

Figura 1: Esquema del uso de las UCNPs para la TF en tumores no superficiales.

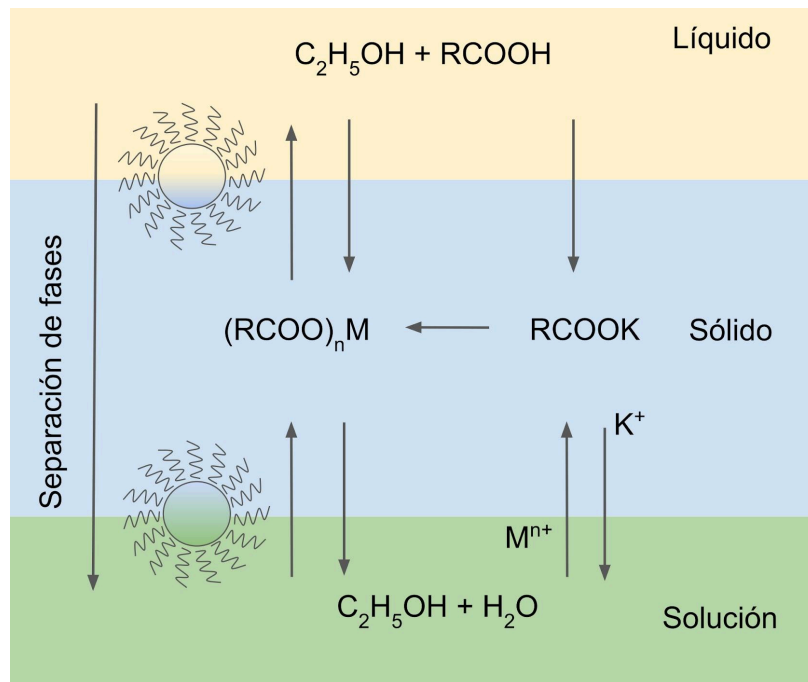


Figura 2: Esquema básico de síntesis solvotérmica con estrategia LSS



Figura 3: Esquema de síntesis utilizado.

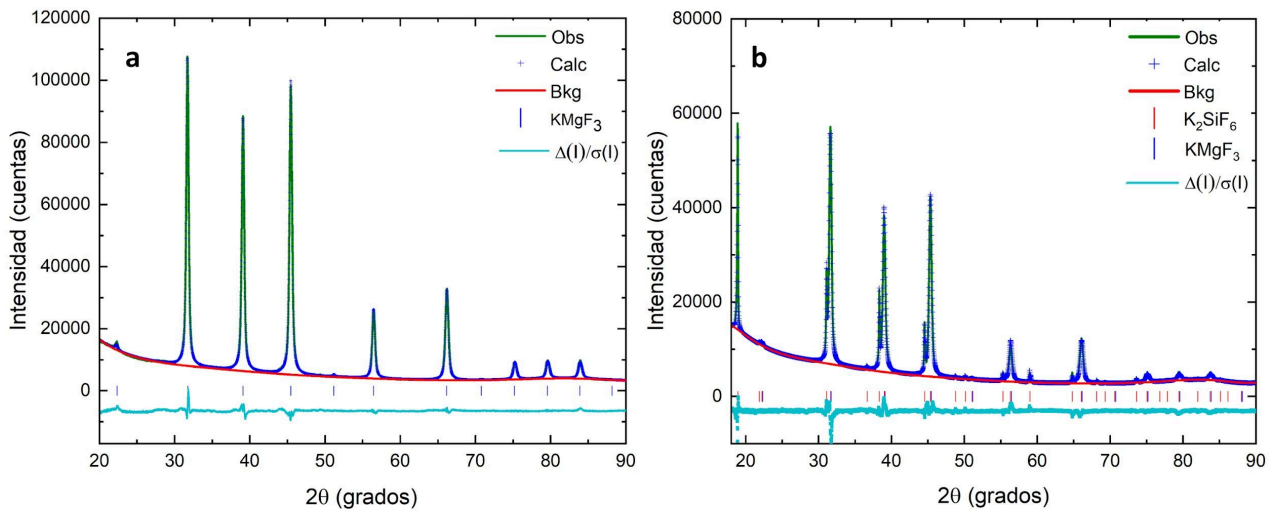


Figura 4: Representación del refinamiento de las muestras obtenidas con la fase KMgF_3 (Pm-3m) condición de síntesis a) 160°C , 24h, 0.0262 g de NH_4F y 0.0481g de MgCl_2 , b) 200°C , 6h, 0.0526 g de NH_4F y 0.0481g de MgCl_2 .

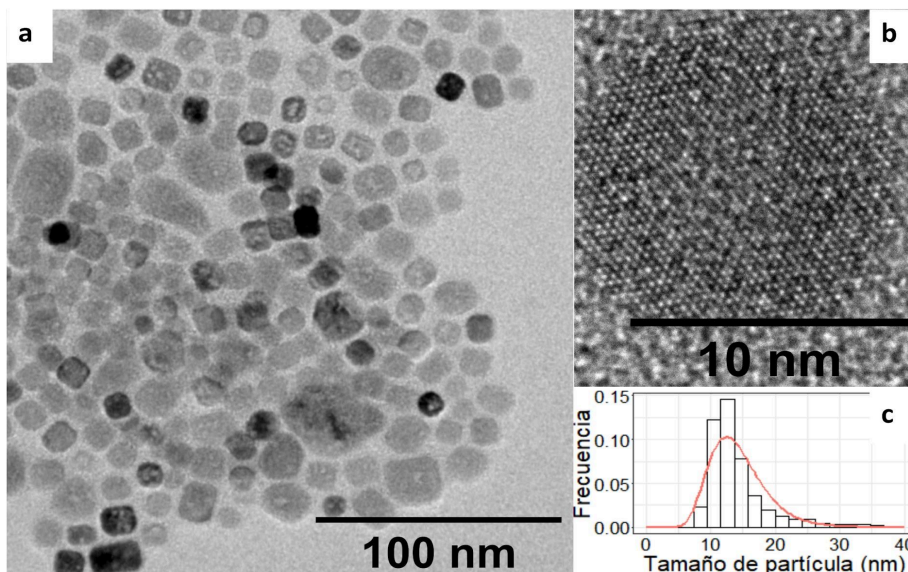


Figura 5: imágenes a y b TEM y HR-TEM de una muestra representativa de KMgF_3 (160°C, 6h, 0,0262 g de NH_4F y 0,0481g de MgCl_2), respectivamente y c histograma correspondiente a la distribución del tamaño de partícula

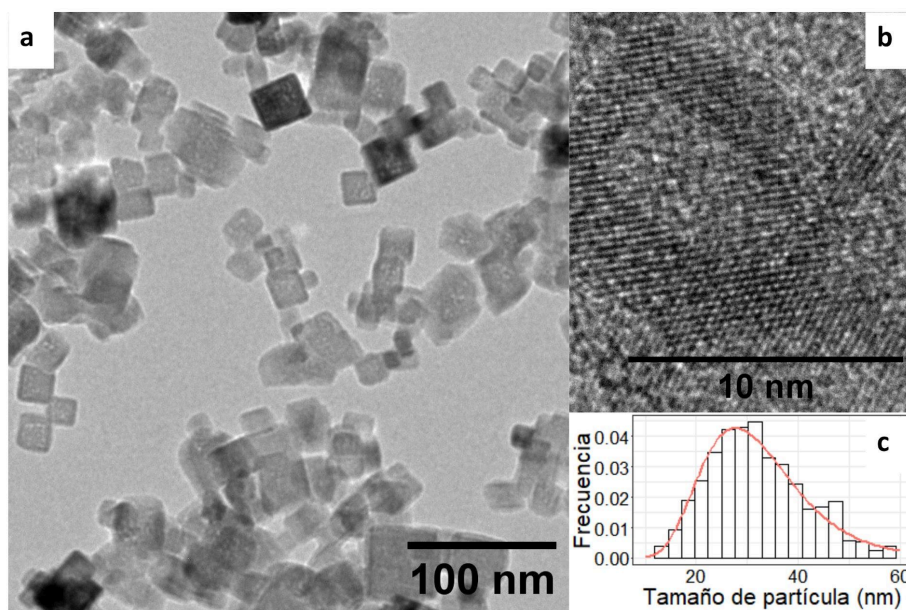


Figura 6: imágenes a y b TEM y HR-TEM de una muestra (200°C, 6h, 0.0526 g de NH_4F y 0.0481 g de MgCl_2) representativa de las muestras obtenidas con exceso de NH_4F , y c histograma correspondiente a la distribución del tamaño de partícula.

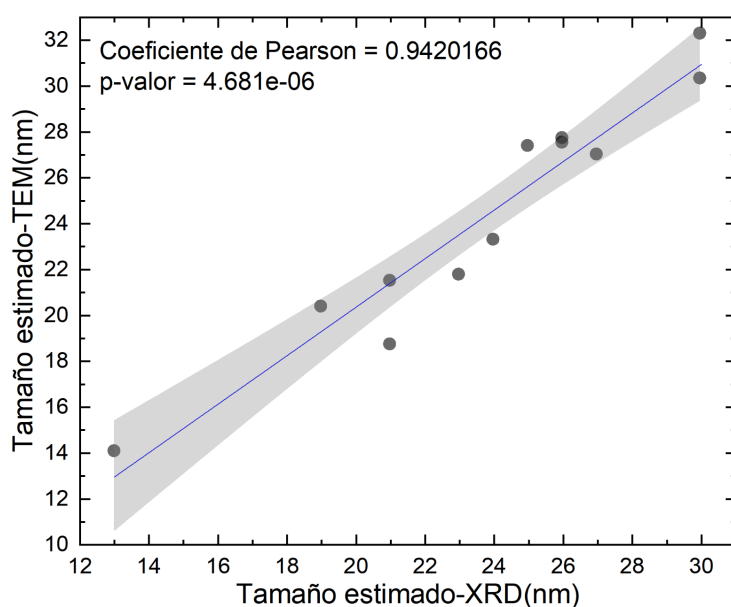


Figura 7: correlación del tamaño estimado por las técnicas XRD y TEM.

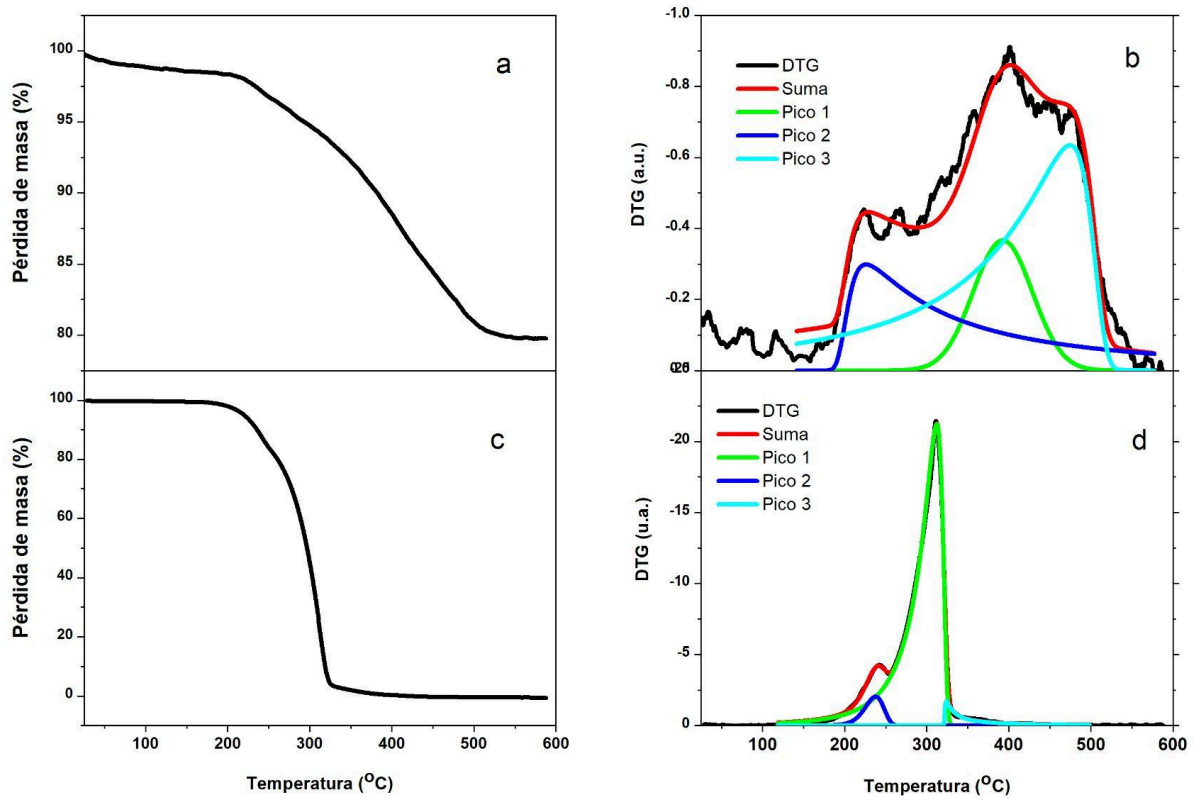


Figura 8: gráfico representativo de termogravimetría en atmósfera de N_2 de una muestra de $KMgF_3$ (160 °C, 6h, 0.0526 g de NH_4F y 0.0481g de $MgCl_2$) (a), su derivada (b) y del ácido oleico (c), su derivada (d). Para mayor comodidad se grafica la derivada hacia arriba.

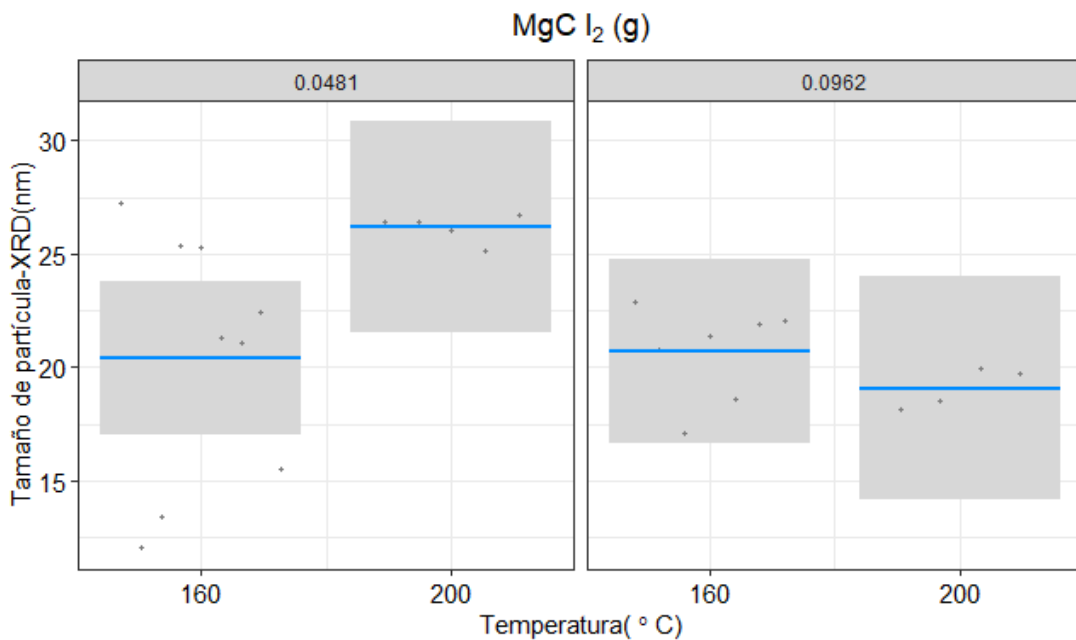


Figura 9: visualización del modelo de Regresión Lineal mediante el gráfico de la interacción Temperatura:MgCl₂ vs el tamaño de partícula (XRD), manteniendo constantes las otras variables predictoras. Gráfico generado en Rstudio.

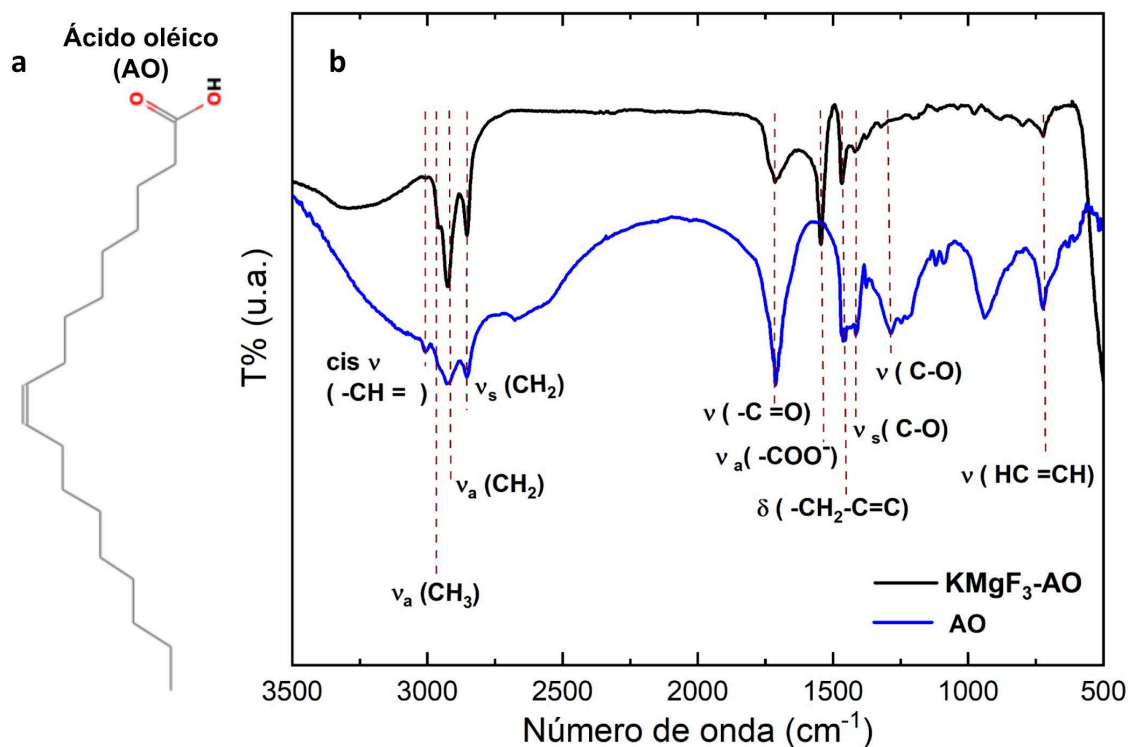


Figura 10 : a) estructura del ácido oleico, b) espectros FTIR de las nanopartículas KMgF₃ y del ácido oléico.

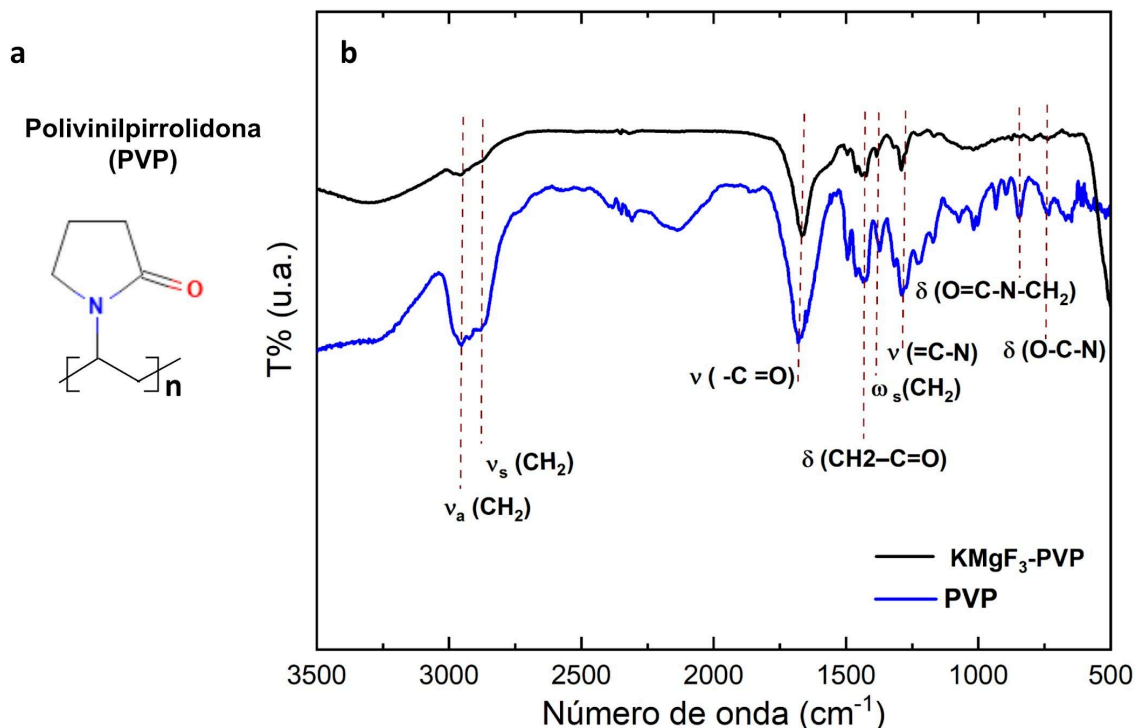


Figura 11: a) estructura del PVP, b) espectros FTIR del PVP y de las nanopartículas después del cambio de AE (KMgF₃-PVP) con las bandas asignadas

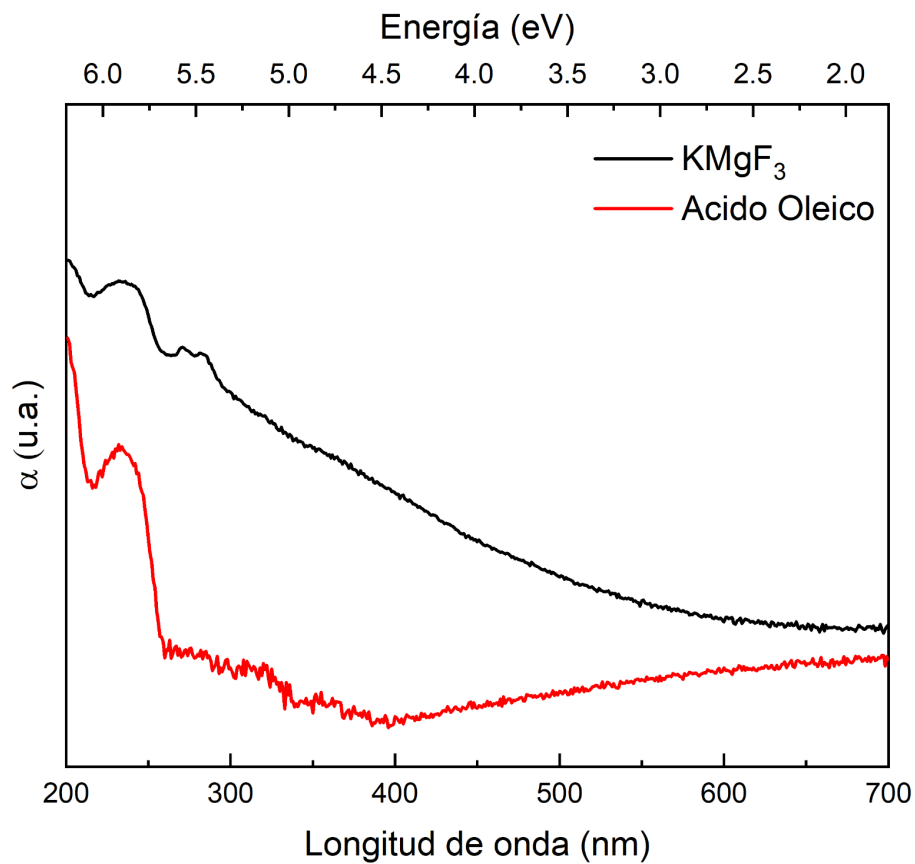


Figura 12: gráfico del coeficiente de absorción para una de las muestras KMgF₃ (160°C, 24h) y del ácido oleico.

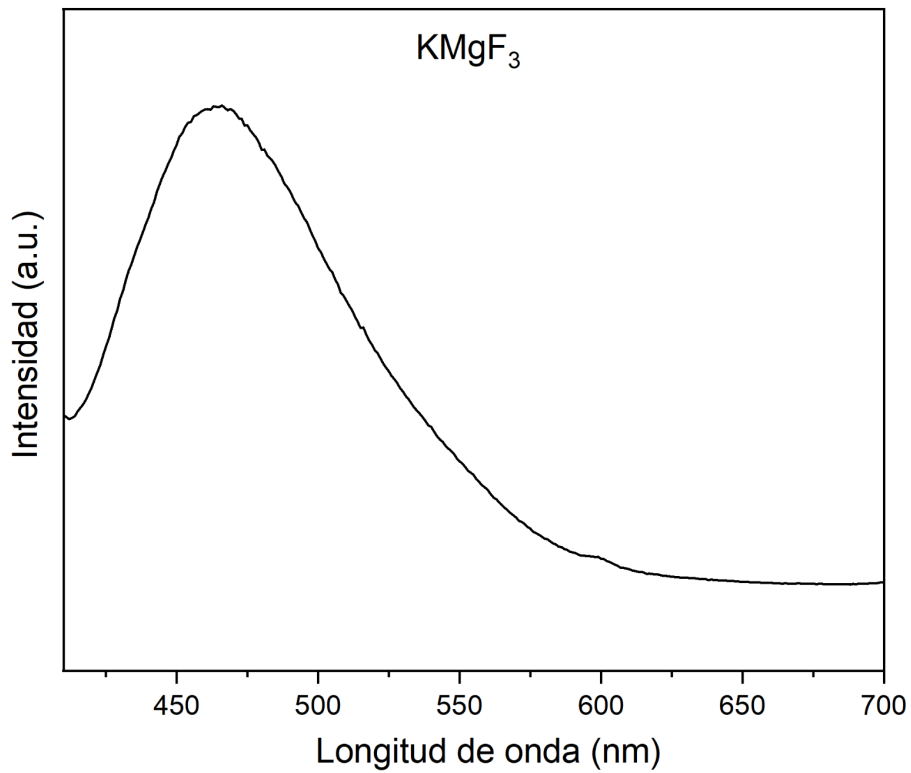


Figura 13: espectro de emisión de la muestra KMgF_3 , $\lambda_{\text{exc}}=396$ nm.

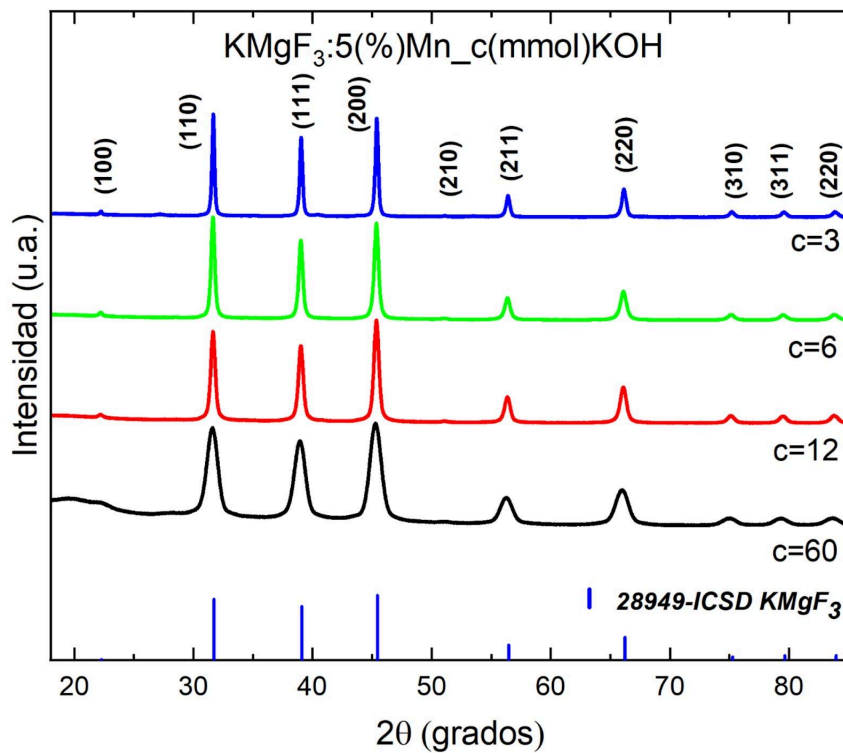


Figura 14: Diagramas de difracción de rayos-X correspondientes a las muestras dopadas con 5% de Mn^{2+} y variando la cantidad de KOH

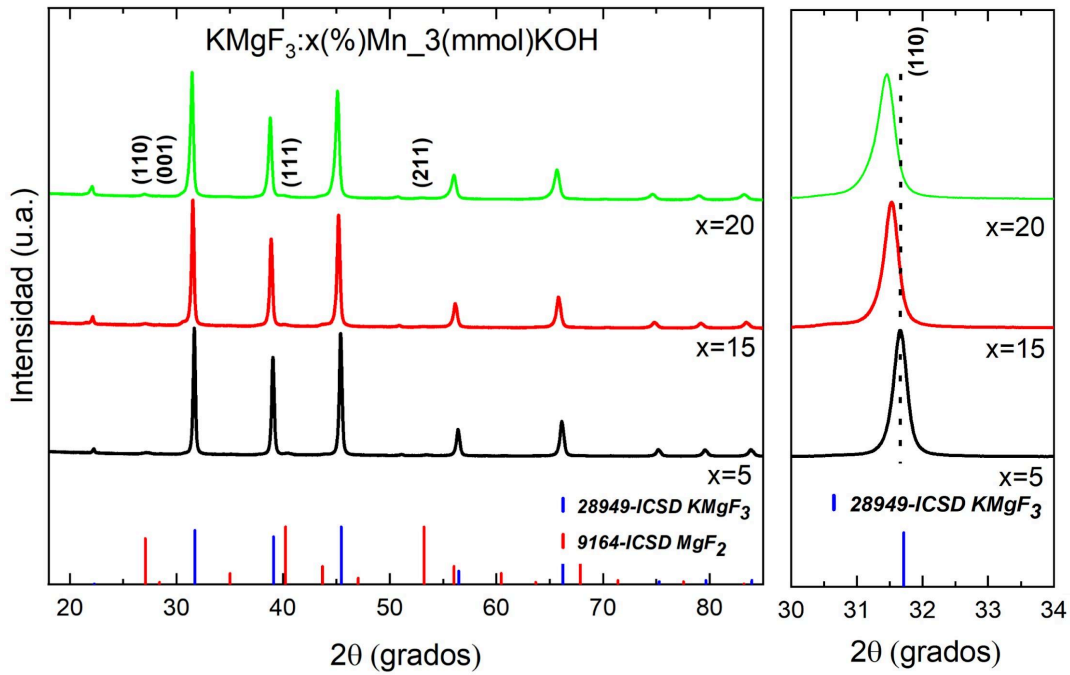


Figura 15: **a)** Diagramas de difracción de rayos-X correspondientes a las muestras dopadas con 5, 15 y 20% Mn y 3 mmol de KOH, **a) b)** zoom en la región angular 30-34

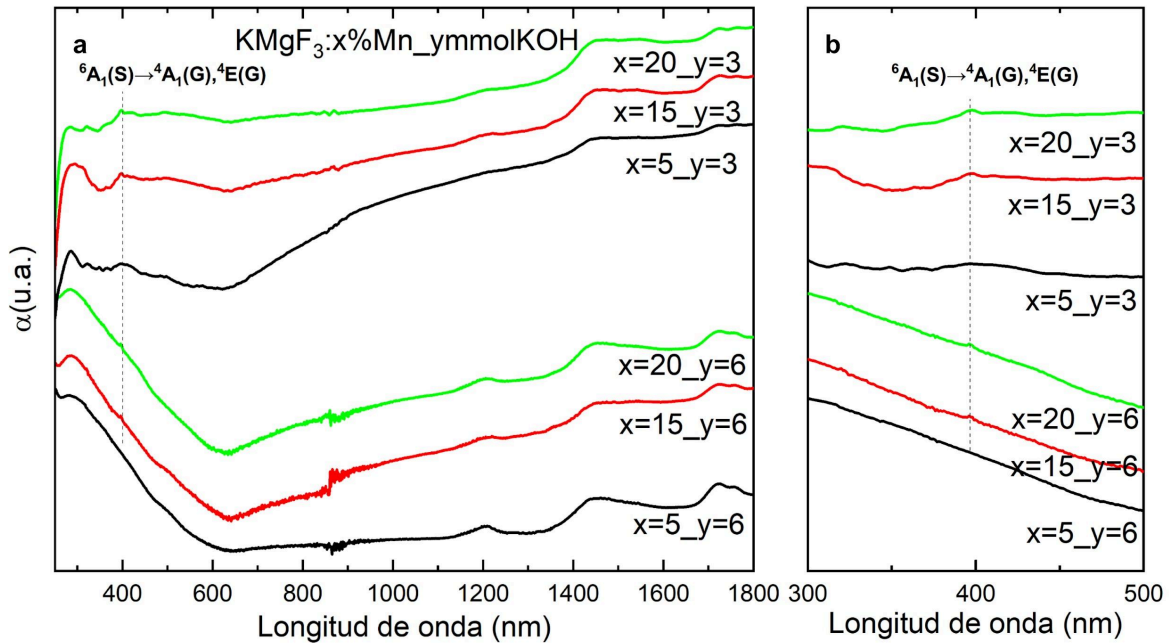


Figura 16: coeficiente de absorción de muestras con **a)** 5, 15 y 20% de Mn y 3 y 6 mmol de KOH y **b)** zoom en la región 300-500 nm

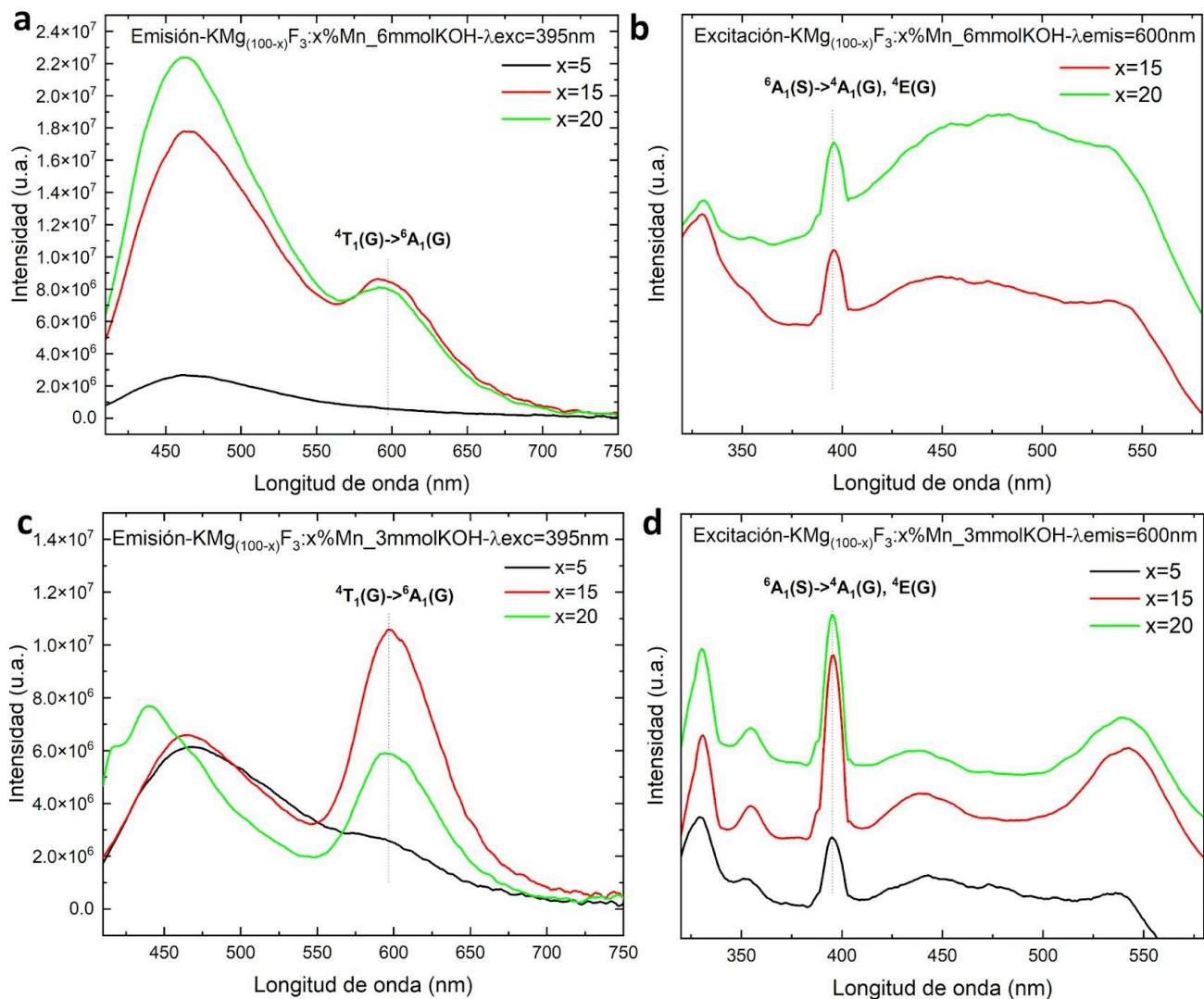


Figura 17: espectros de emisión (a,c) y excitación (b,d) luminiscente de las muestras con 5,15 y 20% de Mn y 3 y 6 mmol de KOH

Tabla 1. Diseño experimental factorial de la síntesis de nanopartículas de KMgF_3

| Factores | Niveles | |
|---------------------------|---------|--------|
| | Bajo | Alto |
| Tiempo (h) | 6 | 24 |
| Temperatura (°C) | 160 | 200 |
| NH_4F (g) | 0.0262 | 0.0526 |
| MgCl_2 (g) | 0.0481 | 0.0962 |

Tabla 2. Data de refinamiento de XRD para el diseño experimental de síntesis de nanopartículas de KMgF_3

| Temperatura (°C) | Time (h) | NH_4F (g) | MgCl_2 (g) | Fase ajustada | wR (%) | celda unidad | | Uiso | | | Tamaño (nm) | sd (nm) |
|---------------------|-------------|------------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------|--------------|---------|---------|---------|----------------|------------|
| | | | | | | a=b=c (Å) | error (Å) | K | Mg | F | | |
| 160 | 6 | 0,0262 | 0,0481 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 4.270 | 3.99747 | 0.0001750 | 0.04285 | 0.05069 | 0.04676 | 30.310 | 2.300 |
| 160 | 6 | 0.0262 | 0.0481 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 3.102 | 3.99810 | 0.0000640 | 0.04696 | 0.05288 | 0.05181 | 15.120 | 0.200 |
| 200 | 6 | 0.0262 | 0.0481 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 2.163 | 3.99522 | 0.0000630 | 0.04303 | 0.04329 | 0.04543 | 29.500 | 0.500 |
| 160 | 24 | 0.0262 | 0.0481 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 3.994 | 3.99522 | 0.0001310 | 0.04467 | 0.04074 | 0.03897 | 13.460 | 0.300 |
| 160 | 24 | 0.0262 | 0.0481 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 2.239 | 3.99603 | 0.0021740 | 0.05419 | 0.05963 | 0.06132 | 25.400 | 0.400 |
| 160 | 24 | 0.0262 | 0.0481 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 2.442 | 3.99523 | 0.0000310 | 0.03580 | 0.03241 | 0.03421 | 25.290 | 0.200 |
| 160 | 24 | 0.0262 | 0.0526 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 2.780 | 3.99409 | 0.0000400 | 0.47190 | 0.43760 | 0.45420 | 21.280 | 0.200 |
| 200 | 24 | 0.0262 | 0.0481 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 1.648 | 3.99451 | 0.0000840 | 0.03315 | 0.03111 | 0.03117 | 26.450 | 0.300 |
| 160 | 6 | 0.0526 | 0.0481 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3m})$ $\text{K}_2\text{SiF}_6(\text{Fm-3m})$ | 4.411 | 4.00163 | 0.0002980 | 0.05674 | 0.04782 | 0.05749 | 23.810 | 1.000 * |
| 200 | 6 | 0.0526 | 0.0481 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3m})$ $\text{K}_2\text{SiF}_6(\text{Fm-3m})$ | 3.217 | 3.99918 | 0.0000610 | 0.05343 | 0.04936 | 0.05977 | 28.810 | 1.200 * |
| 160 | 24 | 0.0526 | 0.0481 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3m})$ $\text{K}_2\text{SiF}_6(\text{Fm-3m})$ | 4.374 | 4.00174 | 0.0001010 | 0.05765 | 0.05257 | 0.06193 | 27.850 | 1.850 * |
| 160 | 24 | 0.0526 | 0.0962 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3m})$ $\text{K}_2\text{SiF}_6(\text{Fm-3m})$ | 5.610 | 3.99785 | 0.0000380 | 0.03445 | 0.03728 | 0.03826 | 20.970 | 2.100 * |
| 200 | 24 | 0.0526 | 0.0481 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3m})$ $\text{K}_2\text{SiF}_6(\text{Fm-3m})$ | 4.666 | 3.99843 | 0.0001540 | 0.02684 | 0.02459 | 0.02897 | 30.600 | 1.000 * |
| 200 | 24 | 0.0526 | 0.0962 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3m})$ $\text{K}_2\text{SiF}_6(\text{Fm-3m})$ | 4.580 | 3.99742 | 0.0000350 | 0.02957 | 0.02864 | 0.03224 | 32.180 | 0.600 * |
| 160 | 6 | 0.0262 | 0.0962 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 1.650 | 3.99456 | 0.0000360 | 0.03362 | 0.03178 | 0.03155 | 25.990 | 0.300 |
| 200 | 6 | 0.0262 | 0.0962 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 2.103 | 3.99368 | 0.0000840 | 0.04880 | 0.05013 | 0.04980 | 21.270 | 0.500 |
| 160 | 24 | 0.0262 | 0.0962 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 1.586 | 3.99395 | 0.0000380 | 0.03443 | 0.03156 | 0.03270 | 20.810 | 0.200 |
| 160 | 24 | 0.0262 | 0.0962 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 2.470 | 3.99314 | 0.0000380 | 0.04324 | 0.04007 | 0.04059 | 17.130 | 0.100 |
| 200 | 24 | 0.0262 | 0.0962 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 2.156 | 3.99175 | 0.0000560 | 0.03775 | 0.03380 | 0.03485 | 18.500 | 0.200 |
| 160 | 6 | 0.0526 | 0.0962 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 2.052 | 3.99703 | 0.0000340 | 0.02981 | 0.02744 | 0.02633 | 24.150 | 0.200 |
| 160 | 6 | 0.0526 | 0.0962 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 2.440 | 3.99684 | 0.0000310 | 0.03548 | 0.03101 | 0.03121 | 21.340 | 0.100 |
| 200 | 6 | 0.0526 | 0.0962 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 2.575 | 3.99577 | 0.0000530 | 0.03310 | 0.03169 | 0.03219 | 22.670 | 0.300 |
| 160 | 24 | 0.0526 | 0.0962 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 4.420 | 3.99658 | 0.0003550 | 0.04191 | 0.05018 | 0.04363 | 27.510 | 5.600 |
| 160 | 24 | 0.0526 | 0.0962 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 2.405 | 3.99671 | 0.0000300 | 0.04036 | 0.04083 | 0.04167 | 27.360 | 0.200 |
| 200 | 24 | 0.0526 | 0.0962 | $\text{KMgF}_3(\text{Pm-3})$ | 2.239 | 3.99468 | 0.0000490 | 0.04125 | 0.03883 | 0.04022 | 25.160 | 0.300 |

*Muestras con exceso de NH_4F

Tabla 3. Análisis de varianza del modelo de regresión lineal.

| Coefficientes | | | | |
|-------------------------------------|-----------------|-------------------|----------------|--------------------|
| | Estimado | Error std. | t-value | Pr(> t) |
| (Intercepto) | 23.4954 | 2.0114 | 11.681 | 7.78e-10 |
| Temperatura | 5.7585 | 2.2191 | 2.595 | 0.0183* |
| Tiempo | -3.0797 | 2.2312 | -1.380 | 0.1844 |
| NH₄F | -0.3383 | 2.4922 | -0.136 | 0.8935 |
| MgCl₂ | 0.2814 | 2.0047 | 0.140 | 0.8899 |
| Tiempo:NH₄F | 5.7622 | 3.2003 | 1.800 | 0.0886 |
| Temperatura:MgCl₂ | -7.3669 | 3.3078 | -2.227 | 0.0389* |

*variables con p-valor < 0.05

Tabla 4. Predicciones del modelo e intervalos de confianza (IC) correspondientes con un nivel de confianza del 95 % de todas las condiciones experimentales de síntesis de KMgF_3 .

| <i>Temperatura</i> (°C) | <i>Tiempo</i> (h) | <i>NH₄F</i> (g) | <i>MgCl₂</i> (g) | <i>Predicción</i> (nm) | <i>IC Inferior</i> (nm) | <i>IC Superior</i> (nm) |
|----------------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 200 | 24 | 0.0262 | 0.0962 | 19.09 | 14.19 | 23.98* |
| 160 | 24 | 0.0262 | 0.0481 | 20.42 | 17.03 | 23.80* |
| 160 | 24 | 0.0262 | 0.0962 | 20.70 | 16.66 | 24.73* |
| 200 | 6 | 0.0526 | 0.0962 | 21.83 | 16.68 | 26.98* |
| 200 | 6 | 0.0262 | 0.0962 | 22.17 | 17.04 | 27.29* |
| 160 | 6 | 0.0526 | 0.0481 | 23.16 | 18.54 | 27.77* |
| 160 | 6 | 0.0526 | 0.0962 | 23.44 | 19.15 | 27.72* |
| 160 | 6 | 0.0262 | 0.0481 | 23.49 | 19.27 | 27.72* |
| 160 | 6 | 0.0262 | 0.0962 | 23.78 | 19.08 | 28.47* |
| 200 | 24 | 0.0526 | 0.0962 | 24.51 | 19.57 | 29.45* |
| 160 | 24 | 0.0526 | 0.0481 | 25.84 | 21.85 | 29.82* |
| 160 | 24 | 0.0526 | 0.0962 | 26.12 | 22.05 | 30.19* |
| 200 | 24 | 0.0262 | 0.0481 | 26.17 | 21.52 | 30.83* |
| 200 | 6 | 0.0526 | 0.0481 | 28.92 | 23.96 | 33.87* |
| 200 | 6 | 0.0526 | 0.0481 | 29.25 | 24.31 | 34.20 |
| 200 | 24 | 0.0526 | 0.0481 | 31.60 | 27.32 | 35.87 |

*Las condiciones experimentales que predijeron el tamaño de partícula no presentaron diferencias significativas con un nivel de confianza del 95%

Tabla 5. Escalado de la síntesis de KMgF_3

| <i>Muestra</i> | <i>Volumen de síntesis</i> (mL) | <i>Temperatura</i> (°C) | <i>Tiempo</i> (h) | <i>NH₄F</i> (g) | <i>MgCl₂</i> (g) | <i>Rendimiento</i> (%) | <i>Tamaño XRD</i> (nm) | <i>sd</i> (nm) | <i>Tamaño TEM</i> (nm) | <i>sd</i> (nm) |
|----------------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|
| <i>KMgF₃</i> | 18.5 | 160 | 24 | 0,0526 | 0,0962 | - | 27.47 | 5.6 | 25.81 | 1.40 |
| <i>KMgF₃-escalado</i> | 75.0 | 160 | 24 | 0,2252 | 0,4121 | 90 | 19.26 | 0.20 | 10.24 | 1.45 |

Tabla 6. Bandas asignadas y modos de vibración correspondientes

| Número de onda (cm ⁻¹) | | Modos de vibración |
|------------------------------------|-----------------------|-----------------------------|
| Acido oleico | KMgF ₃ -AO | |
| 3500-2500 | | (O-H) |
| 3007 | 3008 | cis ν (-CH =) |
| 2950 | 2956 | ν_a (CH ₃) |
| 2924 | 2926 | ν_a (CH ₂) |
| 2852 | 2854 | ν_s (CH ₂) |
| 1714 | 1714 | ν (-C =O) |
| - | 1546 | ν_a (-COO-) |
| 1469 | 1471 | δ (CH ₂) |
| 1415 | 1413 | ν_s (C-O) |
| 1285 | 1284 | ν (C-O) |
| 721 | 729 | ν (CH =CH) |

Tabla 7. Bandas asignadas y modos de vibración correspondientes

| Número de onda (cm ⁻¹) | | Modos de vibración |
|------------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| Polivinilpirrolidona | KMgF ₃ -PVP | |
| 2968 | 2960 | ν_a (CH ₂) |
| 2883 | 2870 | ν_s (CH ₂) |
| 1674 | 1664 | ν (-C =O) |
| 1427 | 1430 | δ (CH ₂ -C=O) |
| 1375 | 1386 | ω_s (CH ₂) |
| 1292 | 1292 | ν (=C-N) |

850 - $\delta(\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{CH}_2)$

750 742 $\delta(\text{O}-\text{C}-\text{N})$
