

Síntesis y caracterización de nanopartículas magnéticas del tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$, efecto del pH en la dispersión y estabilización en soluciones acuosas

María Eulalia Vanegas¹, Verónica Vázquez¹, Diana Moscoso¹, Christian Cruzat²

¹ Centro de Estudios Ambientales, CEA, Universidad de Cuenca, Campus Quinta Balzay, Av. Víctor Manuel Albornoz, Cuenca, Ecuador.

² Institut des Sciences Chimiques de Rennes, UMR-CNRS 6226, Université de Rennes 1, 35042 Rennes, France.

Autor para correspondencia: eulaliavanegas@gmail.com

Fecha de recepción: 17 de octubre 2013 - Fecha de aceptación: 1 de marzo 2014

RESUMEN

Se sintetizaron nanopartículas magnéticas del tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (núcleo/coraza) mediante el método combinado que involucra para la síntesis inicial del Fe_3O_4 la co-precipitación química y para la formación de la capa de TiO_2 la síntesis por la técnica *sol-gel*. Las nanopartículas magnéticas fueron caracterizadas antes y después del proceso de recubrimiento, mediante rayos-X y microscopía electrónica de barrido con emisión de campo y con microanálisis de rayos-X. El análisis de refinamiento estructural se realizó por el método Rietveld a través del programa FullProf, a partir de la difracción de rayos-X de polvo y confirmó la presencia de Fe_3O_4 como óxido de hierro y que el recubrimiento está constituido por TiO_2 en su fase anastasa. El tamaño del cristal fue calculado mediante la ecuación de Scherrer y corresponde alrededor de 10nm, tanto para el Fe_3O_4 como para la capa de TiO_2 . Según los análisis de microscopía electrónica de barrido con emisión de campo, las nanopartículas magnéticas recubiertas tienen forma esférica y se encuentran altamente aglomeradas. Los resultados de microscopía electrónica de barrido con microanálisis de rayos-X confirman únicamente la presencia de tres elementos: Fe, Ti y O. Finalmente, la dispersión de las nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ en agua fue evaluada a diferentes valores de pH mediante espectroscopía ultravioleta en el rango del ultravioleta y el visible. Los mayores valores de absorbancia se obtuvieron a pH 8 y 4,5; mostrando una buena dispersión. Por otro lado, a pH 6,5 hay tendencia a aglomerarse con posterior precipitación.

Palabras clave: Nanopartículas magnéticas, titania, magnetita, núcleo-coraza, método Rietveld, ecuación de Scherrer.

ABSTRACT

Magnetic nanoparticles of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (core/shell) type were synthesized by a method combining chemical co-precipitation for the initial synthesis of Fe_3O_4 and sol-gel synthesis for the making of the TiO_2 shell film. The magnetic nanoparticles were characterized before and after the coating process by X-ray, field emission scanning electron microscope and scanning electron microscope with X-ray microanalysis. The structural refinement analysis by the Rietveld method was performed through the FullProf program from X-ray powder diffraction, which confirmed the presence of Fe_3O_4 as iron oxide and the anastase phase of TiO_2 as shell layer. The crystal size was calculated by Scherrer's equation and around 10nm for both the Fe_3O_4 core and TiO_2 shell. According the field emission scanning electron microscope, the coated magnetic nanoparticles are spherical and they are highly agglomerated. The exclusive presence of Fe, Ti and O was confirmed by scanning electron microscope with X-ray microanalysis. Finally, the dispersion of aqueous $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ nanoparticles was evaluated at different pH values by ultraviolet spectroscopy in the ultraviolet and visible range. The highest

values of absorbance were obtained at pH 8 and 4,5; showing good dispersion. On the other hand, at pH 6,5 there is tendency to agglomerate with subsequent precipitation.

Keywords: Magnetic nanoparticles, titania, magnetite, core-shell, Rietveld method, Scherrer's equation.

1. INTRODUCCIÓN

Una de las aplicaciones más comunes de la titania (TiO_2) corresponde a su uso como pigmento en diferentes recubrimientos, pero a escala nanométrica su aplicación más conocida es como atenuador de la luz ultravioleta en protectores solares y cosméticos. En los últimos años, sin embargo, el principal enfoque se basa en el estudio como fotocatalizador semiconductor para remover contaminantes orgánicos e inorgánicos en el campo de tratamientos de remediación medioambiental (degradación, adsorción de contaminantes) (Carp *y col.*, 2004; Alvarez *y col.*, 2010). Por otro lado, existen aplicaciones novedosas y con gran potencial como es el uso de las nanopartículas de TiO_2 en el tratamiento contra el cáncer (Cai *y col.*, 1992; Kubota *y col.*, 1994; Kalbacova *y col.*, 2008), en el cual se reporta como resultado relevante que las nanopartículas (Nps) de TiO_2 pobremente cristalinas pueden tener un limitado efecto fotocatalítico, mientras que las nanopartículas cristalinas resultarían muy eficaces, siendo la fase anatasa la que tiene efectos catalíticos superiores en comparación con otras fases como la rutilo (Seo *y col.*, 2007).

Las partículas magnéticas a escala nano y micro constituyen una poderosa herramienta para procesos de separación, diagnóstico, catálisis y en muchos otros sistemas empleados en química, bioquímica, biología y medicina (Gao *y col.*, 2009). Las nanopartículas magnéticas (MNps) de óxido de hierro por su alta biocompatibilidad y comportamiento superparamagnético han sido usadas frecuentemente como agentes contrastantes en resonancia magnética, para seguimiento celular y en procesos de separación (Amstad *y col.*, 2009). Por otro lado, las aplicaciones en polímeros de impresión molecular para el reconocimiento de biomoléculas (Hemoglobina) abre un camino amplio para su uso en sensores, procesos de bio-enriquecimiento y separación (Kan *y col.*, 2010).

El recubrimiento de un centro magnético con materiales orgánicos o inorgánicos funcionalizados es una estrategia para introducir o modificar propiedades para aplicaciones específicas, como por ejemplo: evitar una degradación química o alta aglomeración (Zhang *y col.*, 2011). La estructura de los nanomateriales tipo núcleo/coraza (*core/shell*) llaman la atención por sus propiedades químicas y físicos inherentes de cada material que se combinan y potencializan para ampliar sus posibles usos (Zheng *y col.*, 2009).

La síntesis de las nanopartículas tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ por lo tanto, representa una alternativa para su utilización en tratamientos de efluentes por permitir reunir las propiedades derivadas del tamaño nanométrico del TiO_2 y la facilidad que dispondrían las nanopartículas de Fe_3O_4 de ser transportadas a una zona de interés, a través de la aplicación de un campo magnético externo.

Para la síntesis de Nps están bien establecidas dos estrategias: *top-down* y *bottom-up*; en la primera, se parte del *bulk* (masa) y se reduce el tamaño hasta llegar al rango nanométrico, se puede mencionar métodos como: molienda de alta energía, deposición en fase vapor, *sputtering*, entre otros. Estos métodos, excepto la molienda, requieren instrumentación compleja, lo que incrementa los costos de producción. En la segunda estrategia: átomos o moléculas se ensamblan hasta lograr estructuras moleculares en el tamaño nano. La estrategia *bottom-up* es la más popular y usada para la preparación de Nps e involucra la síntesis química (método coloidal, *sol-gel*, síntesis solvotermal, etc.) y biológica (ej: uso de microorganismo) (Zanella, 2012; Sakthivel y Prasanna Venkatesh, 2012). Si bien, los métodos biológicos son más sustentables y ambientalmente amigables en comparación con los químicos, presentan inconvenientes durante los cultivos, baja velocidad de síntesis y es difícil controlar la distribución de tamaño, forma y cristalinidad de las Nps (Narayanan y Sakthivel, 2010), parámetros que influyen fuertemente en las propiedades finales de las mismas. En cuanto a los métodos para la síntesis de nanopartículas con estructura *core/shell* se pueden mencionar: métodos que involucran interacciones electrostáticas (entre las nanopartículas que conforman el núcleo y las

nanopartículas que forman la capa), método *sol-gel*, métodos de deposición-precipitación, y técnicas basadas en coordinación química (Nikolić y col., 2012). De éstas, el método *sol-gel* se destaca por ser un método versátil y conveniente que permite la obtención de nanomateriales con alta pureza y homogeneidad.

Un buen conocimiento de las características de las nanopartículas es indispensable para mejorar la eficiencia en una posible aplicación y una adecuada caracterización microestructural utilizando un método de refinamiento basada en el análisis de rayos-X, son una estrategia importante que aún no han sido investigadas ni reportadas en detalle. Además, la calidad y desempeño de las nanopartículas depende también de su tamaño y estabilidad. El estudio de la estabilización es un factor clave dentro del desarrollo de experimentos de toxicidad (Safaei-Naeini y col., 2012), preparación de películas delgadas (Mandzy y col., 2005), tratamientos contra el cáncer (Yamaguchi y col., 2010), etc. La presencia de agregados que sedimentan rápidamente, dificulta la reproducibilidad y produce discrepancias en los resultados. Sin embargo, la estabilidad depende también del solvente, concentración de iones, pH y de los grupos funcionales en la superficie de las nanopartículas. Polvos obtenidos de diferentes casas comerciales tiene una química superficial diferente y por lo tanto se comportan de manera diferente, por esto se hace imperante describir la estabilidad para cada tipo de nanopartícula de acuerdo a su síntesis y tratamiento post-síntesis.

En el presente trabajo se presenta la síntesis y caracterización de las nanopartículas del tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$. La síntesis combinada involucra dos etapas: en la primera, las nanopartículas de Fe_3O_4 se preparan por el método de co-precipitación química; y en la segunda etapa, la formación de la titania sobre la superficie de las nanopartículas de hierro se realiza mediante el proceso *sol-gel* a partir isopropóxido de titanio en vez del convencional butóxido de titanio. La morfología se analiza por microscopía electrónica de barrido con emisión de campo (FE-SEM) y con microanálisis de rayos X (SEM-EDS). Se establece el número y tipo de fases presentes a través del refinamiento estructural por el método Rietveld. Además, se investiga el efecto de diferentes pH de los medios dispersantes sobre la estabilidad de estas nanopartículas a través de espectroscopía ultravioleta en el rango del ultravioleta y visible (UV-VIS), estudio que se hace indispensable para el uso de estas nanopartículas en aplicaciones posteriores.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Reactivos

El cloruro de hierro (III) hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cloruro de hierro (II) tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), hidróxido de amonio (NH_4OH , 25% NH_3 en agua), isopropóxido de titanio (TISOP), ácido nítrico (HNO_3 , 65%), fosfato de potasio monobásico (KH_2PO_4), fosfato de sodio monobásico monohidratado ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, para análisis) y el hidróxido de sodio (NaOH) se adquirieron de Merck y se utilizaron sin purificación previa. El agua desionizada tuvo conductividad específica de $0,03 \mu\text{s cm}^{-1}$.

2.2. Síntesis nanopartículas de óxido de hierro (Fe_3O_4)

Las MNps de óxido hierro se sintetizaron por alcalinización de soluciones mixtas de sales férricas y ferrosas con amonio de acuerdo a la literatura con algunas modificaciones. Para ello, se prepararon soluciones al $1,28\text{M}^1$ de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $0,64\text{M}$ de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada bajo fuerte agitación. Se tomaron 12,25 ml de cada una de las soluciones de hierro y se mezclaron. De igual manera se prepararon 250 ml de una solución de NH_4OH al 1,5M, a la cual se le adicionó la solución de hierro gota a gota, bajo agitación magnética (1000 rpm) por 30 min y a una temperatura de 30°C . La síntesis se mantuvo con flujo de nitrógeno durante todo el proceso (Kim y col., 2001). Las MNps fueron lavadas cuatro veces con agua desionizada y separadas aplicando un campo magnético externo,

¹ M: moles litros⁻¹

desechando el sobrenadante. Posteriormente, se procedió a secar en un vaso de precipitados, bajo la acción directa de un calefactor.

2.3. Síntesis del recubrimiento de dióxido de titanio sobre las nanopartículas de óxido hierro (Fe_3O_4/TiO_2)

Las Nps de magnetita/titania fueron preparadas por deposición de dióxido de titanio sobre la superficie del centro magnético de óxido de hierro mediante el proceso de *sol-gel*. Para este proceso de recubrimiento se dispersaron 120 mg de Fe_3O_4 en 50 ml de isopropanol y se colocaron en un baño de ultrasonido a 35°C por 20 min. Esta dispersión se transfirió a una solución con 50 ml de agua desionizada y 150ml de isopropanol, la cual se sonicó por 30 min a 35°C. Luego, se ajustó a pH 3 con NH_4OH (1,5M) y HNO_3 (3M). Se adicionó 0,3 ml de TISOP previamente disuelto en 10 ml de isopropanol bajo atmósfera de nitrógeno y se sonicó la mezcla por 3 horas a 33°C. Luego, se retiró la solución del baño y las Nps se separaron por aplicación de un campo magnético externo desechando el sobrenadante, se lavaron con etanol y se secaron a 60°C durante toda la noche. Posteriormente, las Nps recubiertas se calcinaron por 2 horas a 400°C (Watson y col., 2005; Mahshid y col., 2007).

2.4. Caracterización de las nanopartículas

Las propiedades estructurales de las nanopartículas se estudiaron a partir de los difractogramas obtenidos usando un Difractómetro Bruker D8 Discover, equipado con un ánodo rotatorio de CuK_α ($\lambda = 0,15406$ nm) y un monocromador (Ge111). Para el análisis, las muestras fueron pulverizadas y presadas. Los patrones de rayos-X fueron registrados en un rango de 2θ entre 10 y 120° empleando un tamaño de paso de barrido de 0,01° (2θ) y con una velocidad de barrido de 0,01° min^{-1} .

La identificación de las fases Fe_3O_4 y Fe_3O_4/TiO_2 fueron designadas usando el programa FullProf mediante el análisis del refinamiento estructural por el método Rietveld a partir de la difracción de rayos-X de polvo. La forma de los picos fue asumida como una función de pseudo-Voigt. El background fue fijado por una función polinomial de 6 coeficientes y refinados simultáneamente con el punto zero. No se realizó una corrección por orientación preferencial o por asimetría de picos.

Se evaluaron los siguientes factores de confianza para estimar la validez del ajuste: residuo de perfil (R_p), residuo de perfil ponderado (R_{wp}), residuo esperado (R_{exp}) e índice de bondad del ajuste χ^2 (McCusker y col., 1999).

El tamaño promedio de los cristales (L, nm) fue estimado usando la ecuación de Scherrer:

$$L = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

donde θ es el ángulo de difracción, λ es la longitud de onda de la radiación empleada, K es una constante (0,9) y β es el ancho a la altura media del pico de la difracción más intensa (en radianes), después de la corrección realizada por la contribución instrumental (Alarifi y col., 2009).

La morfología de las muestras fueron analizadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL-SM 6301F (FE-SEM). Para el análisis, las muestras fueron pulverizadas en un mortero y luego dispersadas y depositadas. Para el análisis por SEM-EDS, las muestras fueron pulverizadas y pastilladas. Posteriormente, fueron depositadas sobre un portamuestras de cobre, metalizadas y analizadas en un microscopio electrónico de barrido JEOL-JSM 6400 con microanálisis de rayos-X.

2.5. Preparación de las soluciones buffer

Para la solución buffer 0,02M de fosfato con pH 8,0, se tomaron 50 ml de 0,2M KH_2PO_4 y 46,8 ml de 0,2M NaOH y se diluyeron hasta completar 500 ml con agua desionizada. Para la solución buffer 0,1M fosfato pH 6,5; se disolvieron 13,8 g de $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ en 900 ml de agua desionizada, se ajustó el pH usando una solución de 400 g l^{-1} de NaOH y se diluyó hasta completar 1000 ml con agua

desionizada. Para la solución buffer 0,05M fosfato pH 4,5, se disolvieron 6,8 g de KH_2PO_4 en 1000 ml de agua desionizada (European Pharmacopoeia, 2005).

2.6. Estudio de soluciones buffer - nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$

Para el estudio de la dispersión y estabilidad de las nanopartículas $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ en los diferentes buffer se pesaron alrededor de 0,02 g de nanopartículas y se colocaron en un tubo de ensayo con 20 ml de buffer, se llevó al baño de ultrasonido y se sonicó por una hora a temperatura ambiente (Baño ultrasonido Cole-Parmer 8894). La dispersión y estabilidad de las suspensiones fueron evaluadas por la absorbancia de la suspensión realizada mediante espectroscopia UV-VIS. Las mediciones de UV-VIS se realizaron en el rango de 340-600 nm, utilizando un espectrofotómetro Unico Spectrophotometer 1100.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis de las nanopartículas Fe_3O_4

La síntesis de co-precipitación química fue escogida para obtener las MNps de hierro por su fácil implementación, simplicidad y por producir grandes volúmenes (Wu y col., 2008). El método involucra la co-precipitación de sales acuosas de Fe^{2+} y Fe^{3+} por la adición de una base, la reacción química puede describirse de la siguiente manera:



Con la razón molar inicial $\text{Fe}^{3+} : \text{Fe}^{2+}$ de 2:1, bajo la presencia de nitrógeno y con un pH entre 7,5 y 14, es de esperar una completa precipitación de Fe_3O_4 (Maity y Agrawal, 2007; Kim y col., 2001). Las MNps obtenidas después del proceso de secado son de color negro y el peso promedio fue de 1,74 g por reacción. Estas MNps son atraídas fácilmente por un campo magnético externo, donde las MNps forman una agrupación específica característica, a favor del campo magnético aplicado, mientras que en solución acuosa desaparece este efecto, debido a que el agua es un líquido polar, el cual afecta las líneas de campo. Estos efectos se pueden apreciar cualitativamente en la Fig. 1.

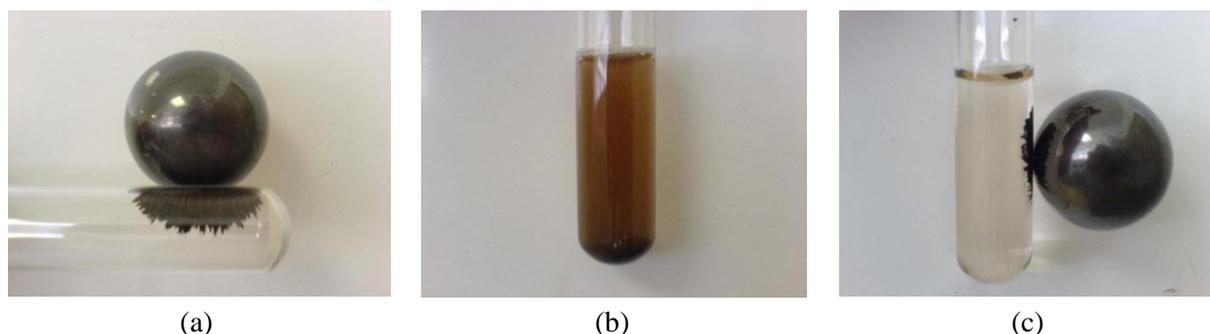
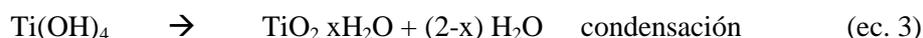
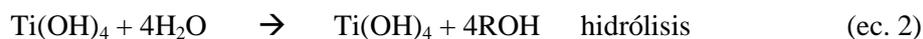


Figura 1. Fotografías de las nanopartículas sintetizadas: (a) MNps de Fe_3O_4 ; (b) MNps de Fe_3O_4 en solución acuosa sin la presencia de un campo magnético; (c) MNps de Fe_3O_4 en solución acuosa bajo la presencia de un campo magnético.

3.2. Síntesis del recubrimiento de TiO_2 sobre las nanopartículas de Fe_3O_4

El proceso de *sol - gel* fue utilizado para realizar el recubrimiento de las MNps de Fe_3O_4 con TiO_2 el cual presenta homogeneidad química y alta pureza (Watson y col., 2005). El proceso involucra la

hidrólisis y condensación de alcóxidos de titanio en medio acuoso. Los alcóxidos en la presencia de agua son hidrolizados y subsecuentemente polimerizan para formar una red de óxido tridimensional



donde R = i-propil (Mahshid y *col.*, 2007).

El TiO₂ formado es amorfo y casi inactivo como fotocatalizador, mediante un tratamiento térmico a altas temperaturas se inicia un proceso de cristalización de la titania generando fases activas. La principal característica que permite establecer *a priori* un buen recubrimiento de las Nps de hierro, es la conservación del color después de la calcinación (Mahshid y *col.*, 2007). La falta de recubrimiento provocaría una oxidación de las MNps durante el tratamiento térmico (Beydoun y *col.*, 2000), cambiando de color las muestras recubiertas desde un color negro a uno anaranjado; sin embargo, es imprescindible verificar la estructura cristalina y el número de fases presentes en la muestra mediante el análisis de rayos-X. A través de la forma de síntesis descrita anteriormente se obtiene un promedio de 0,148 g de Nps recubiertas, las cuales conservan el color negro inicial.

Factores como el pH, concentración de las MNps y concentración de la fuente de titanio son importantes para obtener un óptimo recubrimiento. El valor del pH de la solución influye en dos factores: la velocidad de precipitación del dióxido de titanio y la carga de la superficie de las dos especies. El pH seleccionado alrededor de 3,2 permite que las nanopartículas magnéticas tengan una carga negativa, mientras que las Nps de TiO₂ precipitadas, poseen una carga positiva. Esta diferencia de carga provoca el recubrimiento de TiO₂ que se adhiere sobre la superficie de las MNps (Watson y *col.*, 2005).

3.3. Caracterización estructural

La difracción de rayos-X permite determinar la estructura cristalina y las diferentes fases polimórficas que contenga la muestra. En el óxido de hierro se presentan tres fases polimórficas importantes: hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y magnetita (Fe_3O_4). Los difractogramas de las fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4 son muy parecidos y pueden confundirse fácilmente (Maity y Agrawal, 2007); para una correcta designación de la estructura cristalina de las nanopartículas sintetizadas es necesario el uso del método Rietveld y de programas computacionales como el FullProf y WINPLOTR. El método Rietveld es una técnica bien establecida para la determinación y refinamiento de la estructura cristalina a partir de los datos de la difracción de rayos-X en una muestra de polvo. El método emplea el procedimiento de mínimos cuadrados para comparar las intensidades de Bragg experimentales con los calculados en un modelo estructural.

Una vez utilizado los programas computacionales se concluyó la presencia de una sola fase correspondiente a la Fe_3O_4 . Los datos de rayos X para la Fe_3O_4 fueron refinados en un sistema cúbico (grupo espacial $Fd\bar{3}m$). En la Fig. 2 se presenta la gráfica de refinamiento de la muestra de magnetita. Se puede apreciar que se obtiene el difractograma experimentalmente (Yobs), el difractograma calculado con el modelo propuesto (Ycalc), la diferencia entre el difractograma experimental y el calculado (Yobs-Ycal) y finalmente las posiciones de Bragg (Bragg_position). La posición de los picos principales para 2θ fueron: $30,2^\circ$; $35,6^\circ$; $43,3^\circ$; $53,5^\circ$; $57,1^\circ$; $62,8^\circ$; que corresponden a los planos (220) (311) (400) (422) (511) (440) respectivamente. Además, se puede observar que se obtuvo una buena concordancia entre el difractograma experimental y el patrón calculado con un valor de ajuste de bondad (χ^2) de 1,11 y factores $R_p=1\%$; $R_{wp}=1,25\%$ y $R_{exp}=1,19\%$.

Los parámetros de celda estimados son $a = b = c = 8,36$ y el ángulo entre los ejes corresponde a $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. El tamaño de cristal fue determinado a través del pico más intenso de los datos de rayos X, que para este difractograma se presenta en los $2\theta = 35,6^\circ$ correspondiendo al plano (311); aplicando la ecuación de Scherrer se encuentra que el tamaño de cristal está entre un rango de los 10 nm.

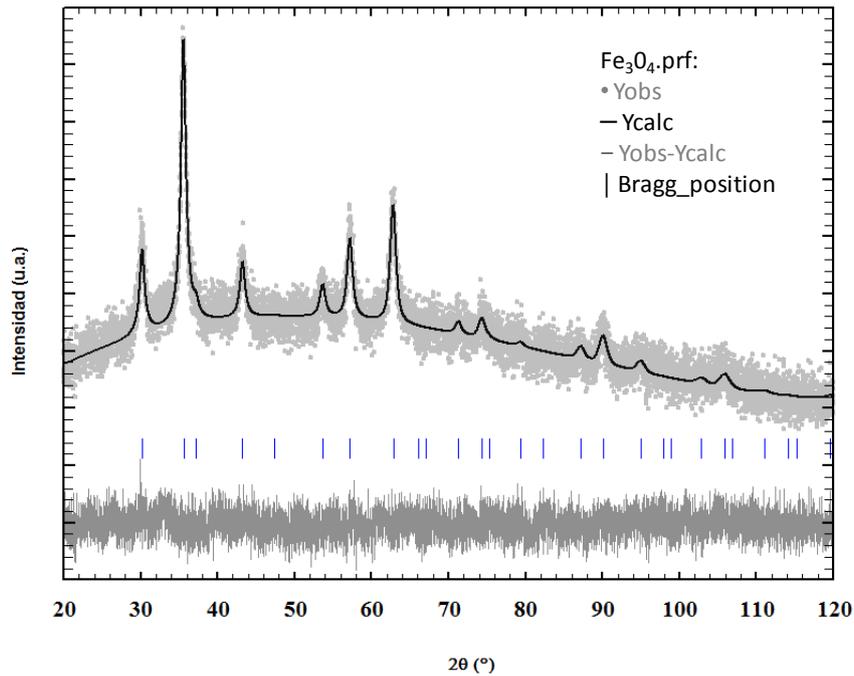


Figura 2. Refinamiento Rietveld de las MNps de Fe₃O₄ a partir de los datos de la difracción de rayos-X.

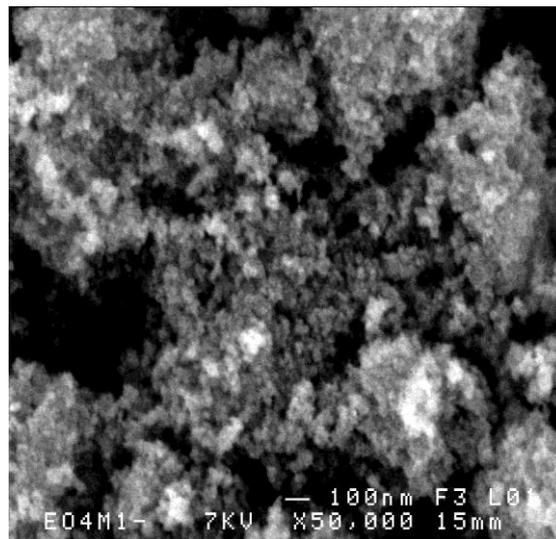


Figura 3. Micrografía de las MNps de Fe₃O₄.

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM) permite obtener fotografías donde se puede apreciar las características morfológicas y topográficas de las muestras con excelente resolución. En la Fig. 3 se presenta la micrografía de las MNps de hierro. La imagen FE-SEM muestra aglomeración de las partículas, con una estructura esférica y de tamaño homogéneo. El tamaño se encuentran en la escala nanométrica y es claramente inferior a los 100 nm.

El análisis químico se realizó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) equipado con un detector para espectroscopía de energía dispersa (EDS), ésta es una técnica que permite identificar la composición elemental de una muestra en una pequeña área de interés. Identifica la distribución cuantitativa y cualitativa de elementos químicos que se encuentran presentes y muestra las gráficas e imágenes relacionadas con esa distribución. El análisis por EDS para las Nps de Fe₃O₄ se presenta en

la Fig. 4, la zona analizada (Fig. 4a) y su espectro (Fig. 4b). Como se puede observar la sección seleccionada es de apariencia uniforme y contiene únicamente Fe y O con una razón atómica O:Fe igual a 65:35. El espectro muestra una fuerte señal alrededor de 6,4 eV correspondiente al Fe.

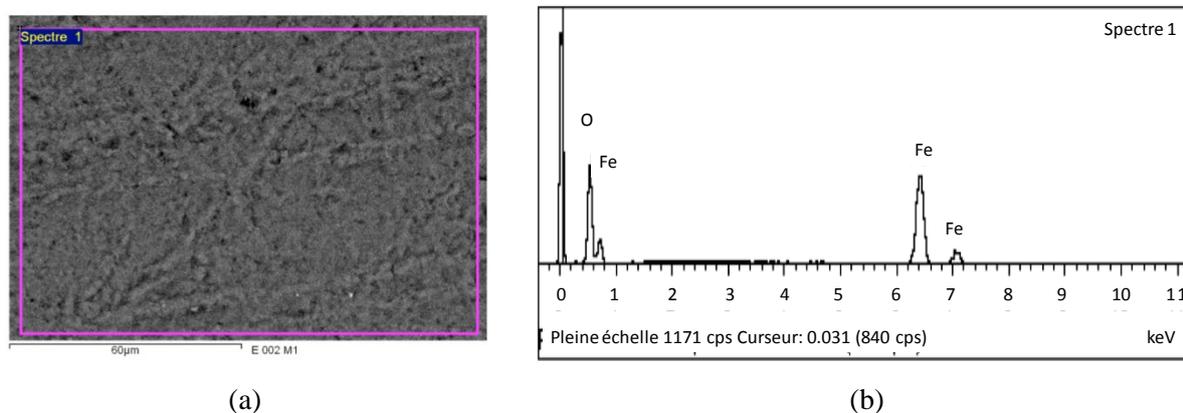


Figura 4. SEM-EDS de las MNPs de Fe₃O₄.

En cuanto a las Nps núcleo/coraza de Fe₃O₄/TiO₂, el TiO₂ que se forma sobre las MNPs de Fe₃O₄ mediante el método de *sol-gel* es inactivo, para obtener una fase cristalina activa es necesario someterla a altas temperaturas. Después del proceso de calcinación el TiO₂ cristalino presenta polimorfismo: rutilo, brookita y anatasa. La forma anatasa se reporta ser la forma más activa, mientras que la rutilo tiene poca actividad (Beydoun y Amal, 2002). La temperatura de calcinación además de fortalecer la estabilidad de la capa como el resultado de la transformación cristalina del TiO₂, afecta la fase cristalina formada y el tamaño de los cristales. Está reportado que en un rango entre los 200 y 400°C se forma preferentemente la fase anatasa y el tamaño de los cristales se incrementa con la temperatura dentro de este rango. Pero a temperaturas mayores (600°C), se forma la fase rutilo junto con la fase anatasa (Mahshid y col., 2007), por esta razón se decidió trabajar a una temperatura de 400°C por 2 horas. El color negro de las MNPs recubiertas junto con estos resultados nos dan indicios de un buen recubrimiento debido a la ausencia de otros picos en las difracciones de rayos-X de polvo, que podrían deberse al cambio parcial del óxido de hierro de magnetita a maghemita o hematita durante el proceso de calcinación (Fe₃O₄ → γ-Fe₂O₃ → α-Fe₂O₃) (Sakurai y col., 2009; Jubb y Allen, 2010).

Para el refinamiento de las MNPs recubiertas, se le asignó la estructura cristalina tetragonal a la titanía cuyo grupo espacial es *I4₁/amd*. En la Fig. 5 se presenta el difractograma de la muestra Fe₃O₄/TiO₂. Se observa los espectros experimental, calculado y su diferencia; y se aprecia claramente los dos grupos de las posiciones de Bragg correspondientes a las dos fases (magnetita y titanía). En el espectro de rayos-X de polvo aparecen principalmente dos nuevas difracciones con respecto al difractograma de la muestra Fe₃O₄, los picos a $2\theta = 25,3^\circ$ y $47,9^\circ$ que corresponden a los planos (101) y (200) de la fase anatasa, confirmando que ésta es la única fase de TiO₂ formada sobre las MNPs. Los datos reflejan un buen ajuste entre lo experimental y los patrones calculados para la magnetita y titanía respectivamente. Se obtiene un valor de ajuste de bondad (χ^2) de 1,16 y los factores $R_p = 3,38\%$; $R_{wp} = 4,26\%$ y $R_{exp} = 3,96\%$. Para el núcleo de las nanopartículas, correspondientes al Fe₃O₄ los parámetros de red estimados son $a = b = c = 8,32$ y el ángulo entre los ejes corresponde a $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; presentando una buena concordancia con los resultados obtenidos anteriormente para la magnética sola. A su vez, para la coraza de TiO₂ los parámetros de red calculados son $a = b = 3,79$ y $c = 8,92$ y el ángulo entre los ejes corresponde a $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. El tamaño promedio de los cristalitas de TiO₂ depositados sobre las nanopartículas magnéticas, calculado aplicando el ancho a la altura medio del pico más intenso en las difracciones, el cual corresponde al plano (101) a $2\theta = 25,3^\circ$ y utilizando la ecuación de Scherrer es de 10 nm aproximadamente. La fracción de las fases corresponde a un 34% de magnetita y un 66% de titanía.

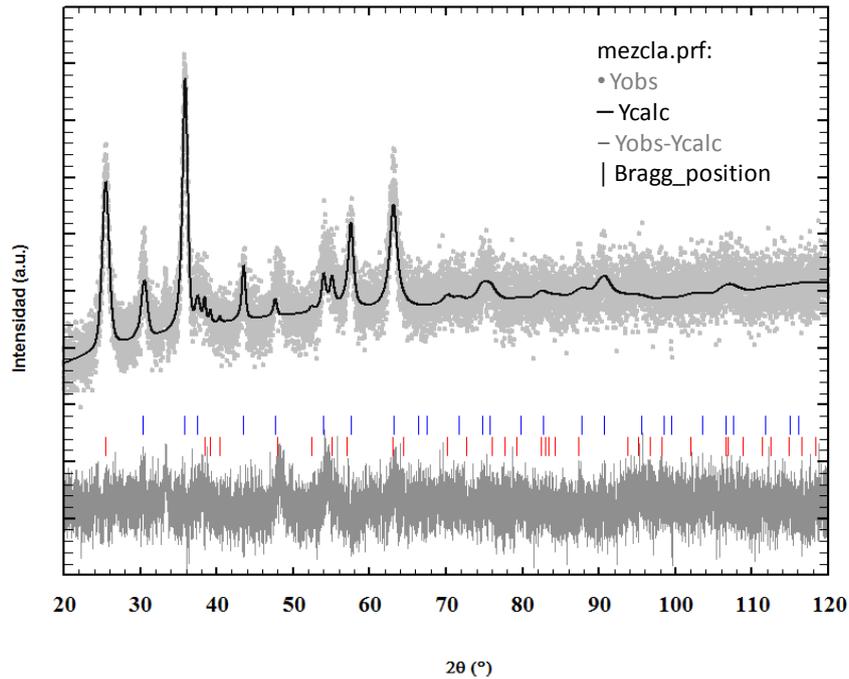


Figura 5. Refinamiento Rietveld de las Nps de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ a partir de los datos de la difracción de rayos-X.

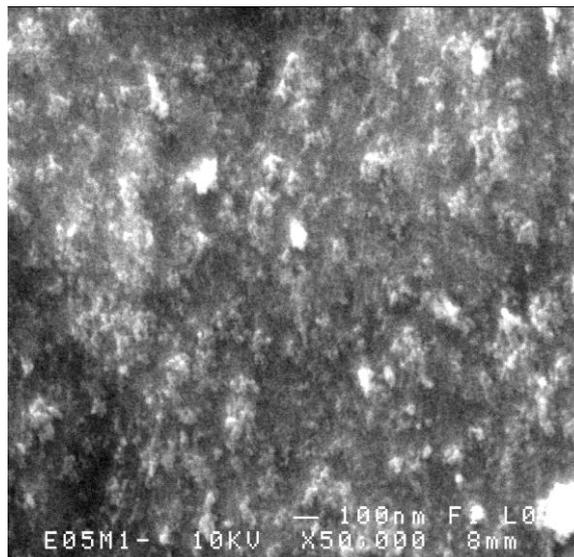


Figura 6. Micrografía FE-SEM de la muestra $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$.

En la Fig. 6 se presenta la micrografía FE-SEM de la muestra $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, en la cual se aprecia que se mantiene el tamaño de las Nps inferior a 100 nm. Además, la muestra presenta una estructura irregular y las Nps se encuentran altamente aglomeradas. Estas estructuras aglomeradas pueden deberse al proceso de hidrólisis y condensación de los precursores de la titania, el cual es muy rápido y difícil de controlar.

El análisis de la composición de las Nps de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ por EDS se presenta en la Fig. 7, la zona analizada (Fig. 7a) y su espectro de adsorción obtenido (Fig. 7b). Como se puede observar en la sección seleccionada, las Nps tienen una apariencia no uniforme y contiene Ti, O y Fe con una razón atómica O:Ti:Fe igual a 70:14:16. El espectro muestra una señal fuerte de Ti alrededor de los 4,5 ev, confirmando que la capa formada está principalmente constituida por titania, además se observa un

pico alrededor de los 6,4 ev que corresponde a la presencia de hierro. La preparación de la muestra para el análisis probablemente fracturó la estructura exponiendo la magnetita a la superficie.

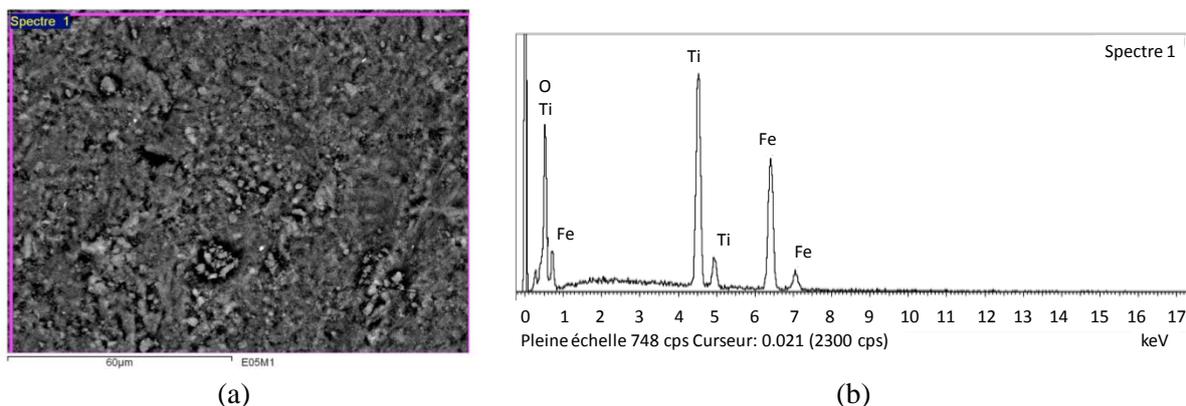


Figura 7. SEM-EDS de las Nps de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$.

3.4. Efecto del pH en la dispersión y estabilidad de las nanopartículas

El pH de la solución puede determinar la estabilidad (electrostática) de las nanopartículas en soluciones acuosas. Investigaciones publicadas establecen que suspensiones formadas exclusivamente de nanopartículas de TiO_2 , en un amplio rango de tamaño, no son estables a un pH que va desde 5 a 9, en este rango de pH la superficie de las nanopartículas presentan una carga débil que provoca agregaciones y la subsecuente precipitación de las Nps. Suspensiones por debajo de un pH 5 y por sobre un pH 9 contienen una alta carga superficial, por lo cual se repelen, otorgando a la suspensión de nano-titania una alta estabilidad coloidal (Guiot y Spalla, 2013).

En este trabajo, debido al proceso propio de la síntesis de las Nps de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$, desde un principio se presenta una alta energía superficial que produce aglomeración de las Nps. Para incrementar previamente la dispersión de las nanopartículas en solución es necesario realizar un proceso de separación. Dentro de los procesos más comunes están el uso de molinos de bolas, mezcla de alta cizalla y ultrasonido. El más recomendable para Nps en suspensión o coloides, es el ultrasonido, en donde es necesario el uso de un disolvente que oscila provocando la nucleación y colapso de las burbujas, las cuales desaglomeran al sólido (Mandzy y col., 2005). Para asegurar que se mantenga el pH de las suspensiones se trabajó con soluciones buffer de fosfato de potasio y se estableció tres valores de pH (4,5; 6,5 y 8) que permiten estudiar el comportamiento en la región ácida, cercana a la neutra y en la región básica.

La espectroscopía UV-VIS es usada frecuentemente para estudiar la dispersión y estabilidad de nanopartículas en medio acuoso y permite una rápida valoración de las distintas soluciones. El valor de la absorbancia es proporcional a la cantidad de partículas por unidad de volumen y por lo tanto puede relacionarse con la estabilidad de la dispersión de las nanopartículas en la solución (Safaei-Naeini y col., 2012).

El efecto del pH en la estabilización de las Nps se estudió a una concentración de 1 mg ml^{-1} . En la Fig. 8 se presentan los espectros UV-VIS de las dispersiones de las nanopartículas después del proceso de sonicación en los respectivos buffers. Las soluciones buffers solas no presentan absorbancia. Como se observa en la Fig. 8, los espectros UV-VIS de las muestras dependen del pH del buffer utilizado indicando la eficacia de la dispersión. De manera general, las curvas incrementan a bajos valores de longitud de onda debido a las bandas de excitación del TiO_2 . Además, al aumentar el área total de radiación UV-VIS de las nanopartículas por la sonicación se mejora la calidad de la dispersión y se registran valores más altos de absorbancia.

En concordancia con los estudios realizados, se encuentra una buena correlación entre la tendencia que presenta las soluciones de las MNps de $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ sintetizadas con las reportadas para las nanopartículas de TiO_2 comerciales a los diferentes valores de pH, evidenciando por lo tanto el recubrimiento de titania sobre las nanopartículas de óxido de hierro y que la capa de titania se hace

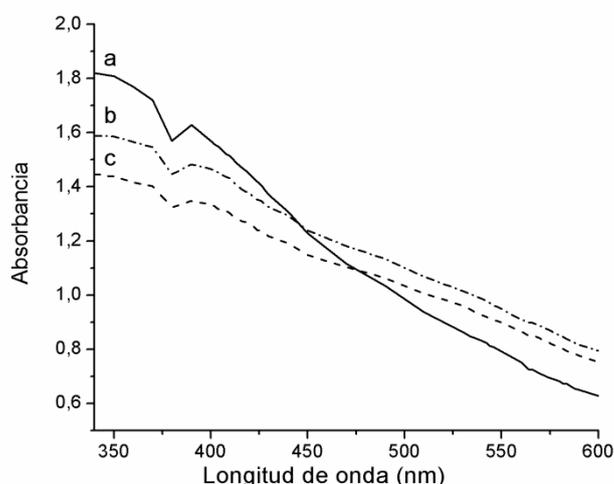


Figura 8. Espectro UV-VIS de las dispersiones de las Nps de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ en los buffers: (a) pH 8; (b) pH 4,5 y (c) pH 6,5.

prevalecer, indicando una mejor dispersión y estabilidad a pHs ácidos y básicos debido a que un mayor área total de las Nps está expuesta a la radiación UV y por lo tanto una mayor excitación. Se puede apreciar además en la Fig. 8 que los mayores valores corresponden a la dispersión de las nanopartículas a pH 8, indicando una mejor dispersión y estabilidad en este buffer. La presencia de una cantidad de grupos OH^- de tamaño mayor que los grupos H^+ presentes en la suspensión pH 4,5 genera un impedimento estérico adicional que potencializa a las fuerzas de repulsión electrostática que causan la estabilidad de la solución (Safaei-Naeini y col., 2012). Por lo contrario, a pH 6,5 se presentan valores menores de absorbancia indicando una menor estabilidad y por lo tanto una mayor carga superficial que incrementaría la velocidad de aglomeración y sedimentación. Además, se debe mencionar que la absorbancia de todas las muestras declina conforme procede la medición, demostrando una tendencia a la sedimentación independiente del valor de pH durante todo el proceso.

Finalmente, es importante indicar que si bien el proceso de ultrasonificación ayuda a la dispersión de las nanopartículas, contribuye sustancialmente en el proceso de degradación, observándose un ligero cambio de coloración de las suspensiones.

4. CONCLUSIONES

Nanopartículas del tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ (núcleo/coraza) fueron sintetizadas exitosamente por el método combinado que involucra la co-precipitación y proceso *sol-gel* para el núcleo y coraza respectivamente, obteniéndose de manera económica y fácil nanomateriales con buena reproducibilidad, homogeneidad y propiedades específicas que fueron establecidas por las condiciones de síntesis usadas. El análisis de refinamiento estructural por el método Rietveld a partir de los datos de rayos-X en polvo presentan valores de ajuste aceptables ($\chi^2 = 1,16$) que confirman la presencia de las fases de magnetita para el óxido de hierro (sistema cúbico, grupo espacial $Fd\bar{3}m$) y anastasa para el dióxido de titanio (sistema tetragonal, grupo espacial es $I4_1/amd$) como únicas fases presentes. El tamaño de cristal de las dos fases de acuerdo a la ecuación de Scherrer corresponde a 10nm para cada una de ellas. El análisis por FE-SEM y SEM-EDS comprueba el tamaño nanométrico de las partículas sintetizadas (inferior a 100 nm) y la presencia exclusiva de Fe, Ti y O, confirmando la pureza de las Nps. Finalmente, los resultados de UV-VIS demuestran que la solución acuosa de las Nps de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ a un pH 8 presenta una mejor dispersión en comparación con las soluciones a pH más ácido o más básico.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero de la DIUC (Dirección de Investigación de la Universidad de Cuenca) y además expresan su agradecimiento al Centre de Microscopie Électronique à Balayage et MicroAnalyse CMEBA, Université de Rennes 1, por los análisis realizados.

BIBLIOGRAFÍA

- Alarifi, A., N.M. Deraz, S. Shaban, 2009. Structural, morphological and magnetic properties of NiFe₂O₄ nano-particles. *J. Alloy. Compd.*, 486(1-2), 501-506.
- Alvarez, P.M., J. Jaramillo, F. López-Piñero, P.K. Plucinski, 2010. Preparation and characterization of magnetic TiO₂ nanoparticles and their utilization for the degradation of emerging pollutants in water. *Appl. Catal., B*, 100(1-2), 338-345.
- Amstad, E., T. Gillich, I. Bilecka, M. Textor, E. Reimhult, 2009. Ultrastable iron oxide nanoparticle colloidal suspensions using dispersants with catechol-derived anchor groups. *Nano Lett.*, 9(12), 4042-4048.
- Beydoun, D., R. Amal, 2002. Implications of heat treatment on the properties of a magnetic iron oxide-titanium dioxide photocatalyst. *Mater. Sci. Eng., B*, 94, 71-81.
- Beydoun, D., R. Amal, G. Low, S. McEvoy, 2000. Novel photocatalyst: Titania-coated magnetite. Activity and photodissolution. *J. Phys. Chem. B*, 104(18), 4387-4396.
- Cai, R., Y. Kubota, T. Shuin, H. Sakai, K. Hashimoto, A. Fujishima, 1992. Introduction of cytotoxicity by photoexcited TiO₂ particles. *Cancer Res., Advances in Brief*, 52, 2346-2348.
- Carp, O., C. Huisman, A. Reller, 2004. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.*, 32(1-2), 33-117.
- European Pharmacopoeia, 2005. Buffer solutions, pp. 430-435. Descargado de http://lib.njutcm.edu.cn/yaodian/ep/EP5.0/04_reagents/4.1._reagents_standard_solutions_buffer_solutions/4.1.3.%20Buffer%20solutions.pdf en julio de 2013.
- Gao, J., H. Gu, B. Xu, 2009. Multifunctional magnetic nanoparticles: Design, synthesis and biomedical applications. *Acc. Chem. Res.*, 42(8), 1097-1107.
- Guiot, C., O. Spalla, 2013. Stabilization of TiO nanoparticles in complex medium through a pH adjustment protocol. *Environ. Sci. Technol.*, 47(2), 1057-1064.
- Jubb, A.M., H.C. Allen, 2010. Vibrational spectroscopic characterization of hematite, maghemite and magnetite thin films produced by vapor deposition. *ACS Appl. Mater. Inter.*, 2(10), 2804-2812.
- Kalbacova, M., J.M. Macak, F. Schmidt-Stein, C.T. Mierke, P. Schmuki, 2008. TiO₂ nanotubes: Photocatalyst for cancer cell killing. *Phys. Status Solidi RRL*, 2(4), 194-196.
- Kan, X., Q. Zhao, D. Shao, Z. Geng, Z. Wang, J-J. Zhu, 2010. Preparation and recognition properties of bovine hemoglobin magnetic molecularly imprinted polymers. *J. Phys. Chem. B*, 114(1), 3999-4004.
- Kim, D.K., Y. Zhang, W. Voit, K.V. Rao, M. Muhammed, 2001. Synthesis and characterization of surfactant-coated superparamagnetic monodispersed iron oxide nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mater.*, 225(1-2), 30-36.
- Kubota, Y., T. Shuin, C. Kawasaki, M. Hosaka, H. Kitamura, R. Cai, H. Sakai, K. Hashimoto, A. Fujishima, 1994. Photokilling of T-24 human bladder cancer cells with titanium dioxide. *Br. J. Cancer*, 70(6), 1107-1111.
- Mahshid, S., M. Askari, M.S. Chamsari, 2007. Synthesis of TiO₂ nanoparticles by hydrolysis and peptization of titanium isopropoxide solution. *J. Mater. Process. Tech.*, 189(1-3), 296-300.

- Maity, D., D.C. Agrawal, 2007. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *J. Magn. Magn. Mater.*, 308(1), 46-55.
- Mandzy, N., E. Grulke, T. Druffel, 2005. Breakage of TiO₂ agglomerates in electrostatically stabilized aqueous dispersions. *Powder Technol.*, 160(2), 121-126.
- McCusker, L.B., R.B. Von Dreele, D.E. Cox, D. Louër, P. Scardi, 1999. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.*, 32(1), 36-50.
- Narayanan, K.B., N. Sakthivel, 2010. Biological synthesis of metal nanoparticles by microbes. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 156(1-2), 1-13.
- Nikolić, M.P., K.P. Giannakopoulos, D. Stamopoulos, E.G. Moshopoulou, V.V. Srdić, 2012. Synthesis and characterization of silica core/nano-ferrite shell particles. *Mater. Res. Bull.*, 47(6), 1513-1519.
- Safaei-Naeini, Y., M. Aminzare, F. Golestani-Fard, F. Khorasanizadeh, E. Salahi, 2012. Suspension stability of titania nanoparticles studied by UV-VIS spectroscopy method. *Iran. J. Mat. Sci. Technol.*, 9(1), 62-68.
- Sakthivel, S., R. Prasanna Venkatesh, 2012. Solid state synthesis of nano-mineral particles. *Int. J. Mining Sci. Technol.*, 22(5), 651-655.
- Sakurai, S., A. Namai, K. Hashimoto, 2009. First observation of phase transformation of all four Fe₂O₃ phases ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -Phase). *J. Am. Chem. Soc.*, 131(29), 18299-18303.
- Seo, J.W., H. Chung, M.Y. Kim, J. Lee, I.H. Choi, J. Cheon, 2007. Development of water-soluble single-crystalline TiO₂ nanoparticles for photocatalytic cancer-cell treatment. *Small*, 3(5), 850-853.
- Watson, S., J. Scott, D. Beydoun, R. Amal, 2005. Studies on the preparation of magnetic photocatalysts. *J. Nanopart. Res.*, 7(6), 691-705.
- Wu, W., Q. He, C. Jiang, 2008. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Res. Lett.*, 3(11), 397-415.
- Yamaguchi, S., H. Kobayashi, T. Narita, K. Kanehira, S. Sonezaki, Y. Kubota, S. Terasaka, Y. Iwasaki, 2010. Novel photodynamic therapy using water-dispersed TiO₂-polyethylene glycol antitumor effect on glioma cells and spheroids in vitro. *Photochem. Photobiol.*, 86(4), 964-971.
- Zanella, R., 2012. Metodologías para la síntesis de nanopartículas: Controlando forma y tamaño. *Mundo Nano*, 5(1), 71-83.
- Zhang, M., X. He, L. Chen, Y. Zhang, 2011. Preparation and characterization of iminodiacetic acid-functionalized magnetic nanoparticles and its selective removal of bovine hemoglobin. *Nanotechnol.*, 22(6), 065705-065713.
- Zheng, X., S. Yuan, Z. Tian, S. Yin, J. He, K. Liu, L. Liu, 2009. Nickel/nickel phosphide core-shell structured nanoparticles: Synthesis, chemical and magnetic architecture. *Chem. Mater.*, 21(20), 4839-4845.