408

0.220

2.348

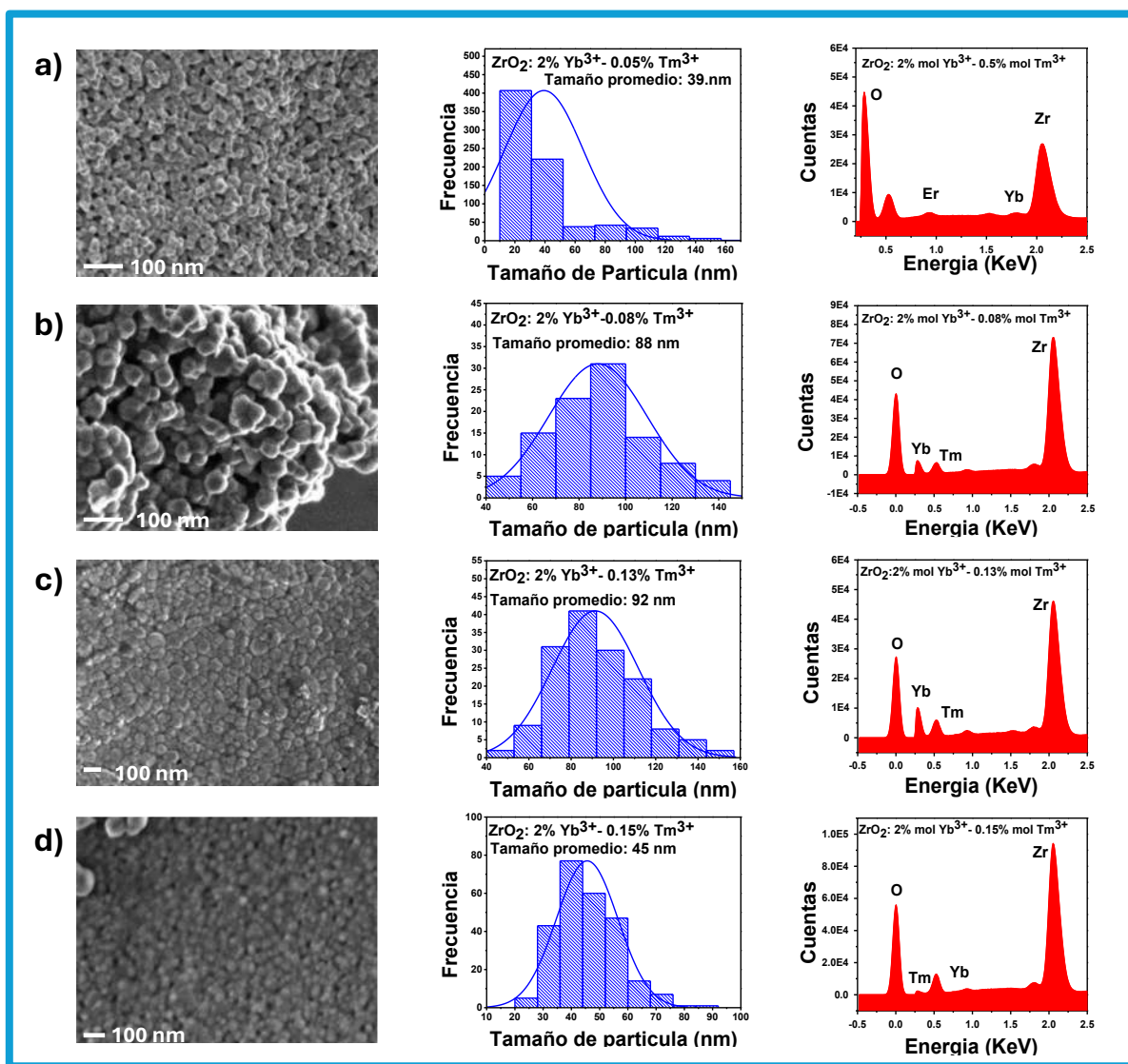


Figura 19. Caracterización morfológica, distribución de tamaño y análisis elemental de las nanopartículas de: a) ZrO₂: Yb³⁺ (2%)-Tm³⁺(0.05%), b) ZrO₂: Yb³⁺ (2%)-Tm³⁺(0.08%), c) ZrO₂: Yb³⁺ (2%)-Tm³⁺(0.13%) y d) ZrO₂: Yb³⁺ (2%)-Tm³⁺(0.15%).

Las imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) de las nanopartículas de ZrO₂: Yb³⁺ (2%)-Tm³⁺(0.05%) son mostradas en la figura 19 a). Estas partículas exhiben una morfología semiesférica con nanopartículas bien diferenciadas con un

tamaño aproximado de 39.2 nm, que muestran fronteras de grano definidas, y algunas de ellas presentan indicios de coalescencia. Mientras que las nanopartículas con una concentración del 0.08 % de Tm^{3+} mostraron un tamaño promedio de 88.1 nm, como se observa en la figura 20 b). Las nanopartículas dopadas con 0.13% mol de Tm^{3+} (imagen 19 c) presentaron un tamaño promedio de 92.5 nm. Sin embargo, al aumentar la concentración de Tm^{3+} a 0.15% podemos observar una disminución del tamaño hasta un promedio de 45.5 nm. Por lo tanto, la concentración del Tm^{3+} no influye de manera directa sobre el tamaño de las nanopartículas sintetizadas. La dispersión de tamaño podría atribuirse a procesos posteriores a la síntesis, como a molienda/dispersión. En todos los casos, se demostró la presencia de los iones de Zr^{+4} , O^{-2} , Yb^{3+} y Tm^{3+} mediante el análisis EDS realizado a las muestras.

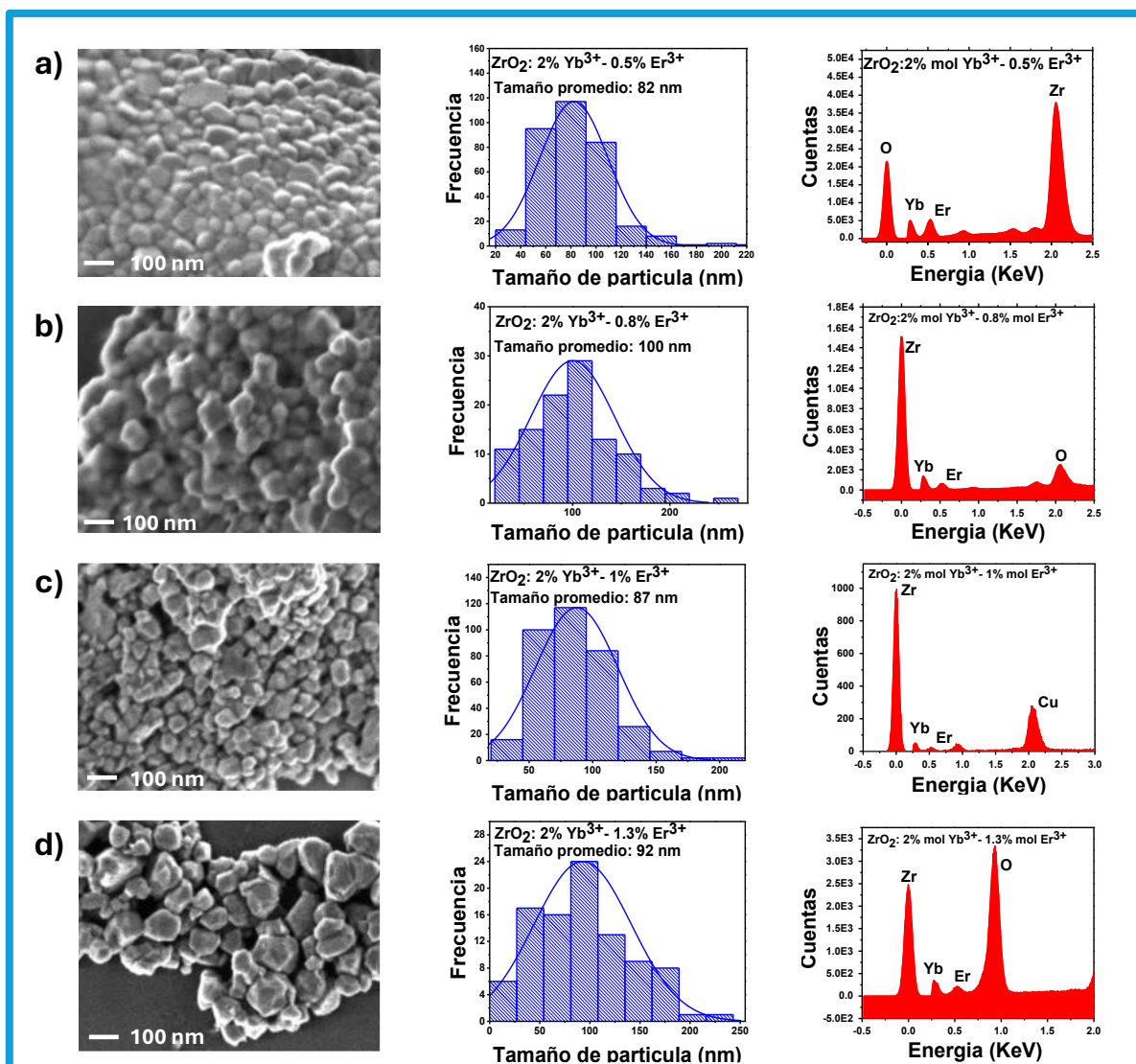


Figura 20. Caracterización morfológica, distribución de tamaño y análisis elemental de las nanopartículas de: a) ZrO₂: Yb³⁺ (2%)-Er³⁺(0.5%), b) ZrO₂: Yb³⁺ (2%)-Er³⁺(0.8%), c) ZrO₂: Yb³⁺ (2%)-Er³⁺(1.0%) y d) ZrO₂: Yb³⁺ (2%)-Er³⁺(1.3%).

Por su parte, las nanopartículas dopadas con Er³⁺ al 0.5 %, 0.8 %, 1 % y 1.3% presentan tamaños promedio de 82, 100, 87 y 92 nm respectivamente. Nuevamente, no se definió una tendencia que permita correlacionar la concentración de Er³⁺ con las variaciones de tamaño (Figura 20). De manera similar a las muestras dopadas con Tm³⁺, el análisis elemental de las muestras dopadas con Er³⁺ mediante EDS confirmó la distribución espacial de los iones Zr⁴⁺, O²⁻, Yb³⁺ y Er³⁺.

La Figura 21 a) y b) muestra los patrones de difracción de rayos-X (DRX) de las nanopartículas dopadas con Tm^{3+} y Er^{3+} con diferentes concentraciones de lantánidos. Los difractogramas muestran picos centrados en $2\theta=24.14, 24.59, 28.37, 31.63, 34.37, 35.40, 40.97, 41.63, 44.81, 45.70, 49.35, 50.75, 54.15, 55.42, 56.16, 57.19, 58.23, 60.24, 61.20, 62.83, 64.31, 65.64, 69.20, 74.83$ y 79.20° , correspondientes a los planos (110), (011), (-111), (111), (200), (120), (-112), (201), (211), (-202), (220), (022), (003), (122), (-113), (-131), (131), (311), (113), (230), (023), (231), (-401), (140) y (033) de la estructura cristalina monoclinica de ZrO_2 , conforme a las referencias del Comité Conjunto de Normas de Difracción de Polvos (JCPDS 00-083-0941). Picos adicionales en $2\theta=30.22, 35.56, 50.45, 50.82$ y 60.38° correspondientes a los planos (101), (110), (112), (020) y (121) son atribuidos a la estructura cristalina tetragonal de ZrO_2 (JCPDS 00-050-1089) (Arafati et al., 2019), (Reddy et al., 2018), (Yi et al., 2021), (Zhao et al., 2021). Además, se detectó un ligero desplazamiento hacia la derecha del pico correspondiente a los planos (-111) del ZrO_2 monoclinico debido a la incorporación de lantánidos en la estructura cristalina de las nanopartículas. Lo anterior puede ser atribuido a la diferencia en los radios atómicos del Zr^{4+} (1.55 Å), Yb^{3+} (1.75 Å) y Er^{3+} (1.75 Å). Sin embargo, no se detectaron cambios significativos en la estructura cristalina de ninguno de los materiales sintetizados. Esto podría deberse a que la cantidad de dopantes es relativamente baja.

En las figuras 22 a) y b) se observan los espectros FT-IR del mismo conjunto de nanopartículas sintetizadas con diferentes cantidades de dopantes Tm^{3+} - Er^{3+} . Los espectros muestran bandas principales en $714, 571$ y 478 cm^{-1} , correspondientes a vibraciones de estiramiento de Zr-O , asimetría de $\text{ZrO}_2\text{-Zr}$ y vibraciones de estiramiento de Zr-O . Aparecen bandas similares en todos los espectros, con ligeras variaciones en la intensidad, y sin residuos orgánicos, lo que sugiere la eliminación de la materia orgánica de la superficie del material durante el proceso de calcinación (subsecuentemente $300^\circ/2$ horas, $500^\circ/2$ horas y $1000^\circ/5$ horas).

Por su parte, los espectros Raman (figura 23 a) y b)) muestran señales en $189, 329, 364, 382, 415, 476, 572, 612, 672, 880, 1003, 1055$ y 1089 cm^{-1} , lo que podría indicar la presencia de residuos de moléculas con CH_3 , ZrO_2 , C-X , C-O , C-H y C-O-C en pequeñas concentraciones integradas en las capas más externas de las estructuras cristalinas, aunque

no directamente en la superficie (pues no fueron observadas mediante espectroscopía FTIR) (Thakur et al., 2023), (Urbina-Frías et al., 2015), (Wu et al., 2024).

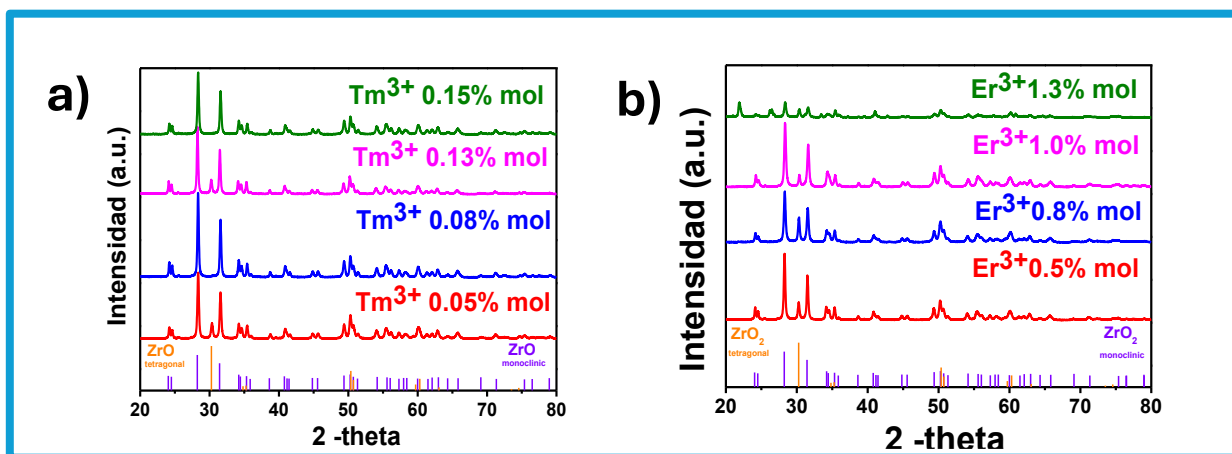


Figura 21. Difractograma de a) ZrO₂: Yb³⁺ (2%)-Tm³⁺(X), b) ZrO₂: Yb³⁺ (2%)-Er³⁺(X).

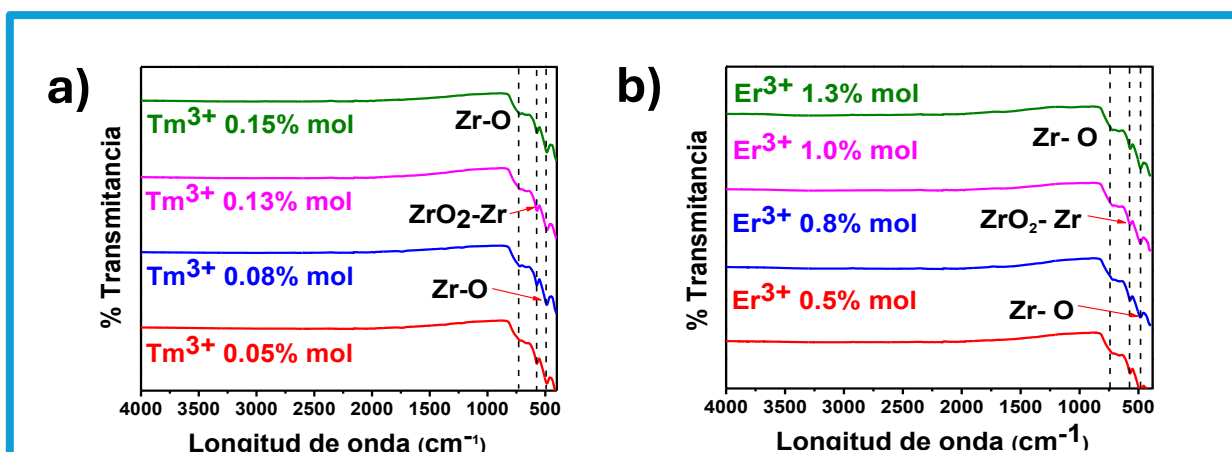


Figura 22. Espectro de FTIR de a) ZrO₂: Yb³⁺ (2%)-Tm³⁺(X) y b) ZrO₂: Yb³⁺ (2%)-Er³⁺(X).

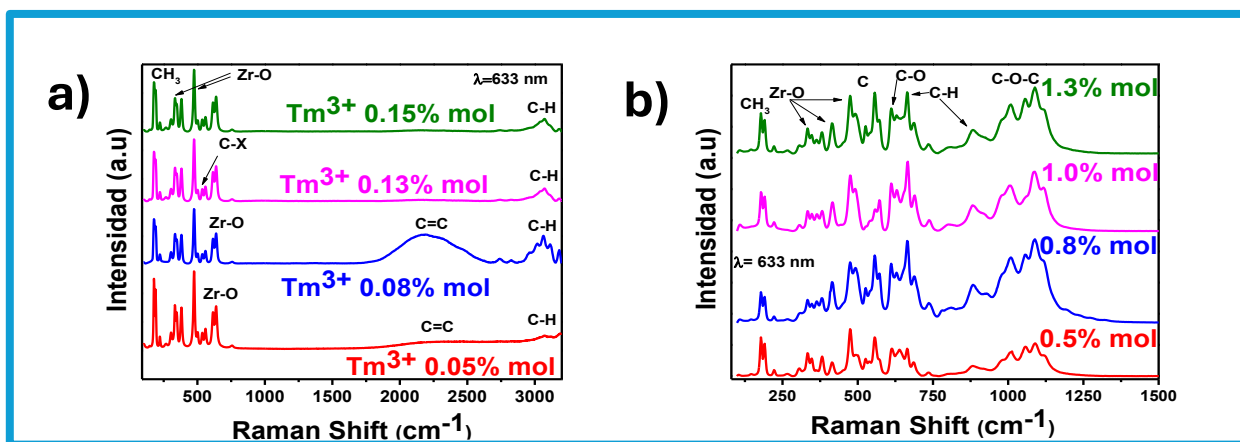


Figura 23. Espectro Raman de a) ZrO₂:Yb³⁺(2%)-Er³⁺(X), y b) ZrO₂:Yb³⁺(2%)-Er³⁺(X).

5.2. Caracterización fotoluminiscente y fototérmica de las nanopartículas de ZrO₂ dopadas con Yb³⁺- Er³⁺ o Yb³⁺- Er³⁺

Las Figuras 24 y 25 muestran los espectros de emisión por conversión ascendente, que implican la absorción de múltiples fotones de baja energía seguida de la emisión de un fotón de mayor energía. Esto ocurre mediante procesos interfaciales de transferencia de energía no radiativa. Una fracción de la energía de excitación se disipa en vibraciones de la red cristalina (fonones). Los iones Yb³⁺, actuando como sensibilizadores, transfieren energía a los iones Er³⁺ o Tm³⁺ bajo irradiación con láser de 975 nm (1,0 W). Los espectros de ZrO₂:Yb,Er modificados con diferentes proporciones de dopantes presentan bandas características de este sistema en las regiones verde (500-600 nm) y roja del espectro electromagnético (640-700 nm), atribuidas a las transiciones $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, del Er³⁺, respectivamente. Estas transiciones se originan por la transferencia de energía entre los iones sensibilizadores de Yb³⁺ y los iones activadores de Er³⁺, mediante la cual los fotones NIR de baja energía se convierten en luz visible de mayor energía. Las relajaciones radiativas de los estados $^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ y $^4F_{9/2}$ producen emisiones verdes y rojas, derivadas de (ET1 y ET2), así como la transferencia de energía (ET3) que favorece la luminiscencia verde mediante relajación cruzada. De manera análoga, los espectros de emisión de las nanopartículas modificadas con Yb³⁺ y Tm³⁺ (0.05, 0.08, 0.13 y 0.15 %) presentan bandas de emisión discretas, con la emisión centrada en el infrarrojo cercano y emisiones más débiles dentro del espectro visible. Las emisiones encontradas en azul (465 nm) son producto de la transición del nivel de energía $^1G_4 \rightarrow ^3H_2$. Dentro del mismo espectro, se observan ligeras bandas de emisión en

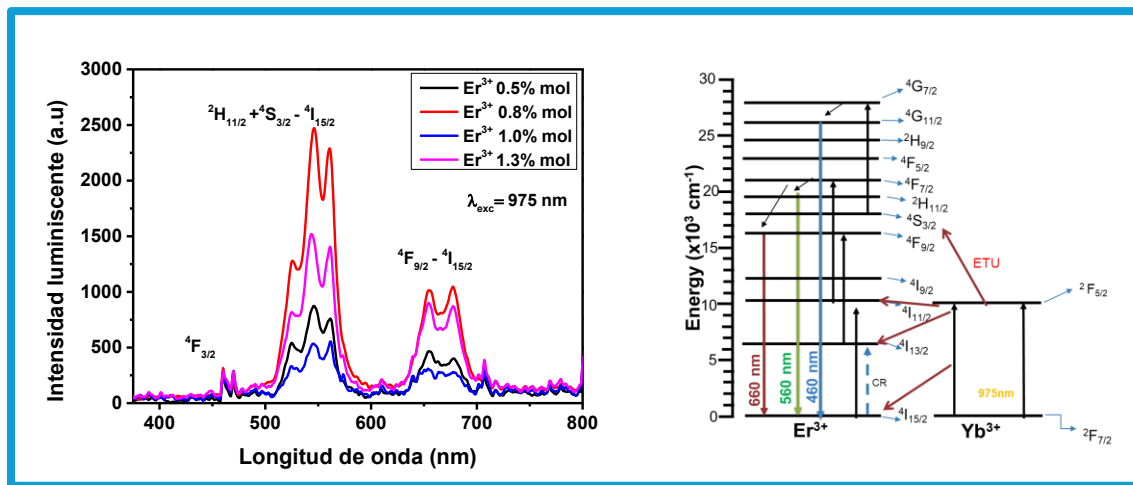


Figura 25. Espectros de emisión de ZrO₂: 2% mol Yb³⁺ - (X)% mol Er³⁺.

Las figuras 26 A) y 26 B) muestran la respuesta fototérmica de las nanopartículas de ZrO₂:2 % mol Yb³⁺ sintetizadas con diferentes cantidades de dopantes Tm-Er bajo irradiación láser de 975 nm durante 3 minutos. Las nanopartículas ZrO₂:2% mol Yb³⁺ - X % mol Tm³⁺ (0.05 y 0.13%) alcanzaron 105 °C y 90.5 °C, mientras que las nanopartículas de Tm³⁺ (0.08 y 0.15%) muestran temperaturas de 46.8° y 42.8° respectivamente. Esta diferencia de temperatura puede deberse a la fase cristalina de la matriz (ZrO₂), ya que en las concentraciones de Tm³⁺ (0.05 y 0.13%) la fase cristalina que se encuentra en mayor proporción es la tetragonal, mientras que en las concentraciones de Tm³⁺ (0.08 y 0.15%) es la estructura monoclinica. La conductividad iónica y baja conductividad térmica son características que se asocian con la estabilización de las fases tetragonal y cúbica. Mientras que la fase cristalina monoclinica es menos eficiente, esto puede explicar la variación de la temperatura ya que la energía se está perdiendo en otras propiedades como la conductividad, vibraciones u otros procesos no radiativos (Zhang et al., 2018). Mientras que las nanopartículas de ZrO₂:2% mol Yb³⁺ - (X) % mol Er³⁺ (0.5, 0.8, 1.0 y 1.3%) mostraron temperaturas progresivamente más altas a medida que aumentaba la concentración de dopantes, ya que las nanopartículas dopadas con 0.5% Er³⁺ alcanzaron un calentamiento local de 67.2 °C, mientras que las dopadas con 0.8%, 1.0% y 1.3% tuvieron temperaturas de 86.4°, 95.7° y 93.5 °C respectivamente. El rendimiento fototérmico se ve afectado por la

concentración y naturaleza química de los dopantes de tierras raras, ya que modifica la red cristalina, el tamaño de las nanopartículas y la densidad de defectos. El aumento de las concentraciones de dopante, así como su relación molar con la concentración de Yb^{3+} por partícula, incrementa la absorción de luz de 975 nm, lo que promueve un aumento de la temperatura. Considerando la elevada velocidad de aumento de temperatura, ambos materiales resultaron excelentes candidatos para su uso en terapia fototérmica.

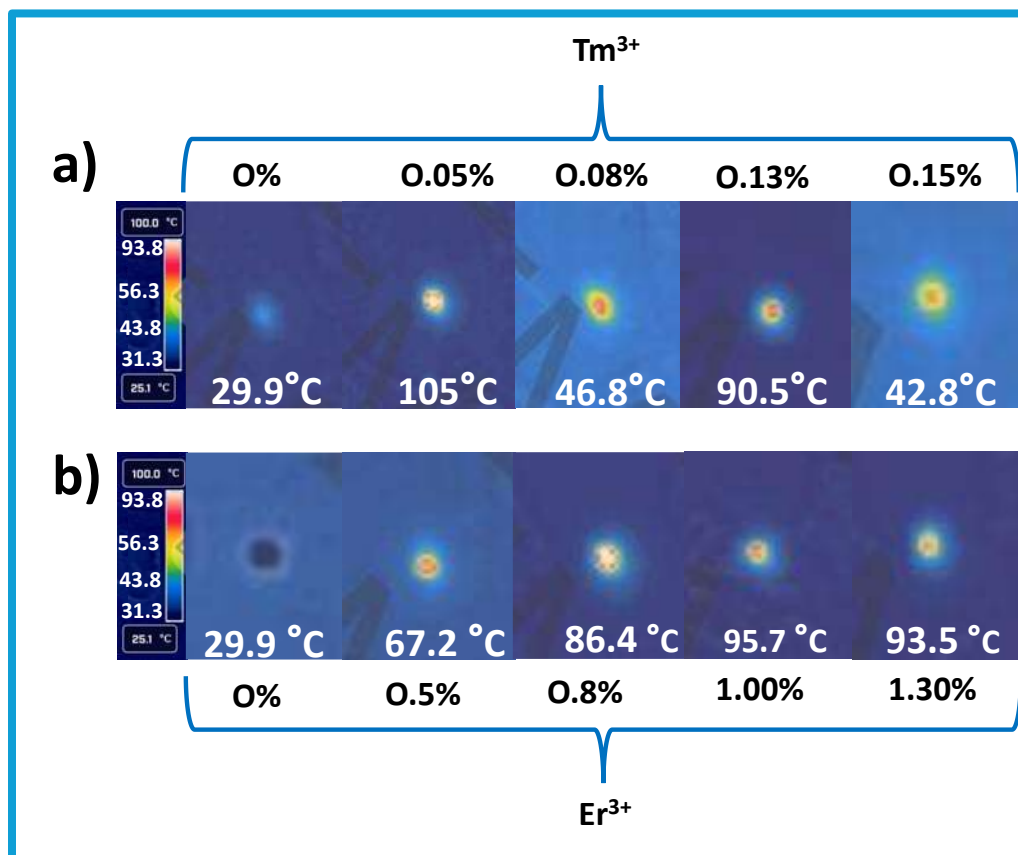


Figura 26. Respuesta fototérmica bajo irradiación de 975 nm y 3 minutos de exposición de las nanopartículas de: A) ZrO_2 : 2% mol Yb^{3+} - (X)% mol Tm^{3+} y B) ZrO_2 : 2% mol Yb^{3+} - (X)% mol Er^{3+} .

Basado en el espectro de luminiscencia mostrado, se puede correlacionar que las emisiones rojas correspondientes a los Er^{3+} disminuyen conforme se produce un aumento de la temperatura. Esto puede atribuirse a los procesos de relajación no radiativa que ocurren dentro de la matriz. Es decir que la disminución de la intensidad de las líneas espectrales de luminiscencia acentúa a una mayor temperatura. Esta proporcionalidad inversa se encuentra

relacionada con el efecto de la interacción electrón-fonón (J. Zhou et al., 2020). De manera similar, el trabajo de (M. Li et al., 2019) reportó que el aumento de las concentraciones de Ho^{3+} en nanopartículas de $\text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ contribuye a cambios significativos en la respuesta fototérmica. De acuerdo con estos resultados previamente publicados, y al obtenido en esta investigación, se puede concluir que la disminución de las emisiones luminiscentes con una mayor proporción de iones lantánidos tiende a presentar procesos de relajación cruzada (Cr). Esto es debido a la menor distancia entre los iones lantánidos. En consecuencia, la intensidad de las bandas de emisión ubicadas entre 500-600 nm y 632-700 nm disminuye a medida que se eleva la temperatura. Este efecto es fácilmente verificado en el sistema $\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{3+}$.

Considerando lo anterior, bajo la excitación a 975 nm las nanopartículas de $\text{ZrO}_2: 2\% \text{ mol Yb}^{3+}-(X)\% \text{ mol Tm}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2: 2\% \text{ mol Yb}^{3+}-(X)\% \text{ mol Er}^{3+}$, presentan una eficientemente respuesta fototérmica y fotoluminiscente debido a la absorción de la luz NIR por acción de los iones Yb^{3+} . Una vez que el sistema es irradiado, los iones sensibilizadores transfieren energía a los iones activadores (Er^{3+} , Tm^{3+}) en pasos secuenciales (ET1 y ET2), lo que induce la transferencia del estado basal al nivel $^4\text{F}_{7/2}$. Mientras que las relajaciones de los estados $^2\text{H}_{11/2}$ y $^4\text{F}_{9/2}$ permiten volver al estado basal produciendo emisiones verdes (500-600 nm) y rojas (600-700 nm). Además de la transferencia de energía (ET3) del nivel $^4\text{F}_{9/2}$ por medio del mecanismo de relajación cruzada ($^2\text{H}_{11/2} + ^4\text{I}_{15/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2} + ^4\text{I}_{13/2}$) contribuye directamente a la intensa emisión roja centrada en 670 nm. Con base en los resultados, la combinación de la emisión por conversión ascendente y las propiedades fototérmicas de las nanopartículas sintetizadas bajo irradiación a 975 nm demuestra el comportamiento atractivo para el desarrollo de plataformas con potenciales aplicaciones en la imagenología óptica y la terapia fototérmica.

5.3. Síntesis y caracterización estructural de las nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4

La síntesis de las nanopartículas magnéticas de óxido de hierro III (Fe_3O_4) se llevó a cabo por medio de descomposición térmica. La obtención de estas nanopartículas se realizó por medio del método desarrollado en trabajos previos del grupo (de Jesús Ibarra-Sánchez et al., 2018). Dicha síntesis permite la obtención de nanopartículas con morfología esférica y un tamaño regular inferior a 30 nm. Partiendo del precursor acetilacetato de fierro

(Fe(AcAc)₃), y utilizando como disolvente orgánico el 1-octadeceno, como estabilizadores la oleilamina, el ácido oleico y el dodecanediol, se favorece la formación de nanopartículas pequeñas, de tamaño y morfología uniformes, así como con estructura cristalina bien definida. Además, la forma y el tamaño de estas nanopartículas están directamente relacionadas con la cantidad de precursor, disolvente y surfactantes, así como con la velocidad de reacción (Alvear et al., 2017).

En la primera fase de calentamiento (100°C) 1 mol de acetilacetato de hierro (III) se descompone en acetato de hierro y proponio. Al aumentar la temperatura a 200° C comienza la segunda fase de descomposición. en la que 2 moles de acetato de hierro se descomponen en carbonato de hierro y propanona, y se produce la liberación de oxígeno.

Finalmente, durante la última etapa de calentamiento, el carbonato de hierro y el óxido de hierro (III) se descomponen formando una mezcla de óxido de hierro (III) y óxido de hierro (II) (Magnetita). Mientras que el ácido oleico (OA) y la oleilamina (OM) ayudan a la obtención de nanopartículas de alta calidad y baja distribución de tamaños, con cristalinidad definida; el inconveniente de esta técnica es que se realiza un proceso de crecimiento rápido que puede producir más defectos en las nanopartículas sintetizadas, por lo cual debe controlarse el aumento de la temperatura de manera constante durante todo el proceso de síntesis.

En los experimentos realizados, uno de los parámetros de mayor importancia durante la síntesis implica alcanzar y mantener una temperatura de 290°C requeridos para la obtención de la fase magnética del material. Durante este trabajo se llevaron a cabo varias pruebas en el laboratorio con la finalidad de obtener dicha temperatura y con ello reproducir la síntesis y los resultados obtenidos anteriormente. Para garantizar la temperatura requerida durante las etapas de calentamiento (primera etapa: 2hrs/100°C, segunda etapa: 2hrs/200°C y la tercera etapa: 1hrs/290°C), la temperatura del agua en el recirculador debe mantenerse a 10°C, esto con la finalidad de facilitar el proceso de condensación del disolvente (octadeceno). Mientras que en el transcurso de la segunda y tercera etapa de calentamiento (200-290°C), se estableció una rampa de incremento de temperatura de 20°C/20 min, asegurando así la temperatura final de 290°C en un tiempo definido.

Debido a las características físicas de la solución de nanopartículas obtenidas (hidrofóbicas, difíciles de manejar y secar), se requiere de una etapa de intercambio de ligantes para facilitar su dispersión en medios acuosos. En este trabajo, se desarrolló un proceso en el cual los ligandos hidrófobos presentes en la superficie de las nanopartículas, derivados de la deprotonación del ácido oleico, son intercambiados por moléculas del ácido tioglicólico (TGA), permitiendo obtener suspensiones de nanopartículas de carácter hidrofílicas.

A simple vista, el ferrofluido obtenido después del intercambio de ligantes y posterior suspensión en n-hexanos, pierde la apariencia aceitosa y la consistencia espesa. Además, la suspensión se vuelve fácil de manejar, haciendo evidente un cambio de color respecto a la suspensión inicial, indicativo que el proceso de intercambio se llevó a cabo y las nanopartículas quedaron depositadas en la parte inferior de la solución.

Con la finalidad de retirar los residuos orgánicos presentes en las nanopartículas después del proceso de intercambio, se utilizó un solvente polar, particularmente el acetato de metilo durante 10 ciclos de lavado mediante centrifugación a 12000 rpm / 10 minutos cada uno. Posteriormente las nanopartículas magnéticas se secaron a temperatura ambiente durante 48 horas para estudios posteriores o etapas subsecuentes de reacción.

En este punto de la síntesis, las propiedades magnéticas del material solo fueron comprobadas de manera cualitativa al exponer el material a un imán. Ciertamente, las muestras de magnetita conservan el carácter super paramagnético con lo cual su momento magnético tenga una orientación inestable. Esta característica está presente en el material desde el momento de su síntesis, así como después de los procesos de lavado e intercambio de ligandos, como se muestra en las fotografías presentadas en las Figuras 27 A) y B). En ambos casos se puede observar el desplazamiento de las nanopartículas en dirección a la posición del imán.

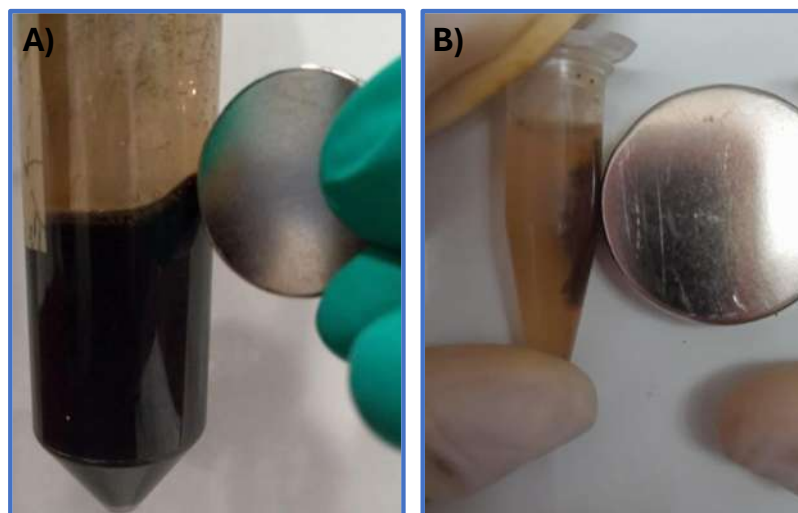


Figura 27. Efecto del magnetismo en nanopartículas de Fe_3O_4 A) solución de síntesis y B) Polvo después del intercambio de ligandos.

5.4. Síntesis y caracterización estructural de nanopartículas híbridas Fe_3O_4 - ZrO_2 : Yb^{3+} – Er^{3+}

Para realizar la síntesis de las nanopartículas híbridas magneto-luminiscentes, se implementó el método desarrollado por (Ramírez-García, Díaz Cervantes, et al., 2019b), en el que se usa una concentración de 24 mmol equivalente a 0.1 ml de butóxido de zirconio para llevar a cabo la colocación de corazas de ZrO_2 . Se realizaron algunas modificaciones al método, con las cuales se probaron diferentes concentraciones y volúmenes de reacción, como se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Concentración de precursores usados para la síntesis de las heteroestructuras de Fe_3O_4 - ZrO_2 : Yb^{3+} - Er^{3+}

<i>Nanopartículas de Fe_3O_4</i>	Butóxido de Zirconio (ml)	Yb (NO_3) ₃ (g)	Er (NO_3) ₃ (g)
<i>0.010 g</i>	0.07	0.002	0.0011
<i>0.010 g</i>	0.1	0.004	0.0016
<i>0.010 g</i>	0.13	0.005	0.0020
<i>0.010 g</i>	0.15	0.006	0.0024

0.010 g

0.17

0.006

0.0027

La figura 28 muestra los patrones de DRX de las nanopartículas de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ obtenidas con diferentes concentraciones de butóxido de circonio. Las nanopartículas de Fe_3O_4 presentan señales en $2\theta = 23.66, 35.83, 43.57, 54.54, 57.49$ y 63.12° , correspondientes a los planos (220), (311), (400), (422), (511) y (440) del Fe_3O_4 cúbico (JCPDS 00-011-0614), con picos menores para la fase tetragonal ($2\theta = 23.32, 27.69, 39.64, 47.93^\circ$; JCPDS 01-080-2186) (Rajan et al., 2020), (Tayeb Oskoie & Mansoori, 2018), (Larkin, 2017). Las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ muestran picos cúbicos característicos de ZrO_2 en $2\theta = 30.30, 35.12, 50.46, 59.94, 62.98$ y 73.79° (planos (111), (200), (220), (311), (222) y (400), JCPDS 00-027-0997). Un ligero desplazamiento del pico (111) hacia ángulos más altos sugiere la incorporación de Yb^{3+} y Er^{3+} en la red de ZrO_2 debido a sus radios iónicos más grandes en relación con Zr^{4+} . Mientras que en la figura 29 muestra los espectros FT-IR de nanopartículas de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ sintetizadas con cantidades variables de precursor de circonio, antes de la calcinación. El Fe_3O_4 exhibe bandas a $3500, 2924, 2849, 1590, 1241$ y 568 cm^{-1} , correspondientes a las vibraciones -OH , C-H , C=C , -COO^- y Fe-O . Bandas similares aparecen en los espectros de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$, con ligeras variaciones de intensidad: un aumento de la banda -OH y una disminución de las señales C-H sugieren la eliminación de los grupos C-H núcleo-superficie durante la integración de ZrO_2 . Nuevas bandas a 530 y 580 cm^{-1} confirman la presencia de enlaces Zr-O , indicativos de la incorporación de ZrO_2 .

Con base en estos resultados, se puede concluir que al aumentar la dosis de los dopantes se lleva a cabo una mayor integración de la zirconia sobre la superficie de las nanopartículas de magnetita. Este resultado coincide con el reportado por (Fang et al., 2019), en los que se observa un comportamiento similar durante la síntesis de nanopartículas núcleo@coraza de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@ZrO}_2$ usadas como adsorbentes magnético para la captación de fosfatos.

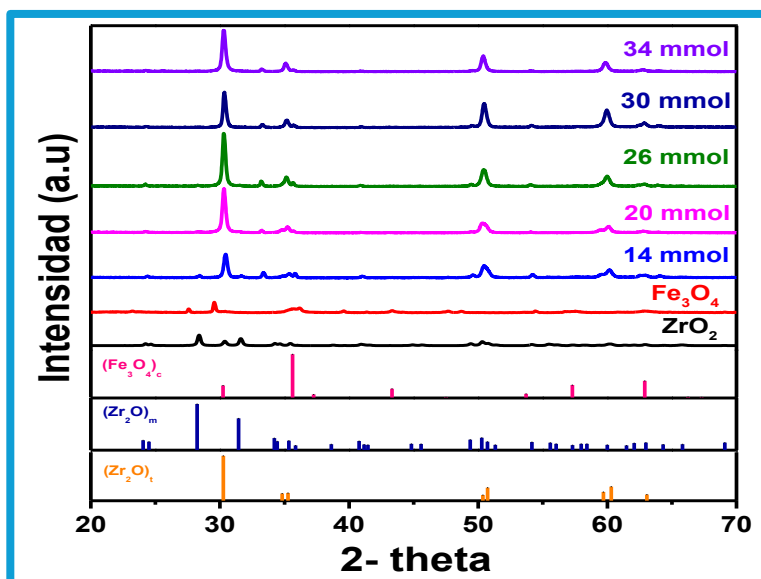


Figura 28. Patrones de difracción de rayos-X (DRX) de Fe₃O₄ y Fe₃O₄-ZrO₂: Yb³⁺-Er³⁺ con diferentes concentraciones de butóxido de zirconio.

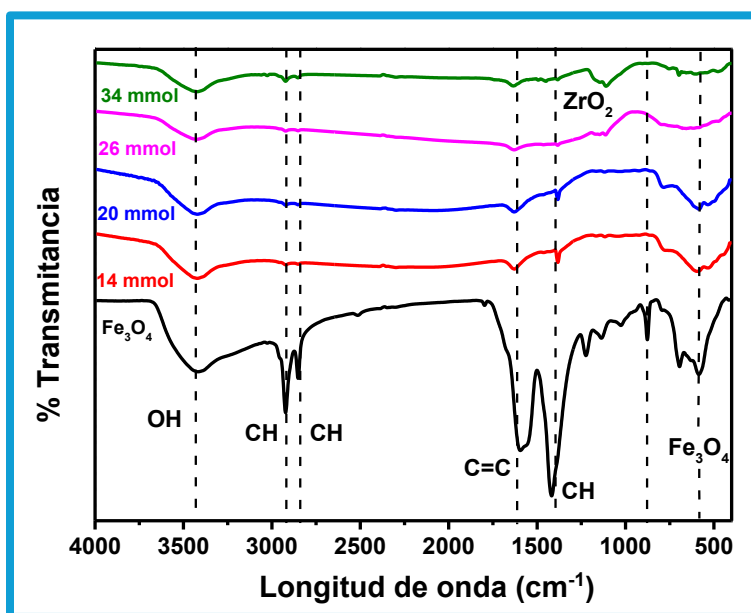


Figura 29. Espectros de FTIR de Fe₃O₄ y Fe₃O₄-ZrO₂: Yb³⁺-Er³⁺ con diferentes concentraciones de butóxido de zirconio.

En la imagen mostrada en la figura 30 se observan diferentes estructuras aglomeradas de partículas de Fe₃O₄ de diverso tamaño y forma (10000 x). En general, se presentan partículas amorfas o semi ovaladas cuyos diámetros basados en el diagrama de distribución mostrado en la figura 31 se encuentran entre los 60 y 220 nm. Sin embargo, hay una clara

presencia de material orgánico en la muestra, mismo que dificulta discernir si lo observado en la imagen son partículas individuales o cúmulos de nanopartículas (resultados obtenidos antes del proceso de intercambio de ligandos).

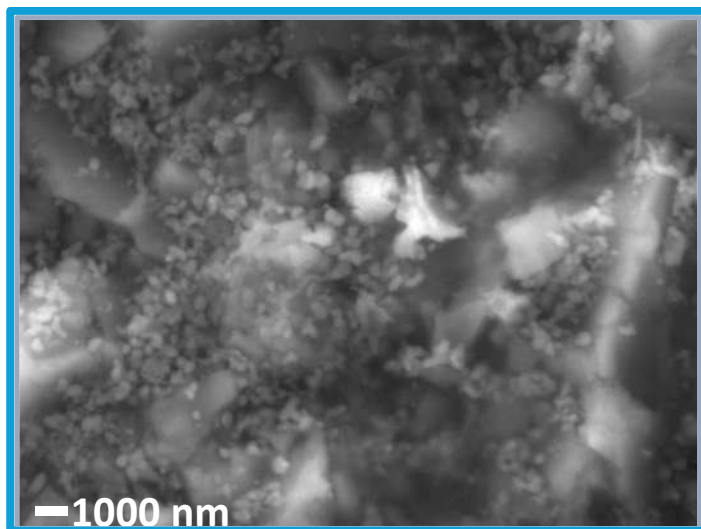


Figura 30. Nanopartículas de Fe_3O_4 observadas a 10000 x.

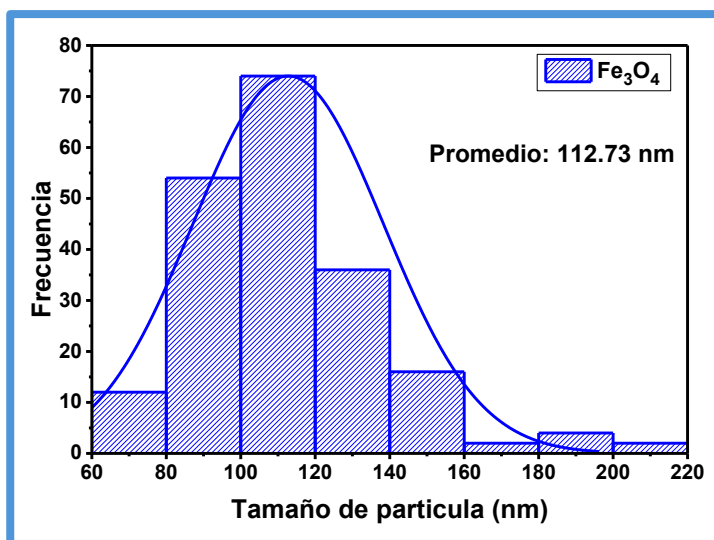


Figura 31. Diagrama de distribución de tamaño de partícula de Fe_3O_4 .

Para llevar a cabo la funcionalización de nanopartículas híbridas de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{+3}\text{-Er}^{+3}$ con TGA, se transfirieron 20 mg de nanopartículas a un frasco Scott, y se añadieron 400 μl de ácido tioglicólico (TGA) y 3.6 ml de etanol absoluto. La suspensión

resultante se agitó durante 24 horas, y se siguió el protocolo de lavado por centrifugación anteriormente descrito en este trabajo.

Después del proceso de intercambio de ligantes, se realizó nuevamente la preparación de las muestras para observar mediante microscopía TEM. Para ello, las nanopartículas se dispersaron en acetona, y se colocaron sobre rejillas de cobre.

Las Figuras 32 A) y 32 B) muestra imágenes de TEM de nanocristales de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ con 26 mmol de Zr (OBU)_4 . Las nanopartículas de Fe_3O_4 son esféricas con un diámetro promedio de 7 nm, mientras que el híbrido $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ presenta estructuras irregulares de 60 nm. La formación de las nanopartículas híbridas se confirma por el aumento del tamaño de los cúmulos de nanopartículas, que están formados por secciones definidas de nanopartículas magnéticas y luminiscentes. El aumento de la concentración de butóxido de circonio de 26 a 34 mmol conduce al crecimiento de partículas de 114 a 146 nm.

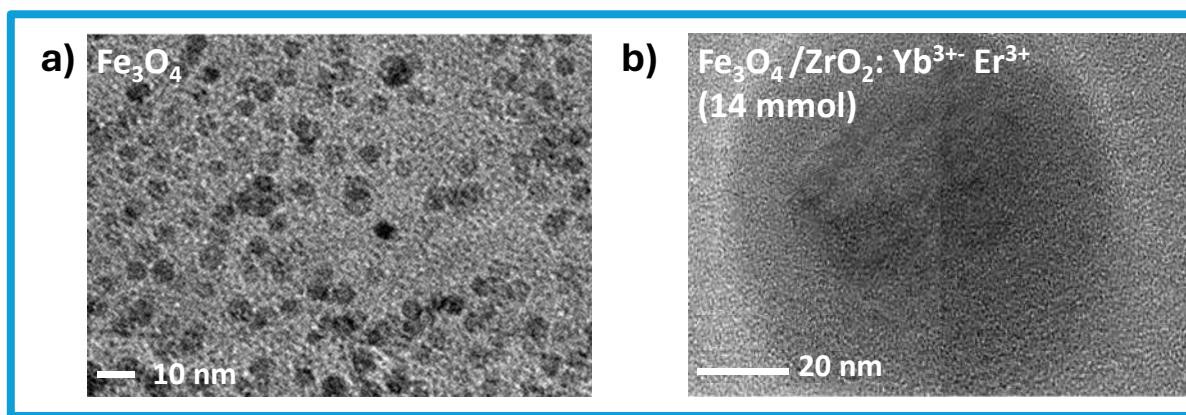


Figura 32. Microscopia electrónica de transmisión (TEM) de: a) Fe_3O_4 y b) $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$.

Las nanopartículas son uniformes con morfología cuasi-esférica. El análisis EDS de partículas preparadas con 26 mmol de butóxido de circonio también confirma la presencia de Zr^{4+} y, en menor medida, de Yb^{3+} y Er^{3+} , mientras que las señales de Fe^{3+} se atenúan debido a las nanopartículas luminiscentes. El mapeo elemental muestra la distribución espacial de iones en nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ (Figura 33 a)), que muestra una clara diferenciación entre las regiones magnéticas y luminiscentes; es decir el Fe^{3+} se encuentra en diferentes áreas donde Zr^{4+} , Yb^{3+} y Er^{3+} no están presentes. Las imágenes HAADF y los perfiles de escaneo lineal (Figuras 33 b)) revelan Zr^{4+} rodeando el núcleo de Fe^{3+} , con

superposición parcial entre Fe_3O_4 y ZrO_2 , y una fina capa de ZrO_2 detectable a través de la fina estructura del borde O-K, que distingue las señales de oxígeno de los óxidos de hierro y circonio (Figura 33 c)). Concentraciones más altas de Zr (OBU)₄ promovieron la formación de cúmulos ricos en Zr^{4+} , reduciendo la abundancia relativa de núcleos de Fe_3O_4 , a la vez que mantuvieron su unión a las estructuras de ZrO_2 . En resumen, estos hallazgos confirman la síntesis de nanopartículas híbridas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$, las cuales constituyen una plataforma con potencial multifuncional.

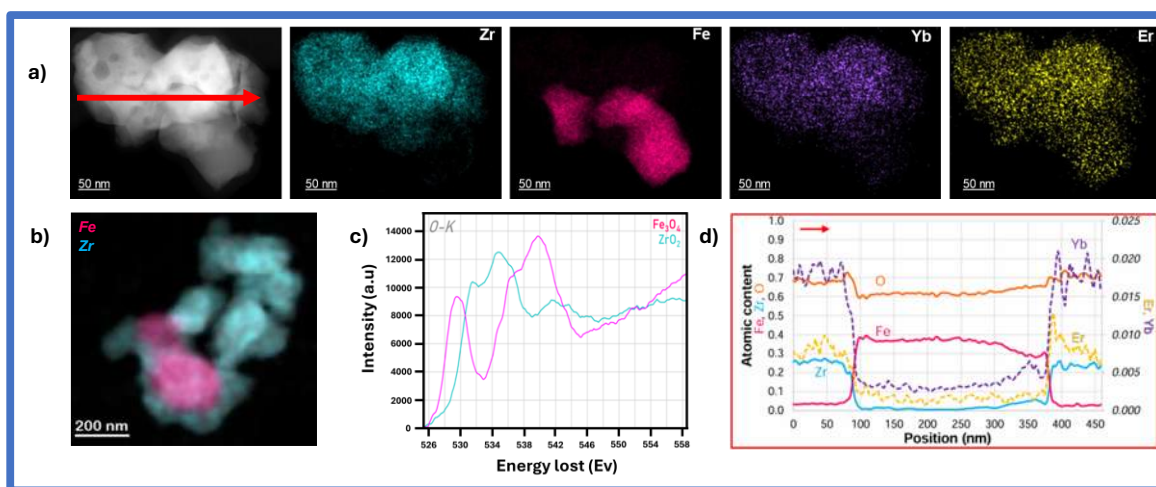


Figura 33. Análisis elemental de las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$: a) Mapeo elemental, b) Imágenes HAADF, c) y d) Análisis EDS.

5.5. Caracterización fotoluminiscente y fototérmica de las nanopartículas híbridas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$.

Las nanopartículas de $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ muestran emisiones visibles, verdes y rojas al excitar las muestras con un láser de 975 nm. La emisión de nanopartículas $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ bajo excitación focalizada a 975 nm (1.0 W) se muestra en la Figura 34. Se observaron bandas características en las regiones verde (500–600 nm) y roja (640–700 nm), atribuidas a las transiciones $^2H_{11/2} + ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ y $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente. Estas emisiones surgen de la transferencia de energía entre los sensibilizadores Yb^{3+} y los activadores Er^{3+} , lo que permite la conversión de fotones NIR de baja energía en luz visible de mayor energía. Los procesos de conversión ascendente desempeñan un papel central en estos materiales, e implican la absorción de múltiples fotones de baja energía seguida de la emisión de un fotón

de mayor energía (Tian et al., 2017a), (H. Li et al., 2024). La emisión óptima se obtuvo para las muestras dopadas con 2.0 % de Yb y 0.8 % de Er (relación molar).

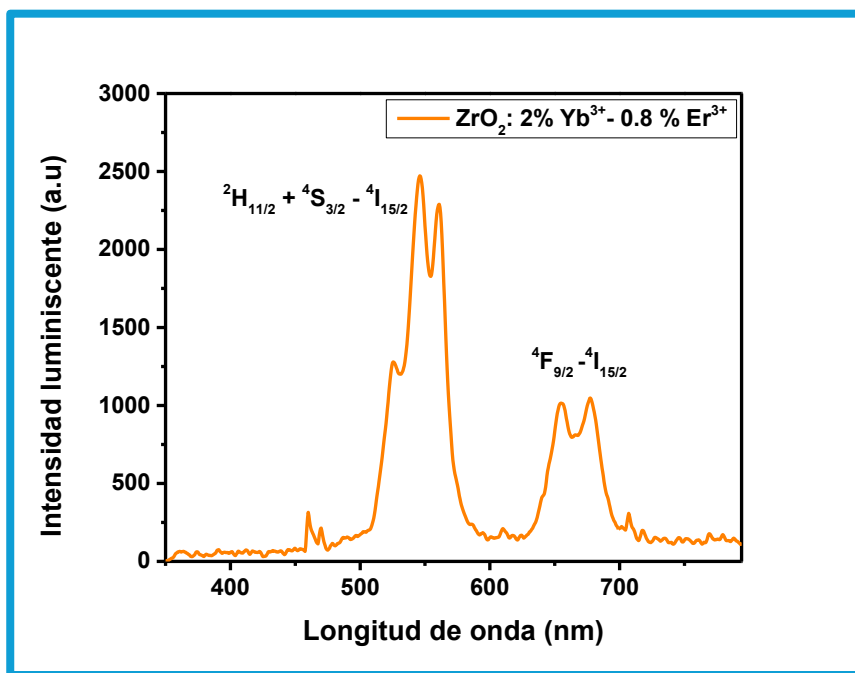


Figura 34. Emisión de las nanopartículas de $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$.

Por su parte los espectros de emisión de las nanopartículas híbridas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+}-\text{Er}^{4+}$ con diferentes concentraciones de dopantes se midieron en un rango de 300-1000 nm, excitando con un láser de 975 nm. En la Figura 35 a) se observan los espectros de emisión de las diferentes muestras excitando con una potencia de 1.0 W, en los cuales se puede apreciar la desaparición de las emisiones características del Er^{3+} (500 – 600 y 650 – 700 nm), mientras que estas son remplazadas por una banda de emisión continua que se extiende desde los 500 hasta los 900 nm. Además, se observa que la muestra preparada con 0.20 mmol de zirconia presenta una mayor emisión en comparación de las demás. Al excitar con 1.5 W, se observan bandas de emisión de mayor intensidad, que se extienden desde los 400 hasta los 900 nm. En este caso, encontrando una mejor emisión en la muestra preparada con 14 mmol de butóxido de zirconio (Figura 35 b). En la mayoría de las muestras se puede apreciar por algunos instantes un punto en rojo cuando la muestra es inicialmente incidida por el láser; a medida que aumenta la potencia del bombeo y el tiempo de exposición, se puede apreciar un cambio de color a amarillo a emisión de luz blanca, como se aprecia en la Figura 36.

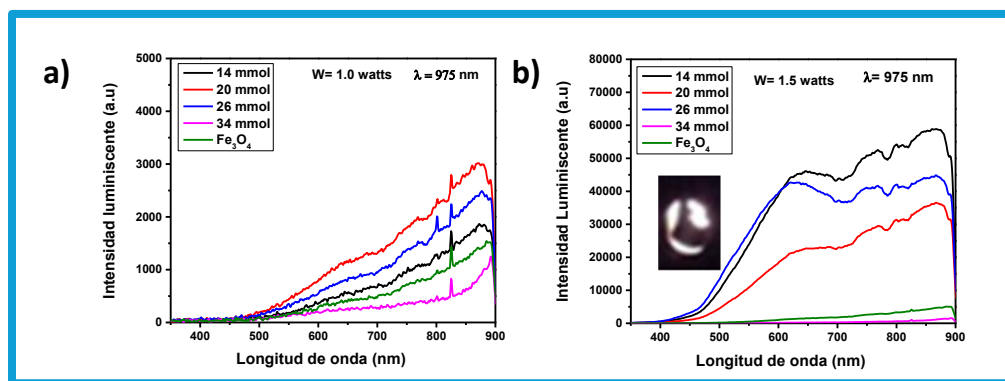


Figura 35. Espectros de emisión de $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$, a) voltaje de 1.0 mili watts y b) 1.5 mili watts.



Figura 36. Emisión de luz blanca de $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (34 mmol).

Con base en los resultados anteriores se puede especular que la producción de luz blanca que presentan las diferentes muestras se produce mediante una emisión de banda ancha de un solo material, en lugar de una adición compuesta de bandas de emisión nítidas individuales correspondientes a las transiciones de los lantánidos conforme a los procesos de conversión ascendente que implican la absorción de varios fotones de baja energía, con la posterior emisión de un fotón de mayor energía. Algunos de los mecanismos que pueden llevar a cabo este proceso son la absorción en el estado excitado, la conversión ascendente de transferencia de energía y la avalancha de fotones (J. Wang et al., 2014a).

A diferencia de los ejemplos típicos de conversión ascendente de luz blanca que emplean múltiples combinaciones de lantánidos (Guo et al., 2015; Prakashbabu et al., 2017; Yang et al., 2022), donde la eficiencia cuántica es muy baja debido a procesos sucesivos de

transferencia de energía, este tipo de mecanismo ha sido reportado en la literatura por presentar una mayor eficiencia cuántica debido a su naturaleza intrínseca (Balabhadra et al., 2018; Ćirić et al., 2021; Tian et al., 2017b).

La emisión de luz blanca de banda ancha observada en las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ puede explicarse mediante un mecanismo de interconversión impulsado por procesos multifotónicos que involucra el equilibrio $\text{Yb}^{3+} \leftrightarrow \text{Yb}^{2+}$, previamente descrito en la literatura (Strek et al., 2011; J. Wang et al., 2014b). Bajo excitación a 975 nm, la transferencia cooperativa de energía entre iones Yb^{3+} vecinos promueve la generación de electrones libres, lo que reduce transitoriamente una pequeña fracción de Yb^{3+} a Yb^{2+} . Los iones Yb^{2+} recién formados emiten a través de transiciones permitidas $5d \rightarrow 4f$, altamente sensibles al campo cristalino, lo que da lugar a una emisión espectralmente amplia que abarca la región visible. Este proceso requiere una potencia umbral de excitación, consistente con la naturaleza multifotónica de la generación electrónica y con reportes previos sobre la fotoactividad de Yb^{2+} en redes de óxidos. Cuando la excitación disminuye por debajo de este umbral, la recombinación electrónica oxida rápidamente el Yb^{2+} a Yb^{3+} , confirmando el carácter dinámico y reversible del mecanismo. Por lo tanto, la emisión de luz blanca no está asociada con una reducción química permanente ni con defectos estabilizados, sino con un ciclo de inter conversión fotoinducido que solo se mantiene bajo una alta densidad de excitación.

La respuesta fototérmica de los materiales también fue evaluada con la intención de verificar la capacidad del material de ser usado en hipertermia. Para ello, se midió la temperatura alcanzada al irradiar los materiales con láser de 808 y 975 nm, con tiempos de medición de 3 minutos en intervalos de lectura de 60 segundos.

Inicialmente, y para descartar su posible contribución a la respuesta fototérmica, se analizó la variación de temperatura de los contenedores usados para transporte y manipulación de las muestras. En la Figura 37 a) se puede observar el efecto del láser en el tubo de plástico vacío, con el que se obtuvo apenas un ligero aumento de la temperatura menor a un 1 °C, mientras que en la Figura 37 b) se puede notar que la incidencia del láser en la placa de vidrio no genera ningún aumento de temperatura perceptible en el material, por lo que su contribución a la respuesta fototérmica puede ser descartada durante las mediciones de las muestras de nanopartículas híbridas desarrolladas en este trabajo.

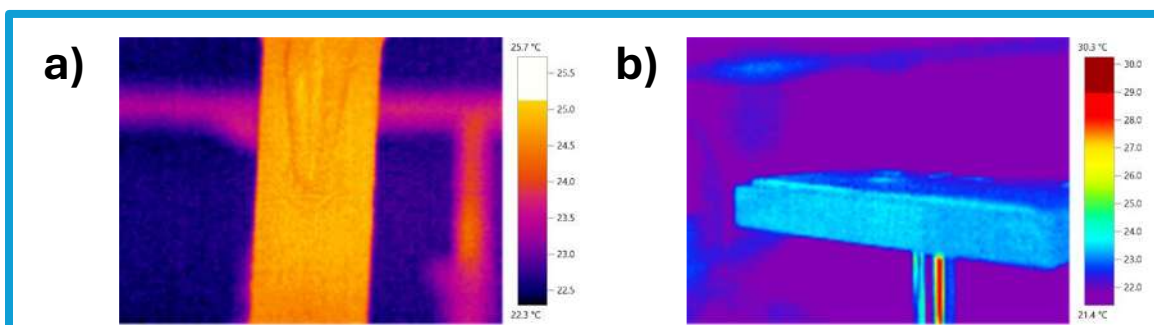


Figura 37. Imágenes térmicas de porta muestras, a) tubo de plástico y b) placa de vidrio.

En la Figura 38 a) se muestra el incremento de temperatura del óxido de zirconio puro (sin dopantes) después de tres minutos de exposición al láser de 808 nm. La temperatura inicial de la muestra fue de 24 °C antes de ser irradiada, alcanzando 29 °C después de un minuto de irradiación, y 30 °C después de 2 y 3 minutos. Por su parte, la muestra de $\text{ZrO}_2:\text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (2-0.8%) mostró incrementos de temperatura similares (25, 28.5, 29.0 y 30 °C, después de irradiar durante 0, 1, 2 y 3 minutos con láser de 808 nm, respectivamente). Lo anterior demuestra que el dopaje de la zirconia con las tierras raras (Yb^{3+} , Er^{3+}) no afecta la respuesta fototérmica del material al irradiar con 808 nm, y bajo las condiciones del experimento. Esto puede ser entendido pues la principal banda de absorción de estos materiales se centra en 980 nm, y es atribuida a los niveles de energía del Yb^{3+} , el cual fue añadido como sensibilizador de las emisiones por conversión ascendente.

De igual manera, se tomó la temperatura de la magnetita pura en las mismas condiciones y tiempos de lectura al ser irradiada con láser de 808 nm, alcanzando temperaturas de hasta 25, 78, 95 y 98 °C, después de 0, 1, 2 y 3 minutos, respectivamente (Figuras 39 a) y b)). Eso demuestra la respuesta fototérmica intensa de las nanopartículas magnéticas puras, incluso después de exposición al láser durante tiempos cortos.

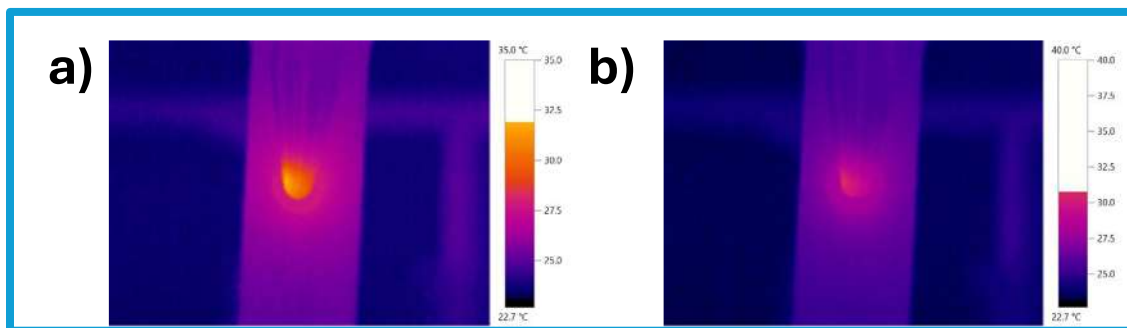


Figura 38. Imágenes térmicas de A) ZrO_2 y B) $\text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (2-0.8%).

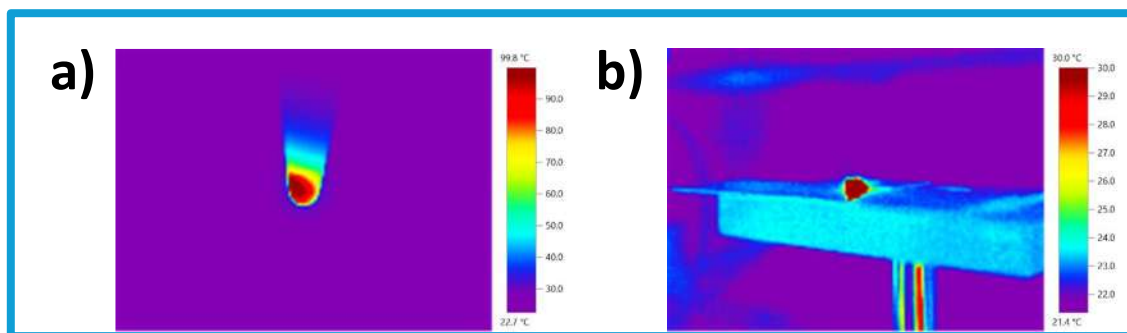


Figura 39. Imágenes térmicas de Fe_3O_4 en A) tubo de plástico y B) placa de vidrio.

De manera similar, se analizó la respuesta fototérmica de las muestras de nanopartículas híbridas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$. Con dichas muestras se alcanzaron temperaturas de hasta 97, 90, 83, 55 y 79 °C después de 3 minutos de irradiación con láser de 808 nm, para muestras preparadas con concentraciones de butóxido de zirconio de 14, 20, 26, 30 y 34 mmol, respectivamente (Figura 40). De manera general, la respuesta fototérmica resultó menos efectiva conforme aumentaba la concentración de butóxido de zirconio usada para preparar las nanopartículas híbridas, por lo que puede intuirse que la conversión de luz a calor es debida principalmente a la acción de la magnetita. Esto también es esperado, pues la zirconia no presenta bandas de absorción importantes en la región de excitación (808 nm), mientras que los dopantes integrados en este experimento tampoco lo hacen (Yb^{3+} , Er^{3+}).

Cabe destacar que la muestra preparada con 34 mmol de butóxido de circonio exhibió un efecto termorregulador, manteniendo una temperatura estable de 97 °C. Un comportamiento similar ha sido reportado para Fe_3O_4 recubierto con quitosano carboximetilado en células MCF-7, donde se observó un calentamiento rápido bajo irradiación a 808 nm (S. Shen et al., 2013). Por su parte (Chen et al., 2012) utilizó IONP

recubierto de un polímero de 24 nm de diámetro como agente de terapia utilizando un láser de diodo de 885 nm a una densidad de potencia de $2,5 \text{ W cm}^{-2}$ para células de cáncer SUM-159.40 en las cuales se produjo la muerte celular por apoptosis. Algunos investigadores coinciden que el comportamiento de las nanopartículas dentro de las células depende de su tamaño, ya que los resultados demuestran que las NP más pequeñas tienen una penetración celular más profundas, esto con lleva a una mayor eficacia fototérmica para matar células tumorales bajo irradiación con láser NIR 808 nm ($1,5 \text{ W cm}^{-2}$), por su parte las NP de mayor tamaño son más eficientes en la inhibición del crecimiento tumoral in vivo, otros investigadores afirman que los óxidos de hierro son agentes fototérmicos efectivos debido a su capacidad de guiarse mediante un campo magnético externo que genera una mayor acumulación de nanopartículas en el tumor lo con lleva a una eficacia mayor con una densidad de potencia laser baja por ejemplo $0,8 \text{ W cm}^{-2}$ (Meng et al., 2016). En conjunto, estos resultados indican que el Fe_3O_4 contribuye directamente a la respuesta fototérmica bajo excitación a 808 nm.

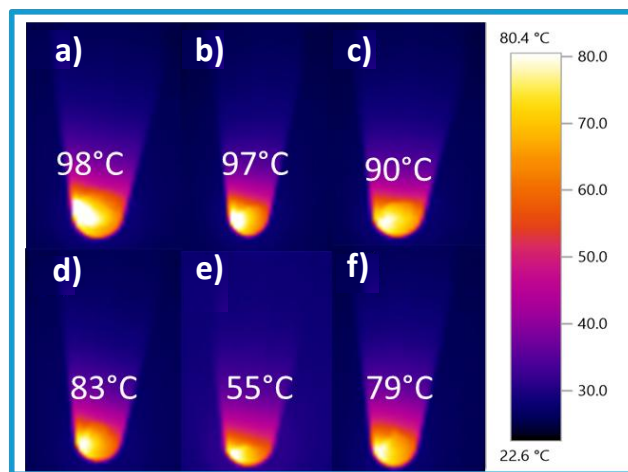


Figura 40. Imágenes térmicas de: a) Fe_3O_4 y b) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (14 mmol), c) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (20 mmol), d) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (26 mmol), e) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (30 mmol) y f) $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (34 mmol).

Las mediciones de la respuesta fototérmica irradiando con el láser de 975nm se realizaron bajo condiciones y tiempos de irradiación similares. Las muestras de magnetita (Fe_3O_4) alcanzaron una temperatura máxima de 75.3°C desde el primer minuto después de irradiar la muestra (Figura 41), contrario a las pruebas realizadas a 808 nm, cuya respuesta

fototérmica aumenta con mayor tiempo de irradiación con el láser, alcanzando temperaturas de hasta 98°C después de 3 minutos de irradiación. En el caso de excitación con 975 nm, la temperatura máxima se mantuvo constante durante el periodo de tiempo analizado.

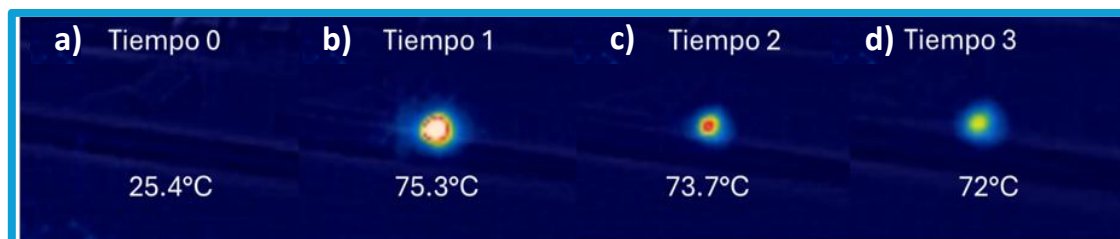


Figura 41. Respuesta fototérmica de Fe_3O_4 excitando con un láser de 975 nm a 0.5 watts en un tiempo de 3 minutos.

Para las muestras de $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ sintetizadas con diferentes concentraciones de butóxido de zirconio, la respuesta fototérmica también fue distinta a la obtenida mediante la exposición al laser de 808 nm, como se observa en la Figura 42. De manera significativa, las nanopartículas sintetizadas con mayor cantidad de butóxido de zirconio dopado con Yb y Er, muestran un aumento significativo de temperatura al ser irradiadas con láser de 975 nm, alcanzando hasta 214.4 °C para muestras preparadas con 36 mmol del precursor.

Con base en estos resultados, se puede concluir que la magnetita (Fe_3O_4) es directamente responsable del comportamiento fototérmico de que presentan las muestras cuando son expuestas a laser de 808 nm, mientras que al irradiar con 975 nm, el calentamiento fototérmico es debido a la presencia del iterbio añadido como dopante (Molina-González et al., 2024). Ciertamente, es evidente que las muestras que presentan una ligera emisión en blanco (pequeños destellos) observables a simple vista al momento de medir la respuesta fototérmica. Estos destellos no son presentados al irradiar con el láser de 808 nm. El desempeño fototérmico está influenciado por la concentración de dopantes de tierras raras, lo cual afecta la red cristalina, el tamaño de las nanopartículas y la densidad de defectos. El incremento en la concentración de $\text{Zr}(\text{BuO})_4$ y, en consecuencia, en la concentración de Yb^{3+} por partícula, favorece entonces la absorción de luz a 975 nm, promoviendo así el aumento de temperatura.

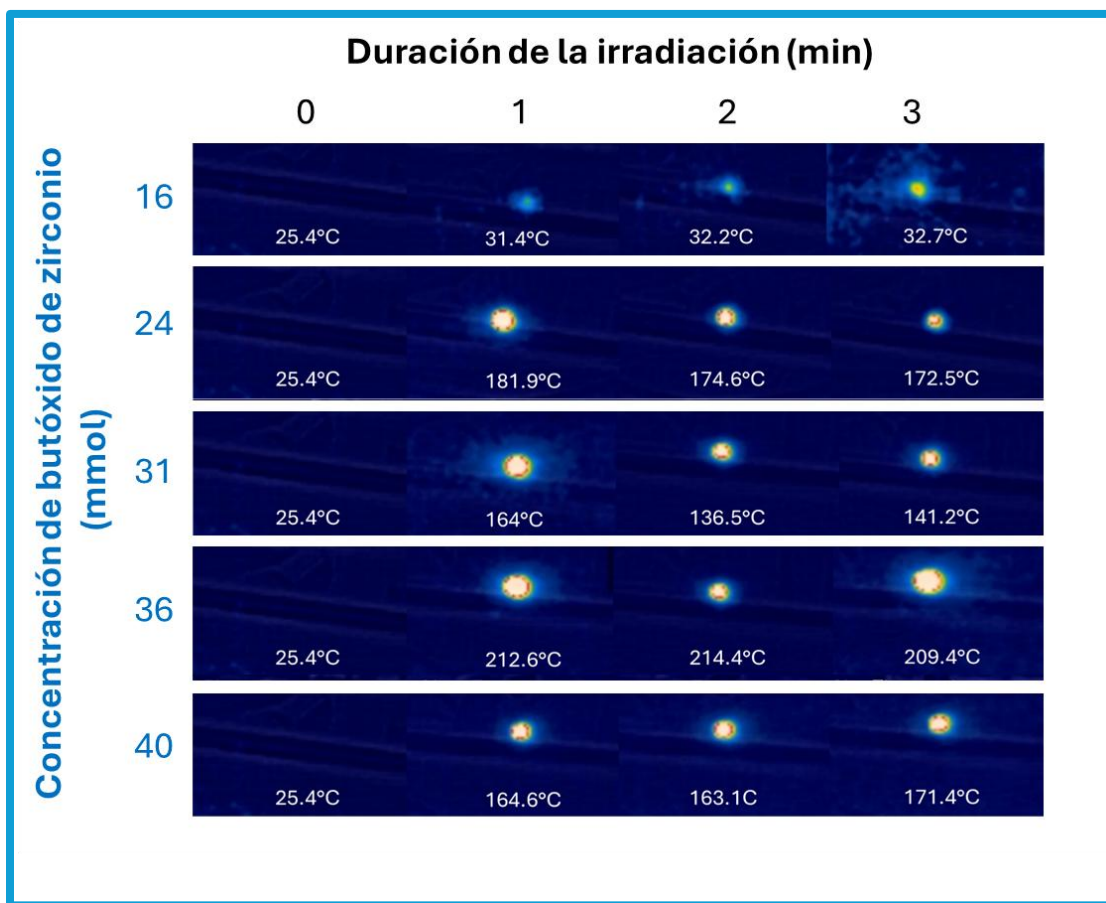


Figura 42. Respuesta fototérmica excitando con un láser de 975 nm a 0.5 watts en un tiempo de 3 minutos de $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (16 mmol), $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (24 mmol), $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (31 mmol), $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (36 mmol), $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (40 mmol) respectivamente.

5.6. Caracterización magnética de las nanopartículas híbridas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$.

La Figura 43 muestra los bucles de histéresis de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2: \text{Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ (30 mmol), respectivamente. Estos diagramas muestran el comportamiento super paramagnético del núcleo magnético, típico de las nanopartículas ferromagnéticas (Yu et al., 2025), (Silva et al., 2014), (Fernandez Afonso et al., 2017). Sin embargo, se observa un comportamiento diferente al dopar con la sección luminiscente; la magnetización disminuye al aumentar la concentración de dopante. Con ello se puede concluir que la colocación de la sección de zirconia dopada con lantánidos sobre el núcleo magnético (Fe_3O_4) provoca una pérdida gradual de magnetización, que puede estar relacionada con los bajos números de momento

angular cuántico del ZrO_2 , Yb_2O_4 y Er_2O_4 presentes en las muestras. También se observa que, la presencia de la zirconia dopada con lantánidos aumenta la capacidad de resistir la desmagnetización por un campo magnético externo. Al eliminar el campo magnético externo, los dominios no recuperan su orientación aleatoria debido a la resistencia de las paredes de Bloch, dejando una magnetización residual denominada remanencia. Esto se observa en la Figura 44, donde se muestra la diferencia en la saturación de magnetización, que varía de 6,58017 emu/g en magnetita pura, y 0,001956 emu/g en la muestra de nanopartículas híbridas. Estos valores están muy por debajo de los valores máximos de magnetización de saturación (M_S) reportados para magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (98 emu/g y 82 emu/g). En comparación, la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) presenta aproximadamente entre 2 y 4 emu/g (555). Algunos investigadores han reportado que la magnetización de saturación de nanopartículas de Fe_3O_4 de 10 nm es de tan solo 1,25 emu/g a temperatura ambiente (Ghosh et al., 2011). Por lo tanto, es razonable que la pequeña magnetización de saturación obtenida se atribuya al tamaño de las nanopartículas de Fe_3O_4 , que antes de la incorporación de la zirconia dopada se encontraba entre 5-15 nm.

Además, la respuesta de hipertermia magnética observada en la Figura 45 muestra un comportamiento similar en ambos materiales, manteniendo una temperatura constante durante el tiempo en que se tomó la lectura. Sin embargo, la respuesta magnética de los materiales con respecto al tiempo muestra una pérdida de magnetización en ambos espectros al alcanzar una temperatura de aproximadamente 300 °K, basada en el decaimiento del magnetismo a esta temperatura ambiente. Según trabajos realizados por otros autores (Obaidat et al., 2015), se espera que las nanopartículas super paramagnéticas presenten una temperatura de bloqueo inferior a la temperatura ambiente, como ocurre en ambos materiales analizados. Es decir, según los resultados, el tamaño de partícula puede ser directamente responsable de la temperatura de bloqueo; estos materiales mantienen un comportamiento super paramagnético por encima de esta temperatura mientras que son ferromagnéticos por debajo de esta temperatura (1-100 nm) (Coene & Leliaert, 2022). Estos resultados sugieren que este material puede utilizarse en aplicaciones biomédicas ya que la temperatura de bloqueo es inferior a la temperatura fisiológica (Silva et al., 2014).

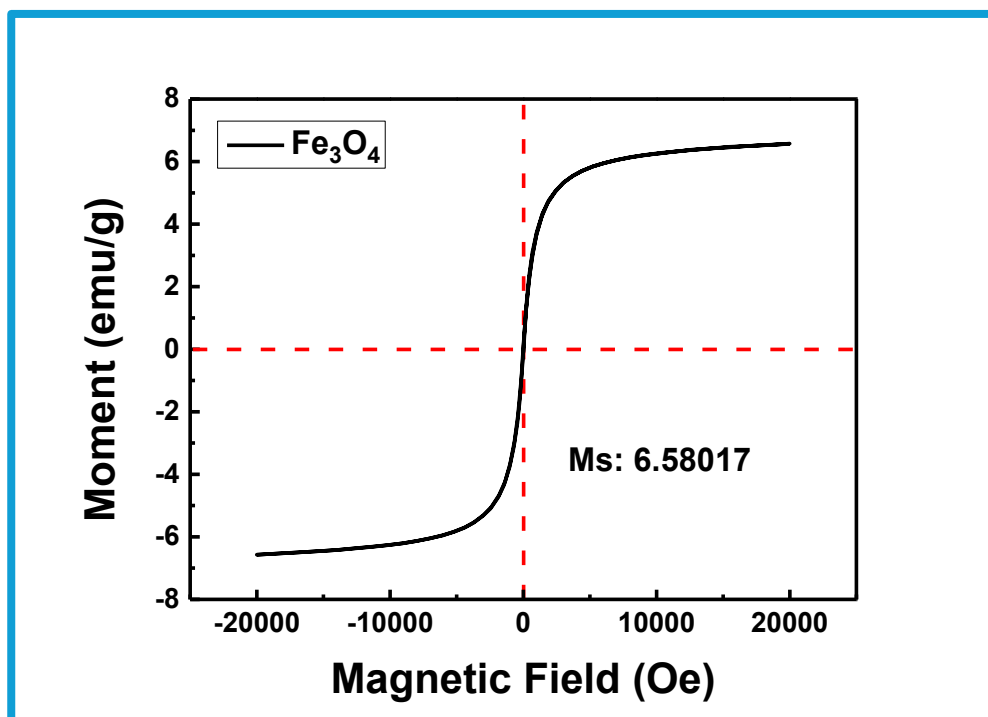


Figura 43. Curva de histéresis de las nanopartículas de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$.

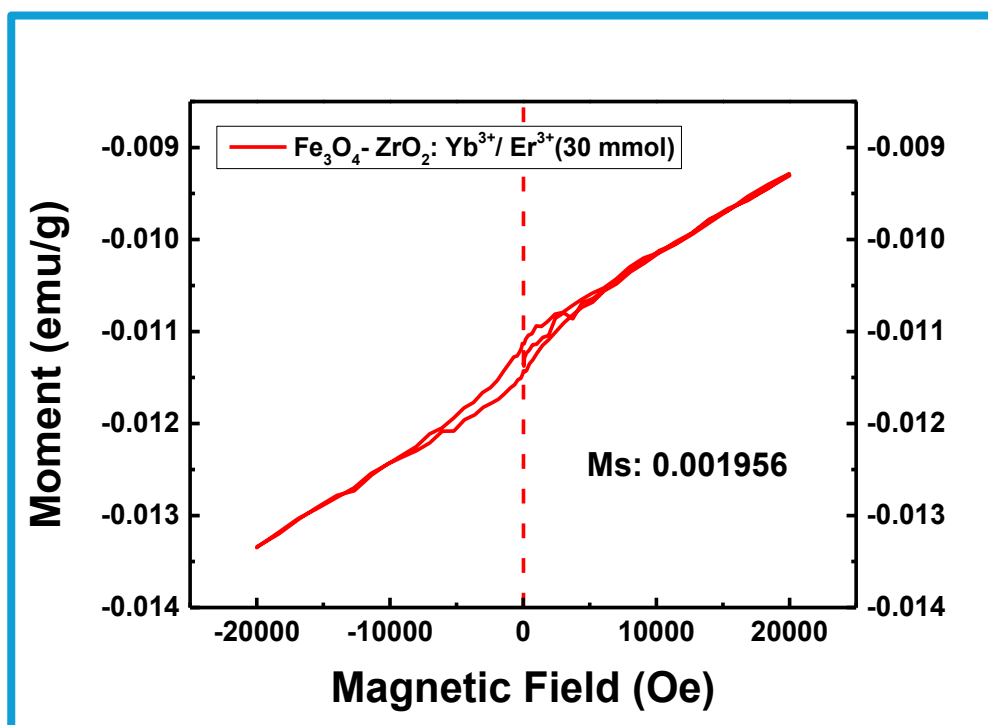


Figura 44. Efecto del magnetismo con respecto a la temperatura.

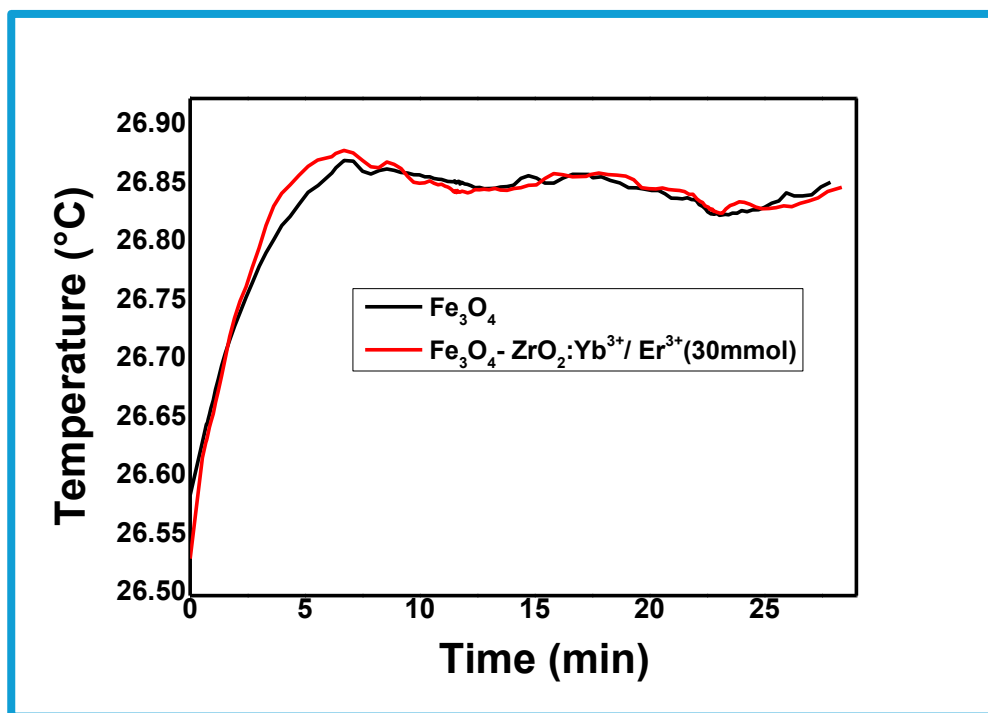


Figura 45. Efecto del magnetismo con respecto a la temperatura.

CONCLUSIONES

En la presente tesis se logró evaluar el efecto de concentración de dopantes en las propiedades estructurales, fotoluminiscentes y fototérmicas bajo excitación en el infrarrojo cercano (NIR) de las nanopartículas de conversión ascendente $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{--Er}^{3+}$ y $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}\text{--Tm}^{3+}$. El análisis de difracción de rayos X confirmó la formación de ZrO_2 predominantemente monoclinico con contribuciones tetragonales menores, mientras que la microscopía electrónica de barrido reveló nanopartículas semiesféricas con una distribución homogénea de lantánidos. Bajo irradiación láser de 975 nm, los iones Yb^{3+} permitieron la transferencia de energía a los iones activadores Er^{3+} o Tm^{3+} generando emisiones de conversión ascendente características en el visible y el NIR. Además, las mediciones fototérmicas mostraron un aumento de la temperatura dependiente de la concentración, alcanzando hasta 110,2 °C para las nanopartículas dopadas con Er^{3+} y 107,6 °C para las dopadas con Tm^{3+} tras 3 minutos de irradiación. El rendimiento fototérmico dependió en gran medida de la concentración de lantánidos, ya que mejoró la absorción NIR y promovió vías de relajación no radiativa mediante procesos de relajación cruzada, mejorando la generación de calor y modulando la intensidad de la emisión. Estos resultados demuestran que la concentración de dopante desempeña un papel fundamental en el equilibrio de la salida luminiscente y la eficiencia de conversión térmica, lo que proporciona una estrategia eficaz para optimizar nanoplateformas multifuncionales para aplicaciones integradas de imagen óptica y terapia fototérmica.

De manera simultánea se logró la síntesis, integración y caracterización exitosa de una plataforma magneto-luminiscente basada en nanopartículas híbridas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{--ZrO}_2\text{: Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, demostrando su viabilidad como sistema multifuncional con potencial en escaneo biomédico e hipertermia fototérmica.

En primer lugar, se optimizó la síntesis de nanopartículas fotoluminiscentes de ZrO_2 dopadas con lantánidos mediante el método sol-gel. El análisis estructural evidenció que la incorporación de Yb^{3+} y Er^{3+} en la red de ZrO_2 no altera significativamente la estructura cristalina, aunque produce ligeros desplazamientos en los planos característicos debido a diferencias en radios iónicos. La caracterización morfológica reveló partículas cuasi-esféricas con tamaños controlables en el rango nanométrico, mientras que los análisis FTIR y Raman confirmaron la adecuada eliminación de residuos orgánicos tras el tratamiento

térmico y la estabilidad de la matriz huésped. Desde el punto de vista óptico, las nanopartículas $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ mostraron emisiones intensas por conversión ascendente bajo excitación NIR (975 nm), con bandas características en las regiones verde y roja asociadas a las transiciones electrónicas del Er^{3+} . Se determinó que la concentración óptima correspondió a 2% mol de Yb^{3+} y 0.8% mol de Er^{3+} . La síntesis de nanopartículas magnéticas de Fe_3O_4 mediante descomposición térmica permitió obtener partículas monodispersas, con morfología esférica y comportamiento superparamagnético, confirmado cualitativamente y posteriormente mediante magnetometría. La integración de ambas fases mediante el método Stöber modificado condujo a la formación de heteroestructuras tipo núcleo@coraza $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, confirmadas estructuralmente por DRX y FTIR. Se demostró que el incremento del espesor de la capa de ZrO_2 reduce progresivamente la magnetización de saturación, pasando de 6.58 emu/g en la magnetita pura hasta valores del orden de 10^{-3} emu/g en las partículas recubiertas, evidenciando un compromiso estructural entre funcionalidad magnética y óptica. No obstante, el comportamiento super-paramagnético se conservó, permitiendo su potencial uso como vectores guiados magnéticamente. En cuanto a la respuesta fototérmica de la plataforma híbrida, se observó que bajo excitación a 808 nm el núcleo de Fe_3O_4 es el principal responsable del calentamiento, alcanzando temperaturas cercanas a 98 °C, mientras que el aumento del espesor de ZrO_2 actúa como barrera térmica disminuyendo la disipación. En contraste, bajo excitación a 975 nm, la presencia de Yb^{3+} en la coraza favorece un incremento significativo de la temperatura, alcanzando valores superiores a 100 °C e incluso hasta 200 °C con mayores concentraciones de zirconia dopada, confirmando la contribución activa de la fase luminiscente al efecto fototérmico. De manera global, los resultados demuestran que es posible modular de forma controlada las propiedades magnéticas, luminiscentes y térmicas mediante el ajuste de la composición, la concentración de dopantes y el espesor de la coraza.

Finalmente, esta investigación consolida el diseño de heteroestructuras magneto-fotónicas basadas en matrices de baja energía fonónica como ZrO_2 , incorporando lantánidos sensibilizadores/activadores en combinación con núcleos magnéticos super-paramagnéticos. La plataforma desarrollada constituye una base sólida para futuras evaluaciones biológicas *in vitro* e *in vivo*, así como para la optimización de sistemas dirigidos a imagenología óptica, escaneo biomédico multimodal y terapia fototérmica controlada.

REFERENCIAS.

- Aguilar-Tapia, A., Zanella, R., Aguilar-Tapia, A., & Zanella, R. (2017). Las nanopartículas bimetálicas y algunas de sus aplicaciones. *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, 10(19), 72-92.
<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2017.19.61783>
- Agustoni, F., Suda, K., Yu, H., Ren, S., Rivard, C. J., Ellison, K., Caldwell, C., Rozeboom, L., Brovsky, K., & Hirsch, F. R. (2019). EGFR-directed monoclonal antibodies in combination with chemotherapy for treatment of non-small-cell lung cancer: An updated review of clinical trials and new perspectives in biomarkers analysis. *Cancer Treatment Reviews*, 72, 15-27. <https://doi.org/10.1016/j.ctrv.2018.08.002>
- Alvear, D., Galeas, S., Guerrero, V. H., Debut, A., Alvear, D., Galeas, S., Guerrero, V. H., & Debut, A. (2017). Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Magnetita. *Revista Politécnica*, 39(2), 61-66.
- Andrade-Guel, M. L., Cabello-Alvarado, C. J., Ávila-Orta, C. A., Andrade-Guel, M. L., Cabello-Alvarado, C. J., & Ávila-Orta, C. A. (2019a). Dióxido de zirconio: Alternativas de síntesis y aplicaciones biomédicas. *CienciaUAT*, 14(1), 18-30.
<https://doi.org/10.29059/cienciauat.v14i1.1152>
- Arafati, A., Borhani, E., Nourbakhsh, S. M. S., & Abdoos, H. (2019). Synthesis and characterization of tetragonal / monoclinic mixed phases nanozirconia powders. *Ceramics International*, 45(10), 12975-12982.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.225>
- Balabhadra, S., Debasu, M. L., Brites, C. D. S., Ferreira, R. A. S., & Carlos, L. D. (2018). Eficiencia de conversión de radiación a calor en nanopartículas de conversión

- ascendente de $\text{SrF}_2: \text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$. *Optical Materials*, 83, 1-6.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.069>
- Ballesteros, L. A. E., & Retama, D. J. R. (s. f.). *TRABAJO FIN DE GRADO PRINCIPIOS DE FLUORESCENCIA*. 20.
- Bartusik-Aebisher, D., Mielnik, M., Cieřlar, G., Chodurek, E., Kawczyk-Krupka, A., & Aebisher, D. (2022). Photon Upconversion in Small Molecules. *Molecules*, 27(18), 5874. <https://doi.org/10.3390/molecules27185874>
- BAUTISTA MONCADA, GEMA.pdf. (s. f.). Recuperado 21 de mayo de 2022, de <https://idus.us.es/bitstream/handle/11441/91948/BAUTISTA%20MONCADA%2C%20GEMA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Cabral, H., Miyata, K., Osada, K., & Kataoka, K. (2018). Block Copolymer Micelles in Nanomedicine Applications. *Chemical Reviews*, 118(14), 6844-6892.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00199>
- Casas Garrido, D. (2021). *NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS-FLUORESCENTES DE MATRIZ PROTEICA PARA DRUG-DELIVERY*.
<http://tauja.ujaen.es/jspui/handle/10953.1/15173>
- Castellanos-Rubio, I., Insausti, M., Garaio, E., Muro, I. G. de, Plazaola, F., Rojo, T., & Lezama, L. (2014). Fe_3O_4 nanoparticles prepared by the seeded-growth route for hyperthermia: Electron magnetic resonance as a key tool to evaluate size distribution in magnetic nanoparticles. *Nanoscale*, 6(13), 7542-7552.
<https://doi.org/10.1039/C4NR00646A>
- Ceja-Fdez, A., López-Luke, T., Oliva, J., Vivero-Escoto, J., Gonzalez-Yebra, A. L., Rojas, R. A. R., Martínez-Pérez, A., & de la Rosa, E. (2015a). Labeling of HeLa cells

- using $\text{ZrO}_2\text{: Yb}^{3+} - \text{Er}^{3+}$ nanoparticles with upconversion emission. *Journal of Biomedical Optics*, 20(4), 046006. <https://doi.org/10.1117/1.JBO.20.4.046006>
- Chen, Z., Yin, J.-J., Zhou, Y.-T., Zhang, Y., Song, L., Song, M., Hu, S., & Gu, N. (2012). Dual Enzyme-like Activities of Iron Oxide Nanoparticles and Their Implication for Diminishing Cytotoxicity. *ACS Nano*, 6(5), 4001-4012. <https://doi.org/10.1021/nm300291r>
- Ćirić, A., Sekulić, M., Shah, K., Chakrabarty, B. S., & Dramićanin, M. D. (2021). Upconversion photoluminescence of sub-micron lanthanum oxysulfide particles co-doped with $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ synthesized by optimized combustion technique. *Optical Materials*, 120, 111417. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111417>
- Coene, A., & Leliaert, J. (2022). Magnetic nanoparticles in theranostic applications. *Journal of Applied Physics*, 131(16), 160902. <https://doi.org/10.1063/5.0085202>
- Coral, D. F., & Mera, J. A. (2017). A Guide to Study Iron Oxide Magnetic Nanoparticles with Biomedical Applications. Part I. *Ingeniería y Ciencia*, 13(25), 229-249. <https://doi.org/10.17230/ingciencia.13.25.10>
- de Jesús Ibarra-Sánchez, J., López-Luke, T., Ramírez-García, G., Sidhik, S., Córdova-Fraga, T., de Jesús Bernal-Alvarado, J., Cano, M. E., Torres-Castro, A., & de la Rosa, E. (2018a). Síntesis y caracterización de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{: Yb}^{3+}\text{: Er}^{3+}$ con propiedades magnéticas y ópticas para aplicaciones de hipertermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 465, 406-411. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.091>
- de Lucas, M. M.-C., & Laurenti, M. (s. f.). *TRABAJO FIN DE GRADO*. 20.

- Deatsch, A. E., & Evans, E. E. (2014). Heating efficiency in magnetic nanoparticle hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 354, 163-172.
<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.11.006>
- Dhawan, U., Tseng, C.-L., Wang, H.-Y., Hsu, S.-Y., Tsai, M.-T., & Chung, R.-J. (2021). Assessing Suitability of Co@Au Core/Shell Nanoparticle Geometry for Improved Theranostics in Colon Carcinoma. *Nanomaterials*, 11(8), Article 8.
<https://doi.org/10.3390/nano11082048>
- Dolai, J., Ray, R., Ghosh, S., Maity, A., & Jana, N. R. (2024). Optical Nanomaterials for Advanced Bioimaging Applications. *ACS Applied Optical Materials*, 2(1), 1-14.
<https://doi.org/10.1021/acsaom.3c00357>
- Dong, B., Xu, S., Sun, J., Bi, S., Li, D., Bai, X., Wang, Y., Wang, L., & Song, H. (2011a). Multifunctional NaYF₄: Yb³⁺, Er³⁺@Ag core/shell nanocomposites: integration of upconversion imaging and photothermal therapy. *Journal of Materials Chemistry*, 21(17), 6193-6200. <https://doi.org/10.1039/C0JM04498A>
- Du, P., Wei, Y., Liang, Y., An, R., Liu, S., Lei, P., & Zhang, H. (2024). Near-Infrared-Responsive Rare Earth Nanoparticles for Optical Imaging and Wireless Phototherapy. *Advanced Science*, 11(8), e2305308.
<https://doi.org/10.1002/advs.202305308>
- Durazo, E., & Viana, M. teresa. (2015). *Inmovilización de proteasas en nanopartículas*.
- Dutz, S. (2016). Are Magnetic Multicore Nanoparticles Promising Candidates for Biomedical Applications? *IEEE Transactions on Magnetics*, 52(9), 1-3.
<https://doi.org/10.1109/TMAG.2016.2570745>
- Espinola-Portilla, F., d'Orlyé, F., Molina González, J. A., Trapiella-Alfonso, L., Gutiérrez-Granados, S., Varenne, A., & Ramírez-García, G. (2025). Upconverting/magnetic

Janus-like nanoparticles integrated into spiropyran micelle-like nanocarriers for NIR light- and pH- responsive drug delivery, photothermal therapy and biomedical imaging. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 249, 114501.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2025.114501>

Espinola-Portilla, F., Serrano-Torres, O., Hurtado-López, G. F., Sierra, U., Varenne, A., d'Orlyé, F., Trapiella-Alfonso, L., Gutiérrez-Granados, S., & Ramírez-García, G. (2021). Superparamagnetic iron oxide nanoparticles functionalized with a binary alkoxysilane array and poly(4-vinylpyridine) for magnetic targeting and pH-responsive release of doxorubicin. *New Journal of Chemistry*, 45(7), 3600-3609.

<https://doi.org/10.1039/D0NJ05227B>

Estelrich, J., & Busquets, M. A. (2018). Iron Oxide Nanoparticles in Photothermal Therapy. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 23(7), 1567.

<https://doi.org/10.3390/molecules23071567>

Fang, W., Wang, Z., Xie, Q., Liu, Y., & Wu, D. (2019). Formación de nanocompuestos $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{ZrO}_2$ y su desempeño como adsorbente magnético para la captación de fosfato: Influencias del pH final y la velocidad de agitación durante el proceso de síntesis. *Chemical Engineering Research and Design*, 145, 194-202.

<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.03.013>

Fernandez Afonso, Y., Maury Toledo, A., García Zaldívar, O., Hernández Landaverde, M. A., Ramírez Bon, R., Yañez Limón, J. M., Díaz Castañón, S., González Alfaro, Y., & Calderón Piñar, F. de P. (2017). *Magnetic properties and size distribution of magnetite nanoparticles covered by oleic acid*.

<https://repositorio.ipicyt.edu.mx///handle/11627/4842>

- Flores, I., Chapa, C., Navarro, J., Reyes, J., Castrejón-Parga, K., Carrillo-Castillo, A., & García Casillas, P. E. (2015). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita substituida con cobalto como mediador termico en hipertermia*.
- Flores Rojas, D. (2018). *Síntesis y caracterización de nanopartículas de magnetita recubiertas para aplicaciones biomédicas*.
<http://ri.uaemex.mx/handle/20.500.11799/94969>
- Flores-Urquizo, I. A., García-Casillas, P., Chapa-González, C., Flores-Urquizo, I. A., García-Casillas, P., & Chapa-González, C. (2017). Desarrollo de nanopartículas magnéticas Fe₃O₄ (X= Fe, Co y Ni) recubiertas con amino silano. *Revista mexicana de ingeniería biomédica*, 38(1), 402-411.
<https://doi.org/10.17488/rmib.38.1.36>
- Ghosh, R., Pradhan, L., Devi, Y. P., Meena, S. S., Tewari, R., Kumar, A., Sharma, S., Gajbhiye, N. S., Vatsa, R. K., Pandey, B. N., & Ningthoujam, R. S. (2011). Induction heating studies of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles capped with oleic acid and polyethylene glycol for hyperthermia. *Journal of Materials Chemistry*, 21(35), 13388-13398. <https://doi.org/10.1039/C1JM10092K>
- Gregorio-Jáuregui, K. M., Rivera-Salinas, J. E., Saade, H., López-Campos, R. G., Martínez-Hernández, J. L., & Ilina, A. (s. f.). *C.4 Las nanopartículas magnéticas y sus múltiples aplicaciones*. 15.
- Guasamucare, R., Arizaga, L., & Pereira, J. (2020). *Estado del arte sobre nanopartículas bimetalicas con estructura núcleo-coraza: Clasificación, propiedades, síntesis, caracterización y aplicaciones*. <http://localhost:8080/xmlui/handle/654321/4804>

- Guo, Y., Wang, D., & Wang, F. (2015). Effect of Li⁺ ions doping on microstructure and upconversion luminescence of CeO₂:Er³⁺ translucent ceramics. *Optical Materials*, 42, 390-393. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.01.033>
- Han, X., Xu, K., Taratula, O., & Farsad, K. (2019). Applications of nanoparticles in biomedical imaging. *Nanoscale*, 11(3), 799-819. <https://doi.org/10.1039/C8NR07769J>
- Han, Y., & Zhu, J. (2013). Surface Science Studies on the Zirconia-Based Model Catalysts. *Topics in Catalysis*, 56(15), 1525-1541. <https://doi.org/10.1007/s11244-013-0156-5>
- Herrera R, A., Alonso S, A., Lopez L, T., Zarate M, J., Nolasco A, D., Rivera M, T., Ramirez G, G., & Sociedad Mexicana de Irradiacion y Dosimetria, C. de M. (Mexico). (2023). *Study of photoluminescence and optically stimulated luminescence of ZrO₂: Yb-Tm-Li nano crystals*. <https://inis.iaea.org/records/de010-vgf55>
- Herrera-Rodríguez, A., López-Luke, T., Ramírez-García, G., Ceja-Fdez, A., Barrientos, S., Arellano, V. H. R., & Zarate-Medina, J. (2023). Enhancement of NIR emission varying thulium of ZrO₂:2Yb³⁺-xTm³⁺ nanoparticles by sonochemical method. *Nanoengineering: Fabrication, Properties, Optics, Thin Films, and Devices XX*, 12653, 112-121. <https://doi.org/10.1117/12.2677059>
- Hugounenq, P., Levy, M., Alloyeau, D., Lartigue, L., Dubois, E., Cabuil, V., Ricolleau, C., Roux, S., Wilhelm, C., Gazeau, F., & Bazzi, R. (2012). Iron Oxide Monocrystalline Nanoflowers for Highly Efficient Magnetic Hyperthermia. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(29), 15702-15712. <https://doi.org/10.1021/jp3025478>
- Ibarra Hurtado, J. M. (2018). *Nanoplateformas multifuncionales a base de polímeros biocompatibles y biodegradables como agentes teragnósticos potenciales*. IBARRA

HURTADO, JAIME MANUEL.

<http://repositorioinstitucional.uson.mx/handle/20.500.12984/6199>

Ibarra, J., Melendres, J., Almada, M., Burboa, M. G., Taboada, P., Juárez, J., & Valdez, M.

A. (2015). Synthesis and characterization of magnetite/PLGA/chitosan nanoparticles. *Materials Research Express*, 2(9), 095010.

<https://doi.org/10.1088/2053-1591/2/9/095010>

Item 1025/494 | Repositorio CIQA. (2018, mayo 11).

<https://ciqa.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1025/494>

Kamis, N., Jiann, L., Rawi, N. A., & Shafie, S. (2024). The Impacts of Suction and Partial

Slip on Ferrohydrodynamics Hybrid Ferrofluid ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CoFe}_2\text{O}_4$) over an Inclined Stretching Sheet. *BioNanoScience*, 14, 3241-3253. <https://doi.org/10.1007/s12668-024-01388-y>

Khalid, A., Ahmed, R. M., Taha, M., & Soliman, T. S. (2023). Nanopartículas de Fe_3O_4 y

núcleo-capa de $\text{Fe}_3\text{O}_4 @ \text{SiO}_2$: Síntesis, propiedades ópticas estructurales, morfológicas, lineales y no lineales. *Journal of Alloys and Compounds*, 947, 169639. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169639>

Landi, G. T., Arantes, F. R., Cornejo, D. R., Bakuzis, A. F., Andreu, I., & Natividad, E.

(2017). AC susceptibility as a tool to probe the dipolar interaction in magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 421, 138-151.

<https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.08.011>

Larkin, P. (2017). *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier.

Li, C., Du, J., Jiang, G., Gong, J., Zhang, Y., Yao, M., Wang, J., Wu, L., & Tang, B. Z.

(2024). White-light activatable organic NIR-II luminescence nanomaterials for

- imaging-guided surgery. *Nature Communications*, 15(1), 5832.
<https://doi.org/10.1038/s41467-024-50202-6>
- Li, H., Liu, H., Wong, K.-L., & H. All, A. (2024). Lanthanide-doped upconversion nanoparticles as nanoprobes for bioimaging. *Biomaterials Science*, 12(18), 4650-4663. <https://doi.org/10.1039/D4BM00774C>
- Li, M., Xie, T., Tu, X., Xu, J., Lei, R., Zhao, S., & Xu, S. (2019). Efectos de la concentración de dopaje y la densidad de excitación sobre los comportamientos termométricos ópticos en nanocristales de conversión ascendente de ZrO₂ co-dopados con Ho³⁺/Yb³⁺. *Optical Materials*, 97, 109478.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109478>
- Li, Z., Wang, L., Wang, Z., Liu, X., & Xiong, Y. (2011). Modification of NaYF₄: Yb, Er@SiO₂ Nanoparticles with Gold Nanocrystals for Tunable Green-to-Red Upconversion Emissions. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(8), 3291-3296.
<https://doi.org/10.1021/jp110603r>
- Liu, X., Ye, L., Du, Y., & Zhao, L. (2020). Estructura orgánica metálica derivada de núcleo-capa hueco CoS x @NiCo-LDH como electrodo avanzado para supercondensadores de alto rendimiento. *Materials Letters*, 258, 126812.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126812>
- López-Luke, T., De la Rosa, E., Salas, P., Angeles-Chavez, C., Díaz-Torres, L. A., & Bribiesca, S. (2007a). Enhancing the Up-Conversion Emission of ZrO₂: Er³⁺ Nanocrystals Prepared by a Micelle Process. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(45), 17110-17117. <https://doi.org/10.1021/jp072957v>

- Luo, R., Zhang, C., Zhang, Z., Ren, P., Xu, Z., & Liu, Y. (2025). NIR-II upconversion nanomaterials for biomedical applications. *Nanoscale*, 17(6), 2985-3002.
<https://doi.org/10.1039/D4NR04445B>
- Ma, S., Xie, J., Wang, L., Zhou, Z., Luo, X., Yan, J., & Ran, G. (2021). Hetero-Core-Shell BiNS-Fe@Fe as a Potential Theranostic Nanoplatfrom for Multimodal Imaging-Guided Simultaneous Photothermal-Photodynamic and Chemodynamic Treatment. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13(9), 10728-10740.
<https://doi.org/10.1021/acsami.0c21579>
- Maity, D., Ding, J., & Xue, J.-M. (2008). Synthesis of magnetite nanoparticles by thermal decomposition: Time, temperature, surfactant and solvent effects. *Functional Materials Letters*, 01(03), 189-193. <https://doi.org/10.1142/S1793604708000381>
- Mendelsohn, J., & Baselga, J. (2000). The EGF receptor family as targets for cancer therapy. *Oncogene*, 19(56), 6550-6565. <https://doi.org/10.1038/sj.onc.1204082>
- Méndez-Rojas, M. A. (2016). Universidad de las Américas Puebla. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 9(16), 106.
<https://doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2016.16.56905>
- Meng, Z., Wei, F., Ma, W., Yu, N., Wei, P., Wang, Z., Tang, Y., Chen, Z., Wang, H., & Zhu, M. (2016). Design and Synthesis of “All-in-One” Multifunctional FeS₂ Nanoparticles for Magnetic Resonance and Near-Infrared Imaging Guided Photothermal Therapy of Tumors. *Advanced Functional Materials*, 26(45), 8231-8242. <https://doi.org/10.1002/adfm.201603776>
- Mhlanga, N., Mphuthi, N., Van der Walt, H., Nyembe, S., Mokhena, T., & Sikhwivhilu, L. (2024). Nanostructures and nanoparticles as medical diagnostic imaging contrast

agents: A review. *Materials Today Chemistry*, 40, 102233.

<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2024.102233>

Molina-González, J., Arellano-Morales, A., Meza, O., Ramírez-García, G., & Desirena, H. (2021). An anti-counterfeiting strategy based on thermochromic pigment activated by highly Yb^{3+} doped photothermal particles. *Journal of Alloys and Compounds*, 850, 156709. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156709>

Molina-González, J., Rivera, A. A., & Ramírez-García, G. (2024). A solvothermal method for the synthesis of dual paramagnetic and upconverting luminescent $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Ln}^{3+}@ \text{NaGdF}_4$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ or Tm^{3+}) core@ shell nanoparticles. *Ceramics International*, 50(21), 44339-44346.

Montero, C. Á., & Retama, J. R. (s. f.). *TRABAJO FIN DE GRADO PRINCIPIOS DE FLUORESCENCIA EN PARTÍCULAS DE CONVERSIÓN ASCENDENTE Y APLICACIONES BIOMÉDICAS*. 20.

Morales, I., Costo, R., Mille, N., Silva, G. B. D., Carrey, J., Hernando, A., Presa, P. D. la, Morales, I., Costo, R., Mille, N., Silva, G. B. D., Carrey, J., Hernando, A., & Presa, P. D. la. (2018). High Frequency Hysteresis Losses on $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 : Susceptibility as a Magnetic Stamp for Chain Formation. *Nanomaterials*, 8(12). <https://doi.org/10.3390/nano8120970>

Noval, V. E., Puentes, C. O., & Carriazo, J. G. (2017). Magnetita (Fe_3O_4): Una estructura inorgánica con múltiples aplicaciones en catálisis heterogénea. *Revista Colombiana de Química*, 46(1), 42-59.

Obaidat, I. M., Issa, B., & Haik, Y. (2015). Magnetic Properties of Magnetic Nanoparticles for Efficient Hyperthermia. *Nanomaterials*, 5(1), Article 1. <https://doi.org/10.3390/nano5010063>

- Prakashbabu, D., Ramalingam, H. B., Krishna, R. H., Nagabhushana, B. M., Shivakumara, C., Munirathnam, K., & Ponkumar, S. (2017). A potential white light emitting cubic $\text{ZrO}_2\text{:Dy}^{3+}$, Li^+ nano phosphors for solid state lighting applications. *Journal of Luminescence*, 192, 496-503. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.015>
- Priyanka, P., & Hemalatha, S. (2025). Nanomaterials for Bio-Imaging and Cancer Theranostics. *Current Pharmacology Reports*, 11(1), 48. <https://doi.org/10.1007/s40495-025-00428-9>
- Rajan, A., Sharma, M., & Sahu, N. K. (2020). Assessing magnetic and inductive thermal properties of various surfactants functionalised Fe_3O_4 nanoparticles for hyperthermia. *Scientific Reports*, 10(1), 15045. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-71703-6>
- Ramírez-García, G., Díaz Cervantes, E., Mounzer, O., De la Rosa, E., López Luke, T., & de la Cruz, F. N. (2019a). A Turn-On Luminescence Method for Phosphate Determination Based on Fast Green-Functionalized ZrO_2 : Yb, Er@ ZrO_2 Core@Shell Upconversion Nanoparticles. *Analytical Chemistry*, 91(22), 14657-14665. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b03817>
- Ramírez-García, G., Rosa, E. D. la, López-Luke, T., Panikar, S. S., & Salas, P. (2019a). Controlling trapping states on selective theranostic core@shell (NaYF_4 : Yb, Tm@ TiO_2 - ZrO_2) nanocomplexes for enhanced NIR-activated photodynamic therapy against breast cancer cells. *Dalton Transactions*, 48(27), 9962-9973. <https://doi.org/10.1039/C9DT00482C>
- Reddy, Ch. V., Babu, B., Reddy, I. N., & Shim, J. (2018). Síntesis y caracterización de nanopartículas de ZrO_2 tetragonal puro con actividad fotocatalítica mejorada.

- Ceramics International*, 44(6), 6940-6948.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.123>
- Rivas Aiello, M. B. (2018). *Síntesis de nanopartículas de oro y plata para su aplicación en terapias alternativas de cáncer: Terapia fotodinámica y terapia fototérmica*.
<https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/80595>
- Sanchez, F. (2016). *Síntesis Nanopartículas*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.14474.88000>
- Shen, S., Kong, F., Guo, X., Wu, L., Shen, H., Xie, M., Wang, X., Jin, Y., & Ge, Y. (2013). CMCTS stabilized Fe₃O₄ particles with extremely low toxicity as highly efficient near-infrared photothermal agents for in vivo tumor ablation. *Nanoscale*, 5(17), 8056-8066. <https://doi.org/10.1039/C3NR01447A>
- Shen, Y., Wu, C., Uyeda, T. Q. P., Plaza, G. R., Liu, B., Han, Y., Lesniak, M. S., & Cheng, Y. (2017). Elongated Nanoparticle Aggregates in Cancer Cells for Mechanical Destruction with Low Frequency Rotating Magnetic Field. *Theranostics*, 7(6), 1735-1748. <https://doi.org/10.7150/thno.18352>
- Shubayev, V. I., Pisanic, T. R., & Jin, S. (2009). Magnetic nanoparticles for theragnostics. *Advanced Drug Delivery Reviews, Identifying and Assessing Biomaterial Nanotoxicity in Translational Research for Preclinical Drug Development*, 61(6), 467-477. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2009.03.007>
- Silva, F. A. S. da, Rojas, E. E. G., Romero, S., & Campos, M. F. de. (2014). Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia: Synthesis, Surface Modification by Polyethylene Glycol and Characterization. *Materials Science Forum*, 802, 535-539.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.802.535>

- Sousa, W. J., Viana, B. C., Soares, J. M., da Silva, R. B., Peña-Garcia, R., & Padrón-Hernández, E. (2023). Magnetic properties as a function of temperature of La and Gd co-doped YIG nanoparticles. *Results in Physics*, 53, 107004. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2023.107004>
- Strek, W., Marciniak, L., Bednarkiewicz, A., Lukowiak, A., Wiglusz, R., & Hreniak, D. (2011). White emission of lithium ytterbium tetrphosphate nanocrystals. *Optics Express*, 19(15), 14083-14092. <https://doi.org/10.1364/OE.19.014083>
- Tayeb Oskoie, P., & Mansoori, Y. (2018). Fe₃O₄@ZrO₂-SO₃H Nanoparticles: A new magnetically retrievable catalyst for esterification of mono- and dicarboxylic acids. *Journal of Particle Science and Technology*, 4(1), 1-12. <https://doi.org/10.22104/jpst.2018.2694.1110>
- Thakur, H., Singh, S., Gathania, A. K., Singh, S. K., & Singh, R. K. (2023). Efecto del dopaje con Li +/K +/Zn²⁺ sobre las propiedades ópticas y de detección de temperatura del fósforo YVO₄ dopado con Tm³⁺ e Yb³⁺. *Ceramics International*, 49(15), 25935-25944. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.05.144>
- Thammannagowda, V. K., Shivanna, K. G. G., Panier, S., & Kalappa, P. (2025). A review on upconversion nanoparticles in biomedical applications via 3D printing, bioprinting, and photocuring techniques. *Next Materials*, 9, 101314. <https://doi.org/10.1016/j.nxmte.2025.101314>
- Tian, Y., Lu, F., Xing, M., Ran, J., Fu, Y., Peng, Y., & Luo, X. (2017a). Propiedades de luminiscencia de conversión ascendente de nanopartículas de núcleo-capa Y₂O₂S: Er³⁺@Y₂O₂S:Yb³⁺, Tm³⁺ preparadas mediante coprecipitación homogénea. *Optical Materials*, 64, 58-63. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.11.031>

- Urbina-Frías, A., López-Luke, T., Desirena, H., Salas, P., Torres-Castro, A., & De la Rosa, E. (2015). Cambio de emisión de verde a rojo en nanocristales tridopados de $\text{ZrO}_2\text{:Yb}^{3+}\text{--Er}^{3+}\text{--Bi}^{3+}$. *Optical Materials*, 48, 92-96.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.06.041>
- Villarraga, F. G. (s. f.). *NANOPARTÍCULAS METÁLICAS Y SUS APLICACIONES*. 11.
- Wang, B., Hu, S., Teng, Y., Chen, J., Wang, H., Xu, Y., Wang, K., Xu, J., Cheng, Y., & Gao, X. (2024). Current advance of nanotechnology in diagnosis and treatment for malignant tumors. *Signal Transduction and Targeted Therapy*, 9(1), 200.
<https://doi.org/10.1038/s41392-024-01889-y>
- Wang, J., Ming, T., Jin, Z., Wang, J., Sun, L.-D., & Yan, C.-H. (2014a). Photon energy up conversion through thermal radiation with the power efficiency reaching 16%. *Nature Communications*, 5(1), Article 1. <https://doi.org/10.1038/ncomms6669>
- Wang, Y.-X. J. (2011). Superparamagnetic iron oxide based MRI contrast agents: Current status of clinical application. *Quantitative Imaging in Medicine and Surgery*, 1(1), 350-340. <https://doi.org/10.3978/j.issn.2223-4292.2011.08.03>
- Wheeler, D. a., Adams, S. a., López-Luke, T., Torres-Castro, A., & Zhang, J. z. (2012). Magnetic Fe_3O_4 -Au core-shell nanostructures for surface enhanced Raman scattering. *Annalen Der Physik*, 524(11), 670-679.
<https://doi.org/10.1002/andp.201200161>
- Wu, W., Wang, Y., Wu, L., Zhang, H., Zhu, Z., Ta, S., Zhang, P., Xu, S., Goodman, B. A., & Deng, W. (2024). Ultraviolet and White Light Emissions from Multiphoton Upconversion Transitions in Yb/Tm/Ho Codoped Cubic Zirconia Single Crystals Excited by NIR. *ACS Photonics*, 11(7), 2824-2835.
<https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.4c00870>

- Yang, W., Zhang, Z., Zhang, T., Zhang, X., Shi, X., Li, C., Wang, X., Leng, Z., Jiang, X., Liu, H., Li, Y., Li, S., Lin, H., Huang, K., Zeng, F., Li, C., & Su, Z. (2022). White light emission and fluorescence enhancement of rare earth RE³⁺(Tb, Eu, Dy) doped CeF₃ nanoparticles. *Journal of Luminescence*, 242, 118535.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118535>
- Yi, M., Zhang, Y., Xu, J., Deng, D., Mao, Z., Meng, X., Shi, X., & Zhao, B. (2021). Surface-Enhanced Raman Scattering Activity of ZrO₂ Nanoparticles: Effect of Tetragonal and Monoclinic Phases. *Nanomaterials*, 11(9), 2162.
<https://doi.org/10.3390/nano11092162>
- Yu, X., Zhang, Q., Li, C., Xu, X., Yang, Z., & Hu, X. (2025). Effect of Alternating Magnetic Fields on the Tribological Behaviors of Steel/Steel Contact Under Dry Sliding Conditions. *Tribology Letters*, 73(2), 66. <https://doi.org/10.1007/s11249-025-02003-1>
- Yuan, J., Li, Y., Lu, G., Gao, Z., Wei, F., Qi, J., Sui, Y., Yan, Q., & Wang, S. (2023). Controlled Synthesis of Flower-like Hierarchical NiCo-Layered Double Hydroxide Integrated with Metal–Organic Framework-Derived Co@C for Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 15(30), 36143-36153.
<https://doi.org/10.1021/acsami.3c05061>
- Zhang, Y., Chen, H.-X., Duan, L., Fan, J.-B., Ni, L., & Ji, V. (2018). Un estudio comparativo de las propiedades estructurales y mecánicas de las fases cúbica, tetragonal, monoclinica y tres ortorrómbicas de ZrO₂. *Journal of Alloys and Compounds*, 749, 283-292. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.253>

- Zhang, Y., Zhu, X., & Zhang, Y. (2021). Exploring Heterostructured Upconversion Nanoparticles: From Rational Engineering to Diverse Applications. *ACS Nano*, 15(3), 3709-3735. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c09231>
- Zhao, Y., Xu, L., Guo, M., Li, Z., Wang, T., Xu, Z., Ye, J., & Wei, S. (2021). Efecto de la trietanolamina en el comportamiento de cristalización y la cinética del nano-t-ZrO₂ sintetizado mediante el método hidrotermal asistido por microondas. *Ceramics International*, 47(18), 26197-26204. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.027>
- Zheng, K., Liao, L., Zhang, Y., Tan, H., Liu, J., Li, C., & Jia, D. (2022). Hierarchical NiCo-LDH core/shell homostructural electrodes with MOF-derived shell for electrochemical energy storage. *Journal of Colloid and Interface Science*, 619, 75-83. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.03.056>
- Zhou, H.-P., Xu, C.-H., Sun, W., & Yan, C.-H. (2009). Clean and Flexible Modification Strategy for Carboxyl/Aldehyde-Functionalized Upconversion Nanoparticles and Their Optical Applications. *Advanced Functional Materials*, 19(24), 3892-3900. <https://doi.org/10.1002/adfm.200901458>
- Zhou, J., Lei, R., Wang, H., Chen, C., Chen, B., Pan, E., Zhao, S., & Xu, S. (2020). Er³⁺/Yb³⁺-Codoped ZrO₂ Nanocrystals as Ratiometric Luminescence Nanothermometers that Cover Three Biological Windows. *ACS Applied Nano Materials*, 3(1), 186-194. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01895>
- Zhou, J., Liu, Z., & Li, F. (2012). Upconversion nanophosphors for small-animal imaging. *Chemical Society Reviews*, 41(3), 1323-1349. <https://doi.org/10.1039/C1CS15187H>
- Zhu, F., Liu, W., Liu, Y., & Shi, W. (2020). Construction of porous interface on CNTs@NiCo-LDH core-shell nanotube arrays for supercapacitor applications.

Chemical Engineering Journal, 383, 123150.

<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123150>

Iris Andrea Coria Zamudio

Síntesis y Caracterización de una Plataforma Magneto Luminiscente de Fe₃O₄-ZrO₂ Yb³⁺, Ln³⁺ (Ln³⁺= Er³⁺, Tm³⁺) p...

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:578472707

Fecha de entrega

14 abr 2026, 11:18 a.m. GMT-6

Fecha de descarga

14 abr 2026, 11:27 a.m. GMT-6

Nombre del archivo

Síntesis y Caracterización de una Plataforma Magneto Luminiscente de Fe₃O₄-ZrO₂ Yb³⁺, Ln³⁺ (....pdf

Tamaño del archivo

3.1 MB

99 páginas

27.291 palabras

152.508 caracteres

12% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Filtrado desde el informe

- Texto citado
- Texto mencionado
- Coincidencias menores (menos de 10 palabras)

Fuentes principales

- 11%  Fuentes de Internet
- 8%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alerta de integridad para revisión

-  **Texto oculto**
282 caracteres sospechosos en N.º de páginas
El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Iris Andrea Coria Zamudio

Síntesis y Caracterización de una Plataforma Magneto Luminiscente de Fe₃O₄-ZrO₂ Yb³⁺, Ln³⁺ (Ln³⁺= Er³⁺, Tm³⁺) p...

 Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Detalles del documento

Identificador de la entrega

trn:oid:::3117:578472707

Fecha de entrega

14 abr 2026, 11:18 a.m. GMT-6

Fecha de descarga

14 abr 2026, 11:24 a.m. GMT-6

Nombre del archivo

Síntesis y Caracterización de una Plataforma Magneto Luminiscente de Fe₃O₄-ZrO₂ Yb³⁺, Ln³⁺ (....pdf

Tamaño del archivo

3.1 MB

99 páginas

27.291 palabras

152.508 caracteres

25% Similitud general

El total combinado de todas las coincidencias, incluidas las fuentes superpuestas, para ca...

Fuentes principales

- 23%  Fuentes de Internet
- 17%  Publicaciones
- 0%  Trabajos entregados (trabajos del estudiante)

Marcas de integridad

N.º de alerta de integridad para revisión



Texto oculto

282 caracteres sospechosos en N.º de páginas

El texto es alterado para mezclarse con el fondo blanco del documento.

Los algoritmos de nuestro sistema analizan un documento en profundidad para buscar inconsistencias que permitirían distinguirlo de una entrega normal. Si advertimos algo extraño, lo marcamos como una alerta para que pueda revisarlo.

Una marca de alerta no es necesariamente un indicador de problemas. Sin embargo, recomendamos que preste atención y la revise.

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



A quien corresponda,

Por este medio, quien abajo firma, bajo protesta de decir verdad, declara lo siguiente:

- Que presenta para revisión de originalidad el manuscrito cuyos detalles se especifican abajo.
- Que todas las fuentes consultadas para la elaboración del manuscrito están debidamente identificadas dentro del cuerpo del texto, e incluidas en la lista de referencias.
- Que, en caso de haber usado un sistema de inteligencia artificial, en cualquier etapa del desarrollo de su trabajo, lo ha especificado en la tabla que se encuentra en este documento.
- Que conoce la normativa de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, en particular los Incisos IX y XII del artículo 85, y los artículos 88 y 101 del Estatuto Universitario de la UMSNH, además del transitorio tercero del Reglamento General para los Estudios de Posgrado de la UMSNH.

Datos del manuscrito que se presenta a revisión		
Programa educativo	Doctorado en ciencias en metalurgia y ciencias de los materiales, Instituto de investigación en metalurgia y materiales, Universidad michoacana de san Nicolás de hidalgo.	
Título del trabajo	Síntesis y Caracterización de una Plataforma Magneto Luminiscente de Fe ₃ O ₄ -ZrO ₂ : Yb ³⁺ , Ln ³⁺ (Ln ³⁺ = Er ³⁺ , Tm ³⁺) para el Escaneo Biomédico y Terapia Fototérmica.	
	Nombre	Correo electrónico
Autor/es	M.C. Iris Andrea Coria Zamudio.	0853512b@umich.mx
Director	Dra. Tzarara López Luke.	tzarara@umich.mx
Codirector	Dr. Gonzalo Ramírez García.	gonzalo.ramirez@fata.unam.mx
Coordinador del programa	Dr. Jorge Alejandro Verduzco Martínez.	jorge.verduzco@umich.mx

Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Asistencia en la redacción	NO	

Formato de Declaración de Originalidad y Uso de Inteligencia Artificial

Coordinación General de Estudios de Posgrado
Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo



Uso de Inteligencia Artificial		
Rubro	Uso (sí/no)	Descripción
Traducción al español	NO	
Traducción a otra lengua	NO	
Revisión y corrección de estilo	NO	
Análisis de datos	SI	Procesamiento de datos en softwares: Origin 9.1, Digital Microscopy, Image J, Index Match, Excel
Búsqueda y organización de información	SI	Gestor de referencia: Zotero
Formateo de las referencias bibliográficas	Si	Gestor de referencia: Zotero
Generación de contenido multimedia	Si	Procesamiento de imágenes: POWER POINT
Otro	SI	Corrección de gramática de inglés con Grammarly,

Datos del solicitante	
Nombre y firma	M.C Iris Andrea Coria Zamudio. 
Lugar y fecha	Morelia, Michoacan. 15 de abril del 2026