

Trabajo de Tesis para optar por el título de Doctor de la Universidad
de Buenos Aires Área Ingeniería

Síntesis y caracterización de nanocomposites poliméricos con propiedades magnéticas

Autor: Lic. Sandra Menchaca Nal

Director de Tesis: Dr. Ricardo Martínez García - UnaF – CONICET

Codirectoras de Tesis: Dra. Nora J. Francois - ITPN - FIUBA

Dra. Laura G. Pampillo - INTECIN – FIUBA

Jurado de tesis: Dr. Marcelo Fontana - FIUBA

Dra. María Lidia Herrera - UBA

Dra. Lucía Mercedes Famá - UBA

Dra. Vera Alejandra Álvarez - UNMdP

Lugar de trabajo: Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología
(ITPN-CONICET) – Beca CONICET

FACULTAD DE INGENIERÍA – UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Buenos Aires, marzo de 2018

A mi familia toda
la de nacimiento y la que elegí,
porque sin ellos hubiera sido imposible.

A mis profesores
por ayudarme a ser quien soy.

Agradecimientos

Durante estos años afortunadamente han sido muchas las personas que me han brindado su ayuda y apoyo. Desde el momento cero estuvo siempre mi familia de Cuba que supo afrontar el sacrificio que implica la distancia física para apoyarme en esta linda aventura. A todos ellos, gracias infinitas por estar siempre.

Agradecer a Luis, mi compañero y amigo, que siempre me ha brindado su apoyo incondicional durante estos años. A mi familia de Bogotá toda, que siempre ha sabido estar.

Agradecer especialmente a esa otra familia que te adopta y que adoptas, y que, en mi caso, tengo la dicha de que sea numerosa. A mi familia de Lanús toda y a mi familia de Hurlingham mi eterno agradecimiento por hacerme sentir y entender lo que significa la Argentina. También por los mimos y palabras precisas en todo momento. A mi familia cubana en Argentina la familia Gil-Moreira-Murias-Ceballos especialmente a Laura, Gabi y a mi ahijado hermoso que con una sonrisa hace que me olvide de todo, muchas gracias por estar siempre.

A mi director de tesis Ricardo agradecerle por todas sus valiosas enseñanzas durante estos años.

A mis dos codirectoras que además son amigas, y que estuvieron a la altura de un director. A Laura, por su constante apoyo desde el día uno en el labo y por aceptar ser parte de la aventura y de todo lo que implica. A Nora, por toda la confianza, el apoyo y el entusiasmo que le pone a todo lo que hace, y especialmente por todo el quitosano que me brindó desde el primer momento.

A todo el Laboratorio de Sólidos Amorfos y todos sus miembros, que me acogieron en los momentos iniciales de mi formación y siempre estuvieron dispuestos a ayudarme. Especialmente a Leandro Socolovsky por la confianza, a Bibi que es como una gran mamá de todos, a Vitaliy por la colaboración con Mössbauer y a María por las atenciones. A todos los investigadores, CPA y secretarias que siempre supieron brindarme su ayuda.

Agradecer al ITPN y todos sus miembros por darme la oportunidad de formar parte y por hacerme sentir como en casa. A los becarios, investigadores, CPA y secretarias que siempre supieron brindarme su ayuda.

Especialmente al GAMBI, dentro del ITPN, que es el laboratorio donde terminé esta etapa. A Vale, Jonás, Gabi y Silvia por el apoyo y todos los buenos momentos, y por las enseñanzas académicas y de la vida que siempre me brindan.

A mis amigos todos, los que supieron y saben estar, en las verdes y las maduras. A César mi hermano de la vida por su apoyo y buenos consejos. A Romi, Laura, Paty, Flor, Diana, Pablo, Oscar, compañeros de andanzas académicas y no tan académicas. A Eze y Fran y todos los miembros de la casa del ritmo. Mis amigos de esta gran comunidad latinoamericana, la mejor brigada de mudanzas, fiestas, enfermeros, cenas, bailes, bowling, ping pong, y tantas otras cosas más. A los amigos que están a pesar de la distancia física, las dos Betty, Erlén, Yaque, Susana, Vero, Ela, Kenny, Darío, Alfred, Abraham, Ana, Rudi, los que no se destiñen con el tiempo. A todos ellos gracias por los buenos consejos, el abrazo oportuno y por estar siempre presentes en mi vida.

A Caro, Natalia, Alejandro y Martín del Centro Atómico Constituyentes por la colaboración con los ensayos de arsénico.

A los compañeros de docencia, Andrea, Mariano, Natalia, Gabriela y a los miembros del departamento de química de la FIUBA.

A mis profesores todos, desde los primeros hasta los de postgrado, por su noble labor.

A las instituciones argentinas que incentivan la investigación científica. Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y su programa de becas doctorales, a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires. A las Redes Nacionales de Microscopía y de Magnetismo de la República Argentina por las facilidades para realizar las mediciones de este trabajo de tesis. Al laboratorio de Microscopía Electrónica del LNNano, por las medidas de Microscopía Electrónica por Transmisión.

Y por último y no menos importante, a este hermoso país, Argentina, que me acogió y del que me siento parte desde los primeros momentos.

Resumen

La combinación de nanopartículas magnéticas y matrices poliméricas resulta de interés desde hace varios años ya que puede modificar el comportamiento de ambos componentes, dando lugar a nuevas propiedades debido a efectos sinérgicos. La combinación de matrices poliméricas de origen natural, con materiales magnéticos genera materiales compuestos (composites) con características multifuncionales. En este trabajo de tesis se desarrolla la síntesis y caracterización de nanocomposites poliméricos con propiedades magnéticas empleando nanopartículas (Nps) de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) y como matrices poliméricas el quitosano o la nanocelulosa bacterial.

Las propiedades magnéticas de los composites obtenidos las aportan las nanopartículas de ferrita de cobalto. En una primera parte del trabajo se estudian las propiedades físicas y químicas de las Nps CoFe_2O_4 . Se evalúa la capacidad de adsorción de las Nps utilizando contaminantes tales como el As (III), As (V) y azul de metileno (AM). El mecanismo de captura está fuertemente ligado con la relación superficie/volumen de las Nps. Es por esto que se realiza un estudio del efecto del tamaño de Nps de CoFe_2O_4 en el desorden cristalino por efecto de superficie.

Las nanopartículas se obtienen por el método de coprecipitación de sales y su tamaño se controla mediante tratamientos térmicos posteriores (150°C , 300°C , 500°C , 700°C y 1000°C durante 5 horas). Para realizar la caracterización y estudio estructural se emplean difracción de rayos X (DRX) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM).

Empleando DRX y HR-TEM se confirma la presencia de la fase CoFe_2O_4 y se realiza el estudio estructural. Se evalúa el tamaño de las nanopartículas, las tensiones provocadas por el desorden y se calculan los parámetros de la red. El tamaño de nanopartícula y las microtensiones se evalúan por el método de Single-line y por el método de Williamson-Hall, mientras que los parámetros de la red se calculan usando el método de Cohen. Las muestras más pequeñas son prácticamente amorfas y no pueden ser analizadas por DRX, en esos casos el estudio se realiza mediante HR-TEM, utilizando la transformada de Fourier, se determinan los planos cristalinos de las Nps de CoFe_2O_4 y los ángulos entre ellos.

En otra sección del trabajo se obtiene un composite de Nps de ferrita de cobalto y quitosano. El quitosano es un biopolímero derivado de la quitina, que puede ser utilizado como material adsorbente. Combinando las propiedades de adsorción del quitosano y las propiedades magnéticas de las Nps se pueden preparar composites aptos para realizar el tratamiento de efluentes acuosos y lograr la remoción sencilla del composite al finalizar el proceso de adsorción.

Se realiza la preparación, caracterización y aplicación de un composite de quitosano y Nps CoFe_2O_4 como adsorbente de un colorante catiónico modelo como el azul de metileno (AM). Los composites se prepararon por coagulación en una solución de hidróxido de sodio de una mezcla preparada con Nps CoFe_2O_4 y una solución de quitosano. Para mejorar la capacidad de adsorción del material adsorbente preparado, éste se somete a un proceso de liofilización. El composite obtenido se caracteriza estructural y morfológicamente con microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X. La caracterización magnética se realiza con un magnetómetro SQUID. La cristalinidad del material y el tamaño de las nanopartículas se obtienen de los difractogramas. Se evalúa la estabilidad térmica y la composición del material realizando termogravimetría. Se estudia la cinética de adsorción usando soluciones acuosas de AM y se analiza la influencia del porcentaje de Nps CoFe_2O_4 utilizadas en la preparación del composite comparando los resultados con la cinética de adsorción correspondiente al quitosano solo.

Por último, se prepararon composites de Nps CoFe_2O_4 en una matriz de nanocelulosa bacterial. Estos composites poseen potenciales aplicaciones en diversas áreas para ser empleados como sensores de diversos tipos, modificadores de reología, papeles de alta resistencia, optoelectrónica, entre otras. Se realizan varias técnicas de síntesis que van desde la impregnación de las Nps en la matriz de nanocelulosa bacterial previamente obtenida hasta la síntesis por coprecipitación de las sales precursoras de la CoFe_2O_4 en la matriz de nanocelulosa liofilizada. Esta última resulta la técnica más adecuada para obtener muestras con alto contenido de Nps. La incorporación de las nanopartículas a la matriz polimérica y su homogeneidad de distribución en el volumen están condicionadas por el método de obtención.

En el caso del método de coprecipitación, que plantea una obtención in situ de las Nps, se verifica un buen entrecruzamiento de las nanopartículas en las fibras de nanocelulosa llegando a formarse los nanotubos de forma homogénea. Todo esto se manifiesta en las propiedades magnéticas detectadas, incluyendo el tamaño de los aglomerados de las nanopartículas. Empleando técnicas de caracterización como SEM y DRX se determina que las muestras sintetizadas por coprecipitación están constituidas por aglomerados de Nps CoFe_2O_4 . La presencia de los componentes que constituyen el composite se corrobora empleando análisis termogravimétrico y difracción de rayos X. Las propiedades magnéticas del nanocompuesto se estudian mediante magnetometría. Los composites obtenidos poseen características magnéticas a temperatura ambiente lo que los hace apropiados para varias aplicaciones tecnológicas.

Abstract

Several studies have been made during the past years using polymeric matrices with magnetic nanoparticles because the final material properties can be enhanced due to synergistic effects. Biopolymeric matrices and magnetic nanoparticles are chosen to generate composites with desirable multifunctional characteristics. In this work, the synthesis and characterization of polymeric nanocomposites with magnetic properties are performed using cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanoparticles (Nps) and biopolymers such as chitosan or bacterial nanocellulose.

Composites magnetic properties are provided by Nps. Firstly, the Nps physical and chemical properties are studied. Contaminants adsorption, such as As (III), As (V) and methylene blue (AM), is tested. The adsorption mechanism is strongly linked with surface/volume ratio of Nps. Accordingly, a study of Nps size effect on crystalline surface disorder is carried out.

Salt coprecipitation method is selected to obtain Nps. The size of Nps is controlled by subsequent thermal treatments (150°C , 300°C , 500°C , 700°C and 1000°C for 5 hours). Nps structure characterization is performed with X-ray diffraction (XRD) and high resolution transmission electron microscopy (HR-TEM). Nps sizes, tensions caused by disorder and lattice parameters are evaluated. Nanoparticle size and microstrains are evaluated by the Single-line method and by the Williamson-Hall method, while the network parameters are calculated using Cohen method. The smallest particles are practically amorphous and cannot be analyzed by XRD. In this case, the study is performed with HR-TEM, by means of the Fourier transform, determining the crystalline planes of the Nps and the angles between them.

In another section of this Thesis a composite of cobalt ferrite Nps and chitosan is obtained and characterized. Chitosan is a biopolymer derived from chitin with proven adsorbent features. Chitosan adsorption properties and Nps magnetic properties allow preparing suitable composites for effluents treatment. Composites magnetic properties allow a simple removal of the material once finished the adsorption process.

A cationic dye as AM is chosen as a model contaminant. Composites were prepared by dripping a mixture made with CoFe_2O_4 Nps and a solution of chitosan on an aqueous sodium hydroxide solution. Finally, the formed composite beads are subjected to a lyophilization process. The adsorbent is structurally and morphologically characterized with scanning electron microscopy and X-ray diffraction. The identification of the crystalline phase and the size of the nanoparticles were obtained from the diffractograms.

Material composition was estimated by performing thermogravimetry. Adsorption kinetics was studied using AM aqueous solutions. The composite composition (Nps CoFe_2O_4 : chitosan mass ratio) was analyzed using the adsorption kinetics of neat chitosan beads as baseline.

Finally, composites of Nps CoFe_2O_4 in a bacterial nanocellulose matrix were prepared. These composites have potential applications such as sensors, rheology modifiers, high strength papers, and optoelectronics, among others. Several synthesis techniques were carried out, ranging from the impregnation of the Nps in the previously obtained bacterial nanocellulose matrix or the synthesis by coprecipitation of the precursor salts of CoFe_2O_4 in the lyophilized nanocellulose matrix. The coprecipitation is the most suitable technique to obtain composites with high content of Nps. The composite production method is determinant of the Nps incorporation and its distribution.

The coprecipitation method involves an in situ Nps obtention which lead to the formation of nanotubes. Scanning electron microscopy and XRD assays confirm in the polymeric matrix the existence of nanotubes formed by agglomerates of Nps CoFe_2O_4 . Nanocomposite magnetic properties are studied by magnetometry. The magnetic characteristics at room temperature make the composites suitable for various technological applications.

Objetivo general

Obtener y caracterizar nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) y nanocomposites poliméricos empleando dos matrices poliméricas de origen natural y Nps de CoFe_2O_4 .

Objetivos específicos

Capítulo 3

- Obtener nanopartículas de ferrita de cobalto de diferentes tamaños empleando un método simple y económico.
- Estudiar la influencia del tamaño de las nanopartículas de CoFe_2O_4 en su estructura y propiedades, y el efecto del desorden por superficie que se genera cuando las Nps son muy pequeñas.
- Caracterizar las nanopartículas obtenidas desde el punto de vista estructural, morfológico y magnético.
- Determinar la capacidad de adsorción de las Nps de CoFe_2O_4 como adsorbentes empleando contaminantes modelos inorgánicos y orgánicos tales como el As (III) y el As (V) y el azul de metileno.

Capítulo 4

- Obtener y caracterizar morfológica, estructural y magnéticamente composites preparados con nanopartículas de ferrita de cobalto y quitosano.
- Seleccionar el composite óptimo para adsorber un colorante modelo como el azul de metileno (AM).
- Estudiar la influencia de la liofilización del material adsorbente en la cinética de adsorción.
- Modelar la isoterma de adsorción.

Capítulo 5

- Obtener un composite polimérico a base de nanotubos de ferrita de cobalto y nanocelulosa bacterial (NCB).
- Caracterizar los composites desde el punto de vista estructural, morfológico y magnético.
- Relacionar los parámetros de síntesis del composite con sus propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas.

Índice General

Agradecimientos	i
Resumen.....	iii
Abstract	v
Objetivo general.....	vii
Objetivos específicos.....	vii
Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tablas	xviii
CAPITULO 1 Revisión Bibliográfica	1
1.1 Nanopartículas de ferrita de cobalto. Generalidades.....	1
1.1.1 Estructura de la ferrita de cobalto.....	1
1.1.2 Métodos de síntesis de ferrita de cobalto.....	3
1.1.2.1 Método de coprecipitación	4
1.1.3 Propiedades magnéticas de la ferrita de cobalto.....	6
1.2 Composites.....	11
1.2.1 Características, estructura y propiedades del quitosano.....	12
1.2.2 Características, estructura y propiedades de la nanocelulosa bacterial.....	15
CAPÍTULO 2 Materiales y métodos	20
2.1 Nanopartículas de Ferrita de cobalto	20
2.1.1 Determinación de Fe^{3+} con EDTA	20
2.1.2 Obtención de las nanopartículas de ferrita de cobalto	21
2.1.3 Determinación de la concentración de As (V) y As (III) en solución	22
2.1.4 Metodología de adsorción de As (V) y As (III)	22
2.1.5 Ensayos de adsorción	23
2.1.5.1 Ensayos de adsorción de As (V) y As (III) con las Nps $CoFe_2O_4$	23
2.1.5.2 Ensayos de adsorción de azul de metileno con las Nps $CoFe_2O_4$	23
2.1.5.2a Preparación de la solución de colorante.....	23
2.1.5.2b Ensayos de adsorción de azul de metileno con las Nps $CoFe_2O_4$	24
2.1.5.3 Cinética de adsorción.....	24
2.2 Composite Nps $CoFe_2O_4$ y quitosano.....	25
2.2.1 Preparación del material adsorbente: bastones de quitosano y bastones de composite.....	25
2.2.2 Metodología de liofilización de los materiales adsorbentes.....	26

2.2.3	Ensayos de adsorción de azul de metileno con bastones de quitosano y bastones de composite.....	27
2.2.3.1	Tratamiento de datos experimentales	27
2.2.3.2	Condiciones experimentales para determinar la cinética de adsorción de bastones de quitosano.....	27
2.2.3.3	Condiciones experimentales para determinar la cinética de adsorción de bastones de composite	27
2.2.3.4	Isoterma de adsorción. Modelos empleados.	28
2.3	Composite nanocelulosa bacterial y Nps CoFe_2O_4	30
2.3.1	Obtención de la nanocelulosa bacterial (NCB). Condiciones de cultivo de los microorganismos	30
2.3.2	Composite obtenido con las Nps sintetizadas previamente y añadidas en la etapa 2 de la obtención de la película de NCB	30
2.3.3	Composite obtenido con las Nps sintetizadas previamente y añadidas en la etapa 1 de la obtención de la película de NCB	31
2.3.4	Liofilización de la celulosa bacterial.....	32
2.3.5	Obtención de composites por síntesis de las Nps en el interior de la NCB liofilizada	33
2.4	Técnicas de caracterización.....	34
2.4.1	Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)	34
2.4.2	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)	35
2.4.3	Difracción de rayos X de muestra policristalina (DRX)	35
2.4.3.1	Estimación del tamaño de cristalita por el Método de Scherrer.....	36
2.4.3.2	Estimación de las deformaciones de la red cristalina empleando los Métodos de Single Line (SL) y Williamson-Hall (WH).	37
2.4.3.3	Estimación del parámetro de red con el Método de Cohen.	37
2.4.3.4	Estimación de la cristalinidad de la nanocelulosa bacterial.	38
2.4.3.5	Estimación de la cristalinidad del quitosano	38
2.4.4	Determinación del área superficial (BET) de las nanopartículas	38
2.4.5	Análisis termogravimétrico (TGA)	39
2.4.6	Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	39
2.4.7	Espectroscopía Mössbauer	40
2.4.8	Medidas magnéticas	42
CAPÍTULO 3 Nanopartículas de ferrita de cobalto		44
3.1	Introducción al capítulo	44
3.2	Resultados y discusión	44

3.2.1	Difracción de rayos X (DRX)	44
3.2.2	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)	49
3.2.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	51
3.2.4	Magnetometría.....	53
3.2.5	Espectroscopía Mössbauer.....	57
3.2.6	Determinación del área superficial (BET)	60
3.2.7	Ensayos de adsorción	60
3.2.7.1	Ensayos de adsorción de As (V) y As (III)	61
3.2.7.2	Ensayos de adsorción de azul de metileno	66
3.3	Conclusiones del capítulo.....	70
CAPÍTULO 4 Composite quitosano y Nps CoFe ₂ O ₄		71
4.1	Introducción	71
4.2	Resultados y discusión	71
4.2.1	Estudios morfológicos	72
4.2.1.1	Bastones de quitosano liofilizado.....	72
4.2.1.2	Bastones de composites liofilizados.....	76
4.2.2	Difracción de rayos X.....	86
4.2.4	Magnetismo.....	87
4.2.3	Técnicas de análisis térmico	89
4.2.3.1	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	90
4.2.3.2	Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	91
4.2.5	Ensayos de adsorción	93
4.2.5.1	Cinética de adsorción de bastones de quitosano.....	93
4.2.5.2	Cinética de adsorción de bastones de composite.....	94
4.2.5.3	Isoterma de adsorción.....	95
4.3	Conclusiones del capítulo.....	98
CAPÍTULO 5 Nanocelulosa bacteriana y Nps CoFe ₂ O ₄		99
5.1	Introducción al capítulo	99
5.2	Resultados y Discusión	100
5.3	Composites obtenidos con las Nps sintetizadas previamente y añadidas en las etapas 1 o 2 de la obtención de la película de NCB (Composites M1 y M2)	100
5.4	Composites obtenidos con las Nps sintetizadas previamente y añadidas en las etapas 3 y 4 de la obtención de la película de NCB (Composites M3, M4 y M5)	104
5.4.1	Composite M3.....	106

5.4.1.1	Estudio morfológico del composite M3.....	106
5.4.1.2	Difracción de rayos X	107
5.4.1.3	Magnetismo	108
5.4.2	Composite M4.....	109
5.4.2.1	Estudio morfológico del composite M4.....	110
5.4.2.2	Difracción de rayos X	111
5.4.2.3	Magnetismo	112
5.4.3	Composite M5.....	113
5.4.3.1	Estudio morfológico del composite M5.....	113
5.4.3.2	Difracción de rayos X	117
5.4.3.3	Espectroscopía Mössbauer	119
5.4.3.4	Análisis termogravimétrico (TGA).....	120
5.4.3.5	Magnetismo	122
5.5	Conclusiones del capítulo.....	124
CAPÍTULO 6 Conclusiones y Recomendaciones		125
6.1	Conclusiones	125
6.2	Recomendaciones	126
Referencias.....		127
Anexos.....		140
Listado de Publicaciones		140

Lista de Figuras

Figura 1.1 a) Estructura tipo espinela directa de las ferritas tipo $MgAl_2O_4$ (metales trivalentes en azul y divalentes en rojo); b) subestructura octaédrica (B) de los metales trivalentes (azul) y subestructura tetraédrica (A) de metales divalentes (rojo).

Figura 1.2 a) Mecanismo de condensación de complejos hidroxilados; b) Mecanismo de condensación de oxohidroxo complejos.

Figura 1.3 Esquema de las diferentes configuraciones de momentos magnéticos que dan origen a un comportamiento u otro desde el punto de vista magnético.

Figura 1.4 Distribución electrónica de los átomos de Fe^{3+} y Co^{2+} en campo octaédrico de alto spin.

Figura 1.5 Esquema de los dominios magnéticos de un material dado aleatoriamente ordenados y alineados con un campo magnético externo (**B**).

Figura 1.6 a) Curva de histéresis de un material ferro o ferrimagnético y parámetros característicos de la curva; b) Curva de histéresis de un material superparamagnético ($H_c=0$).

Figura 1.7 Dependencia del campo coercitivo (H_c) con el diámetro de partícula (D). Las zonas de monodominio (azul) y multidominio (verde) se encuentran separadas por el diámetro crítico (D_c) y el tamaño D_{sp} separa la región superparamagnética de la ferro o ferrimagnética.

Figura 1.8 Magnetización en función de la temperatura (ZFC-FC) y temperatura de bloqueo (T_B).

Figura 1.9 Esquema de la desacetilación de la quitina para dar origen al quitosano.

Figura 1.10 Esquema de la protonación del quitosano en medio ácido.

Figura 1.11 Esquema de las estructuras que poseen los nanocomposites magnéticos: a) núcleo magnético envuelto en una matriz de quitosano; b) multinúcleos magnéticos dispersos en la matriz de quitosano.

Figura 1.12 Estructura de la celulosa.

Figura 1.13 Aspecto de la NCB recién obtenida y aspecto de la NCB seca. Esquema de la estructura de la nanocelulosa bacterial y de su producción por la bacteria *Gluconacetobacter xylinus*.

Figura 1.14 Esquema de procesamiento de materiales a base de nanocelulosa bacterial.

Figura 2.1 Montaje experimental empleado en la síntesis de las nanopartículas CoFe_2O_4 .

Figura 2.2 a) Aspecto de la muestra seca; b) Horno empleado en los tratamientos térmicos.

Figura 2.3 Estructura del azul de metileno.

Figura 2.4 a) Montaje experimental para producir los bastones de quitosano y los bastones de composite; b) quitosano obtenido después de los lavados con agua destilada; c) composite obtenido después de los lavados con agua destilada.

Figura 2.5 Muestra del composite obtenido por formación de la matriz de NCB con las Nps en el medio de cultivo; a) transcurrido el tiempo de impregnación; b) luego de lavar y secar el composite.

Figura 2.6 Esquema de los pasos de síntesis del composite por síntesis de las Nps en el interior de la NCB liofilizada; a) Solución precursora de sales (Solución 1); b) NCB impregnada en la Solución 1 y calentada en NaOH; c) proceso de lavado del composite obtenido; d) proceso de prensado y secado del composite obtenido.

Figura 2.7 Fórmula de la función Lorentziana (Ec. 2.8) y forma del pico lorentziano.

Figura 2.8 Esquema de la desintegración de la fuente radiactiva de ^{57}Co .

Figura 2.9 Interacciones hiperfinas del ^{57}Fe y espectro Mössbauer.

Figura 3.1 Difractogramas indexados de las nanopartículas de CoFe_2O_4 tratadas a distintas temperaturas.

Figura 3.2 Histogramas de tamaño de cristalita estimado por Scherrer para cada pico de las muestras sinterizadas a) 500°C ; b) 700°C ; c) 1000°C .

Figura 3.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) de Nps CoFe_2O_4 y la transformada de Fourier Rápida (FFT) de las áreas seleccionadas para: a) muestra tratada a 150°C y b) muestra tratada a 300°C .

Figura 3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las nanopartículas de CoFe_2O_4 tratadas térmicamente a) 150°C ; b) 300°C ; c) 500°C ; d) 700°C ; e) 1000°C .

Figura 3.5 Curvas de histéresis para las Nps CoFe_2O_4 tratadas a distintas temperaturas; a) curvas M vs H a 300 K, inset: Zoom de la zona de campo cercano a cero; b) curvas M vs H a 5K.

Figura 3.6 a) Comportamiento de Ms con el tamaño de cristalita; b) Comportamiento de Hc con el tamaño de cristalita.

Figura 3.7 Curvas ZFC-FC de las nanopartículas sinterizadas a 150°C , 300°C y 700°C .

Figura 3.8 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras de CoFe_2O_4 tratadas térmicamente a) 150°C ; b) 300°C ; c) 1000°C .

Figura 3.9 Variación de la superficie específica con el tamaño de partícula.

Figura 3.10 Curvas de calibración obtenidas para soluciones de a) As (V) y b) As (III).

Figura 3.11 a) Variación de la concentración de As (V) en función del tiempo variando la masa de nanopartículas obtenidas a 500°C empleada como adsorbente; b) Variación de la concentración de As (V) en función del tiempo empleando 25 mg de nanopartículas de distintos tamaños como adsorbente.

Figura 3.12 Variación de la concentración de As (III) en función del tiempo utilizando como adsorbente nanopartículas de diferente tamaño.

Figura 3.13 Curva de calibración para el AM.

Figura 3.14 Espectro de absorción en el rango visible del AM; a) efecto de exponer la solución de AM a la luz durante 72 h; b) efecto de proteger a la solución de AM de la luz.

Figura 3.15 Variación de la concentración de azul de metileno en función del tiempo utilizando a) Nps CoFe_2O_4 de 150°C y b) Nps CoFe_2O_4 de 1000°C .

Figura 4.1 Micrografías SEM de: quitosano sin liofilizar secado en estufa a 40°C durante 2h (a y b); liofilizado 24 h (c y d) y quitosano liofilizado 48 h (e y f).

Figura 4.2 a) Distribución y tamaño promedio de poros de bastones de quitosano: liofilizados durante 24 h (a) y liofilizados 48 h (b).

Figura 4.3 Imágenes SEM del composite preparado con 5% de nanopartículas de CoFe_2O_4 ; superficie libre de Nps (a, c y e); superficie con presencia de Nps aglomeradas (b, d y f).

Figura 4.4 Imágenes SEM y espectro EDX correspondiente al composite con 5% de Nps de CoFe_2O_4 : (a) área con aglomerados; (b) espectro EDX correspondiente a la totalidad de la micrografía 4.4a; (c) área analizada con Nps correspondiente al rectángulo marcado; (d) espectro EDX correspondiente a la zona marcada; (e) área analizada libre de Nps correspondiente al rectángulo marcado; (f) espectro EDX correspondiente a la zona marcada.

Figura 4.5 Micrografías SEM del composite con 5% de nanopartículas de CoFe_2O_4 ; a) detector InLens magnificación 3X, b) detector de QBSE magnificación 3X, c) detector InLens magnificación 25X, d) detector de QBSE magnificación 25X.

Figura 4.6 Micrografías SEM del composite con 10% de nanopartículas de CoFe_2O_4 ; áreas representativas del material donde no se observan nanopartículas (a, c y e); áreas representativas del material donde se observan nanopartículas aglomeradas (b, d y f).

Figura 4.7 Imagen SEM del composite con 10% de nanopartículas de CoFe_2O_4 ; a) zona representativa de la muestra donde se observa un aglomerado de Nps; b) espectro EDX correspondiente a la zona señalada en la micrografía a).

Figura 4.8 Imágenes SEM del composite con 10% de nanopartículas de CoFe_2O_4 ; a) detector InLens magnificación 3X; b) detector de QBSE magnificación 3X; c) detector InLens magnificación 25X, d) detector de QBSE magnificación 25X.

Figura 4.9 Histogramas de tamaño de poros de los composites liofilizados 48 h; a) composite 5% Nps; b) composite 10% Nps.

Figura 4.10 Difractogramas indexados de los composites preparados y del quitosano liofilizado. Las reflexiones marcadas con * corresponden a la ferrita de cobalto y con Δ a la reflexión principal del quitosano.

Figura 4.11 Solución de AM con composite 10% de Nps; a) composite en el AM; b) composite en AM atraídos con un imán.

Figura 4.12 Ciclos de histéresis a 300 K de las muestras de composites; inset: zoom en el área de magnetización cercana a cero.

Figura 4.13 a) TGA con termogramas del quitosano liofilizado solo, Nps CoFe_2O_4 solas y composite con 10% Nps; b) dTG del quitosano liofilizado y el composite con 10% de Nps.

Figura 4.14 Análisis térmico por DSC del quitosano liofilizado y el composite con 10% de Nps.

Figura 4.15 Adsorción de AM con quitosano liofilizado. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas corresponden a los ajustes correspondientes al modelo cinético de pseudo segundo orden.

Figura 4.16 Adsorción de AM con el composite con 10% de Nps. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas corresponden a los ajustes correspondientes al modelo cinético de pseudo segundo orden.

Figura 4.17 Isotherma de adsorción usando como adsorbente bastones de quitosano liofilizado; a) Modelo de Langmuir; b) Modelo de Freundlich.

Figura 4.18 Isotherma de adsorción usando como adsorbente el composite con 10% de Nps; a) Modelo de Langmuir; b) Modelo de Freundlich.

Figura 5.1 a) NCB empleada para preparar el Composite M1; b) Composite M1; c) Nps de CoFe_2O_4 (previamente obtenidas) incluidas en el medio de cultivo de la NCB; d) Composite M2.

Figura 5.2 Difractogramas indexados de la NCB (negro) y de los composites obtenidos a) M1 (rojo) y b) M2 (azul).

Figura 5.3 Representación esquemática de la red de enlaces de hidrógeno de la NCB. Las líneas discontinuas representan los enlaces de hidrógeno intra cadenas y las líneas puntuadas los enlaces de hidrógeno inter cadenas (imagen adaptada de [Nishiyama, et al., 2008]).

Figura 5.4 a) Curva de histéresis a 300K para el composite M1; b) Curva de histéresis a 300K para el composite M2.

Figura 5.5 Esquema del proceso de impregnación de los precursores de la ferrita de cobalto en las microfibras de nanocelulosa bacterial liofilizada.

Figura 5.6 Micrografías SEM del composite M3.

Figura 5.7 Histograma del diámetro de aglomerados de Nps CoFe_2O_4 en el composite M3.

Figura 5.8 Difractograma del composite M3.

Figura 5.9 Curvas de histéresis del composite M3 a 5 y 300K; inset: zoom de la zona de bajos campos.

Figura 5.10 Micrografías SEM de: a) la nanocelulosa bacterial liofilizada y secada a 110°C y b-d) composite M4.

Figura 5.11 Histograma del diámetro de aglomerados de Nps CoFe_2O_4 en el composite M4.

Figura 5.12 Difractograma del composite M4.

Figura 5.13 Curvas de histéresis del composite M4 a 5 y 300K; inset: zoom de la zona de bajo campo.

Figura 5.14 Micrografías SEM de: a) NCB liofilizada; b), c), d) composite M5; e), f) detalle de algunas áreas de la muestra de composite M5.

Figura 5.15 Histogramas que muestran a) diámetro promedio de microfibras; b) diámetro promedio de nanotubos; c) diámetro promedio de agregados de Nps.

Figura 5.16 a) Difractograma del composite M5; b) Gráfico de Williamson-Hall.

Figura 5.17 Espectro Mössbauer del composite M5.

Figura 5.18 Curvas TGA para la NCB liofilizada (negro); Nps ferrita de cobalto (azul); composite M5 (rojo).

Figura 5.19 a) Curva de histéresis de la muestra M5 a 5K y 300K; inset: muestra la coercitividad a 300 K; b) Curvas ZFC-FC del composite M5 a diferentes campos.

Lista de Tablas

Tabla 2.1 Características de las muestras de NCB empleadas para preparar tres composites.

Tabla 3.1 Estimación del tamaño de cristalita y parámetro de red (a) para las nanopartículas de CoFe_2O_4 obtenidas por coprecipitación.

Tabla 3.2 Estimación de las deformaciones (e) para las nanopartículas de CoFe_2O_4 obtenidas por coprecipitación.

Tabla 3.3 Propiedades magnéticas de las Nps CoFe_2O_4 medidas a 300K.

Tabla 3.4 Parámetros hiperfinos de las Nps CoFe_2O_4 .

Tabla 3.5 Valores de superficie específica obtenidos para las Nps CoFe_2O_4 .

Tabla 3.6 Datos experimentales obtenidos para construir las curvas de calibración de As (V) y As (III).

Tabla 3.7 Datos experimentales obtenidos para los experimentos cinéticos de adsorción de As (V) utilizando distintas masas de Nps CoFe_2O_4 .

Tabla 3.8 Datos experimentales obtenidos para los ensayos con As (V) con los distintos tamaños de Nps CoFe_2O_4 .

Tabla 3.9 Datos experimentales obtenidos para los ensayos con As (III) con los distintos tamaños de Np CoFe_2O_4 .

Tabla 3.10 Datos experimentales obtenidos para construir la curva de calibración correspondiente al azul de metileno.

Tabla 3.11 Datos experimentales obtenidos en los ensayos de adsorción de azul de metileno 10 ppm con Nps CoFe_2O_4 obtenidas a 150°C y 1000°C .

Tabla 4.1 Parámetros magnéticos correspondientes a los composites.

Tabla 4.2 Descomposición térmica de las muestras analizadas en TGA.

Tabla 4.3 Descomposición térmica de las muestras analizadas con DSC.

Tabla 4.4 Parámetros de los modelos cinéticos para la adsorción de azul de metileno con bastones de quitosano liofilizado y distintas concentraciones de AM a pH 9.

Tabla 4.5 Parámetros cinéticos para la adsorción de azul de metileno con bastones de composite con 10% m/m de Nps a pH 9.

Tabla 4.6 Ajuste de la Isoterma de adsorción con bastones de quitosano liofilizado: parámetros correspondientes al modelo de Langmuir y Freundlich.

Tabla 4.7 Ajuste de la Isoterma de adsorción a 25°C del composite liofilizado con 10% de Nps: parámetros correspondientes al modelo de Langmuir y de Freundlich.

Tabla 5.1 Valores obtenidos de los patrones de difracción para la NCB y los composites.

Tabla 5.2 Parámetros Mössbauer extraídos del ajuste del composite M5.

CAPITULO 1 Revisión Bibliográfica

1.1 Nanopartículas de ferrita de cobalto. Generalidades.

Las innovaciones tecnológicas están estrechamente relacionadas con el desarrollo de productos nanotecnológicos, lo que está transformando el presente y el futuro [Ahmad & Zhou, 2017]. Dentro de la gran diversidad de nanomateriales, las nanopartículas magnéticas han sido extensamente explotadas. Hasta ahora, han surgido nuevos nanomateriales magnéticos con la combinación de nanopartículas (Nps) que poseen características magnéticas apreciables a temperatura ambiente [Franco & Silva, 2010] y una amplia gama de materiales tales como cristales líquidos, geles, polímeros y carbono entre otros [Mohammed et al., 2017].

Dentro de la variedad de nanopartículas magnéticas existentes, las de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) resultan de interés para ser utilizadas en nanotecnología debido a su elevada coercitividad (≈ 5 kOe), magnetización de saturación (≈ 80 emu/g), estabilidad química, dureza mecánica, alto rendimiento electromagnético y magneto-óptico y propiedades magnéticas que pueden ser sintonizadas a nivel atómico [Beveridge et al., 2011; El-Okr et al., 2011; Klostergaard & Seeney, 2012].

Las propiedades morfológicas y magnéticas de las nanopartículas de ferrita de cobalto dependen, entre otros factores, de su tamaño. Controlando el tamaño de las Nps se pueden modificar las propiedades finales del sistema (por ejemplo un nanomaterial compuesto). El tamaño de partícula depende de la cinética de nucleación y de la termodinámica del sistema de reacción [Ayyappan et al., 2009].

1.1.1 Estructura de la ferrita de cobalto

Las ferritas tipo espinela han sido ampliamente investigadas debido a sus aplicaciones en grabaciones magnéticas de alta densidad, dispositivos de microondas, fluidos magnéticos, entre otros [Lu et al., 2007; Mohamed et al., 2010; Praveena et al., 2009; Versluijs et al., 2001].

La ferrita de cobalto cristaliza con la estructura de la espinela y pertenece al sistema cristalino cúbico de grupo espacial $Fd\bar{3}m$. La estructura de espinela ideal está formada por un arreglo de átomos de oxígeno que forman un empaquetamiento cúbico compacto

centrado en las caras (fcc) en el cual $\frac{1}{8}$ de los sitios tetraédricos intersticiales (A) y $\frac{1}{2}$ de los sitios octaédricos intersticiales (B) están ocupados por cationes [Valenzuela, 2005]. La celda unitaria contiene ocho unidades fórmula del tipo AB_2O_4 con ocho sitios A, 16 sitios B y 32 oxígenos.

En general las espinelas se dividen en dos tipos según sus ocupaciones catiónicas. La más sencilla sería la estructura espinela directa (Figura 1.1) con los cationes divalente (M^{2+}) en los sitios A y los cationes trivalentes (M^{3+}) en los sitios B, como ocurre por ejemplo en el caso de $MgAl_2O_4$ [Andreozzi et al., 2000] o $FeCr_2O_4$ [Robbins et al., 1971].

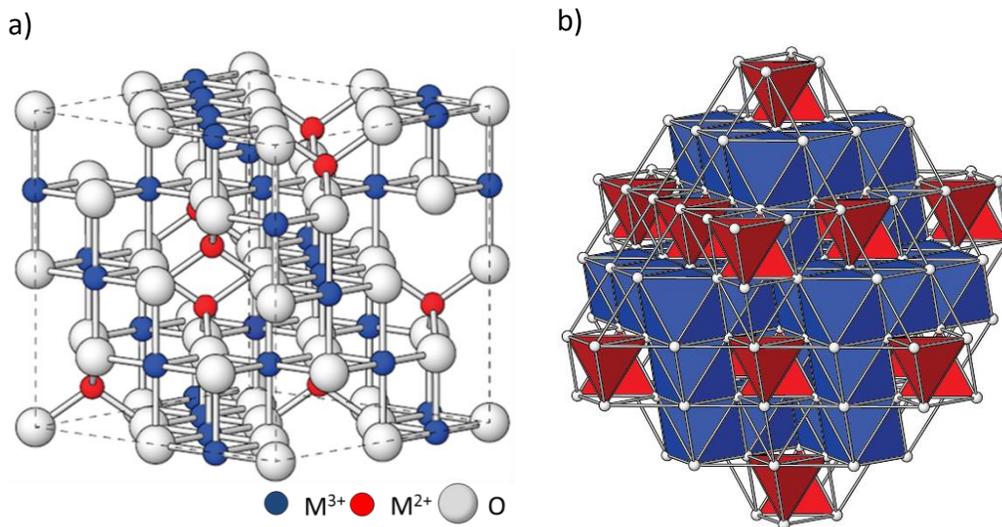


Figura 1.1 a) Estructura tipo espinela directa de las ferritas tipo $MgAl_2O_4$ (metales trivalentes en azul y divalentes en rojo); b) subestructura octaédrica (B) de los metales trivalentes (azul) y subestructura tetraédrica (A) de metales divalentes (rojo).

El otro tipo de estructura de espinelas es la que se conoce como espinela inversa donde los cationes M^{2+} están en posición B, mientras que los M^{3+} se encuentran distribuidos por igual entre las posiciones A y B. Numerosas ferritas presentan ese tipo de estructura, como la de cobalto, níquel o hierro. Generalmente el grado de inversión no es del 100% y el catión M^{2+} ocupa posiciones B y A, siendo mayoritario en la B. También existen ferritas que poseen estructuras donde el orden de inversión se encuentra determinado por el método de síntesis y/o el historial térmico del material. Tal es el caso de la ferrita de manganeso que puede presentar estructura directa o inversa [Carta et al., 2008].

El tipo de inversión de las espinelas está determinado por dos factores, su energía reticular (U_r) y la energía de estabilización del campo cristalino (EECC) de los cationes [Valenzuela, 2005]. De forma general el valor de U_r de las espinelas normales suele ser mayor que el de las espinelas inversas, pero dependiendo del metal de transición que se introduzca en la

estructura, la EECC compensa la diferencia de energía reticular entre ambas. Los cationes se posicionarán dentro de la red en los sitios que tengan una energía de estabilización mayor, así los metales de transición divalentes como Ni, Co y Fe, formarán espinelas inversas por la elevada EECC de las posiciones B. Por otro lado si la diferencia energética entre A y B es pequeña o nula, el factor determinante será el valor de U_r [Verwey et al., 1947]. La ferrita de cobalto en general posee una estructura intermedia entre la espinela normal y la inversa [Ferreira et al., 2003; Henderson et al., 2007].

Las propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas de esas ferritas dependen de las interacciones magnéticas y de la distribución catiónica en las dos subestructuras, es decir, los sitios tetraédricos (A) y octaédricos (B). Por lo tanto, el control de las ocupaciones catiónicas en los intersticios es muy importante para regular las propiedades magnéticas de las nanopartículas [Salazar-Alvarez et al., 2007].

1.1.2 Métodos de síntesis de ferrita de cobalto

La morfología, estructura y composición del material son muy dependientes del proceso de síntesis llevado a cabo. Para cualquier método de síntesis el desafío radica en alcanzar un tamaño bien definido con baja distribución y una buena forma y cristalinidad de las Nps, así como lograr obtenerlas sin defectos en la estructura y de forma reproducible.

El principal método de síntesis de ferritas ha sido el cerámico, obteniéndose principalmente partículas de tamaño micrométrico denominado *bulk* o masivo. De modo general el método utiliza como precursores sales de los metales constituyentes que son mezclados mediante molienda mecánica y posteriormente tratados térmicamente a más de 900°C por más de 5 horas [Blanco-Gutierrez et al., 2012; Fa-Shen et al., 1988; Shaw & Heasley, 1967; Worm & Markert, 1987].

Actualmente los métodos químicos más utilizados para sintetizar nanopartículas son: microemulsión, sol-gel, coprecipitación, descomposición térmica en medio orgánico, y los métodos hidrotermal y de polioles [Daou et al., 2006; Sabale et al., 2015; Ibrahim Sharifi et al., 2012; J. Sun et al., 2007; Taboada et al., 2007; Xing et al., 2015]. Todos se emplean comúnmente para sintetizar nanomateriales con distribuciones de tamaño estrechas y composición homogénea.

Esos métodos se pueden diferenciar en dos grandes bloques, los que se realizan a temperatura inferior a 100°C y en medio acuoso (coprecipitación, sol-gel, microemulsión) y aquellos en los que se descompone el precursor en medio orgánico y a altas temperaturas (polioles, descomposición en medio orgánico). En el caso de las síntesis de las Nps en medio acuoso coexisten las etapas de nucleación y crecimiento generando una mayor dispersión

de tamaños. En la descomposición en medio orgánico, tienen lugar dichas etapas de una forma escalonada obteniéndose nanopartículas más pequeñas y con bajas distribuciones de tamaño. La desventaja de estos últimos es que resultan más costosos.

Entre las numerosas ventajas de la síntesis en medio acuoso podemos mencionar que presenta un mayor rendimiento de reacción y que las Nps obtenidas no necesitan un cambio de fase posterior. Una de las ventajas principales es la sencillez del protocolo, mientras que la descomposición en medio orgánico se realiza en un medio apolar de modo que se generan nanopartículas hidrófobas que requieren más etapas para pasarlas a medio acuoso, lo que hace más complejo el proceso de obtención.

En esta tesis se seleccionó el método de coprecipitación ya que permite obtener las nanopartículas por una vía simple y poco costosa lo que le brinda un gran potencial de uso industrial.

A continuación, se abordarán las principales características de la síntesis por coprecipitación que se realiza a bajas temperaturas y en medio acuoso. Esta metodología permite obtener Nps de CoFe_2O_4 de diferentes tamaños realizando tratamientos térmicos posteriores. Estas síntesis se realizan con el objetivo de estudiar la relación entre el tamaño de partícula, la estructura y las propiedades químicas y físicas.

1.1.2.1 Método de coprecipitación

La coprecipitación es probablemente el método químico más sencillo y más eficiente para la síntesis de nanopartículas magnéticas del tipo CoFe_2O_4 [Ferreira et al., 2003, Qu et al., 2006]. Esta técnica de síntesis de Nps destaca por su versatilidad, baja temperatura de preparación y potencialidades para la preparación a gran escala de producción [Ferreira et al., 2003]. El tamaño y las propiedades magnéticas de las nanopartículas obtenidas por esta metodología pueden ser variadas dependiendo del pH, la concentración de las sales precursoras, la temperatura del proceso de digestión de la muestra, la velocidad de agitación y la naturaleza de las sales empleadas [Kim et al., 2003].

El método está basado en la precipitación en medio básico de las sales precursoras de los metales que constituyen las nanopartículas. Inicialmente se parte de las sales de los metales Fe^{3+} y Co^{2+} que al disolverse en agua dan origen a los hidroxoaquo complejos y a los oxohidroxocomplejos que forman esos metales en solución acuosa [Jolivet et al., 2000]. Estos últimos condensan a través de dos posibles mecanismos basados en la formación de puentes hidroxilos o puentes oxígeno entre los metales con la eliminación de agua (Figura 1.2) [Jolivet et al., 2004].

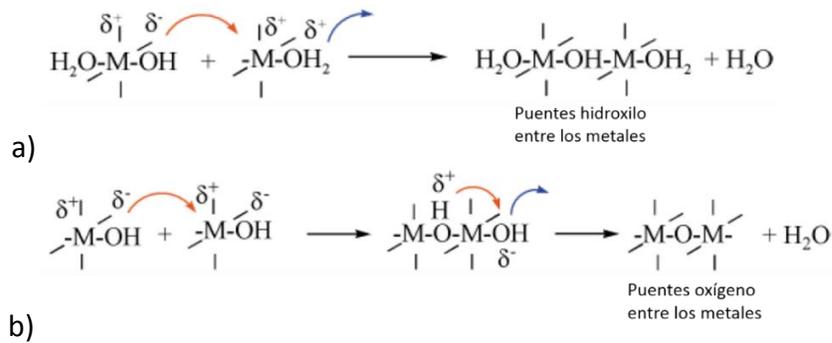


Figura 1.2 a) Mecanismo de condensación de complejos hidroxilado; b) Mecanismo de condensación de oxohidroxo complejos.

La principal ventaja del método de coprecipitación es la elevada cantidad de material que se puede llegar a sintetizar; sin embargo, como principal desventaja está el escaso control del tamaño de partícula generado debido a que el único control de la reacción es cinético.

Dos etapas describen el proceso. En la primera ocurre una rápida nucleación hasta que la concentración de las especies alcanza la sobresaturación; y en una segunda los núcleos formados crecen uniformemente mediante difusión de las especies hacia la superficie de la partícula hasta alcanzar el tamaño final. Para obtener nanopartículas monodispersas esas dos etapas deben separarse y la nucleación debe evitarse durante el proceso de crecimiento [Buschow, 2006]. Se obtienen partículas más pequeñas si la velocidad de nucleación es mayor que la velocidad de crecimiento de las partículas [Maaz et al., 2009].

En general, es complicado mantener un nivel de sobresaturación homogéneo a lo largo de todo el volumen de reacción. La forma y el tamaño de las nanopartículas pueden modificarse con relativa facilidad, ajustando el pH, la fuerza iónica, la temperatura de síntesis, la naturaleza de los reactivos o la estequiometría de las sales de Fe y Co. En nuestro caso el uso de una solución de NaOH permite obtener valores de pH cercanos a 14 lo que ayuda a controlar el proceso de nucleación [Khorrami & Manuchehri, 2013]. Se espera que las partículas obtenidas por ese método de síntesis, antes de realizar el proceso de digestión, sean bien pequeñas. En la literatura se indica que la temperatura del tratamiento térmico posterior puede afectar el tamaño, la estructura y las propiedades magnéticas de las Nps [Qu et al., 2006].

Se pueden obtener tamaños de nanopartículas en un intervalo entre 2 nm y 14 nm variando la temperatura de síntesis entre 20°C y 80°C [Kim et al., 2003], o desde 2 nm a 47 nm variando la temperatura entre 40°C y 100°C a partir de concentraciones estequiométricas de sales de Fe y Co [Qu et al., 2006]. Gao y colaboradores, obtuvieron Nps de ferrita de cobalto de 2 nm a temperatura ambiente y atmósfera de argón, a partir de cloruros de Co

y Fe en medio básico. Mediante un tratamiento térmico posterior a 300°C, 600°C y 800°C obtuvieron tamaños de Nps de 4 nm, 27 nm y 40 nm, respectivamente [Gao et al., 2009].

Morais y col. sintetizaron CoFe_2O_4 a partir de cloruros con temperaturas de 25°C, 60°C y 90°C para obtener Nps de tamaño iguales a 5 nm, 8 nm y 15 nm (dispersión de tamaño 0.26) [Morais et al., 2006]. Mayor dispersión de tamaño obtuvieron Fu y col. al sintetizar Nps en el intervalo de 26-74 nm a la temperatura de ebullición de la disolución de NaOH y dos horas de agitación [Fu et al., 2005].

Existe un amplio intervalo de tamaños de partícula reportados en las publicaciones mencionadas, indicando que el método permite obtener diferentes tamaños que son muy dependientes de las condiciones de síntesis.

1.1.3 Propiedades magnéticas de la ferrita de cobalto

Las propiedades magnéticas de las nanopartículas son su principal atractivo cuando se piensa en sus posibles usos. Muchas aplicaciones de nanopartículas magnéticas se basan en el empleo de campos magnéticos para manipular sus propiedades, lo que depende de la efectividad del momento magnético de la partícula y del gradiente de campo [Andriola Silva et al., 2012].

En general, y de acuerdo a su comportamiento frente a un campo magnético externo, los materiales se pueden clasificar como ferromagnéticos (FM), antiferromagnéticos (AFM), superparamagnéticos (SPM), diamagnéticos o paramagnéticos. Un material ferromagnético es aquel que posee un momento magnético permanente en ausencia de un campo magnético externo, mientras que en un material antiferromagnético los momentos magnéticos de átomos o iones adyacentes se encuentran alineados antiparalelamente por lo que se anulan. Un material ferrimagnético tiene un momento magnético permanente al igual que los materiales ferromagnéticos, pero en ese caso el ordenamiento entre átomos o iones hace que sus momentos se anulen parcialmente. La Figura 1.3 muestra un esquema con las alineaciones de los momentos magnéticos de algunos casos.

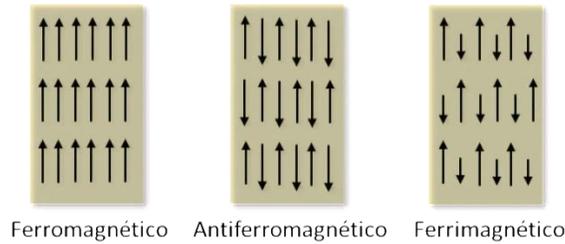


Figura 1.3 Esquema de las diferentes configuraciones de momentos magnéticos que dan origen a un comportamiento u otro desde el punto de vista magnético.

La distribución electrónica de los átomos de Fe^{3+} y Co^{2+} de la ferrita de cobalto en un campo octaédrico se ilustra en la Figura 1.4. El campo cristalino es producido en gran medida por los orbitales p de los átomos vecinos.

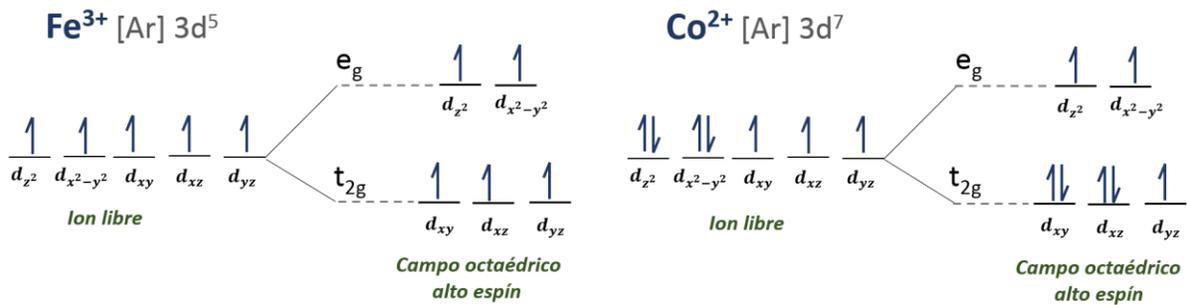


Figura 1.4 Distribución electrónica de los átomos de Fe^{3+} y Co^{2+} en campo octaédrico de alto espín.

Los momentos magnéticos de los iones $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ de alto espín que se encuentran en los sitios tetraédricos están acoplados de manera antiferromagnética con los momentos magnéticos de los $\text{Fe}^{3+}(3d^5)$ y los de los iones $\text{Co}^{2+}(3d^7)$ de alto espín que se encuentran en los sitios octaédricos. Esto resulta en un comportamiento ferrimagnético para las espinelas de CoFe_2O_4 con estructuras cercanas a la espinela inversa a temperatura ambiente [I. Sharifi et al., 2012]. Esto quiere decir que los momentos magnéticos de los átomos en las posiciones A y B se alinean paralelamente, pero formando dos subredes con dirección antiparalelas entre sí. El hecho de que ocurra ordenamiento ferrimagnético va a depender de las interacciones (J_{AA} , J_{BB} y J_{AB}) que se producen a través de los átomos de oxígeno por medio de mecanismos de superintercambio. En un material ferrimagnético esas constantes (J) son diferentes debido a que los vecinos que rodean un átomo A o B son distintos, lo que significa que las interacciones AA y BB son diferentes, incluso cuando los átomos que ocupan esas posiciones sean idénticos.

Un material ferromagnético tipo *bulk*, genera dominios magnéticos limitados por paredes de dominio para reducir su energía magnetoestática [Valenzuela, 2005]. Los momentos magnéticos en cada dominio se encuentran orientados entre sí, pero orientados al azar con

respecto a los momentos de otro dominio adyacente. La formación de dominios, y su geometría, son el resultado de un balance energético que hace que esa energía sea mínima. En presencia de un campo magnético externo las paredes de dominio suelen desplazarse, y los dominios alinearse en la dirección del campo destruyendo al menos parcialmente las paredes de dominio (Figura 1.5).

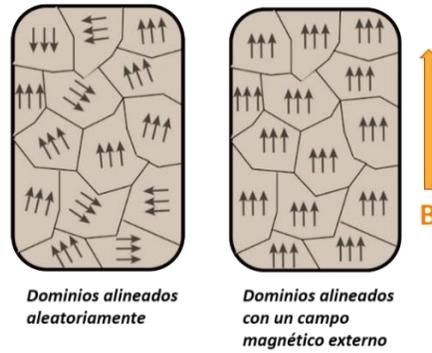


Figura 1.5 Esquema de los dominios magnéticos de un material dado aleatoriamente ordenados y alineados con un campo magnético externo (**B**).

Cuando todos los momentos se encuentren alineados con el campo magnético externo aplicado el material alcanza la magnetización de saturación (M_s). Cuando se ha aplicado un campo lo suficientemente intenso y luego se anula, los momentos magnéticos no retornan a su estado original, manteniéndose por tanto una magnetización remanente (M_r). El campo aplicado para hacer cero esa M_r será igual a la coercitividad del material (H_c) (Figura 1.6).

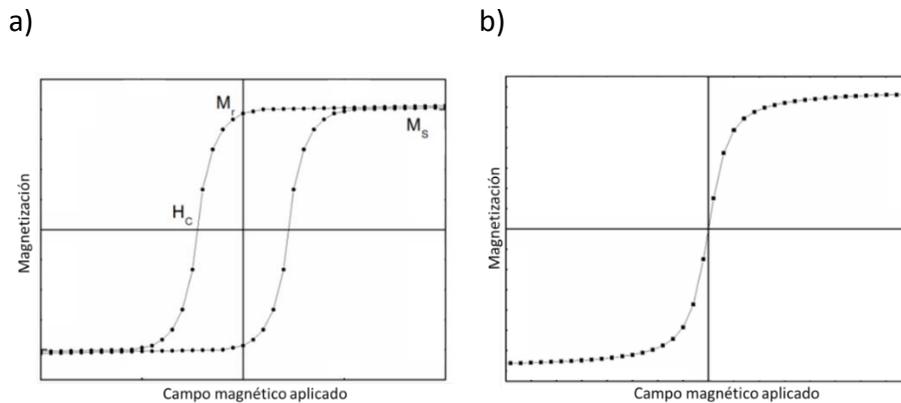


Figura 1.6 a) Curva de histéresis de un material ferro o ferrimagnético y parámetros característicos de la curva; b) Curva de histéresis de un material superparamagnético ($H_c=0$).

En materiales ferromagnéticos multidominio con un determinado tamaño de partícula y en materiales *bulk*, la generación de paredes de dominio es un proceso energéticamente

favorable. Su formación va a depender de la relación entre la energía magnetoestática que es proporcional al volumen, y la energía necesaria para la formación de paredes de dominio, que es proporcional a la superficie. En el punto en el que la energía magnetoestática sea menor que la de formación de paredes de dominio, se obtendrán nanopartículas con un único dominio magnético o monodominios. En ese caso todos los momentos atómicos de las nanopartículas se van a encontrar alineados en una sola dirección, mostrando un momento magnético único. Ese monodominio invertirá su magnetización en presencia de un campo magnético externo por la rotación del momento magnético y no por el desplazamiento de paredes de dominio [Guimarães, 2009].

Existe una relación entre esos procesos y el tamaño de partícula denominado tamaño crítico (D_c). Ese no es más que el diámetro por debajo del cual no es energéticamente favorable crear paredes de dominio. Ese tamaño, que va a depender de cada material, marca la frontera entre partículas monodominio y multidominio y presentará el máximo valor de coercitividad. Por debajo del D_c la coercitividad del material ferromagnético monodominio se reducirá a medida que se reduce el tamaño de partícula. Esto se debe a que las fluctuaciones térmicas en Nps más pequeñas comienzan a ser más importantes que el momento magnético de ellas, hasta alcanzar un diámetro donde la coercitividad se anula (tamaño D_{sp}), lo que determina el comienzo de un comportamiento superparamagnético (SPM) (Figura 1.7). Por debajo del valor D_{sp} la coercitividad es cero ya que la agitación térmica es suficientemente fuerte como para desmagnetizar espontáneamente las partículas previamente saturadas.

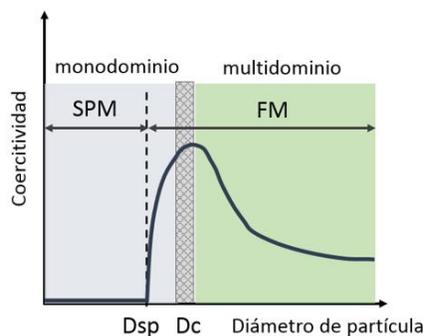


Figura 1.7 Dependencia del campo coercitivo (H_c) con el diámetro de partícula (D). Las zonas de monodominio (azul) y multidominio (verde) se encuentran separadas por el diámetro crítico (D_c) y el tamaño D_{sp} separa la región superparamagnética de la ferro o ferrimagnética.

Para un mismo tamaño de partícula, el comportamiento magnético de un material puede verse modificado por la temperatura del sistema. Así tenemos que un material ferromagnético puede comportarse como superparamagnético o como paramagnético en función de la temperatura.

Existe una temperatura por debajo de la cual los momentos magnéticos de las partículas se encuentran “congelados” y el material se comporta como super-ferromagnético; pero por encima de dicha temperatura la energía térmica es suficientemente elevada para sobreponerse a la interacción magnética interpartícula, que hace que los momentos se alineen entre sí. Esta temperatura se conoce como de bloqueo (T_B) (Figura 1.8). En tal rango de temperatura el material se comporta como superparamagnético, con una M_r y H_c despreciables (Fig. 1.6b). Para medir la T_B frecuentemente se realizan curvas enfriando con y sin campo aplicado, comúnmente conocidas como *zero field cooled/field cooled* (ZFC/FC). La aparición en un determinado valor de T_B va a depender del campo magnético que se le aplica. A mayor campo aplicado menor será esta.

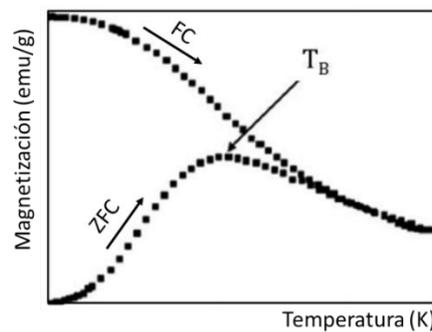


Figura 1.8 Magnetización en función de la temperatura (ZFC-FC) y temperatura de bloqueo (T_B).

Existe otra temperatura característica de los materiales magnéticos, denominada de Curie (T_C) en el caso de que el material sea ferromagnético, o de Néel (T_N) si el material es antiferromagnético. Esta temperatura se vincula con la energía térmica necesaria para romper el orden magnético entre las subredes magnéticas y dentro de ellas, y se denomina de orden (T_o). En ese momento y para temperaturas superiores a T_N o T_C el material tiene comportamiento paramagnético, con los momentos magnéticos atómicos desordenados. El valor de H_c disminuye al aumentar la temperatura hasta anularse una vez alcanzada la T_N o la T_B según de qué tipo de material se trate.

La temperatura de orden de las ferritas con estructura de espinela inversa es mayor que la de las ferritas con estructura directa ya que en las primeras la interacción de superintercambio es del tipo A-O-B que es más fuerte. Así la ferrita de cobalto en *bulk* presenta una $T_o \approx 800$ K. En el caso de materiales con dimensiones nanométricas, esta temperatura puede variar en función del tamaño [Rezlescu et al., 1974]. Las nanopartículas de ferrita de cobalto se incluyen dentro de los materiales ferrimagnéticos siendo el régimen monodominio o multidominio el que predomina en función del tamaño de partícula.

1.2 Composites

La investigación sobre materiales compuestos (composites) orgánicos/inorgánicos es un área interdisciplinaria de rápido crecimiento en la ciencia de los materiales y la ingeniería. Se ha llevado a cabo un amplio trabajo de desarrollo de recursos y métodos sostenibles que resulten amigables con el medio ambiente. Una idea clave ha sido la producción de materiales compuestos, que se construyen a partir de dos o más materiales y sus características generales se derivan de los constituyentes individuales. Dependiendo de la forma en que se unen los constituyentes, los materiales compuestos resultantes pueden tener las características combinadas de los constituyentes o tener propiedades que son sustancialmente diferentes de los constituyentes individuales [Julkapli et al., 2011]. Sus propiedades, además de depender de las propiedades de sus componentes individuales, también dependen de las características morfológicas e interfaciales derivadas de la combinación de los distintos componentes [Sanchez et al., 2010].

En particular, dentro de los composites, los materiales nanocompuestos que combinan nanopartículas inorgánicas y biopolímeros han recibido en la última década una gran atención por parte de la comunidad académica e industrial [Chen et al., 2011; Hassan-Nejad et al., 2009; Masheane et al., 2017; Moon et al., 2011].

El resultado de la adición de Nps a un biopolímero produce una mejora drástica en algunas propiedades como la resistencia mecánica, dureza y conductividad eléctrica o térmica. El empleo de nanopartículas magnéticas en la fabricación de esos composites ha encontrado muchas aplicaciones interesantes en diversas áreas de la medicina, la biotecnología, el desarrollo de dispositivos electrónicos [Nata et al., 2011] y fotovoltaicos [Zheng et al., 2013] y la tecnología medioambiental [Kumar et al., 2017]. Las nanopartículas y micropartículas magnéticas pueden usarse para la modificación magnética de materiales biológicos diamagnéticos (por ejemplo, células procariotas y eucariotas o materiales derivados de las plantas), biopolímeros, polímeros orgánicos y materiales inorgánicos, y para el marcado magnético de compuestos biológicamente activos y ligandos de afinidad (por ejemplo, anticuerpos, enzimas, etc.) [Safarik & Safarikova, 2009; Safarik et al., 2012]. La posibilidad de producir materiales inteligentes con respuesta magnética resulta una herramienta muy útil tanto para aplicaciones de laboratorio como a gran escala [Safarik & Safarikova, 2012].

El uso de biopolímeros tales como la celulosa bacteriana y el quitosano cobran gran relevancia no sólo por su naturaleza renovable y su biodegradabilidad, sino también porque pueden explotarse diversas formulaciones dependiendo de la funcionalidad prevista [Belgacem & Gandini, 2008]. En las secciones siguientes podremos profundizar en las características

generales de esos biopolímeros y las aplicaciones más relevantes de los composites magnéticos que se han obtenido empleándolos como matrices.

1.2.1 Características, estructura y propiedades del quitosano.

El quitosano es un aminopolisacárido natural derivado de la desacetilación de la quitina (Figura 1.9), que es el componente mayoritario del exoesqueleto de los crustáceos, sepias y calamares [Kurita, 2006]. El proceso de desacetilación alcalina de la quitina produce su conversión a quitosano formado por unidades de N-acetil-D-glucosamina y D-glucosamina [Lim & Hudson, 2003]. El grado de desacetilación (DD) determina la relación entre las unidades de D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina en las cadenas de polímero. Si el DD es mayor al 50%, el polímero se denomina quitosano y por debajo del 50%, se llama quitina [Pillai et al., 2009]. Las propiedades del polímero son función del DD y del peso molecular.

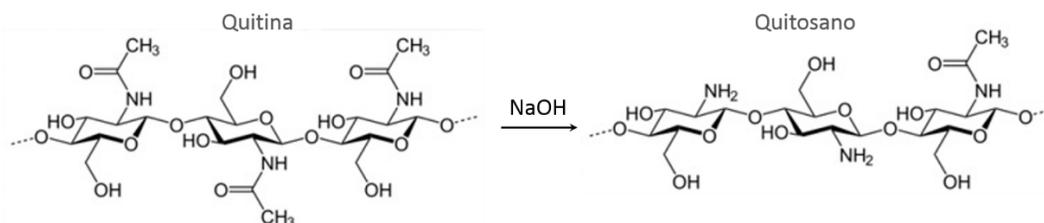


Figura 1.9 Esquema de la desacetilación de la quitina para dar origen al quitosano.

El quitosano ha sido ampliamente estudiado para diversas aplicaciones debido a su biocompatibilidad, biodegradabilidad, bioadhesión, capacidad antifúngica y quelante y por obtenerse a partir de biomasa abundante y económica [Szymańska & Winnicka, 2015]. También posee actividad antimicrobiana, estimula la recuperación epitelial promoviendo la curación de heridas y presenta actividad hemostática, que hace que los compuestos a base de quitosano sean muy útiles en el campo de la biomedicina. También se ha utilizado en la agricultura como fertilizante, en alimentos como estabilizador y espesante, y en el tratamiento del agua como intercambiador de iones [Yen et al., 2008] y como membranas adsorbentes de diversos contaminantes en cursos de agua [Salehi et al., 2016]. Además, posee ventajas en cuanto a su procesamiento ya que es soluble en soluciones ácidas diluidas (Figura 1.10) [Gomaa et al., 2010] por lo que puede ser fácilmente procesado en forma de nanofibra, esponja, nanopartícula, gel, perla, *scaffold*, membrana o película [Jayakumar et al., 2010] lo cual lo hace apropiado para aplicaciones en diversas áreas de la ciencia y la tecnología [Julkapli et al., 2011].

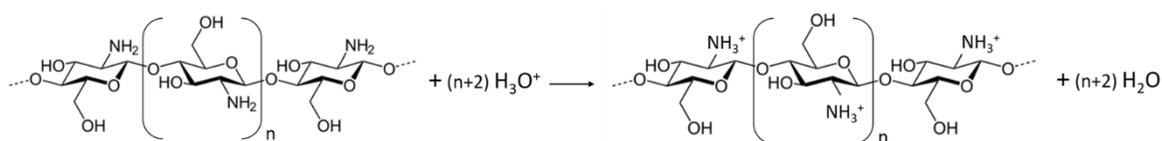


Figura 1.10 Esquema de la protonación del quitosano en medio ácido.

El quitosano posee una alta densidad de carga, lo que hace que pueda quelar a los iones de metales pesados y otros contaminantes debido a los grupos amino residuales [Kaş, 1997]. Sin embargo, tiene algunas propiedades que limitan sus aplicaciones tales como sus propiedades térmicas y mecánicas [Prathab & Aminabhavi, 2006] y su alta cristalinidad [Li et al., 1997].

La búsqueda de nuevas aplicaciones ha requerido la producción de composites basados en ese biopolímero incorporando, entre otros, agentes de refuerzo, otros polímeros compatibles y Nps [Julkapli et al., 2011].

Entre esos se pueden mencionar a la hidroxiapatita [Han et al., 2010], las zeolitas [H. Sun et al., 2008], los nanotubos de carbono [Guo et al., 2010], las arcillas [Kittinaovarat et al., 2010], el almidón [Chang et al., 2010], la celulosa [Nge et al., 2010] entre otros.

Un área de interés para la aplicación de composites preparados con quitosano y Nps magnéticas es la remediación medioambiental. La estructura química del polímero que le confiere propiedades adsorbentes de iones metálicos, colorantes orgánicos, etc y las características magnéticas de la Nps incorporadas, permiten producir materiales aptos para la remoción de contaminantes en lechos de agua [Sohni et al., 2017].

Existe una gran variedad de nanopartículas magnéticas que pueden ser embebidas en una matriz de quitosano. Entre ellas las más empleadas son: Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , CuFe_2O_4 y ZnFe_2O_4 . En general el método de preparación lleva a la formación de composites que poseen estructuras que pueden ser clasificadas en un núcleo magnético envuelto en una matriz de quitosano (Figura 1.11a) o multinúcleos magnéticos dispersos en la matriz de quitosano (sistema matricial) (Figura 1.11b) [Assa et al., 2017].

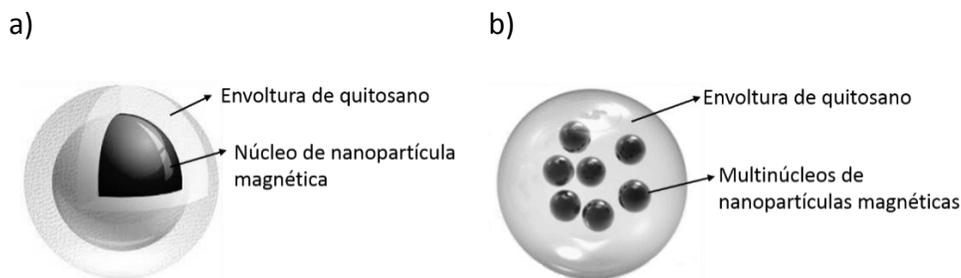


Figura 1.11 Esquema de las estructuras que poseen los nanocomposites magnéticos: a) núcleo magnético envuelto en una matriz de quitosano; b) multinúcleos magnéticos dispersos en la matriz de quitosano.

Existen numerosas publicaciones que reportan la preparación, caracterización y utilización de composites a base de quitosano y nanopartículas magnéticas para remover contaminantes en lechos de agua. En ese tipo de aplicación es deseable que las nanopartículas tengan buena estabilidad química y posean propiedades magnéticas destacadas. Una de las Nps más empleadas es la magnetita debido a su elevada magnetización de saturación [Pérez et al., 2017]. Algunos ejemplos son los trabajos de [Tran et al., 2010] que emplea magnetita en la preparación de un composite utilizando el método de coprecipitación, y lo aplican en la remoción de Pb(II) y Ni(II), o el realizado por [Li et al., 2017] que emplea un composite conformado por magnetita, SiO₂ y quitosano para la remoción de Cu²⁺. Adicionalmente, ese tipo de composites se han utilizado en la remoción de contaminantes orgánicos como los colorantes, que ocasionan un grave problema medioambiental debido a su presencia en cursos de agua, aún en muy bajas concentraciones. Ese tipo de contaminantes reducen la penetración de la luz solar y afectan significativamente la actividad fotosintética además de causar problemas estéticos [Sohni et al., 2017; Zhou et al., 2014].

La magnetita tiene ciertas desventajas ya que se oxida muy fácilmente ocasionando la disminución de la magnetización de saturación por formación de fases indeseadas. Para minimizar la oxidación se suelen emplear agentes de recubrimiento tales como surfactantes o polímeros. En muchos casos se emplea el mismo quitosano con ese fin [Harikishore et al., 2013]. Recubrir la magnetita con surfactantes para evitar la oxidación y la aglomeración de las partículas encarece el proceso de obtención de los composites que, por lo general, además de quitosano y magnetita requieren otro material adicional.

Una alternativa es emplear nanopartículas magnéticas que tengan buena magnetización de saturación y sean más estables ante la oxidación, como es el caso de la ferrita de cobalto.

En la literatura existen algunos trabajos como el de [Yavari et al., 2016] que reportan la remoción de colorantes aniónicos con ferrita de cobalto, pero en ese caso recubierta con grupos amino o el del grupo de [Ai et al., 2011] que reportan la síntesis de un composite de

alginato, carbón activado y CoFe_2O_4 para remover azul de metileno. Sin embargo, no se encuentran reportes en la literatura de composites de quitosano y nanopartículas de ferrita de cobalto, para adsorción de azul de metileno.

La metodología de preparación de los materiales adsorbentes es de vital importancia para obtener las propiedades deseadas. En el caso de los materiales abordados en esta tesis, se prepararon matrices de quitosano y composites obtenidos con quitosano y Nps de CoFe_2O_4 .

Los materiales adsorbentes preparados con quitosano solo o con el composite, que van a ser empleados en procesos de adsorción, requieren una porosidad elevada. Si consideramos que el aumento de la porosidad provoca un incremento en el área superficial podemos comprender la importancia que tiene que el material adsorbente sea bien poroso.

Los materiales son obtenidos en forma de hidrogel y se encuentran totalmente hidratados, lo que hace que las cadenas de quitosano interaccionen a través de puentes de hidrógeno y que la estructura sea compacta. El método de secado involucra cambios en la estructura y en las propiedades del material [Annabi et al., 2010]. Existen tres técnicas generales para secar polímeros: secado al aire caliente, liofilización y secado supercrítico con CO_2 . Es conocido en la literatura que el secado al aire caliente conduce a la formación de geles con estructura compacta [Conzatti et al., 2017], por lo que en esta tesis se empleó la liofilización como método de secado para lograr una estructura porosa.

1.2.2 Características, estructura y propiedades de la nanocelulosa bacterial.

La celulosa es el polímero natural más abundante en la naturaleza. Aunque generalmente se obtiene de las fibras naturales y la madera, se encuentra bien establecido que también es producida por una familia de animales marinos llamados tunicados, así como por varias especies de algas y algunas de bacterias. En particular la síntesis microbiana de la celulosa ofrece la ventaja de obtener nanocelulosa bacterial (NCB), con una elevada pureza lo cual evita los tratamientos químicos que se utilizan frecuentemente para la eliminación de hemicelulosa y lignina que se encuentran presentes en las celulosas derivadas de plantas [Klemm et al., 2011]. La nanocelulosa bacterial es producida por diversos géneros bacterianos: *Aerobacter*, *Acetobacter*, *Achromobacter*, *Agrobacterium*, *Alcaligenes*, *Azotobacter*, *Pseudomonas*, *Rhizobium* y *Sarcina*. En la actualidad, *Gluconacetobacter xylinus*, anteriormente conocida como *Acetobacter xylinum*, constituye un punto de referencia en la obtención de celulosa bacterial, ya que su producción es lo suficientemente alta como para ser de interés económico [Vázquez et al., 2013].

El biopolímero se obtiene como una película altamente hidratada (97-99%) en la interfase aire-agua de los recipientes de fermentación estáticos, y se reconoce por sus propiedades fisicoquímicas, biológicas y mecánicas únicas, como alta capacidad de retención de agua, alta cristalinidad, alta resistencia a la tracción y módulo de Young, biodegradabilidad, biocompatibilidad y bajo coeficiente de expansión térmica en la dirección axial, entre otros [Castro et al., 2011; Klemm et al.; 2011, Putra et al., 2008]. La función de la película de NCB obtenida en el medio de cultivo aún es tema de debate. Se plantea en la literatura que la celulosa que se produce puede actuar como un dispositivo de flotación que mantiene las bacterias en la interfaz aire/líquido rica en oxígeno, o como un dispositivo de anclaje que las mantiene en la fuente de alimentos ricos, o como una protección contra la deshidratación, la luz solar, etc [Foresti et al., 2017].

Su estructura consiste en una cadena lineal de moléculas de glucosa unidas covalentemente por un átomo de oxígeno que enlaza, mediante un enlace glucosídico, el C1 de un anillo de glucosa al C4 del anillo contiguo (enlace β (1-4)) (Figura 1.12) [Thakur, 2015].

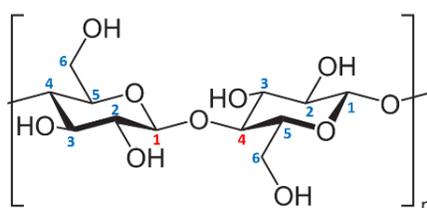


Figura 1.12 Estructura de la celulosa.

La nanocelulosa bacteriana se caracteriza por una red tridimensional porosa de nanofibras de celulosa interconectadas sin ninguna orientación preferencial con una elevada cristalinidad (generalmente > 80%). Las fibras agrupadas en forma de cintas tienen una alta relación de aspecto, 20-100 nm de ancho, 2-4 nm de espesor y 1-9 μm de longitud. Esto es el resultado de un proceso biológico en el que las cadenas de glucano se extruyen desde los poros al medio de crecimiento, donde fibras de entre 2-4 nm de diámetro se agregan formando un ramillete en forma de cinta de aproximadamente 80 nm x 4 nm según [Iguchi et al., 2000] y de 117 nm x 4.1 nm según [Zaar, 1979]. Dentro de esas microfibras hay regiones donde las cadenas poliméricas están dispuestas en una estructura altamente ordenada (cristalina) y en regiones desordenadas (amorfos)(Figura 1.13).

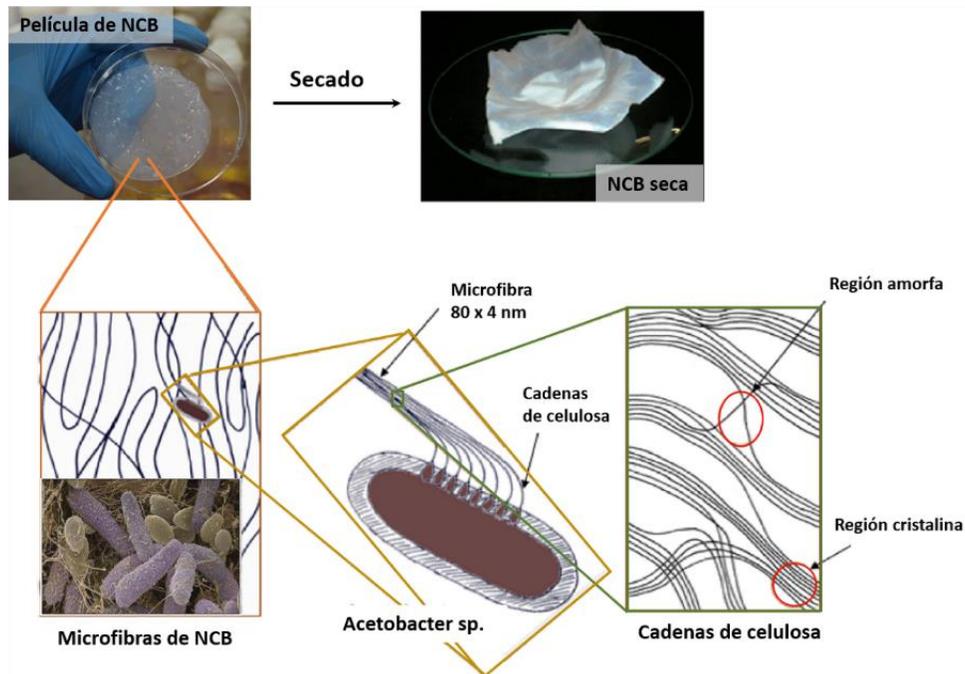


Figura 1.13 Aspecto de la NCB recién obtenida y aspecto de la NCB seca. Esquema de la estructura de la nanocelulosa bacteriana y de su producción por la bacteria *Gluconacetobacter xylinus*.

En la nanocelulosa bacteriana las cadenas de polímero se empaquetan esencialmente en celulosa I α , celulosa I β y dominios amorfos. Las estructuras cristalinas de I α e I β difieren esencialmente por su red de enlaces de H intra e inter unidades. La celulosa I y la celulosa II difieren con respecto a la conformación de la cadena de polisacáridos, siendo una paralela y la otra antiparalela, lo que implica cambios importantes en la red de enlaces H inter e intramacromoleculares [Laskiewicz, 1998]. Sin aditivos, las cintas producidas por *Gluconacetobacter xylinus* son una mezcla de I α e I β . Alterando las condiciones de cultivo (agitación, temperatura y aditivos), es posible alterar la relación I α /I β y el ancho de la microfibrilla [Foresti et al., 2017].

El procesamiento general de materiales a base de nanocelulosa bacteriana (Figura 1.14) implica cuatro etapas fundamentales: 1) el cultivo de la NCB, 2) el manejo de la película, 3) la eliminación de agua de la película y 4) la modificación química de ésta [Moon et al., 2011].

Para la etapa 1, la biosíntesis de NCB se produce en soluciones de cultivo, generalmente en un biorreactor, en el que

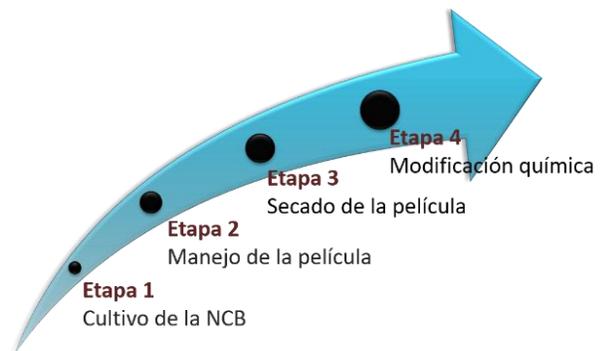


Figura 1.14 Esquema de procesamiento de materiales a base de nanocelulosa bacteriana.

las bacterias segregan microfibras de celulosa, produciendo una red entrelazada de fibras que forman un hidrogel [Gatenholm & Klemm, 2010]. La variación en las condiciones de cultivo (tipo de bacteria, nutrientes, temperatura, pH y agitación) altera el proceso de biosíntesis, lo que a su vez modifica la morfología de las microfibras de NCB y la configuración de la red dentro de la película [Watanabe et al., 1998].

En la etapa 2, el manejo de la película se refiere a cualquier procedimiento realizado sobre la película hasta el punto de la separación del agua. Un ejemplo es el tratamiento que se realiza para remover las bacterias de la película con NaOH [Iguchi et al., 2000].

En la etapa 3, una vez que se forma y se purifica la película, se corta una muestra de esta lámina que se encuentra en forma de gel. La eliminación de agua por evaporación o una combinación de prensado y evaporación colapsa la red de gel y produce una película densa ($\approx 1,0 \text{ g/cm}^3$). Para la producción de las películas de NCB con contenidos de microfibrillas más bajos (1-40% en peso NCB), se suele emplear el intercambio de solventes (reemplazando agua con acetona o etanol, etc.) o la liofilización [Nogi & Yano, 2008; Nogi et al., 2006]. Esta última minimiza la consolidación de microfibrillas de NCB que ocurre durante la evaporación. El espesor resultante de la estructura o película seca puede controlarse también combinando con tratamientos de compresión.

Por último en la etapa 4, la modificación química de la red de microfibras de NCB se puede lograr en tres puntos a lo largo del procesamiento del material: (i) durante la etapa 1, (ii) durante la etapa 2 y (iii) después de la etapa 3 (donde se tiene la película seca). Cualquier combinación de esas rutas de modificación también se puede usar para fabricar composites de NCB.

La adición de algunas especies químicas durante la etapa 1 como polímeros solubles en agua [Takai, 1994], alginato de sodio [Kanjanamosit et al., 2010], etc., altera la morfología y las propiedades de la película. Dado que esos productos químicos están unidos a toda la superficie de las microfibras de NCB durante la formación de la película, es posible adaptar la resistencia de unión fibra-microfibra y, por lo tanto, alterar las propiedades de la película compuesta resultante [Moon et al., 2011]. La modificación química durante la etapa 2 implica tratamientos químicos de la película en fase acuosa para modificar la superficie de la NCB con tratamientos de acetilación [D. Y. Kim, et al., 2002] o con alcohol polivinílico (PVA) [Millon & Wan, 2006]. Los productos químicos utilizados se unen covalentemente al sustrato o se adsorben en la superficie de la NCB, por lo que el material resultante puede tener propiedades muy diferentes de la NCB original. El último caso implica la infiltración/impregnación de materiales tales como resinas [Nakagaito et al., 2005; Nogi et al., 2009] y nanopartículas [Gruber et al., 2011; Nata et al., 2011] en el sustrato de NCB seco

y poroso obtenido después de la etapa 3. En ese caso se requiere de un subsiguiente protocolo de curación y/o eliminación de disolvente para formar un material compuesto.

La nanocelulosa bacterial es un soporte ideal para la preparación de diferentes nanoestructuras [Hu et al., 2014; Li et al., 2012; Olsson et al., 2010]. En años recientes la NCB se ha empleado como soporte para el crecimiento de nanopartículas aisladas y nanotubos metálicos [Gu et al., 2010; Li et al., 2012; Olsson et al., 2010]. Basado en sus excelentes propiedades, la NCB tiene una amplia gama de potenciales aplicaciones tecnológicas [Charreau et al., 2013; Klemm et al., 2011].

Alguna modificación en cualquiera de las etapas anteriormente descritas da como resultado la obtención de múltiples tipos de composites. En particular, los que combinan nanocelulosa y nanopartículas aprovechan las propiedades de ambos componentes, resultando en materiales con propiedades novedosas debido a la sinergia que se establece [Hu et al., 2014; Klemm et al., 2011]. Si se logra combinar nanopartículas magnéticas con la NCB, los materiales obtenidos pueden tener impacto en campos tales como la remediación ambiental [Luo & Zhang, 2009; Zhu et al., 2011], en aplicaciones biomédicas [Sureshkumar et al., 2010] y electrónicas [Liu et al., 2013]. Para esas dos últimas aplicaciones se enfocan los esfuerzos en la producción de nanotubos magnéticos. La estructura tubular de esos materiales se ha vuelto muy atractiva debido a sus atributos estructurales, resultando relevante las superficies interna y externa. Los huecos internos se pueden usar para capturar, concentrar y liberar especies que varían en tamaño desde proteínas grandes a moléculas pequeñas porque las dimensiones del tubo se pueden controlar mediante la síntesis de la plantilla [Son et al., 2005]. Las superficies externas pueden funcionalizarse diferencialmente con moléculas amigables con el medio ambiente y/o sondas para un objetivo específico. En la literatura no se encuentran muchos reportes de la producción de nanotubos de ferrita de cobalto empleando una técnica simple, económica y que permita obtener estructuras homogéneas.

Los nanotubos de CoFe_2O_4 se han obtenido por técnicas de electrospinning [Fu et al., 2012] así como por deposición de capas atómicas (ALD por su nombre en inglés) sobre celulosa [Korhonen et al., 2011] y empleando óxido de alúmina anódica como plantilla [Hua et al., 2007] pero no existen reportes que empleen metodologías simples para la obtención de ese tipo de estructuras. Se encuentran en la literatura referencias bibliográficas de síntesis de composites NCB/ferrita de cobalto por el método de coprecipitación, que han dado como resultado la obtención de Nps de CoFe_2O_4 aisladas en las cintas de NCB pero no obtuvieron nanotubos [Olsson et al., 2010; Zheng et al., 2013].

CAPÍTULO 2 Materiales y métodos

En este capítulo se describen las metodologías de obtención de las nanopartículas de ferritas de cobalto (Nps CoFe_2O_4) y de los composites poliméricos. Se exponen las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de los materiales obtenidos, el equipamiento empleado, y las condiciones en que se realizaron los análisis. Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico y se emplearon sin realizar purificaciones adicionales.

2.1 Nanopartículas de Ferrita de cobalto

En esta sección se describe el procedimiento para preparar las Nps CoFe_2O_4 a partir de las sales $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y el estudio cinético de adsorción de As (V), As (III) y azul de metileno por parte de esas nanopartículas.

2.1.1 Determinación de Fe^{3+} con EDTA

La síntesis de Nps CoFe_2O_4 requiere que los reactivos se mezclen en cantidades estequiométricas para evitar la formación de fases secundarias indeseadas. Una de las sales precursoras que se emplea en la síntesis, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, es muy higroscópica; por lo que es necesario realizar una titulación para conocer la concentración real de la solución, y así emplear las cantidades estequiométricas en la síntesis.

El procedimiento para determinar la concentración de Fe^{3+} en la solución acuosa precursora de la ferrita consiste en una titulación complejométrica que se describe a continuación:

Se prepara una solución de sal disódica del ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) 0.01 M que se emplea como agente titulante. Se toma una alícuota de 10 ml de la solución de Fe^{3+} (agente valorado) preparada a partir del $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Tetrahedron) y se le añade 1 ml de HNO_3 65% m/m. Posteriormente se calienta hasta ebullición para asegurarse que todo el hierro se encuentre con su máximo número de oxidación. Se añade NaOH 10% m/m hasta la aparición de un precipitado marrón rojizo. Se añaden 5 ml de HCl 2M (desaparición del precipitado). Se comprueba con papel indicador de pH, que éste se encuentre alrededor de 1. Luego se aumenta el volumen hasta 50 ml con agua destilada. Se calienta todo el erlenmeyer hasta elevar la temperatura hasta 40 o 60°C. Se añade por último 1 ml de ácido

sulfosalicílico al 10% m/m. La solución del erlenmeyer se torna violeta y se titula con el EDTA hasta la desaparición del color.

2.1.2 Obtención de las nanopartículas de ferrita de cobalto

Las Nps CoFe_2O_4 se obtienen por el método de coprecipitación de sales [Olsson et al., 2005]. La síntesis se realiza empleando una solución de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (previamente titulada) y $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Cicarelli) en relación molar 2:1. Como agente precipitante se emplea una solución de NaOH (Cicarelli) 1.5 M. Se gotean las sales sobre la base, con agitación vigorosa (700 rpm) a 80°C por dos horas (digestión de la muestra) (Figura 2.1) [Kim et al., 2003]. Las Nps obtenidas se lavan con agua destilada, se filtran y se secan a temperatura ambiente (Figura 2.2a).

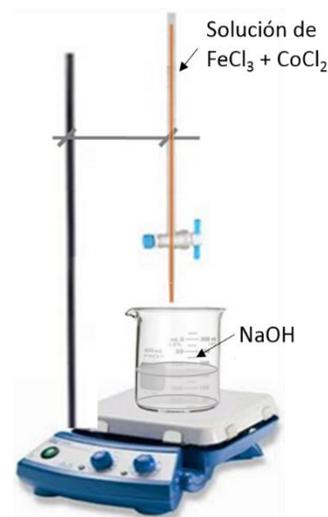


Figura 2.1 Montaje experimental empleado en la síntesis de las nanopartículas CoFe_2O_4 .

Se obtienen diferentes muestras, cada una con nanopartículas de diferente tamaño de cristalita. El tamaño de las Nps se controla mediante la temperatura de un tratamiento térmico realizado durante 5 horas a presión atmosférica al final de la síntesis. Las temperaturas empleadas con tal fin son: 150°C (2 nm), 300°C (4 nm), 500°C (23 nm), 700°C (35 nm) y 1000°C (51 nm). Los tratamientos térmicos se realizan en un horno tubular marca Estigia (Figura 2.2b) de producción nacional.

Las nanopartículas así obtenidas se emplean para estudiar la adsorción de contaminantes inorgánicos como As (V) y As (III) y el contaminante orgánico azul de metileno (AM).



Figura 2.2 a) Aspecto de la muestra seca; b) Horno empleado en los tratamientos térmicos.

2.1.3 Determinación de la concentración de As (V) y As (III) en solución

La determinación de As(V) en solución se realiza por espectrofotometría UV-visible mediante la técnica del arsenomolibdato o azul de molibdeno (límite de detección 0,01 mg/L) [Lenoble et al., 2003]. Esta técnica consiste en la formación de un complejo As(V) - molibdato de color azul. Se detecta un pico máximo de absorción a una longitud de onda de 868 nm.

En este método se emplean dos soluciones:

1. Solución de ácido ascórbico (Anhedra) 10% p/v que se prepara en el momento de utilizarla.
2. Solución indicadora "A": Se añaden en un matraz de 500 ml, 100 ml de una solución de H₂SO₄ 1,2 M; 0,13 g/L de tartrato de antimonil potásico (Baker) y 5,8 g/L de molibdato de amonio (Stanton).

Para la determinación de As (V), se toma una muestra de volumen tal que la concentración de As (V) esté en el rango 0,01 - 4 mg/L, luego se agregan 400 µl de la solución de ácido ascórbico y por último 800 µl de la solución "A". Finalmente se lleva a un volumen de 10 ml con agua desionizada. Se deja reaccionar 70 min y se mide la absorbancia a $\lambda = 868$ nm.

Para la determinación de As (Total) en solución se agrega a cada muestra 400 µl de solución de KMnO₄ (Riedel de Haen) 3 mM; de esta forma el As (III) se oxida a As (V) (se mide el As (Total) como As (V)). Después de 5 min se agregan los reactivos de ácido ascórbico y la solución "A". Se deja reaccionar durante 70 min y se miden las muestras por espectrofotometría a la misma longitud de onda ($\lambda = 868$ nm).

La concentración de As (III) se calcula por diferencia entre la concentración de As (Total) y As (V).

2.1.4 Metodología de adsorción de As (V) y As (III)

Para el ensayo con As (V), las soluciones a utilizar se preparan por dilución a partir de una solución de Na₂HAsO₄·7H₂O (Sigma Aldrich) de concentración 1000 ppm. Se preparan 500 ml de As (V) de concentración 10 ppm, que es la concentración con la que se trabaja. Se toman 25 ml de la solución de As (V) 10 ppm y se colocan en vasos de precipitado. El experimento se realiza agitando a 120 rpm en un agitador Orbital marca Viking. Se toman muestras de 1 ml en función del tiempo.

Para hacer la lectura de absorbancia se emplea un Espectrofotómetro Shimadzu UV-visible, y la longitud de onda seleccionada para la medición es 868 nm. Para realizar la lectura de

absorbancia de la muestra es necesario añadirle la solución indicadora (Solución A) y el ácido ascórbico, permitiendo la reacción con la muestra durante 70 min. Todos los experimentos se realizaron a pH=7. Para determinar la concentración de las soluciones se realizaron las curvas de calibración correspondientes utilizando soluciones de As (V) y As (III) preparadas con distintas concentraciones.

2.1.5 Ensayos de adsorción

2.1.5.1 Ensayos de adsorción de As (V) y As (III) con las Nps CoFe_2O_4

La capacidad de adsorción de las Nps CoFe_2O_4 se ensayó con una solución de As (V) 10 ppm. Para esto se seleccionaron las Nps tratadas térmicamente a 500°C (23 nm). Se pesaron diferentes masas 5 mg, 25 mg y 100 mg de Nps a las que se añaden 25 ml de la solución de As (V) a pH neutro. Este experimento permite seleccionar la masa adecuada para analizar la adsorción de As (V).

De la misma forma se realizaron experimentos para estudiar la adsorción de As (III) con todas las nanopartículas. Se seleccionó una masa de 25 mg de nanopartículas (para todos los tamaños de Np) y se evaluó la capacidad de adsorción de As (III).

2.1.5.2 Ensayos de adsorción de azul de metileno con las Nps CoFe_2O_4

Se ensaya la adsorción del contaminante orgánico modelo azul de metileno (AM). A continuación, se detalla la preparación de las soluciones de colorante y la metodología empleada en los ensayos de adsorción.

2.1.5.2a Preparación de la solución de colorante

El azul de metileno (AM) (Merck, C.I 52015) fue seleccionado como colorante modelo debido a que es soluble en agua y es de fácil detección espectrofotométrica. El AM es un colorante catiónico cuya estructura química se encuentra representada en la Figura 2.3.

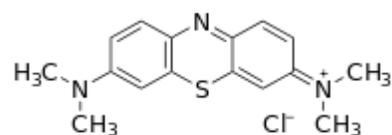


Figura 2.3 Estructura del azul de metileno.

Se preparó una solución de concentración 100 ppm del colorante. Por sucesivas diluciones se obtuvieron soluciones 5, 8, 10, 12 mg/L. Las lecturas de absorbancia se realizaron en un espectrofotómetro UV-visible marca Shimadzu a una longitud de onda de 664 nm. En todos los casos se utilizó agua destilada en la preparación de las soluciones. En todos los ensayos se utiliza una solución buffer de pH = 9 (Stanton). Con las condiciones de los experimentos establecidas, se realizaron los ensayos de adsorción de AM con las Nps seleccionadas.

2.1.5.2b Ensayos de adsorción de azul de metileno con las Nps CoFe_2O_4

Se realiza la adsorción de azul de metileno con las nanopartículas de menor y mayor tamaño (tratadas térmicamente a 150°C y 1000°C respectivamente). Se utiliza una masa de nanopartículas de 25 mg que se pone en contacto con 50 ml de la solución de AM 10 ppm. El pH se mantuvo en 9 y la temperatura en 25°C durante todos los experimentos. Las concentraciones de AM fueron determinadas en función del tiempo midiendo la absorbancia de la solución con un espectrofotómetro Shimadzu UV-visible a una longitud de onda de 664 nm. El volumen de la solución de colorante se mantuvo constante a lo largo de los ensayos que se realizaron por duplicado.

2.1.5.3 Cinética de adsorción

La cinética de adsorción de todos los materiales empleados en esta tesis se realizó mediante ensayos discontinuos. Para el tratamiento de los datos cinéticos se utilizaron los modelos de pseudo primer orden de Lagergren y pseudo segundo orden de Ho y McKay [Crini & Badot, 2008, Elwakeel, 2009].

En los ensayos de adsorción de un material se utiliza la capacidad de adsorción (q) como parámetro de comparación. Se mide en mg de adsorbato/g de adsorbente seco. Se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación (Ec.2.1):

$$q = \frac{(C_m^0 - C_m^t) \cdot V}{W} \quad \text{Ec. 2.1}$$

Donde: C_m^0 es la concentración inicial de colorante (mg/L), C_m^t es la concentración del AM al tiempo t (mg/L), V es el volumen de la solución de AM (L) y W es la masa de adsorbente seco utilizado en el ensayo (g).

La cinética de adsorción se analiza graficando la capacidad de adsorción (q) en función del tiempo.

El modelo cinético de pseudo primer orden de Lagergren asume que la etapa controlante en el proceso de adsorción es la transferencia de masa, o sea, que la variación de la velocidad de adsorción en función del tiempo es directamente proporcional a la diferencia entre la concentración de equilibrio del AM en la solución y la concentración del adsorbato sobre la superficie del adsorbente [Wan Ngah et al., 2012]. La cinética de pseudo primer orden responde a la siguiente ecuación:

$$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde: q_e es la capacidad de adsorción cuando se llega al equilibrio (mg/g), k es la constante de adsorción de pseudo primer orden (min^{-1}) y t es el tiempo (min).

El modelo de pseudo-segundo orden asume que la etapa limitante es el mecanismo de adsorción y no la transferencia de masa [Kamari et al., 2009]. La velocidad de adsorción es directamente proporcional al cuadrado de sitios disponibles y se expresa matemáticamente como:

$$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde: q_t es la capacidad de adsorción (mg/g) al tiempo t (min), k_2 es la constante de adsorción de pseudo segundo orden (g/mg min) y q_e es la capacidad de adsorción cuando se llega al equilibrio.

2.2 Composite Nps CoFe₂O₄ y quitosano

En esta sección se detalla la preparación de los materiales adsorbentes correspondientes a los composites preparados con Nps CoFe₂O₄ y quitosano. Los modelos cinéticos empleados, y detallados anteriormente, permiten entender el mecanismo de adsorción del composite obtenido, como se verá en el capítulo 4.

2.2.1 Preparación del material adsorbente: bastones de quitosano y bastones de composite

Para obtener los bastones de quitosano solo se prepara una solución 3,5% m/m de quitosano en ácido acético. Para esto se dispersa la masa necesaria de quitosano de peso molecular medio (Sigma-Aldrich; viscosidad 505 cP) de 81% de grado de desacetilación, en una solución de ácido acético 5% m/m (Cicarelli p.a.) bajo agitación constante y vigorosa. Los bastones de quitosano se obtienen goteando la dispersión polimérica sobre una solución de NaOH (Anedra p.a.) 2,5 M para promover la coagulación (Figura 2.4). Posteriormente se elimina el exceso de base con sucesivos lavados con agua destilada.

La preparación del adsorbente formado por el composite quitosano + Nps de ferrita de cobalto se realiza adicionando, a la dispersión de quitosano preparada de la manera descrita anteriormente, una determinada masa de nanopartículas de CoFe₂O₄ tratadas a 1000°C (obtenidas como se describe en la sección 2.1.2 de este capítulo) bajo agitación mecánica continua.

Los bastones se generan empleando el mismo procedimiento correspondiente a la preparación del material con quitosano solo (Figura 2.4a). Se preparan dos composites con

5% y 10% de masa seca de Nps con el objeto de que el material posea las propiedades magnéticas adecuadas para permitir la remoción sencilla del adsorbente. En las Figuras 2.4b y 2.4c se puede apreciar el aspecto final de los bastones preparados, correspondientes al quitosano y al composite.

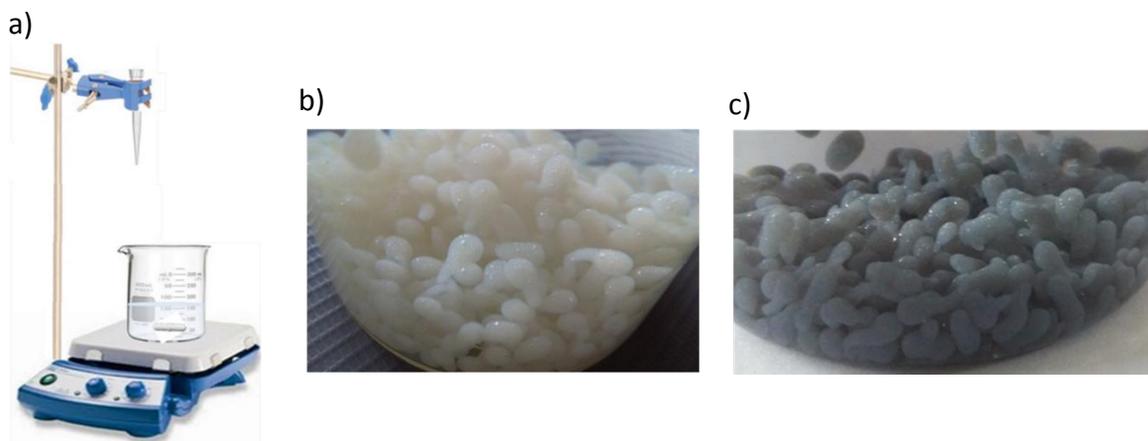


Figura 2.4 a) Montaje experimental para producir los bastones de quitosano y los bastones de composite; b) quitosano obtenido después de los lavados con agua destilada; c) composite obtenido después de los lavados con agua destilada.

2.2.2 Metodología de liofilización de los materiales adsorbentes

El material adsorbente debe poseer una elevada superficie específica para aumentar el número de sitios activos disponibles para la adsorción. Una manera de conseguirlo es incrementar la porosidad de la matriz polimérica. La elevada porosidad permite que la solución de colorante penetre con más facilidad en todo el material. Una de las formas de lograrlo consiste en realizar un proceso de liofilización [Aranaz et al., 2014, Madihally & Matthew, 1999].

Las muestras a liofilizar se tratan previamente sumergiéndolas en nitrógeno líquido y luego se introducen en un Liofilizador modelo LABCONCO Freezone 2.5 Modelo 7670530 a 0.2 mbar durante 24 h y 48 h. Se emplean dos tiempos distintos de liofilización bajo las mismas condiciones operativas para analizar la influencia del tiempo de liofilización en la porosidad final del adsorbente.

2.2.3 Ensayos de adsorción de azul de metileno con bastones de quitosano y bastones de composite

La preparación del azul de metileno empleado en los ensayos de adsorción se describió en la sección 2.1.5.2a de este capítulo.

2.2.3.1 Tratamiento de datos experimentales

Los datos experimentales se analizan con el programa MatLab (versión 7.10.0). Se realizan ajustes no lineales para reducir el error que podría producirse como consecuencia del proceso de transformación de los datos experimentales [Parimal, et al., 2010].

2.2.3.2 Condiciones experimentales para determinar la cinética de adsorción de bastones de quitosano

La cinética de adsorción de los bastones de quitosano liofilizados se modela según lo descrito en la sección 2.1.5.3 de este capítulo. En los experimentos de adsorción se emplean 50 mg de bastones secos de quitosano liofilizados que se ponen en contacto con 50 ml de una solución de AM de 5 ppm, 8 ppm, 10 ppm y 12 ppm. La determinación espectrofotométrica se realiza en el equipo y con las condiciones que se detallaron en la sección 2.1.5.2b. En todos los experimentos se mantiene el pH en 9 y se controla la temperatura a 25°C. Los ensayos se realizaron por duplicado.

2.2.3.3 Condiciones experimentales para determinar la cinética de adsorción de bastones de composite

De los dos composites preparados como se describió en la sección 2.2.1, se seleccionó el composite de 10% de Nps para realizar la cinética de adsorción como se verá posteriormente en el capítulo 4. Al igual que en el caso de los bastones de quitosano liofilizados, se realizan ensayos discontinuos para estudiar la cinética de adsorción. Se emplean los modelos cinéticos de pseudo primer orden (Lagergren) y pseudo segundo orden (Ho y McKay) [Crini, & Badot, 2008, Elwakeel, 2009].

En los experimentos de adsorción se emplean 50 mg de bastones de composites liofilizados y 50 ml de una solución de AM de 5 ppm, 8 ppm, 10 ppm y 12 ppm que fueron las empleadas para la isoterma de adsorción. En todos los experimentos se mantiene el pH en 9 y se controla la temperatura a 25°C [Bée, et al., 2017]. Las concentraciones de AM fueron analizadas en función del tiempo, en el equipo ya detallado en la sección 2.1.5.2. Los ensayos se realizan por duplicado. Las Ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3 se emplearon para determinar la cinética de adsorción de cada composite.

2.2.3.4 Isotherma de adsorción. Modelos empleados.

Una isoterma de adsorción es una curva que describe el fenómeno que rige la retención o la movilidad de una sustancia desde el medio acuoso hasta una fase sólida a temperatura y pH constantes [Limousin, et al., 2007]. El equilibrio de adsorción se establece cuando el adsorbato ha sido puesto en contacto con el adsorbente durante un tiempo suficiente. Se establece un equilibrio dinámico entre la concentración de adsorbato en el seno de la solución y la concentración de la interfase. La correlación matemática, que tiene un papel importante para el análisis de modelado, el diseño operativo y la aplicación práctica de los sistemas de adsorción, se representa habitualmente expresando gráficamente la concentración de equilibrio (mg de adsorbato/g adsorbente seco) en función de la concentración de equilibrio del colorante en la solución (ppm) [Ncibi, 2008]. Los parámetros químicos físicos, junto con las suposiciones termodinámicas subyacentes, proporcionan una idea del mecanismo de adsorción, de las propiedades superficiales, así como del grado de afinidad de los adsorbentes [Bulut et al., 2008].

Cuando se utilizan bajas concentraciones de azul de metileno, el equilibrio en condiciones estáticas (sin agitación) suele alcanzarse luego de varios días; por lo que la concentración del colorante de equilibrio (C_e) se obtiene ajustando los datos cinéticos experimentales con una ecuación empírica del tipo [Podzus et al., 2009]:

$$C = (C_0 - C_e) \cdot e^{(-a \cdot t)} + C_e \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde: C es la concentración del colorante al tiempo t , C_0 es la concentración inicial de AM y a es el parámetro de ajuste.

Para el ajuste de los puntos experimentales que permiten construir la isoterma se utilizaron los modelos de Langmuir y Freundlich.

El modelo de isoterma de adsorción de Langmuir, que fue originalmente desarrollado para describir la adsorción de la fase gas sobre carbón activado, se ha utilizado tradicionalmente para cuantificar y contrastar el rendimiento de diferentes biosorbentes [Allen et al., 2004].

Ese modelo empírico supone la adsorción en una monocapa molecular, donde la adsorción sólo puede ocurrir en un número finito (fijo) de sitios definidos, localizados, idénticos y equivalentes. Esos sitios no poseen interacción lateral y no se considera el impedimento estérico entre las moléculas adsorbidas, incluso en sitios adyacentes [Foo & Hameed, 2010]. Esta isoterma se refiere a una adsorción homogénea en los sitios dentro del adsorbente. El modelo plantea que todos los sitios poseen igual afinidad por el adsorbato [Kundu & Gupta, 2006], además no considera la posibilidad de la migración del adsorbato en el plano de la superficie.

Ese modelo responde a la siguiente ecuación:

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde: q_e es la cantidad adsorbida en el equilibrio (mg/g), q_{max} es la máxima cantidad de adsorbato que puede adsorber el adsorbente (mg/g), C_e es la concentración de equilibrio del azul de metileno (mg/L) y b es la constante de Langmuir que está relacionada con la energía de adsorción (L/mg).

La constante de Langmuir permite calcular el parámetro R_L que es conocido como el factor de separación, definido por Webber y Chakravorti [Weber & Chakravorti, 1974], que indica cuán favorecida se encuentra la adsorción.

El parámetro se calcula con la siguiente ecuación:

$$R_L = 1 / (1 + b C_o) \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde: b es la constante de Langmuir y C_o es la concentración inicial en mg/L.

Los valores de R_L indican la naturaleza de la adsorción siendo desfavorable si $R_L > 1$, lineal si $R_L = 1$, favorable si $0 < R_L < 1$ o irreversible si $R_L = 0$.

El modelo de isoterma de adsorción de Freundlich es la primera relación conocida que describe la adsorción reversible y no ideal, que no está restringida a la formación de una monocapa [Freundlich, 1906]. Ese modelo empírico puede aplicarse a la adsorción multicapa, con distribuciones no uniformes del calor de adsorción y de las afinidades sobre la superficie heterogénea [Adamson & Gast, 1997].

La cantidad adsorbida es la suma de la adsorción producida en todos los sitios (cada uno de los cuales tiene su energía de enlace), siendo los sitios de unión más fuertes los que se ocupan primero; hasta que la energía de adsorción disminuye exponencialmente a medida que se ocupan los sitios activos que posee el adsorbente y así se completa el proceso de adsorción.

Matemáticamente el modelo responde a la siguiente ecuación:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Donde: C_e es la concentración de equilibrio del AM (mg/L), K_F es la constante de Freundlich asociada a la capacidad de adsorción [(mg/g)(mg/L)^{-1/n}] y n es el factor de heterogeneidad.

El factor $1/n$ varía entre 0 y 1 y es una medida de la intensidad de adsorción o de la heterogeneidad superficial, resultando más heterogénea la superficie a medida que el valor de $1/n$ se acerca a cero. Un valor por debajo de la unidad implica un proceso de quimisorción y un valor de $1/n$ por encima de uno es un indicativo de adsorción cooperativa [Haghseresht & Lu, 1998].

Los dos modelos se aplican a los resultados obtenidos usando como adsorbente a los bastones de quitosano liofilizado y a los bastones de composite de quitosano y Nps CoFe_2O_4 .

2.3 Composite nanocelulosa bacterial y Nps CoFe_2O_4

En esta sección del capítulo se describe la preparación de los composites de nanocelulosa bacterial (NCB) y Nps CoFe_2O_4 . Se emplearon diversas metodologías de obtención que se describen a continuación.

2.3.1 Obtención de la nanocelulosa bacterial (NCB). Condiciones de cultivo de los microorganismos

La nanocelulosa bacterial es obtenida a partir de los microorganismos *Gluconacetobacter xylinus* (syn. *Acetobacter acetisubsp. xylinus*, *Acetobacter xylinum*) NRRL B-42.

Los inóculos se cultivan a 28°C durante 48h en erlenmeyers de 100 ml que contienen 20 ml de medio Hestrin y Schramm (HS) cuya composición es la siguiente (% p/v): dextrosa anhidra (Biopack), 2,0; Peptona de carne (Britania, Laboratorios Britania S.A.), 0,5; Extracto de levadura (Britania, Laboratorios Britania S.A.), 0,5; Fosfato disódico anhidro (Anhedra), 0,27 y Ácido cítrico (Merck), 0,15. El pH se ajusta a 6,0 con HCl o NaOH. La agitación (200 rpm) se realiza con un agitador orbital (Cetin).

El medio de fermentación es caldo HS modificado usando glicerol (2% p/v) en lugar de dextrosa, y se inocula con 1% v/v del cultivo de inóculo y se distribuye en erlenmeyers de 250 ml, manteniendo igual la proporción volumen frasco: volumen medio (5:1). La incubación se realiza en un baño de agua Vicking Dubnoff agitado (130 rpm) a 28°C durante siete días. Las películas de celulosa obtenidas se separan del medio de cultivo por filtración a través de dos capas de gasa de algodón y se lavan al menos 5 veces con agua destilada. El espesor de las películas de NCB es una función de los días de cultivo.

2.3.2 Composite obtenido con las Nps sintetizadas previamente y añadidas en la etapa 2 de la obtención de la película de NCB

En la preparación de este composite se añaden las Nps previamente sintetizadas por el método de coprecipitación discutido anteriormente en la sección 2.1.2, a la NCB obtenida según se describió en la sección 2.3.1.

Se seleccionaron las Nps de menor tamaño (2 nm) que se obtienen con el tratamiento térmico a 150°C. Se pesan 30 mg de las Nps, previamente trituradas en mortero de ágata, y se las coloca en un vaso de precipitado de 100 ml (previamente esterilizado) al que se le añaden 15 ml de agua destilada. Las Nps se sonicen en un baño ultrasónico durante 1 min y luego se añade una masa de la película de nanocelulosa bacterial (aproximadamente 3 g). Finalmente se colocan todas las muestras en un agitador orbital durante 12 h. El experimento se lleva a cabo a temperatura ambiente (25°C) a una velocidad de agitación 130 rpm. Una vez concluida esta etapa, se secan las muestras en cápsulas de Petri descartables a 37°C en estufa.

2.3.3 Composite obtenido con las Nps sintetizadas previamente y añadidas en la etapa 1 de la obtención de la película de NCB

En esta metodología se utilizaron 30 mg de las Nps previamente sintetizadas por el método de coprecipitación descrito en la sección 2.1.2, tratadas a 150°C (2 nm) y previamente trituradas en mortero de ágata. En 100 ml del medio de cultivo donde crece la nanocelulosa se agregan las Nps. Luego de la inoculación se divide el volumen en dos porciones iguales (50 ml) en erlenmeyers de 250 ml previamente esterilizados.

Los erlenmeyers se incuban a 28°C durante 7 días, y finalmente se colocan en un baño agitado a 130 rpm. El sistema permanece bajo agitación durante una semana y luego, las nanopartículas que no se incorporaron a la matriz de NCB, se sacan del medio de cultivo filtrando con gasa. El medio de cultivo se mantiene en agitación constante favoreciendo la formación de la nanocelulosa con las partículas atrapadas en su interior. La agitación evita la sedimentación de las Nps y favorece la interacción entre éstas y la NCB que crece en la interfase de la solución y la atmósfera. En la Figura 2.5 se muestran las imágenes correspondientes a las membranas que se obtienen en el medio de cultivo.

Las muestras que se observan en la Figura 2.5a se filtran con ayuda de una gasa para separar el sobrenadante que contiene la nanocelulosa con las Nps incorporadas. Luego, el composite obtenido se lava con agua destilada y se seca a 37°C obteniéndose como se observa en la Figura 2.5b.

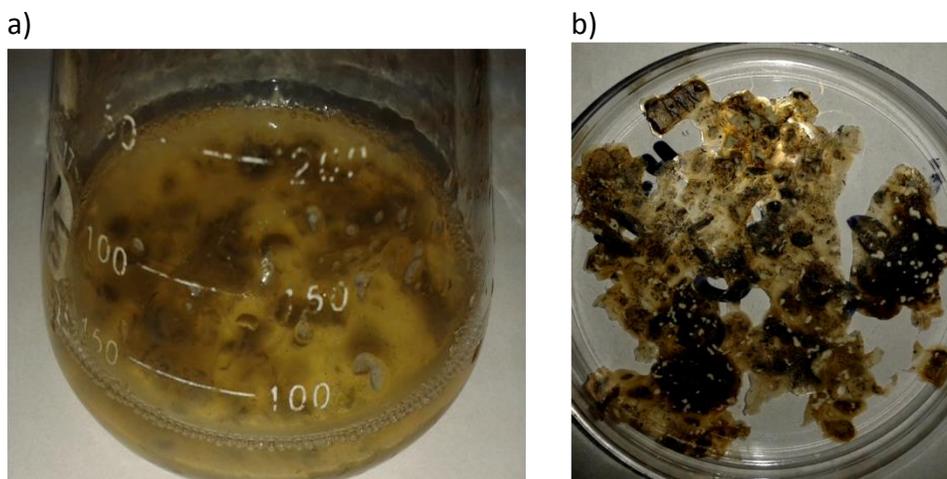


Figura 2.5 Muestra del composite obtenido por formación de la matriz de NCB con las Nps en el medio de cultivo; a) transcurrido el tiempo de impregnación; b) luego de lavar y secar el composite.

2.3.4 Liofilización de la celulosa bacterial

Los composites se preparan sintetizando las Nps en el interior de la matriz de nanocelulosa bacterial y luego se liofilizan. Todas las muestras recibieron un primer tratamiento que consistió en la liofilización de la NCB con un equipo Christ Alpha 1-4 LD durante 48 h a 0.2 mbar utilizando nitrógeno líquido durante 1 min. El objetivo de la liofilización fue conservar la estructura porosa que presenta la celulosa hidratada pero cuando está deshidratada. Se prepararon tres muestras de nanocelulosa bacterial liofilizadas para luego obtener tres tipos de composites. En la Tabla 2.1 se describen los tratamientos a los que se somete la NCB para preparar los tres tipos de composites.

Tabla 2.1 Características de las muestras de NCB empleadas para preparar tres composites.

Muestra	Primer tratamiento	Segundo tratamiento
M3	Liofilización durante 48h a 0.2 mbar	Hidratación en agua destilada durante 3 h al cabo de 2 semanas del primer tratamiento y luego liofilización a 48h a 0.2 mbar.
M4	Liofilización durante 48h a 0.2 mbar	Tratamiento térmico a 110°C durante 12 h en estufa al cabo de 2 semanas del primer tratamiento.
M5	Liofilización durante 48h a 0.2 mbar	Sin segundo tratamiento

2.3.5 Obtención de composites por síntesis de las Nps en el interior de la NCB liofilizada

Las tres muestras de nanocelulosa bacteriana descritas en la Tabla 2.1 se someten al procedimiento que se describe a continuación.

Se disuelven 0.02 mol de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 120 ml de agua destilada y 0.01 mol de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en 60 ml de agua destilada en una proporción estequiométrica de 2:1. Cada solución de las sales precursoras se mezcla y se calienta a 40°C , y luego se mezclan con agitación magnética a temperatura ambiente (25°C). La solución resultante es translúcida, de color naranja oscuro y se denominará Solución 1 en los pasos subsiguientes.

En 200 ml de Solución 1 se agregan 20 mg de nanocelulosa bacteriana a temperatura ambiente sin agitación. Luego de 15 min, la NCB sumergida, que originalmente es blanca, se torna naranja. El sistema se calienta, sin agitación, hasta 90°C manteniendo dicha temperatura durante 3 h. Se observa que la NCB se opaca (se enturbia) y se percibe un precipitado. Luego, la nanocelulosa bacteriana se sumerge en una solución 1.5M de NaOH a 90°C durante 6 h sin agitación. Inmediatamente las porciones de NCB se tornan de color negro. Finalmente, la NCB se lava con agua destilada para eliminar el exceso de base. Con el objetivo de lavar el composite sin romperlo, se utiliza un material (gasa) para envolver el composite obtenido que permite el escurrimiento del agua. Se hacen sucesivos lavados hasta pH neutro. Se prensa la muestra, entre dos vidrios que tienen papel antiadherente, con ayuda de dos ganchos de sujetar papel. En la Figura 2.6 se muestra un esquema de todos los pasos de síntesis previamente descritos.

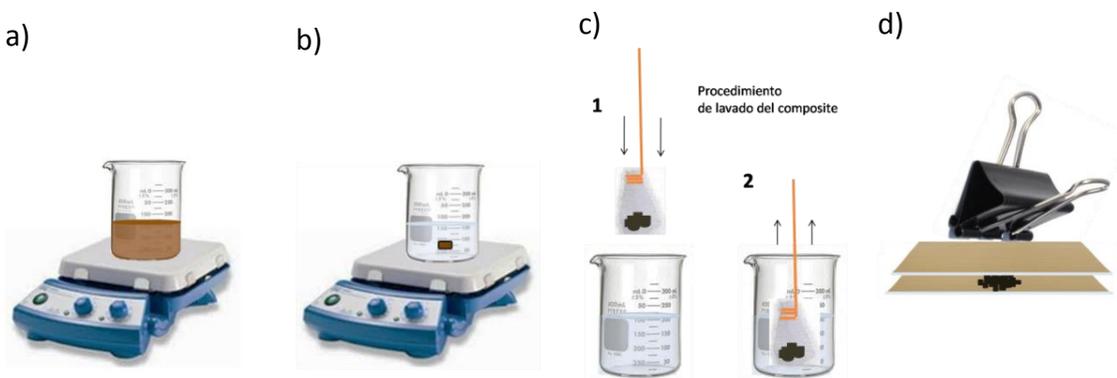


Figura 2.6 Esquema de los pasos de síntesis del composite por síntesis de las Nps en el interior de la NCB liofilizada; a) Solución precursora de sales (Solución 1); b) NCB impregnada en la Solución 1 y calentada en NaOH; c) proceso de lavado del composite obtenido; d) proceso de prensado y secado del composite obtenido.

2.4 Técnicas de caracterización

En esta sección se detallan las técnicas de caracterización empleadas para conocer las propiedades de los materiales obtenidos en esta Tesis. A partir de la respuesta de esos materiales se puede obtener información acerca de su composición, estructura, morfología, propiedades químicas y físicas. En función de la respuesta del sistema en estudio, se puede valorar su utilidad en diversas aplicaciones. A continuación, se detallan brevemente las técnicas empleadas y las condiciones experimentales de medición.

2.4.1 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)

El microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) es un instrumento capaz de ofrecer variada información procedente de la superficie de la muestra. Se utiliza un haz de electrones que incide sobre un área seleccionada de la muestra que posee un tamaño regulado a través de aumentos. Se visualiza en un monitor la información de esta área que hayamos seleccionado, en función de los detectores que haya disponibles. Ese equipo a diferencia de un SEM convencional provee mayores resoluciones en todo el rango de voltajes de aceleración, lo que lo hace capaz de obtener imágenes con mayores magnificaciones. Su resolución es mejor a voltajes de aceleración bajos.

La morfología de las muestras analizadas en esta Tesis se estudia con un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo FE-SEM, Zeiss Supra 40 que pertenece al Sistema Nacional de Microscopía (Centro de Microscopias Avanzadas, FCEyN, UBA). El microscopio se opera a 3 kV empleando el detector de electrones secundarios (InLens). Las micrografías se realizan a distintas magnificaciones que abarcan desde 10 KX hasta 200 KX.

Las muestras de los composites (tanto los de quitosano como los de nanocelulosa bacterial) requieren un proceso de metalizado antes de su observación, ya que no son muestras conductoras. Para esto las muestras secas y liofilizadas se metalizan con una capa de Au de aproximadamente 20 nm de espesor empleando un dispositivo de recubrimiento catódico de iones. En el caso de las muestras de los composites de quitosano se emplea además del detector de electrones secundarios (InLens), el detector de electrones retrodispersados (QBSD). Ese último también ofrece una imagen de la superficie, aunque de menor resolución, pero su ventaja radica en que es sensible a las variaciones en el número atómico de los elementos presentes en la superficie.

El análisis de la porosidad de los composites poliméricos obtenidos, así como del tamaño de las Nps y de los nanotubos, se realiza empleando el proceso de formación de imágenes

en escala de grises utilizando el programa procesador de imágenes ImageJ-1.46r [Schneider et al., 2012].

2.4.2 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

En esta técnica de microscopía se recoge la señal transmitida por la muestra tras hacerle incidir un haz de electrones. Las muestras usualmente son muy delgadas (sección de 100 nm o menos) o se preparan en forma de suspensión sobre una grilla. El potencial con que son acelerados los electrones para atravesar la muestra determina la resolución del microscopio. La imagen que se forma se obtiene como consecuencia de la interacción del haz de electrones incidente y los electrones de la muestra. Las muestras analizadas por esta técnica deben ser transparentes a los electrones, es por eso que se usan espesores de muestra muy delgados (≤ 100 nm). En el caso de muestras de polvos, éstos deben estar bien dispersos.

Se realizaron estudios de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución para las Nps obtenidas con tratamientos térmicos a 150°C y 300°C con el fin de confirmar la obtención de la fase ferrita de cobalto a partir del análisis de los patrones de difracción de electrones de las muestras. Se empleó un microscopio HR-TEM Jeol 3010 ubicado en el Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LNNano) (Campinas, Brasil).

Las muestras de Nps se preparan en forma de suspensiones en soluciones acuosas muy diluidas. La suspensión de las Nps se coloca en un baño ultrasónico por 10 minutos y luego se gotea sobre rejillas recubiertas de carbono amorfo y finalmente se secan al vacío. Una vez obtenidas las micrografías de las Nps, se realiza una transformada rápida de Fourier (FFT por su nombre en inglés) empleando el software ImageJ [Schneider et al., 2012], programa que permite elegir el área donde realizar la transformación y analizar la estructura por partes o por cristales.

2.4.3 Difracción de rayos X de muestra policristalina (DRX)

La técnica de difracción de rayos X de muestra policristalina se emplea para analizar, de manera no destructiva, la estructura cristalina de las muestras empleadas en esta Tesis. Esta técnica se basa en la dispersión elástica de los rayos X al interactuar con los electrones del material objeto de estudio. Con el fin de poder observar la estructura, la longitud de onda (λ) empleada debe ser similar a las distancias interatómicas del material estudiado. Cuando el haz de rayos X interactúa con un conjunto de átomos ordenados periódicamente en el espacio, produce una dispersión de ondas. Esa dispersión genera fenómenos de interferencia que puede ser destructiva o constructiva. En general la mayoría de las

dispersiones son de tipo destructivo, sin embargo, en determinadas direcciones ocurre que las ondas dispersadas están en fase e interfieren constructivamente. Ese fenómeno, llamado difracción, se da gracias al ordenamiento periódico de los átomos [Cullity & Stock, 1956].

Las muestras obtenidas, Nps y composites, se analizan con difracción de rayos X para hacer un análisis estructural y de fases. Los patrones de difracción se realizan empleando un difractómetro de polvos marca Rigaku D/Max-C con radiación $K\alpha$ -Cu (1.5406 Å). La fuente de rayos X del equipo trabaja a 40kV y 30mA. Los difractogramas se registran en un intervalo de ángulos entre 10°- 110° con un paso de 0.02° y una velocidad de 0.6°/min. Todas las medidas presentadas en este trabajo de Tesis se obtuvieron a temperatura ambiente. El equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Sólidos Amorfos (INTECIN, UBA-CONICET).

2.4.3.1 Estimación del tamaño de cristalita por el Método de Scherrer

A partir de los difractogramas correspondientes a las muestras de Nps de ferritas de cobalto se estima el tamaño de cristalita o nanopartícula. Se emplea el método de Scherrer [Cullity & Stock, 1956] que consiste en determinar el ancho (β) y la posición (x) de los picos más relevantes de cada muestra. En nuestro caso se hizo ajustando con funciones Lorentzianas (Figura 2.7). Para sustraer los efectos experimentales a esas determinaciones, se realiza una deconvolución de los picos de DRX usando un estándar de silicio NBS 640 (patrón certificado).

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{\beta}{4(x-x_0)^2 + \beta^2} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Donde: x_c es el centro del pico y β es el ancho a mitad de la altura.

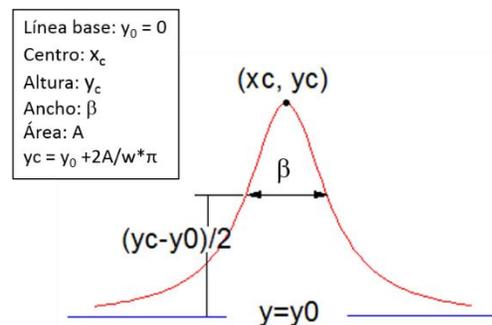


Figura 2.7 Fórmula de la función Lorentziana (Ec. 2.8) y forma del pico lorentziano.

La ecuación de Scherrer (Ec. 2.9) es muy utilizada, y su aplicación para estimar el tamaño de cristalita se encuentra reportada en la literatura [Khorrami & Manuchehri, 2013; Silva, et al., 2004]. Si bien la ecuación considera que todas las partículas son esféricas y libres de tensiones en la red, nos brinda una idea muy aproximada del tamaño de cristalita de la muestra que se analiza. El tamaño estimado debe interpretarse como una dimensión promedio perpendicular al plano de difracción que se analiza.

$$D = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad \text{Ec. 2.9}$$

Donde: D es el diámetro de cristalita, λ es la longitud de onda de la radiación, θ es el ángulo de incidencia y β es la diferencia entre el ancho de pico a la mitad de la altura en la muestra y el ancho de pico instrumental calculado con el patrón del Si (patrón de referencia).

2.4.3.2 Estimación de las deformaciones de la red cristalina empleando los Métodos de Single Line (SL) y Williamson-Hall (WH).

Las deformaciones (e) de la red cristalina de un material influyen directamente en la variación del tamaño de cristalita y los parámetros de red, y dan una medida del desorden cristalino por efectos de superficie.

El método SL requiere que los picos sean ajustados con una función de Voight compuesta por una convolución de funciones lorentzianas y gaussianas. El método se basa en las siguientes relaciones matemáticas:

$$\beta_L = \frac{\lambda}{D \cos \theta} \quad \text{Ec. 2.10}$$

$$\beta_G = 4e \tan \theta \quad \text{Ec. 2.11}$$

Donde β_L es el ancho a altura media (FWHM) de la componente lorentziana (de la función Voight), λ es la longitud de onda de los rayos-X, β_G es el FWHM de la componente gaussiana, y θ es el ángulo de difracción de Bragg.

Para el método WH, se emplea la relación:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + 2e \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad \text{Ec. 2.12}$$

Donde β es el FWHM de la función lorentziana de ajuste. En este caso, se linealiza la Ec.2.12 y a partir de los valores de pendiente y la ordenada al origen, se determinan los valores de tamaño de cristalita y las deformaciones.

2.4.3.3 Estimación del parámetro de red con el Método de Cohen.

Este método fue reportado por Cohen [Cohen, 1935] y es utilizado para determinar los parámetros de red tanto para sistemas cúbicos como no cúbicos [Suryanarayana & Norton, 1998].

El valor verdadero del $\sin^2 \theta$ para cualquier pico de difracción se puede expresar en un sistema cúbico como:

$$\text{sen}^2\theta_{real} = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2 + k^2 + l^2) \quad \text{Ec. 2.13}$$

Pero teniendo en cuenta los errores sistemáticos que aparecen en la medición nos queda:

$$\text{sen}^2\theta_{obs} = A\alpha + C\gamma \quad \text{Ec. 2.14}$$

Donde: $A = \frac{\lambda^2}{4a^2}$; $\alpha = (h^2 + k^2 + l^2)$; $C = D/10$; $\gamma = 10\text{sen}^22\theta$ y D es una constante fija para cualquier patrón, pero difiere entre un patrón y otro.

Utilizando la Ec. 2.14 se puede resolver el valor del parámetro de red a . Los errores se determinan por el método de mínimos cuadrados.

2.4.3.4 Estimación de la cristalinidad de la nanocelulosa bacterial

El índice de cristalinidad de las muestras de NCB se estima utilizando la Ec. 2.15 [Segal et al., 1959]:

$$IC(\%) = \frac{I_c - I_{am}}{I_c} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2.15}$$

Donde: I_c es la intensidad del pico de la reflexión 200 (pico de máxima intensidad) de la NCB y I_{am} es la intensidad del pico $2\theta = 18^\circ$, que cuenta como la parte amorfa de la celulosa.

2.4.3.5 Estimación de la cristalinidad del quitosano

La estimación de la cristalinidad para el quitosano, como el que forma parte de un composite, puede calcularse relacionando el área correspondiente a los picos cristalinos con respecto al área total bajo la curva del difractograma (*background*). El porcentaje de cristalinidad calculado según la Ec. 2.16 suministra información sobre la cristalinidad relativa del biopolímero [Kumirska et al., 2010].

$$IC(\%) = \frac{A_c}{A_T} \cdot 100 \quad \text{Ec. 2.16}$$

Donde: A_c corresponde al área del pico cristalino de máxima intensidad del quitosano ($2\theta = 20^\circ - 21^\circ$) y A_T es el área bajo la curva del background del difractograma.

El índice de cristalinidad así determinado es relativo al pico principal del quitosano.

2.4.4 Determinación del área superficial (BET) de las nanopartículas

El uso de la teoría propuesta por Brunauer, Emmet & Teller (BET) en 1938 [Brunauer et al., 1938] se encuentra ampliamente generalizado para explicar la adsorción física de moléculas de gas sobre una superficie sólida, y sirve como base para una técnica de análisis importante

que permite la medición de la superficie específica de un material. La isoterma empleada realiza un tratamiento generalizado de la isoterma de adsorción física de Langmuir y asume que un gas, como por ejemplo el nitrógeno, a bajas temperaturas va a adsorberse sobre superficies sólidas limpias ocupando toda la superficie disponible.

El análisis se realiza con un equipo BET ASAP 2020 de Micrometrics ubicado en la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), utilizando como adsorbato el gas nitrógeno. La temperatura de degaseo es de 120°C, se realiza durante 3 h y la temperatura de medición es de 77K. Se determina la superficie específica de las Nps sintetizadas con el objetivo de analizar la influencia del tratamiento térmico.

2.4.5 Análisis termogravimétrico (TGA)

Las técnicas de análisis térmico son poderosas metodologías analíticas que monitorean los cambios físicos y químicos que tienen lugar durante el calentamiento de los materiales. El análisis termogravimétrico (TGA) se utiliza para medir la cantidad y rapidez del cambio en el peso de la muestra a medida que varía la temperatura en una atmósfera controlada. Es particularmente útil ya que permite comparar el cambio en la pérdida de peso entre el polímero y el material compuesto. Los resultados experimentales obtenidos permiten determinar la composición y predecir la estabilidad térmica a temperaturas de hasta 1500°C. El análisis termogravimétrico permite caracterizar materiales que presentan pérdida o ganancia de peso debido a la descomposición, oxidación y/o deshidratación del material en cuestión.

El equipo que se utiliza es un Shimadzu, modelo TGA-50. Se pesan aproximadamente 10 mg de muestra seca que se colocan dentro de la cápsula de platino. Las medidas se realizan aumentando la temperatura a una velocidad de 10°C/min desde 25°C hasta 800°C en atmósfera de nitrógeno (N₂) con una velocidad de flujo de gas de 30 ml/min. El equipo se encuentra ubicado en el Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN-UBA-CONICET). Los resultados experimentales se representan gráficamente en curvas de variación del porcentaje de masa respecto a la masa inicial de la muestra en función de la temperatura.

2.4.6 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica de análisis térmico mide la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia interna en función del tiempo de calentamiento. La diferencia de temperatura observada se traduce en un flujo de calor, lo que permite medir transiciones endotérmicas y exotérmicas en función de la temperatura.

Los ensayos de calorimetría diferencial de barrido se realizan con un calorímetro marca Shimadzu, modelo DSC-60 Plus. El compartimiento de la muestra se purga con nitrógeno a una velocidad de flujo de 30 ml/min y como referencia se emplea una cápsula vacía y sellada de aluminio. La velocidad de calentamiento elegida es de 10°C/min y el intervalo de temperatura seleccionado abarca desde 25°C hasta 350°C. Las cápsulas se preparan con 5 mg de muestra seca. La disposición en el equipo de la cápsula de referencia y de muestra hace que se obtengan los gráficos de forma que los picos exotérmicos se encuentran hacia arriba y los picos endotérmicos hacia abajo. El calorímetro se encuentra ubicado el Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología (ITPN-UBA-CONICET). Las muestras utilizadas corresponden a los composites liofilizados, así como al quitosano liofilizado.

2.4.7 Espectroscopía Mössbauer

El efecto Mössbauer, consiste en la emisión o absorción de fotones γ sin transferencia de energía al sólido en el que está inmerso el núcleo implicado. Esta técnica permite analizar cuál es el entorno y la microestructura de un isótopo "sonda" en un sólido, que en este trabajo corresponde al ^{57}Fe . La fuente de radiación utilizada es el núcleo radiactivo ^{57}Co .

El ^{57}Co por captura electrónica, se convierte en ^{57}Fe en su estado excitado $I=5/2$, que puede o bien caer a su estado fundamental ($I = 1/2$) emitiendo radiación gamma de 136,3 keV, o bien alcanzar un estado intermedio ($I = 3/2$) emitiendo radiación gamma de 122 keV. Seguidamente el núcleo emisor pasa a un estado nuclear no excitado por emisión de radiación γ de 14,4 keV (Figura 2.8). Esta radiación de 14,4 keV es susceptible de ser absorbida resonantemente por los núcleos de ^{57}Fe de la muestra, que se presentan en una escasa proporción en el hierro natural (2,19%). Esta radiación es modulada mediante efecto Doppler, y se puede registrar el espectro de absorción de la muestra permitiendo el análisis del entorno eléctrico y magnético del núcleo sonda.

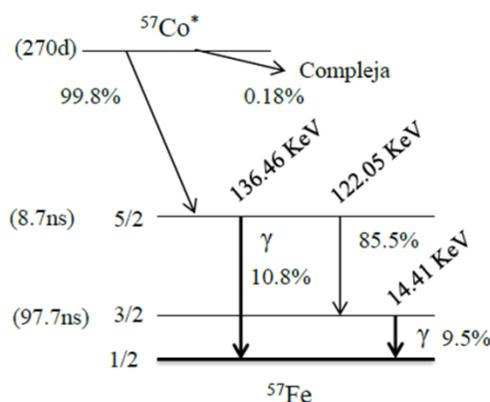


Figura 2.8 Esquema de la desintegración de la fuente radiactiva de ^{57}Co .

Las interacciones de los momentos de los núcleos resonantes con el campo electromagnético creado por los electrones atómicos propios, y por la red cristalina circundante, da origen a desdoblamientos hiperfinos de los niveles nucleares respecto a los que tendría un núcleo aislado. Esto a su vez origina desdoblamientos y corrimientos en las líneas del espectro de absorción. En espectroscopía Mössbauer se consideran tres tipos de interacciones hiperfinas: el desplazamiento isomérico (δ), el desdoblamiento cuadrupolar (Δ), y el campo magnético hiperfino (H_{HF}) (Figura 2.9).

El δ , es consecuencia de la interacción eléctrica entre la carga nuclear y los electrones “s” que penetran en el volumen del núcleo, lo que origina una pequeña variación en la energía de sus niveles fundamental y excitado, proporcionando información acerca de la densidad electrónica del núcleo, por lo que se pueden conocer los estados de oxidación del átomo ^{57}Fe (Figura 2.9). Otras variables para considerar además de los cambios del radio nuclear como origen del desplazamiento de los niveles nucleares, y por lo tanto de la línea de Mössbauer, son la presión y la temperatura.

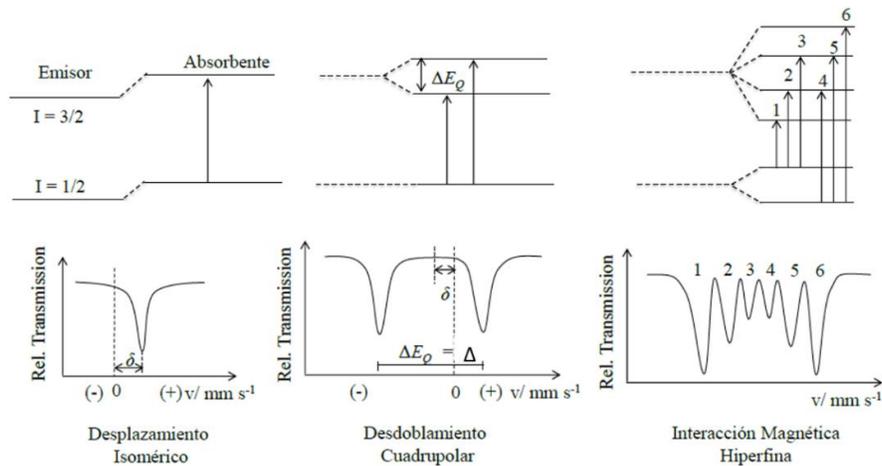


Figura 2.9 Interacciones hiperfinas del ^{57}Fe y espectro Mössbauer.

El Δ es consecuencia de la interacción eléctrica del momento cuadrupolar del núcleo y un campo eléctrico no homogéneo del entorno. Los núcleos con spin $I = 0$ y $1/2$ no poseen momento cuadrupolar mientras que con $I > 1/2$, presenta $(2I + 1)$ subniveles degenerados. En el caso del ^{57}Fe la interacción eléctrica cuadrupolar desdobra el primer nivel excitado ($I=3/2$), permaneciendo inalterado el nivel fundamental ($I=1/2$). Ese desdoblamiento se pone de manifiesto en un espectro Mössbauer por la presencia de un doblete como resultado de la probabilidad no nula de dos transiciones nucleares (Figura 2.9). El Δ aporta por tanto información acerca de la simetría del campo eléctrico en el entorno nuclear por lo que se puede conocer su coordinación.

El campo magnético hiperfino (H_{HF}), es consecuencia de la interacción entre el momento magnético dipolar del núcleo y un campo magnético cuyo origen puede estar en el átomo mismo, en los átomos de la red cristalina que le rodean, o ser un campo magnético aplicado externamente. El resultado de esta interacción es el desdoblamiento de los niveles energéticos nucleares $I > 0$ en $(2I + 1)$ subniveles igualmente espaciados si no hay interacciones eléctricas cuadrupolares combinadas.

Las transiciones entre los subniveles del nivel excitado y los del nivel fundamental están sujetas a las reglas de selección, siendo para el caso de ^{57}Fe , $\Delta m = 0; \pm 1$. Como resultado se origina un espectro magnético de seis líneas resonantes, cuyas intensidades relativas vienen dadas por la probabilidad de la transición entre los estados inicial y final (Figura 2.9).

Como se ha descrito, las interacciones hiperfinas resuelven la degeneración cuántica de los niveles nucleares, produciéndose un incremento y/o decrecimiento de su energía originado por el entorno del átomo resonante. Para asegurar la resonancia, esta cantidad debe ser adicionada o sustraída a la energía de los fotones emitidos por la fuente radioactiva. En general esto se consigue por movimiento Doppler de la fuente o del absorbente. En nuestro caso, se han registrado los espectros en geometría de transmisión, desplazando la fuente respecto al absorbente que permanece estático.

El espectro Mössbauer de ^{57}Fe se registra con un espectrofotómetro de fabricación artesanal con geometría de transmisión a temperatura ambiente. Para esto se emplea una fuente de rayos γ de $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$ montada en un transductor electromagnético con forma de velocidad triangular. Para el análisis de los espectros Mössbauer se utiliza el programa Fit;o [Hjølsum & Madsen, 2009]. El equipo se encuentra en el Laboratorio de Sólidos Amorfos de la Universidad de Buenos Aires (INTECIN, UBA-CONICET). La estructura hiperfina se modela con un ajuste de mínimos cuadrados que involucra singletes, dobletes y sextetos compuestos de líneas con perfil lorentziano. El corrimiento isomérico se refiere al $\alpha\text{-Fe}$ a 300 K.

2.4.8 Medidas magnéticas

La caracterización magnética se realiza utilizando un dispositivo (magnetómetro) superconductor de interferencia cuántica (SQUID por su nombre en inglés). Ese magnetómetro permite caracterizar las propiedades magnéticas de un material con una alta sensibilidad (10^{-7} emu) y consta básicamente de los siguientes componentes: un sistema de control de temperatura con alta precisión, una bobina superconductora para aplicar un campo magnético externo estable máximo de hasta 7 T, y un sistema de detección formado por bobinas de hilo superconductor que integra un sensor tipo SQUID.

Las muestras se analizaron con un magnetómetro SQUID marca 7T Quantum Design SQUID a 300 K también otras medidas a 5 K hasta un campo máximo aplicado de 6 T, 4 T o 3 T según el caso. Se pesan masas entre 6 mg y 10 mg para cada muestra estudiada. Las muestras se compactan en una pajilla de plástico haciendo paquetes con papel film transparente. El equipo se encuentra en el Laboratorio de Bajas Temperaturas de las Facultad de Ciencias Exactas de la UBA.

CAPÍTULO 3 Nanopartículas de ferrita de cobalto

3.1 Introducción al capítulo

En el presente capítulo se aborda la obtención y caracterización de las nanopartículas (Nps) de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), las que se obtienen por el método de coprecipitación, y con tratamientos térmicos posteriores se regula su tamaño. Se estudia la influencia del tamaño de las nanopartículas en la estructura y las propiedades físicas y químicas que poseen. Se realiza una caracterización estructural y magnética de los materiales obtenidos, y por último se estudia su capacidad de adsorción. Tal capacidad de adsorción se encuentra relacionada con el tamaño de las nanopartículas y, por ende, su relación superficie/volumen. En el capítulo se discute el efecto de esa relación sobre las propiedades estructurales y magnéticas de las Nps de CoFe_2O_4 , y a tal fin, se estudia una serie de muestras de diferentes tamaños de nanopartícula.

3.2 Resultados y discusión

3.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Las nanopartículas obtenidas y tratadas térmicamente a distintas temperaturas se analizaron empleando difracción de rayos X (DRX), esta técnica permite realizar un análisis estructural y de fases de los materiales obtenidos.

Los patrones de DRX de las Nps obtenidas se registraron según lo descrito en la sección 2.4.3 del capítulo anterior. Se midieron después de la digestión y con los tratamientos térmicos realizados. En la Figura 3.1 se muestran los difractogramas indexados de las nanopartículas tratadas a diferentes temperaturas.

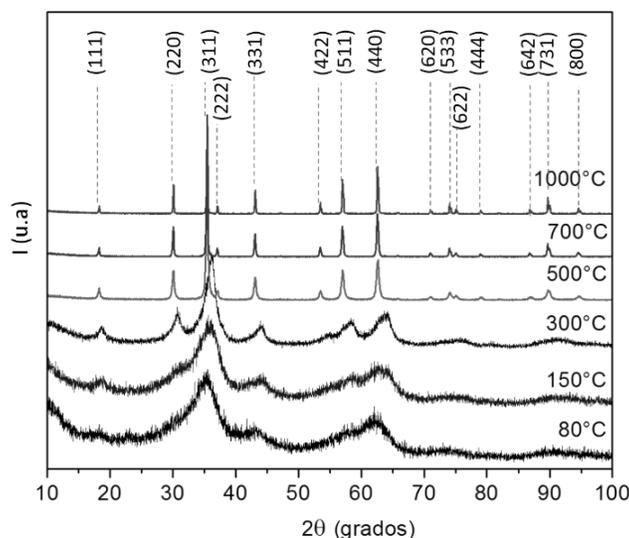


Figura 3.1 Difractogramas indexados de las nanopartículas de CoFe_2O_4 tratadas a distintas temperaturas.

El análisis de todos los patrones de difracción de rayos X de polvo obtenidos revela que son consistentes con los reportados para la ferrita de cobalto de simetría cúbica (JCPDS N^o. 22-1086), y no se observa la presencia de fases secundarias. Las nanopartículas que sólo tienen tratamiento de digestión (80°C) muestran picos ensanchados ya que, en ese punto de la síntesis, el material se manifiesta como amorfo ante los rayos X. La falta de cristalinidad en DRX de la muestra, que se obtiene a esa temperatura, se debe al pequeño tamaño de nanopartícula o cristalita, en ese punto sólo ha ocurrido la nucleación de la fase CoFe_2O_4 pues no hay suficiente energía térmica para el crecimiento del cristal. Cuando aumenta la temperatura de tratamiento térmico de 150°C a 300°C las partículas comienzan a crecer, lo cual se evidencia en el cambio de perfil en el patrón de difracción. Si continúa aumentando la temperatura de tratamiento térmico (temperatura mayor a 300°C) se observa la aparición de algunos picos. Se aprecia que los picos se hacen más finos y definidos, indicando que el tamaño de cristalita aumenta. Lo anterior se encuentra en concordancia con lo reportado en la literatura para ferritas de cobalto [Vázquez-Vázquez et al., 2011].

Con la información contenida en el difractograma podemos realizar un estimado del tamaño de cristalita, empleando el método de Scherrer, que se explica en la sección 2.4.3.1 del capítulo anterior.

El método de Scherrer se puede emplear cuando los picos de difracción se encuentran bien definidos y son relativamente estrechos. Además, es necesario modelar los perfiles de los picos con una función apropiada para conocer el valor del ancho a la mitad de la altura y el centro del pico (sección 2.4.3.1 Figura 2.7 capítulo 2).

En el análisis de los difractogramas podemos observar que en las muestras tratadas a menor temperatura (150°C y 300°C) el ensanchamiento de los picos hace que la estimación del tamaño de cristalita a través de la ecuación de Scherrer no sea precisa. Es por ello que las nanopartículas de menor tamaño deben ser analizadas empleando técnicas de microscopía de alta resolución, para así estimar apropiadamente su tamaño de cristalita. Esa técnica se empleó en el caso de las muestras obtenidas a 150°C y 300°C para determinar el tamaño de cristalita y el parámetro de la red cristalina. En el caso de esas muestras se emplearon los valores de d_{hkl} obtenidos a partir de la transformada rápida de Fourier (FFT por su nombre en inglés) que se realizó en el análisis de microscopía HR-TEM que se muestra en la sección siguiente.

La determinación del parámetro de red en el caso de las muestras tratadas a 500°C, 700°C y 1000°C se realizó empleando el método de Cohen [Cohen, 1935] según se describió en la sección 2.4.3.3 del capítulo anterior. En la Tabla 3.1 se resumen los resultados obtenidos para la estimación del tamaño de cristalita y del parámetro de red.

Tabla 3.1 Estimación del tamaño de cristalita y parámetro de red (a) para las nanopartículas de CoFe_2O_4 obtenidas por coprecipitación.

Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Tamaño de cristalita (nm) ^{(a), (b)}	Parámetro de red a (Å) y error ^(b)
150	2	$8,307 \pm 4 \cdot 10^{-3}$
300	4	$8,34 \pm 1 \cdot 10^{-2}$
500	23	$8,381 \pm 2 \cdot 10^{-3}$
700	35	$8,391 \pm 2 \cdot 10^{-3}$
1000	51	$8,386 \pm 9 \cdot 10^{-3}$

(a) El tamaño de cristalita por Scherrer se reporta para el promedio de los picos más relevantes de las muestras de 500°C, 700°C y 1000°C.

(b) El tamaño y el parámetro de red en las Nps de 150°C y 300°C se estimó a partir de los resultados de microscopía HRTEM para las reflexiones (311). El parámetro de red en el caso de las Nps de 500°C, 700°C y 1000°C se estimó empleando el método de Cohen.

Los valores del tamaño de cristalita obtenidos tienen relación directa con la temperatura de tratamiento térmico. En esa etapa, ya producida la nucleación de la fase, la energía que brinda el tratamiento térmico favorece el crecimiento del cristal. Lo anterior es consecuente con lo reportado en la literatura para la ferrita de cobalto por [Silva et al., 2004]. Los tamaños de cristalita obtenidos son similares a los reportados por [Chandra et al., 2017]. Los resultados sugieren que se requiere de una temperatura de tratamiento superior a los 300°C para lograr un aumento considerable en el tamaño de la partícula.

Los valores estimados del parámetro de red son cercanos al reportado para la ferrita de cobalto en la base de datos JCPDS N°22-1086. Los resultados demuestran que con el aumento de la temperatura del tratamiento térmico también ocurre un aumento del parámetro de red a que se hace más cercano al valor reportado para el material en *bulk*.

Eso se puede atribuir a una reducción de las microtensiones en la red cristalina en función del aumento del tamaño de partícula [Qu et al., 2006].

Las Nps sintetizadas empleando la metodología de coprecipitación sin el uso de surfactantes, como es nuestro caso, tienden a formar aglomerados y a tener una distribución de tamaños de partícula. Es por eso que se suele reportar el tamaño estimado con el método de Scherrer como un tamaño determinado a partir del pico principal de la fase o como un tamaño promedio determinado a partir de los picos principales de DRX. Para las muestras tratadas a temperaturas de 500°C, 700°C y 1000°C se realizó un histograma de distribución de tamaño de cristalita estimado por el método Scherrer para cada pico del difractograma (Figura 3.2).

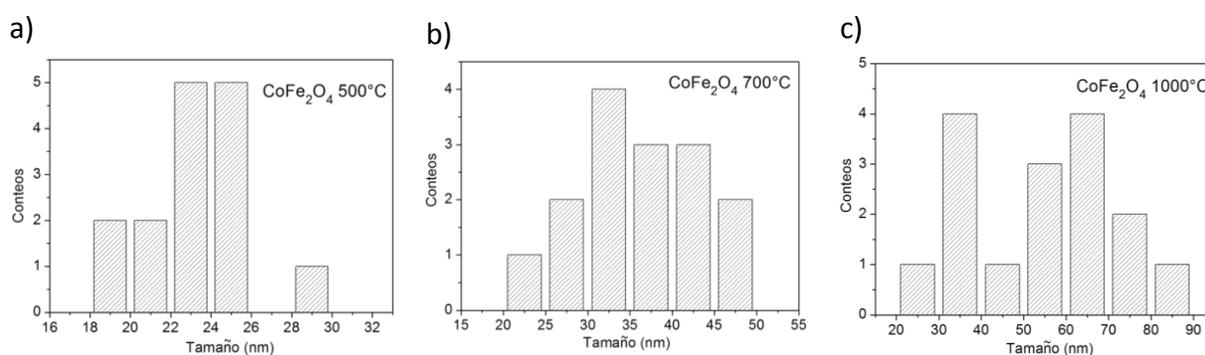


Figura 3.2 Histogramas de tamaño de cristalita estimado por Scherrer para cada pico de las muestras sinterizadas a) 500°C; b) 700°C; c) 1000°C.

Los histogramas mostrados en la Figura 3.2 reflejan que a medida que aumenta la temperatura del tratamiento térmico, además de que el tamaño de partícula en promedio crece, también crece el ancho de la distribución de tamaños de partículas. Las muestras tratadas a mayores temperaturas muestran un comportamiento más cercano al material en *bulk* donde existe una amplia distribución de tamaños.

Es de esperarse que los efectos superficiales en los casos de Nps más grandes tengan una menor relevancia en las propiedades de éstas, y para comprobarlo se estima el valor de las deformaciones en la red para cada tamaño de nanopartícula obtenido.

El ensanchamiento de los picos en un patrón de difracción de rayos X puede deberse a tres factores principales: efectos instrumentales, efecto del pequeño tamaño de cristalita y presencia de tensiones en la red cristalina [Suryanarayana & Norton, 1998]. Las tensiones presentes en la red cristalina provocan deformaciones que pueden ser determinadas empleando varias metodologías. Esas deformaciones influyen directamente en la variación del tamaño de cristalita y los parámetros de red, y dan una medida del desorden cristalino

por efectos de superficie. Las deformaciones (e) se calcularon como se describió en la sección 2.4.3.2 del capítulo anterior a partir de los métodos de Single Line (SL) y Williamson-Hall (WH).

Los métodos de SL y WH fueron empleados para las muestras sintetizadas a temperaturas entre 500°C y 1000°C, ya que para las muestras tratadas a menores temperaturas los perfiles de DRX presentan una distribución ancha típica de materiales con poca cristalinidad. En dicho caso el análisis de Single Line y Williamson-Hall no es apropiado. Para las muestras preparadas a 150°C y 300°C, los valores e fueron obtenidos a partir de las imágenes HR-TEM en la forma que se explica en la sección siguiente. En la Tabla 3.2 se resumen los resultados obtenidos del cálculo de las deformaciones en función de la temperatura de obtención de las Nps.

Una forma de cuantificar el efecto de la relación superficie/volumen en las deformaciones es analizando la tendencia de las deformaciones respecto al tamaño de cristalita. Ese procedimiento se realizó para valores de e estimados por el mismo método.

Tabla 3.2 Estimación de las deformaciones (e) para las nanopartículas de CoFe_2O_4 obtenidas por coprecipitación.

Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Planos cristalinos	Deformaciones (e) ^(a)	Deformaciones (e)
		Single Line	Williamson-Hall
150	311	$0,011 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	-
	220	$-0,01 \pm 1 \cdot 10^{-2}$	-
300	311	$0,05 \pm 3 \cdot 10^{-2}$	-
	220	$-0,001 \pm 1 \cdot 10^{-3}$	-
500	-	$0,30 \pm 4 \cdot 10^{-2}$	$0,0017 \pm 5 \cdot 10^{-4}$
700	-	$0,27 \pm 4 \cdot 10^{-2}$	$0,0003 \pm 1 \cdot 10^{-4}$
1000	-	$0,27 \pm 4 \cdot 10^{-2}$	$0,0003 \pm 1 \cdot 10^{-4}$

(a) Las deformaciones en el caso de las Nps de 150 y 300°C se calculan a partir de HR-TEM y para los planos observados.

Para las nanopartículas de menor tamaño (obtenidas a 150°C y 300°C) el valor estimado de e para los planos (311) y (220) evidencia la presencia de esfuerzos de tipo compresivo y de tensión (valores negativos para el plano (220) y positivos para el plano (311)) de las deformaciones. La tendencia indica que mientras algunos esfuerzos aumentan con la temperatura de tratamiento, otros disminuyen por relajación de la estructura, resultados que evidencian que la energía térmica suministrada hasta 300°C es suficiente para modificar las tensiones cristalinas del sistema e insuficiente para aumentar el tamaño de partícula.

En el caso de las muestras de mayor tamaño (tratadas entre 500°C y 1000°C) los valores de e calculados por SL y por WH muestran una tendencia igual (para Nps con tamaños similares aparecen deformaciones con el mismo valor). El hecho de que los valores de e ,

determinados para las partículas más grandes, sean constantes se debe a que la relación superficie/volumen tiene un valor más cercano al *bulk*, donde los efectos superficiales dejan de ser importantes. En ese caso se puede estimar (a pesar de que se tomaron en cuenta pocos puntos experimentales) que las tensiones disminuyen a medida que aumenta la temperatura de obtención de las muestras. Los resultados sugieren que existe un punto crítico en una temperatura cercana a 700°C, en la que el cristal se ordena, pues el valor de e se estabiliza y se encuentra en concordancia con lo reportado en la literatura [Silva et al., 2004].

Con los resultados analizados hasta este punto podemos observar que el tamaño de partícula y la relación superficie/volumen pueden ser controlados por medio de tratamientos térmicos posteriores a la síntesis por coprecipitación química. Las nanopartículas tratadas a menores temperaturas poseen pequeño tamaño de cristalita y deformaciones en la estructura. Con el aumento de la temperatura de tratamiento térmico se logra aumentar el tamaño de cristalita de todas las nanopartículas, y disminuir las deformaciones en la estructura cristalina en el caso de las Nps tratadas entre 500°C y 1000°C. Eso tiene efectos directos en las propiedades químicas y físicas de las nanopartículas; aspecto que va a ser analizado en las siguientes secciones empleando otras técnicas de caracterización.

3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM)

Si bien la técnica de DRX permite realizar un análisis de fases, no resulta apropiada en el caso de muestras con baja cristalinidad y pequeño tamaño de cristalita. Los patrones de DRX de ese tipo de muestras presentan un perfil amorfo con picos ensanchados debido al pequeño tamaño de cristalita y a la presencia de tensiones en la red cristalina. En esos casos resulta más apropiado realizar el análisis de fases con técnicas como la Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HR-TEM por su nombre en inglés).

Se realizaron estudios de HR-TEM para las muestras obtenidas a 150°C y 300°C, con el fin de confirmar la obtención de la fase ferrita de cobalto. Los análisis se llevaron a cabo en la forma que se describe en la sección 2.4.2 del capítulo anterior.

El análisis de los resultados obtenidos se realizó empleando el proceso de formación de imágenes en escala de grises, utilizando el programa procesador de imágenes ImageJ-1.46r [Schneider et al., 2012].

En la Figura 3.3 se muestran las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución para las nanopartículas de menor tamaño (tratadas térmicamente a 150°C y 300°C).

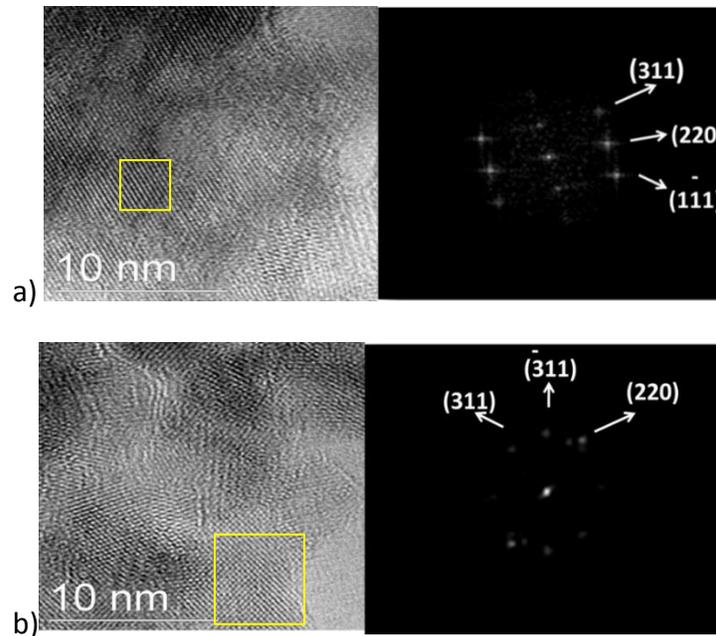


Figura 3.3 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) de Nps CoFe_2O_4 y la transformada de Fourier Rápida (FFT) de las áreas seleccionadas para: a) muestra tratada a 150°C y b) muestra tratada a 300°C.

Se realizó la transformada rápida de Fourier para las áreas señaladas en las micrografías de las muestras analizadas, donde se identificaron patrones que se corresponden con los planos cristalográficos en la red recíproca (311), (220) y (111) correspondientes a CoFe_2O_4 , confirmándose así la fase presente en las muestras.

A partir de esos resultados puede estimarse el parámetro de red a empleando los valores de distancias interplanares (d_{hkl}) obtenidos a partir de la transformada de Fourier, utilizando la ecuación de distancias interplanares para el sistema cúbico (Ec. 3.1):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad \text{Ec. 3.1}$$

Los valores obtenidos del parámetro de red para las muestras de menor tamaño sugieren que hay tensiones en la red cristalina, lo que se relaciona directamente con el tamaño de cristalita.

Del análisis de las micrografías HR-TEM y usando las respectivas distancias interplanares (d_{hkl}), se obtuvieron los correspondientes valores de e según [Cullity & Stock, 1956]:

$$e = \frac{d_{teórico} - d_{experimental}}{d_{teórico}} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Con ese análisis de las deformaciones, hecho a partir de las micrografías HR-TEM, se puede observar que hay esfuerzos de compresión y de tensión, según sea el plano analizado (Tabla 3.2).

La caracterización de las muestras de menor tamaño de cristalita (150°C y 300°C), empleando HR-TEM, permitió confirmar que la fase presente es ferrita de cobalto. También con esa técnica pudimos estimar las deformaciones en la estructura cristalina y constatar que contribuyen al desorden cristalino por efectos de superficie.

3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las nanopartículas preparadas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico fue estudiada con un microscopio electrónico de barrido con emisión de campo, como se describió en la sección 2.4.1 del capítulo anterior. En la Figura 3.4 se muestran las micrografías obtenidas.

Las nanopartículas se encuentran agregadas en aglomerados de tamaños superiores a 100 nm, lo cual es característico de las ferritas sintetizadas sin el empleo de algún agente de recubrimiento. En el caso de todas las muestras se observaron aglomerados y para las temperaturas de 700°C y 1000°C se hacen más grandes y compactos. Ese efecto puede estar relacionado con el hecho de que las Nps se sintetizan sin recubrimiento, provocando que las fuerzas electrostáticas y magnéticas favorezcan la formación de aglomerados en una distribución aleatoria. Esos aglomerados se vuelven más compactos producto del tratamiento térmico, generando aglomerados de mayor tamaño. Los resultados de microscopía son similares a los obtenidos por [Ferreira et al., 2003] que sintetizaron Nps CoFe_2O_4 sin recubrir.

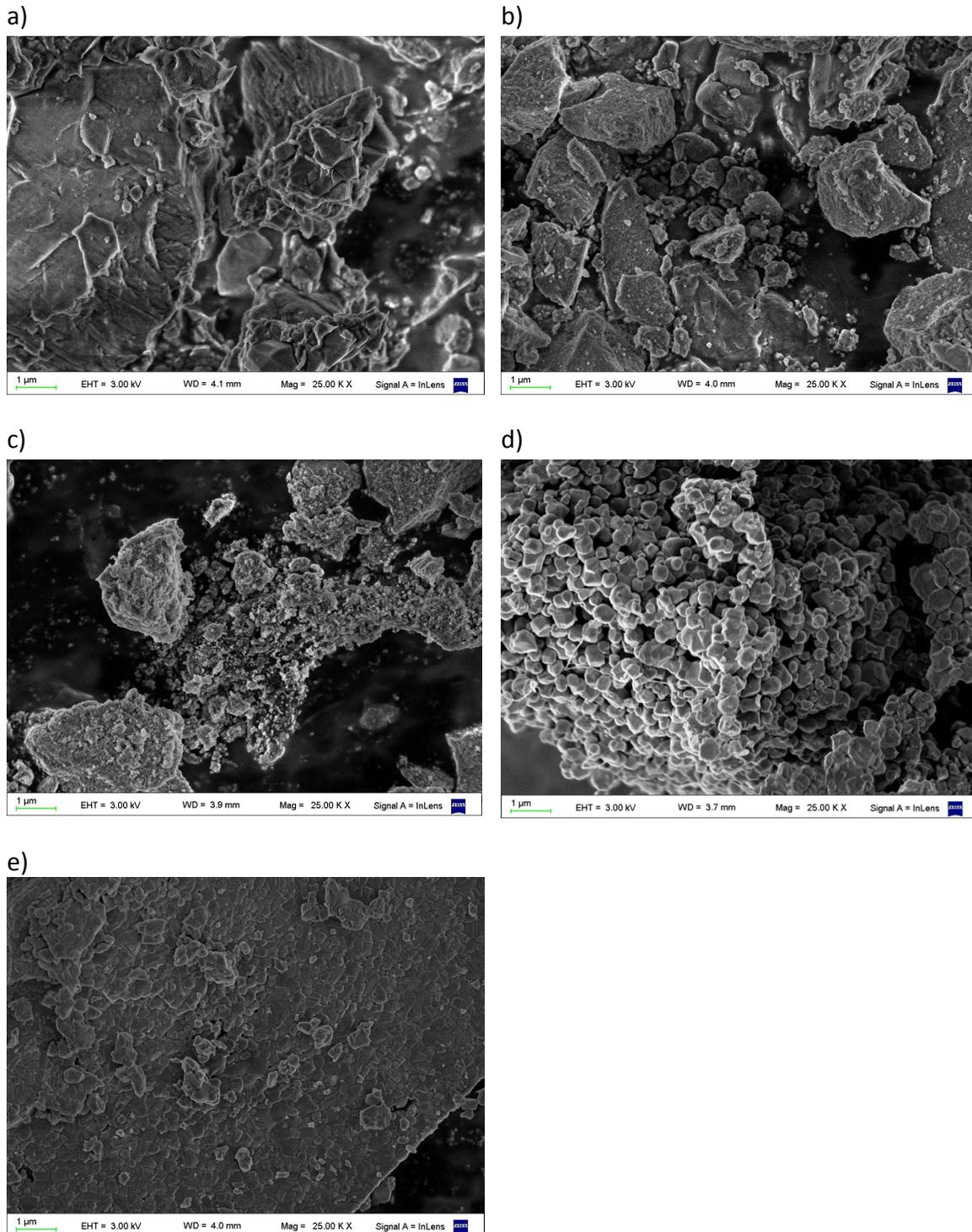


Figura 3.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM) de las nanopartículas de CoFe_2O_4 tratadas térmicamente a) 150°C; b) 300°C; c) 500°C; d) 700°C; e) 1000°C.

En la literatura se reporta que las nanopartículas de ferrita de cobalto de menor tamaño se obtienen empleando métodos de síntesis que usan recubrimientos, tales como el método

del poliol [Baldi et al., 2007]. En nuestro caso, para los objetivos del trabajo, no era necesario obtener nanopartículas desagregadas, pues se quiere estudiar la fase CoFe_2O_4 en la forma que se incorpora a los materiales compuestos que se estudian en esta tesis.

El análisis de los resultados de microscopía confirma que las nanopartículas se aglomeran, resultado esperado, dado que la técnica de síntesis no contempla el empleo de surfactantes. Adicionalmente, el tamaño de los agregados aumenta a medida que crece la temperatura de tratamiento térmico.

3.2.4 Magnetometría

La caracterización magnética de las nanopartículas tratadas a diferentes temperaturas se realizó en la forma que se describe en la sección 2.4.8 del capítulo anterior. Las curvas de histéresis obtenidas se muestran en la Figura 3.5, y los valores de magnetización de saturación (M_s) y campo coercitivo (H_c) se resumen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Propiedades magnéticas de las Nps CoFe_2O_4 medidas a 300K.

Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Tamaño de cristalita por Scherrer (nm)	M_s (emu/g)	H_c (Oe)
150	2	11,54	17,98
300	4	14,13	32,69
500	23	49,34	445,81
700	35	77,34	1094,04
1000	51	86,31	787,24

Los resultados muestran que cuando el tamaño de las nanopartículas es menor que el tamaño crítico superparamagnético, por encima de la temperatura de bloqueo, el comportamiento de histéresis desaparece y la dirección de magnetización de las partículas sigue la dirección del campo magnético aplicado. En el caso de las Nps tratadas a 150°C se observa que la magnetización es bastante débil (11,54 emu/g), así como en el caso de las tratadas a 300°C (14,13 emu/g). Esos valores bajos, comparados con el correspondiente a la CoFe_2O_4 en *bulk* (80 emu/g), están asociados principalmente a la formación de pequeñas cristalitas o granos en escala nanométrica, y a las tensiones residuales que se generan en la estructura durante la etapa de crecimiento en la síntesis [Zhang et al., 2011]. Las curvas de histéresis correspondientes a esas dos muestras tienen un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente y poseen valores de coercitividad muy cercanos a cero para este material (inset Figura 3.5a). El comportamiento superparamagnético se debe a que sus tamaños se encuentran por debajo del tamaño

crítico superparamagnético de la ferrita de cobalto a temperatura ambiente (9 nm) [Qu et al., 2006].

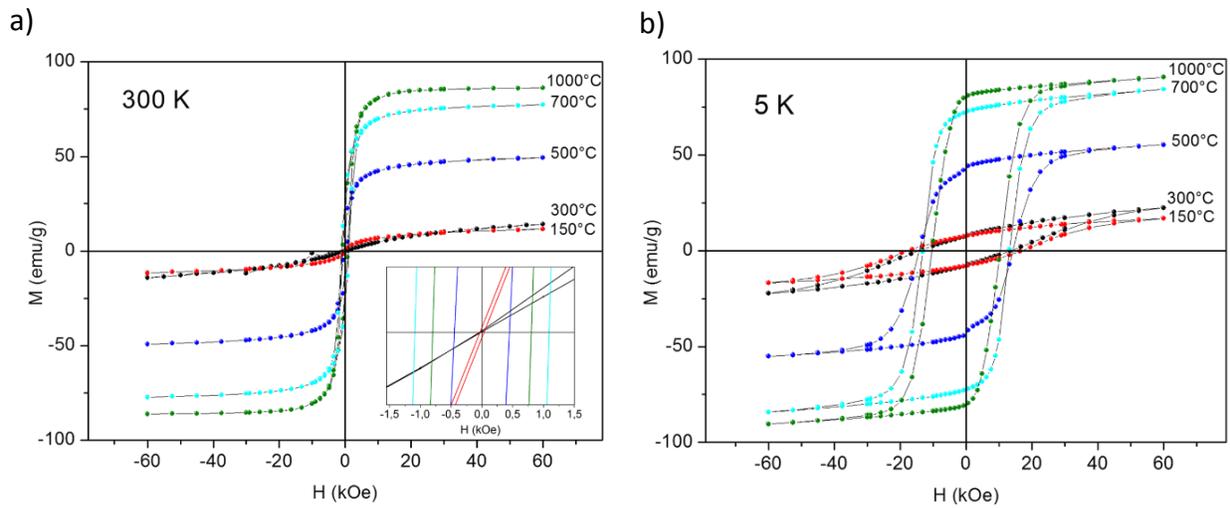


Figura 3.5 Curvas de histéresis para las Nps CoFe_2O_4 tratadas a distintas temperaturas; a) curvas M vs H a 300 K, inset: Zoom de la zona de campo cercano a cero; b) curvas M vs H a 5K.

En todas las muestras analizadas los valores de magnetización de saturación aumentan a medida que lo hace el tamaño de partícula (Figura 3.6a). En la muestra tratada a 1000°C la magnetización de saturación (86,31 emu/g) es similar a la obtenida por Nps de CoFe_2O_4 sintetizadas por el método de aerosol (84,5 emu/g) reportado por [Singhal et al., 2010] y sol-gel (cerca de 85 g/mol) [Chandra et al., 2017].

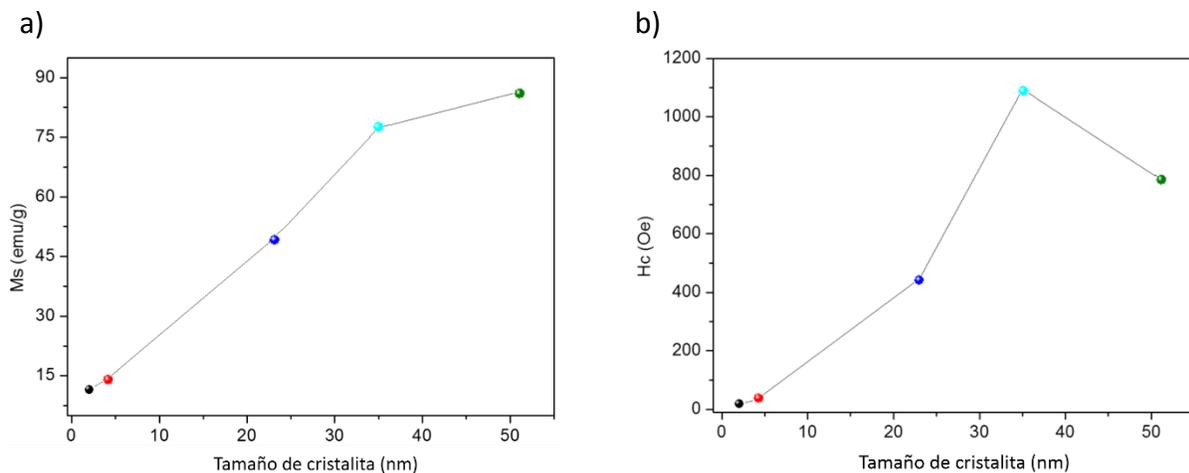


Figura 3.6 a) Comportamiento de Ms con el tamaño de cristalita; b) Comportamiento de Hc con el tamaño de cristalita.

La coercitividad de las muestras, a temperatura ambiente, aumenta con el tamaño de partícula hasta que alcanza un valor de 1094,04 Oe, valor que disminuye con el aumento del tamaño de Np (Figura 3.6b). En la literatura se reporta que las Nps de CoFe_2O_4 poseen campos coercitivos altos hasta tamaños de 34 nm [Qu et al., 2006] y 29 nm [El-Okr et al., 2011], y que por encima de esos tamaños se pierde la condición de monodominio magnético, lo que provoca que la coercitividad disminuya. El cambio en la coercitividad en nuestras muestras se observa para las que fueron tratadas a 700°C y 1000°C. En la muestra tratada a 700°C el valor de coercitividad es superior al de la muestra de 1000°C, lo que está en concordancia con lo reportado en la literatura si tenemos en cuenta los tamaños estimados de partícula (35 nm para la de 700°C y 51 nm para la de 1000°C). Por encima de 35 nm los valores de coercitividad disminuyen ya que se pierde la condición de monodominio magnético.

El comportamiento magnético de un material se encuentra determinado por el tamaño, pero para un mismo tamaño de partícula el comportamiento puede verse modificado por la temperatura del sistema. Un material ferromagnético puede comportarse como superparamagnético en función de la temperatura. Es por esto que se estudió la variación de la magnetización en función de la temperatura como se muestra en la Figura 3.7.

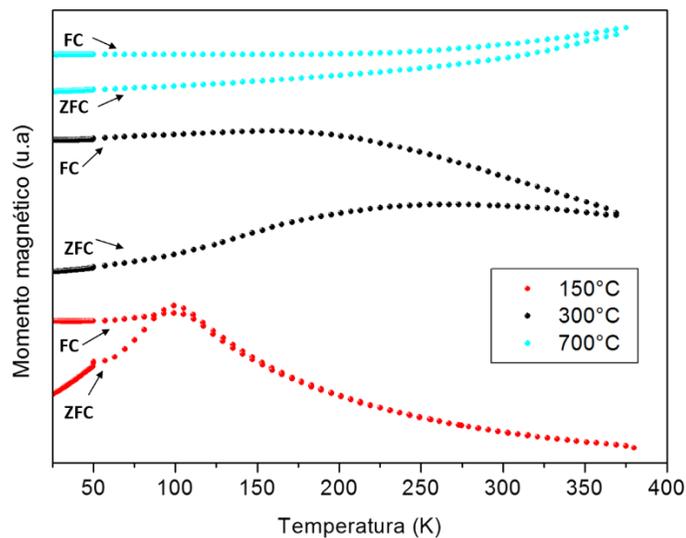


Figura 3.7 Curvas ZFC-FC de las nanopartículas sinterizadas a 150°C, 300°C y 700°C.

La muestra de menor tamaño de cristalita (sinterizada a 150°C) muestra un comportamiento superparamagnético típico con un máximo alrededor de los 100K, en la curva ZFC. Ese máximo se asocia con la temperatura de bloqueo T_B , que es la temperatura a la que el tiempo de relajación de la magnetización se iguala con el tiempo característico de la medición [Baldi et al., 2007]. Por encima de esa temperatura, la energía de activación

térmica supera la energía de anisotropía (E_a), y la magnetización de cada nanopartícula comienza a fluctuar entre las dos direcciones del eje fácil de magnetización. Ese valor de temperatura de bloqueo, estimado a partir de la curva de ZFC-FC, confirma el comportamiento superparamagnético de esas Nps, que tienen un tamaño promedio de 2 nm. Ese valor está en el orden de lo reportado para Nps CoFe_2O_4 [Zhang et al., 2011] y [Baldi et al., 2007]. La muestra tratada a 300°C muestra una curva ZFC más ancha, pero aún se puede estimar el valor de T_B cerca de los 230 K, resultado consistente con lo reportado por [Baldi et al., 2007] para Nps de tamaño similar (4nm). A medida que aumenta el tamaño de cristalita y la magnetización de saturación, conforme lo hace la temperatura de tratamiento térmico, se observa un corrimiento de la T_B hacia valores mayores [Chao et al., 2000]. Además, para las Nps más pequeñas (150°C) se observa una bifurcación de la curva ZFC y FC cercana a la temperatura de máxima saturación, característica de muestras con una distribución estrecha de tamaño de cristalita [Baldi et al., 2007].

De acuerdo con la teoría de Stoner-Wohlfarth [Stoner & Wohlfarth, 1948], la energía de anisotropía magnética media de una partícula monodominio, de volumen V , es una función de la anisotropía magnetocristalina (K). Para anisotropía uniaxial, $E_a = KV$, y para anisotropía cúbica (con $K > 0$), $E_a = \frac{1}{4}KV$. Esa energía de anisotropía E_a actúa como una barrera de energía para bloquear los saltos de los momentos magnéticos. Cuando la energía de activación térmica $k_B T$ (siendo k_B la constante de Boltzmann) supera la barrera de anisotropía magnética, la nanopartícula se relaja desde el estado bloqueado hasta el estado superparamagnético y su dirección de magnetización salta aleatoriamente. En el caso de la muestra sinterizada a 700°C el tamaño de cristalita es lo suficientemente grande como para que el valor de E_a sea grande comparada con la activación térmica, y eso hace que el sistema permanezca en un estado aparentemente bloqueado, comportamiento que explica el hecho de que las curvas ZFC y FC para 700°C son ascendentes, como se muestra en la Figura 3.7.

A medida que se incrementa el tamaño de cristalita con el aumento de la temperatura de sinterización, crece el momento magnético de cada partícula (Figura 3.6a), y por lo tanto aumentan las interacciones magnetostáticas. Lo anterior, sumado al hecho de que aumenta la distribución de tamaño de cristalita, explica por qué se pierden los efectos superparamagnéticos para muestras sinterizadas a más de 300°C .

El análisis de los resultados de magnetismo permitió corroborar que el tamaño de nanopartícula influye directamente en las propiedades magnéticas. Se observó que a medida que aumenta el tamaño de cristalita, crece la magnetización de saturación. El campo coercitivo aumenta con el aumento del tamaño de cristalita hasta un tamaño crítico de 36 nm en nuestro caso, y disminuye luego de ese valor. Lo analizado en esta sección

implica que, si se logra controlar el tamaño de las Nps, se puede controlar la capacidad magnética de éstas, favoreciendo las aplicaciones que dependan de esta propiedad.

3.2.5 Espectroscopía Mössbauer

En la Figura 3.8 se muestran los espectros Mössbauer registrados a temperatura ambiente de las muestras de ferrita de cobalto tratadas a 150°C, 300°C y 1000°C y en la Tabla 3.4 se resumen los parámetros hiperfinos obtenidos de los ajustes.

Los espectros Mössbauer fueron realizados a temperatura ambiente, con lo cual el cambio en el aspecto de ellos se debe en general al cambio en el tamaño de partícula.

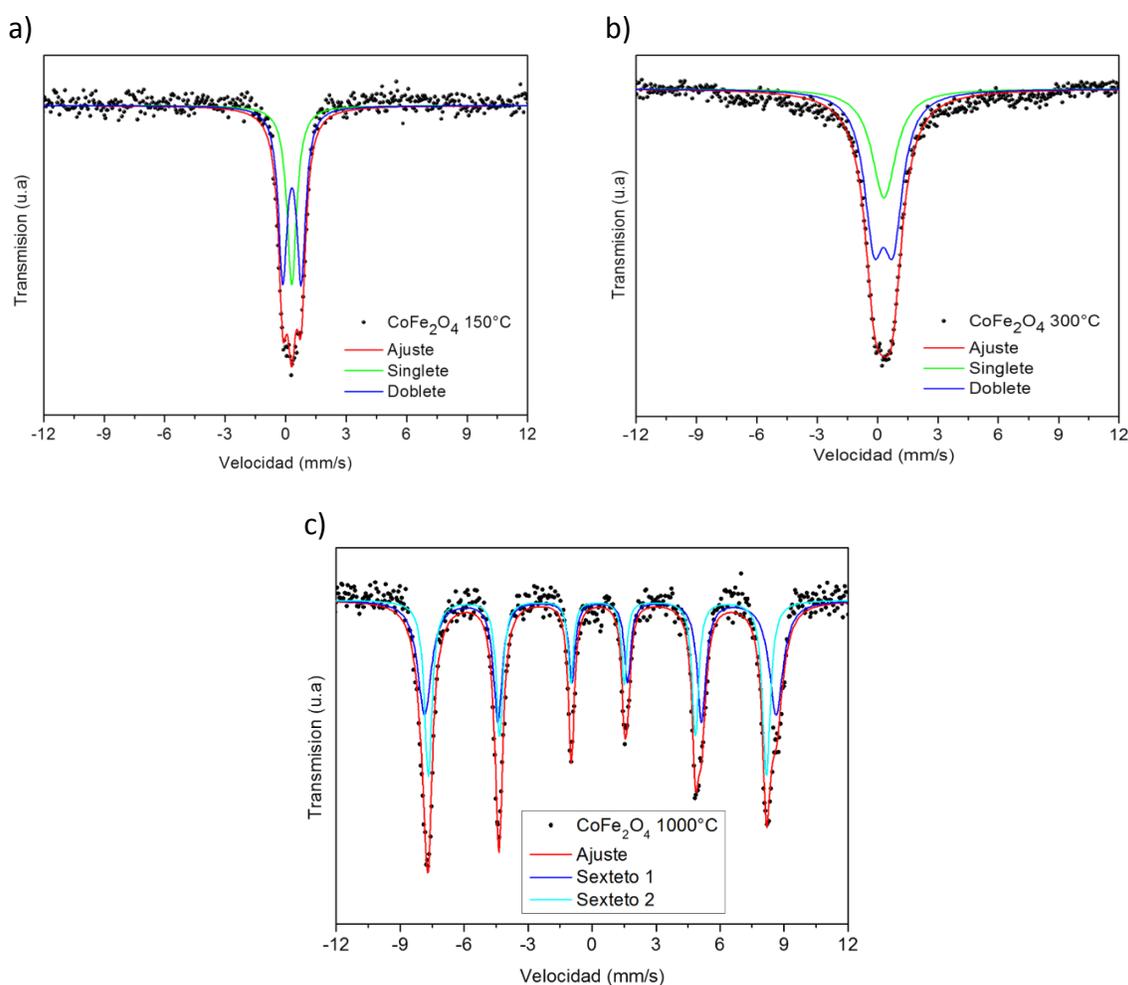


Figura 3.8 Espectros Mössbauer a temperatura ambiente de las muestras de CoFe₂O₄ tratadas térmicamente a) 150°C; b) 300°C; c) 1000°C.

El aspecto de un espectro Mössbauer de ⁵⁷Fe para la ferrita de cobalto viene dado por dos sextetos que corresponden a los dos sitios que puede ocupar el átomo de hierro en la

estructura. Los sitios tetraédricos y octaédricos se pueden diferenciar a partir de sus parámetros hiperfinos.

En nuestro caso para las muestras de menor tamaño (temperaturas de obtención de 150°C y 300°C) se observan singletes y dobletes (Figura 3.8a, 3.8b), y en el caso de la muestra con mayor tamaño de N_p se observan dos sextetos (Figura 3.8c). La presencia de un tipo de interacción u otra depende de la diferencia entre los tiempos de relajación de las partículas (τ) y los tiempos de medición de la técnica [May, 1971]. El tiempo de relajación está dado por:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{KV}{k_B \cdot T}} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde: τ_0 depende ligeramente de la temperatura y está en el orden de 10^{-9} - 10^{-11} s; k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, K es la constante de anisotropía y V es el volumen de la partícula.

Los campos magnéticos hiperfinos pueden ser medidos en Mössbauer sólo si el tiempo requerido para la medición (τ_{obs}) es menor que el tiempo de relajación de los campos hiperfinos (τ). Entonces, para $\tau_{\text{obs}} < \tau$ se observa un comportamiento ferromagnético (sexteto) y para $\tau_{\text{obs}} > \tau$ se observa un comportamiento superparamagnético (singlete, doblete). Con la disminución de la temperatura τ disminuye, y la cantidad de partículas que poseen un volumen por encima del volumen crítico se incrementa. La parte paramagnética prácticamente desaparece y el espectro se muestra como un sexteto ensanchado. A una temperatura constante, el tiempo de relajación depende solamente del volumen de cristalita [Goya et al., 1998].

Los espectros de las muestras de menor tamaño (tratadas a 150°C y 300°C) muestran un doblete cuadrupolar. Se sugiere que el doblete observado en esas muestras aparece debido a la naturaleza superparamagnética de las partículas de menor tamaño presentes en la muestra [Lee et al., 1998], lo cual está en concordancia con lo analizado por DRX en la sección inicial del capítulo. A medida que se reducen los tamaños de partícula, los campos hiperfinos disminuyen por debajo de los del material en *bulk* y las líneas resonantes se ensanchan (Figura 3.8a; 3.8b). El tiempo de relajación de los campos hiperfinos en las partículas superparamagnéticas es menor que el tiempo característico de las mediciones de Mössbauer ($\sim 5 \cdot 10^{-9}$ s). Por lo tanto, el núcleo Mössbauer no ve una magnetización neta y no hay desdoblamiento Zeeman en partículas pequeñas (caso de las muestras obtenidas a 150°C y 300°C).

La muestra tratada a mayor temperatura posee una estructura hiperfina más compleja en la que el doblete cuadrupolar desaparece a expensas del crecimiento de un sexteto

magnéticamente dividido (Figura 3.8c). La presencia del sexteto en el caso de las muestras de mayor tamaño está relacionada con la naturaleza ferrimagnética de éstas. El espectro en forma de sexteto es una manifestación de los átomos de hierro que ocupan dos tipos de sitios cristalográficos, tetraédricos (sitio A) y octaédricos (sitio B), ocupación típica del hierro en la estructura de tipo espinela [Kuznetsov et al., 1993]. El sexteto interior corresponde al sitio tetraédrico (A) y el sexteto exterior corresponde al sitio octaédrico (B). El intervalo característico de corrimiento isomérico (IS) está asociado con el estado de oxidación particular del átomo Mössbauer. En este trabajo los valores de IS son referidos al hierro metálico. Los valores de IS < 1 mm/s indican que el hierro se encuentra en estado Fe⁺³ [Chandra et al., 2017]. A medida que aumenta la temperatura de tratamiento térmico, y por lo tanto el tamaño de las Nps, el aspecto de los espectros Mössbauer comienza a ser más parecido al del material en *bulk*.

En la Tabla 3.4 se muestran los valores de los parámetros hiperfinos obtenidos del ajuste de los espectros.

Tabla 3.4 Parámetros hiperfinos de las Nps CoFe₂O₄.

Temperatura de tratamiento térmico (°C)	Tipo de interacción	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	B _{HF} (T)
150	singlete	0,31	-	0,6	-
	doblete	0,31	0,920	0,5	-
300	singlete	0,32	-	1,4	-
	doblete	0,30	0,950	1,2	-
1000	sexteto 1	0,38	0,047	0,5	52,0
	sexteto 2	0,28	-0,001	0,5	49,4

Los parámetros hiperfinos obtenidos son similares a los reportados para la ferrita de cobalto por [De La Figuera et al., 2015] y se encuentran en concordancia con la variación en el tamaño de cristalita de las muestras.

Los resultados analizados en esta sección coinciden con lo aportado por las técnicas antes analizadas, y corroboran que las nanopartículas de menor tamaño poseen relajación superparamagnética asociada a su tamaño pequeño. Los valores de las interacciones hiperfinas obtenidos muestran la existencia de una sola fase que corresponde a la estructura cúbica de la ferrita de cobalto.

3.2.6 Determinación del área superficial (BET)

En la Tabla 3.5 se resumen los valores de superficie específica para las muestras analizadas, y en la Figura 3.9 se relaciona la variación de la superficie específica con el tamaño de cristalita.

Tabla 3.5 Valores de superficie específica obtenidos para las Nps CoFe_2O_4 .

Temperatura de tratamiento térmico ($^{\circ}\text{C}$)	Superficie específica y su error (m^2/g)
150	$159,08 \pm 0,97$
300	$117,60 \pm 0,60$
500	$49,13 \pm 0,11$
700	$14,78 \pm 0,11$
1000	$0,83 \pm 0,02$

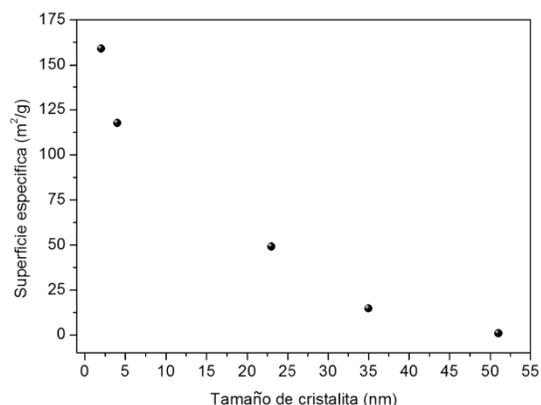


Figura 3.9 Variación de la superficie específica con el tamaño de partícula.

Los resultados obtenidos de los ensayos de BET tienen correlación con lo demostrado hasta ahora por las técnicas anteriores. Las nanopartículas tratadas a menor temperatura poseen mayor superficie específica, como era de esperar, según los resultados obtenidos a partir de la estimación de tamaños de cristalita realizada por DRX.

Con esos resultados podemos inferir que las Nps de CoFe_2O_4 poseen una superficie específica mayor a medida que disminuye el tamaño. El control del tamaño de Nps a través de la técnica de síntesis permite controlar la relación superficie/volumen de esos materiales. El empleo de esa propiedad en ensayos de adsorción permite el diseño de un material con características específicas para adsorber, por ejemplo, contaminantes en lechos de agua, aspecto relacionado con este trabajo de tesis.

En este punto del trabajo se decidió probar la capacidad de adsorción de las Nps empleando contaminantes metálicos y orgánicos. En la sección siguiente se detallan los experimentos realizados y los resultados obtenidos en los ensayos de adsorción de As (III) y As (V) como contaminantes metálicos, y azul de metileno (AM) como contaminante orgánico modelo.

3.2.7 Ensayos de adsorción

Las Nps de CoFe_2O_4 han mostrado ser buenas candidatas para la captura (debido a su superficie de contacto) y remoción (por sus propiedades magnéticas) de metales pesados

tales como el As, que es uno de los principales contaminantes de las aguas (subterráneas) [Mohan & Pittman, 2007]. Además, esas Nps han sido de utilidad en la eliminación de As (III) [Martinez-Vargas et al., 2017] y moléculas orgánicas contaminantes tales como los colorantes [Yavari et al., 2016].

La eficiencia de la captura se incrementa cuanto mayor sea el área superficial de las nanopartículas, ya que la superficie, que es el elemento reactivo, representa un elevado porcentaje del volumen total. Por lo tanto, resulta óptimo obtener materiales con una relación superficie/volumen donde tenga más peso la superficie [Mohan & Pittman, 2007]. Como se demostró en la sección anterior, las Nps de CoFe_2O_4 obtenidas poseen características superficiales que cumplen con lo anterior. Eso las convierte en un material adecuado para ser empleado en la remoción de contaminantes. El método de síntesis de las Nps, así como los tratamientos térmicos que se les realizan, permiten obtenerlas con distintos tamaños, logrando que se puedan emplear unas u otras en función de la aplicación y de su capacidad de adsorción.

En este trabajo de tesis se emplearon las nanopartículas de ferrita de cobalto para adsorber contaminantes metálicos tales como el As (III) y As (V) y azul de metileno (AM) como colorante orgánico modelo. A continuación se detallan la metodología y los resultados obtenidos.

3.2.7.1 Ensayos de adsorción de As (V) y As (III)

Inicialmente se determinaron las curvas de calibración de las soluciones de As (V) y As (III) preparadas con distintas concentraciones. Los datos experimentales obtenidos de esas curvas se presentan en la Tabla 3.6 y en la Figura 3.10.

Tabla 3.6 Datos experimentales obtenidos para construir las curvas de calibración de As (V) y As (III).

Concentración As (V) (ppm)	Absorbancia	Concentración As (III) (ppm)	Absorbancia
0	0,005	0	0,003
0,10	0,030	0,10	0,028
0,30	0,084	0,30	0,090
0,50	0,135	0,50	0,146
0,75	0,201	0,75	0,210
1,00	0,264	1,00	0,285
1,50	0,394	1,50	0,420
2,00	0,520	2,00	0,548

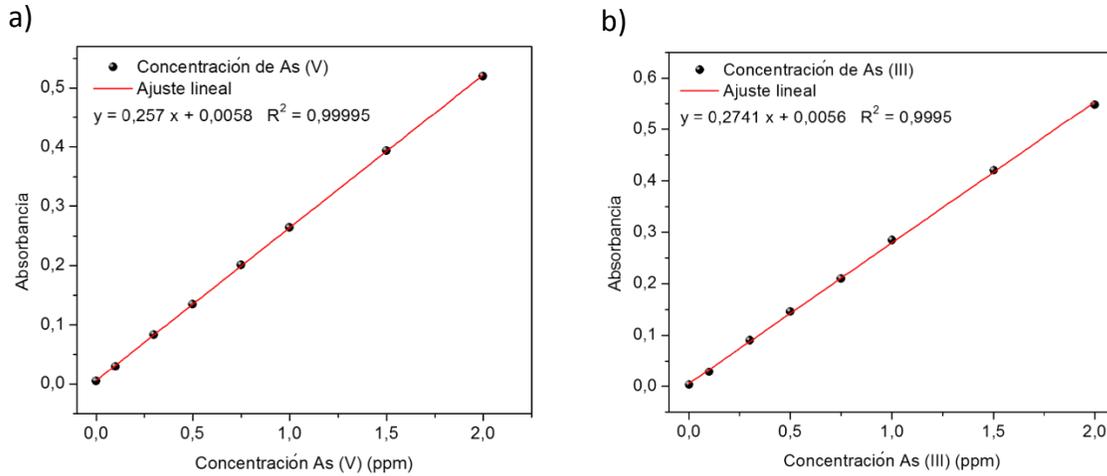


Figura 3.10 Curvas de calibración obtenidas para soluciones de a) As (V) y b) As (III).

Con el rango de concentración determinado, se seleccionó la masa de Nps que se emplea en los ensayos. En la Tabla 3.7 se reportan los resultados obtenidos en la adsorción de As (V) para distintas masas de Nps empleadas como material adsorbente.

Se puede observar que si se mantiene el tamaño de nanopartícula, el volumen de solución y concentración de la solución de As (V), la masa empleada de nanopartículas afecta la cinética de adsorción. En la Figura 3.11a se muestran los resultados obtenidos para el análisis de la influencia de la masa en la adsorción de As (V).

Tabla 3.7 Datos experimentales obtenidos para los experimentos cinéticos de adsorción de As (V) utilizando distintas masas de Nps CoFe_2O_4 .

Masa Np CoFe_2O_4 500°C (mg)	tiempo (h)	Absorbancia (u.a)	Concentración (ppm)
5	0	0,263	10,19
	1	0,246	9,53
	2	0,237	9,18
	3	0,229	9,24
	4	0,227	9,16
25	0	0,263	10,19
	1	0,152	6,61
	2	0,128	5,76
	3	0,104	5,10
	4	0,092	4,44
100	0	0,263	10,19
	1	0,005	0,16
	2	0,004	0,10
	3	0,008	0,27
	4	0,010	0,35

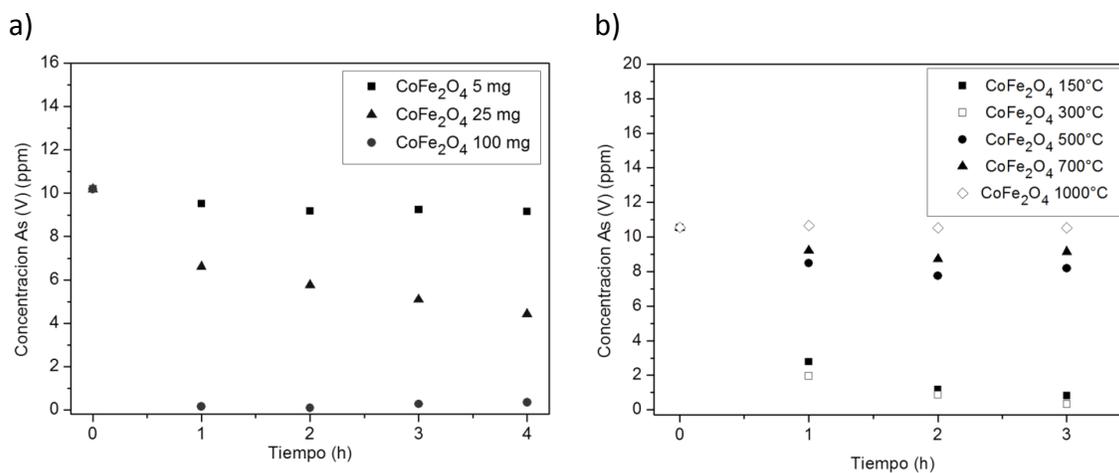


Figura 3.11 a) Variación de la concentración de As (V) en función del tiempo variando la masa de nanopartículas obtenidas a 500°C empleada como adsorbente; b) Variación de la concentración de As (V) en función del tiempo empleando 25 mg de nanopartículas de distintos tamaños como adsorbente.

En el caso de emplear una cantidad menor de nanopartículas (la masa menor), al cabo de las cuatro horas de experimento la concentración inicial de As (V) en la solución disminuye muy poco, por lo que se hace muy lento el proceso de adsorción. Por el contrario, si se emplean 100 mg de Np, en una hora ya se logra disminuir la concentración hasta casi cero.

Ambos casos son límites en cuanto a la velocidad de adsorción. Es por eso que se decidió emplear 25 mg de Np en los experimentos subsiguientes. Esa masa resulta adecuada para realizar el estudio cinético y seguir mejor el comportamiento de la adsorción de As (V).

Con la masa de nanopartículas seleccionada se procedió a probar con las Nps de CoFe_2O_4 de diferentes tamaños. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 3.8.

En la Figura 3.11b se muestra un gráfico de adsorción de As (V) en función del tamaño de Np empleada. Se puede apreciar que las nanopartículas más pequeñas (Nps tratadas térmicamente a 150°C y 300°C) son las que mejor adsorben As (V), resultado que correlaciona con los ensayos de BET ya que esas Nps poseen mayor superficie específica, y la adsorción, al depender de esa propiedad, debe ser mayor.

Tabla 3.8 Datos experimentales obtenidos para los ensayos con As (V) con los distintos tamaños de Nps CoFe_2O_4 .

Np CoFe_2O_4 Temperatura de tratamiento térmico (°C)	tiempo (h)	Absorbancia (u.a)	Concentración (ppm)
150	0	0,272	10,54
	1	0,073	2,78
	2	0,031	1,17
	3	0,022	0,82
300	0	0,272	10,54
	1	0,052	1,96
	2	0,024	0,88
	3	0,010	0,33
500	0	0,272	10,54
	1	0,219	8,48
	2	0,212	8,19
	3	0,201	7,76
700	0	0,272	10,54
	1	0,238	9,22
	2	0,236	9,14
	3	0,226	8,74
1000	0	0,272	10,54
	1	0,271	10,66
	2	0,270	10,53
	3	0,270	10,53

Los resultados obtenidos para la adsorción de As (V) son similares a los obtenidos por [Dey et al., 2014], teniendo en cuenta que en ese trabajo los autores emplean concentraciones superiores de As (V).

Por otra parte, podemos decir que el resultado se corresponde a lo analizado a lo largo del capítulo acerca de la influencia del tamaño en la relación superficie/volumen de las Nps. Al cabo de tres horas las Nps de menor tamaño (150°C y 300°C) han adsorbido casi la totalidad del As de la solución.

De la misma forma se realizaron experimentos para estudiar la adsorción de As (III) con todas las nanopartículas. Para ello, se selecciona una masa de 25 mg de nanopartículas (para todos los tamaños de Np) y se evalúa la capacidad de adsorción de As (III). Al igual que en el experimento anterior, las nanopartículas de menor tamaño resultan las que poseen mejor capacidad de adsorción de As (III). Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 3.9.

A partir del análisis de la Figura 3.12 se aprecia que las nanopartículas siguen la misma tendencia con el As (III) que con el As (V). En ese caso se observa que las más apropiadas para los ensayos de adsorción son las sinterizadas a 150°C y 300°C.

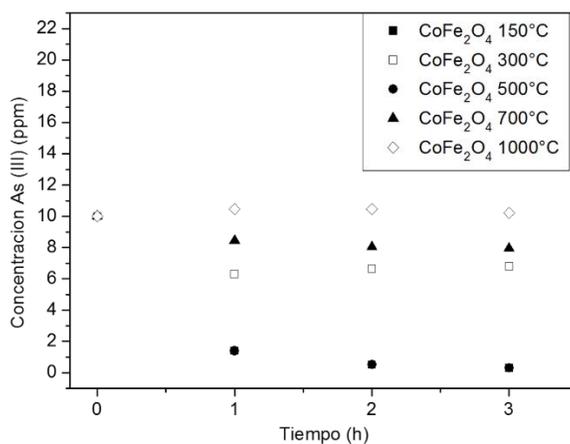


Figura 3.12 Variación de la concentración de As (III) en función del tiempo utilizando como adsorbente nanopartículas de diferente tamaño.

Tabla 3.9 Datos experimentales obtenidos para los ensayos con As (III) con los distintos tamaños de Np CoFe₂O₄.

Np CoFe ₂ O ₄	tiempo (h)	Absorbancia (u.a)	Concentración (ppm)
150	0	0,289	10,00
	1	0,039	1,40
	2	0,012	0,51
	3	0,011	0,31
300	0	0,289	10,00
	1	0,165	2,49
	2	0,177	0,60
	3	0,173	0,86
500	0	0,289	10,00
	1	0,219	6,30
	2	0,201	6,63
	3	0,212	6,79
700	0	0,289	10,00
	1	0,220	8,44
	2	0,209	8,04
	3	0,207	7,96
1000	0	0,289	10,00
	1	0,272	10,47
	2	0,271	10,47
	3	0,265	10,21

Los experimentos realizados permiten demostrar que las nanopartículas de ferrita de cobalto pueden adsorber As (V) y As (III), siendo las más adecuadas las Nps de menores tamaños. Ese resultado es esperado según el análisis realizado en la sección anterior, donde se demostró que las Nps más pequeñas tienen la mayor superficie específica.

3.2.7.2 Ensayos de adsorción de azul de metileno

Se decidió probar la adsorción de las nanopartículas de ferrita de cobalto con azul de metileno (AM) que es un colorante orgánico presente en lechos de agua contaminadas por industrias textiles y curtiembres. El AM se emplea como modelo de molécula orgánica contaminante.

Inicialmente se realizó la curva de calibración del azul de metileno. Los datos obtenidos se muestran en la Tabla 3.10 y la curva correspondiente en la Figura 3.13.

Tabla 3.10 Datos experimentales obtenidos para construir la curva de calibración correspondiente al azul de metileno.

Concentración AM (ppm)	Absorbancia
0	0
3	0,594
5	1,011
8	2,005
10	2,496
12	3,261

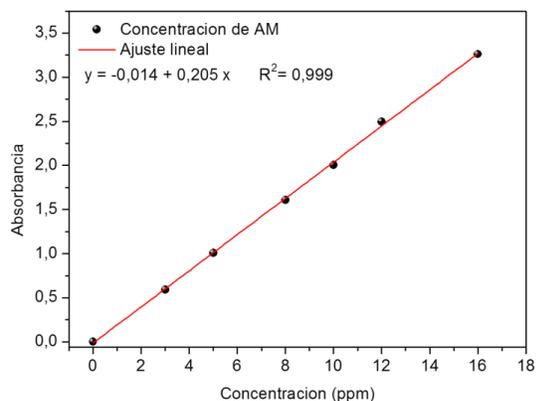


Figura 3.13 Curva de calibración para el AM.

Con la curva de calibración se pudo determinar la concentración de la solución acuosa empleada en los ensayos de adsorción. Se escogió 10 ppm y esa elección se justifica porque a mayores concentraciones, el AM tiende a formar agregados moleculares debido a las interacciones electrostáticas entre las moléculas. La formación de esos agregados, comúnmente llamados dímeros, depende de varios factores tales como: la concentración del colorante, pH y fuerza iónica del medio etc. [Ghanadzadeh et al., 2008]. Cuando el AM se disuelve en agua se establece un equilibrio entre el dímero y el monómero los cuales poseen diferentes espectros de absorción [Klika et al., 2007]. En trabajos reportados en la literatura se ha podido comprobar que el monómero del AM muestra un máximo de absorción en 664 nm y el dímero posee el máximo en 610 nm (Figura 3.14b) [Nicolai & Rubim, 2003]. En el caso de valores de concentración superiores a 10 ppm se observó la curva de absorción típica de los agregados de AM.

Para asegurarnos de tener sólo la presencia del monómero de azul de metileno trabajamos a 664 nm. Adicionalmente las soluciones de AM se guardaron en frascos ámbar pues se midieron los espectros de absorción con luz y sin luz y mostraron diferencias notables (Figura 3.14).

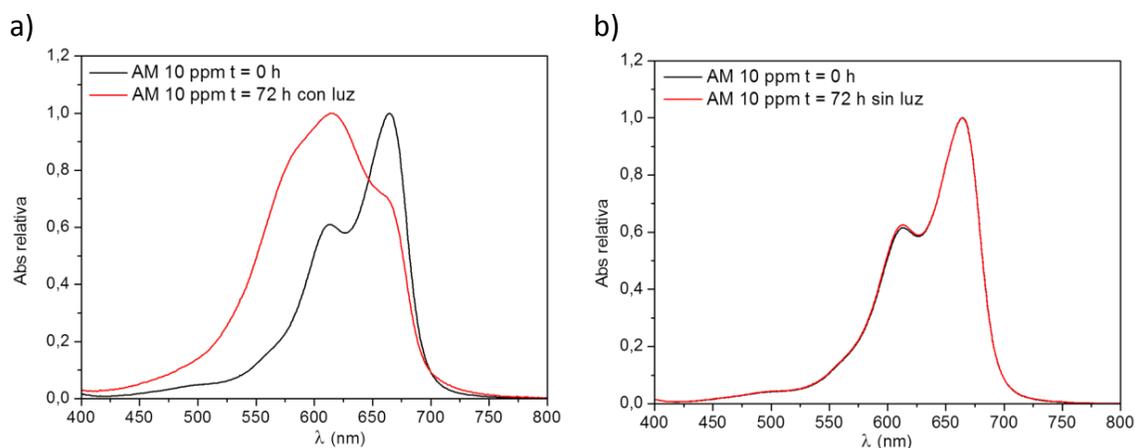


Figura 3.14 Espectro de absorción en el rango visible del AM; a) efecto de exponer la solución de AM a la luz durante 72 h; b) efecto de proteger a la solución de AM de la luz.

En este caso se realiza el ensayo de adsorción de azul de metileno usando las nanopartículas más chicas (tratadas térmicamente a 150°C) y las de mayor tamaño (tratadas térmicamente a 1000°C).

En la Tabla 3.11 se resumen los resultados obtenidos, y en la Figura 3.15 se muestran las curvas cinéticas de adsorción de azul de metileno utilizando las Nps como adsorbente.

Tabla 3.11 Datos experimentales obtenidos en los ensayos de adsorción de azul de metileno 10 ppm con Nps CoFe_2O_4 obtenidas a 150°C y 1000°C.

Nps CoFe_2O_4 tratadas a 150°C			Nps CoFe_2O_4 tratadas a 1000°C		
tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Concentración (ppm)	tiempo (min)	Absorbancia (u.a)	Concentración (ppm)
0	2,162	10,55	0	2,072	10,11
10	2,116	10,32	10	2,018	9,84
20	2,096	10,23	20	2,011	9,81
30	2,102	10,25	30	2,011	9,81
45	2,095	10,22	45	2,007	9,79
60	2,086	10,17	60	2,007	9,79
80	2,063	10,06	80	2,005	9,78
120	2,073	10,11	120	2,006	9,79
180	2,032	9,91	180	2,009	9,80
240	2,010	9,80	240	2,010	9,80
360	2,021	9,86	360	2,021	9,85
470	2,007	9,79	470	2,007	9,79
1430	1,989	9,70	1430	1,989	9,70
1490	1,985	9,68	1490	1,985	9,68

Los resultados de los ensayos de adsorción de azul de metileno (10 ppm) utilizando las Nps más pequeñas y más grandes, indican que la adsorción no se ve influenciada cuando se utilizan Nps con tamaños extremos.

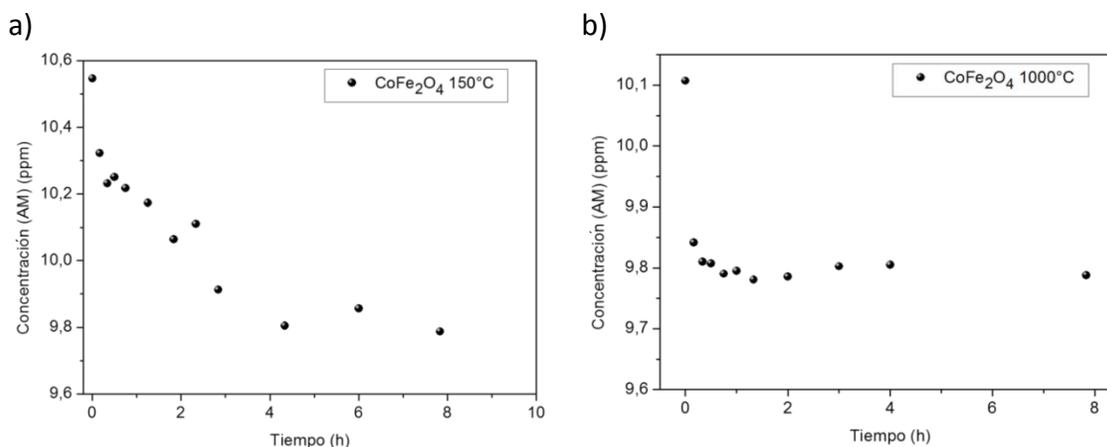


Figura 3.15 Variación de la concentración de azul de metileno en función del tiempo utilizando a) Nps CoFe₂O₄ de 150°C y b) Nps CoFe₂O₄ de 1000°C.

Con esos ensayos podemos determinar que, si empleamos el azul de metileno como adsorbato, la adsorción por parte de las Nps no es significativa, y resulta casi indistinto usar las de menor o mayor tamaño. El uso de la Nps de menor tamaño en la adsorción de As en cualquiera de sus estados de oxidación resulta más eficaz que en el caso de emplear como adsorbato el AM.

En la literatura no se emplean las nanopartículas solas para la adsorción, ya que, si bien poseen una amplia relación superficie/volumen, los efectos de la aglomeración no resultan despreciables. Adicionalmente, el hecho de que las Nps sean tan pequeñas y se encuentren en forma de polvo fino, hace que los ensayos de adsorción, tanto de colorantes como de metales, puedan tener errores en las lecturas de absorbancias por la inclusión de Nps en la cubeta de lectura del espectrofotómetro.

3.3 Conclusiones del capítulo

La síntesis de ferrita de cobalto empleando el método de coprecipitación y tratamientos térmicos posteriores resulta adecuada para obtener nanopartículas de diferentes tamaños. Las nanopartículas obtenidas se encuentran formando aglomerados. Se pueden observar los efectos del desorden por superficie en el caso de las más pequeñas. Se pudo estudiar el efecto del tamaño de cristalita en la estructura y las propiedades de las Nps de ferrita de cobalto, utilizando varias técnicas de caracterización. En el caso de las nanopartículas más pequeñas, los efectos del desorden por superficie resultan más marcados y tienen que ser tomados en cuenta según sea la aplicación que se proponga para esos materiales. Se analizó la dependencia entre la magnetización y el tamaño de cristalita, determinándose los valores más altos de magnetización para las nanopartículas obtenidas a 1000°C. Para demostrar la influencia que tiene el efecto del tamaño de nanopartícula en las propiedades adsorbentes de los materiales obtenidos, se estudió la adsorción de dos contaminantes, uno metálico (As) y otro orgánico (azul de metileno). Los resultados demuestran que las partículas más pequeñas poseen mejor capacidad de adsorción cuando se utilizan las dos especies de arsénico estudiadas. En el caso del colorante orgánico, se obtuvieron resultados similares en la adsorción cuando se utilizan las Nps con tamaños extremos (las de menor y mayor tamaño de la serie estudiada).

CAPÍTULO 4 Composite quitosano y Nps CoFe_2O_4

4.1 Introducción

El quitosano es un biopolímero que posee una estructura adecuada para ser utilizado en procesos de adsorción y al mismo tiempo como material de soporte. La combinación de las propiedades del quitosano con las que proveen las nanopartículas magnéticas permitiría obtener un material con las características adecuadas para solucionar operaciones técnicas a escala industrial ya que, una vez finalizado el proceso, podría ser removido fácilmente por aplicación de un campo magnético [Zhang et al., 2007].

Con el fin de emplear esos materiales compuestos en fenómenos de adsorción relacionados con el tratamiento de efluentes, es imprescindible incrementar la estructura porosa de los adsorbentes y analizar los factores que rigen el proceso de adsorción para desarrollar nuevos adsorbentes eficientes.

Se estudió la cinética de adsorción de los materiales liofilizados preparados con quitosano y distintos porcentajes de Nps CoFe_2O_4 , utilizando como adsorbato el contaminante orgánico modelo azul de metileno.

4.2 Resultados y discusión

La forma de preparación de los materiales adsorbentes es de vital importancia para obtener las propiedades deseadas. En el caso de los materiales estudiados en este capítulo, se prepararon matrices poliméricas en forma de bastones con quitosano y con un composite obtenido con quitosano y Nps CoFe_2O_4 . Como ya se discutió en el capítulo 3, no hay variaciones significativas en la adsorción de azul de metileno cuando se utilizan las Nps correspondientes al tratamiento térmico a 150°C (menor tamaño) o a 1000°C (mayor tamaño), pero se determinó que las Nps obtenidas a 1000°C poseen la mayor magnetización de saturación, por lo que las Nps seleccionadas para preparar el composite son las que se obtienen con el tratamiento térmico a 1000°C .

El contacto entre el quitosano disuelto en el ácido acético y una solución de pH alcalino origina una disminución en la densidad de carga aparente del polímero, obteniéndose un gel. La formación de hidrogeles de quitosano a partir de la solución de quitosano disuelto

en medio ácido, sin la incorporación de ningún agente entrecruzante, se puede realizar utilizando amoníaco gaseoso [Montembault et al., 2005] o una solución de NaOH [Fiamingo et al., 2016]. En el caso de los materiales estudiados en este capítulo se seleccionó una solución de NaOH para obtener los hidrogeles.

Teniendo en cuenta que los bastones así obtenidos se utilizarán en procesos de adsorción, tanto de quitosano solo como del composite, se someten a un proceso de liofilización descrito en la sección 2.2.2 del capítulo 2 con el objetivo de aumentar la porosidad con el consecuente incremento en el área superficial del material.

4.2.1 Estudios morfológicos

Para analizar la influencia del tiempo de liofilización en los materiales preparados, se obtuvieron micrografías correspondientes a los materiales liofilizados durante 24 o 48h. Inicialmente se evaluó el diámetro de poros de los bastones de quitosano liofilizado y posteriormente la de los composites obtenidos.

4.2.1.1 Bastones de quitosano liofilizado

El proceso de liofilización implica la congelación del agua contenida en los poros del material adsorbente. Existen varias técnicas de congelamiento, en nuestro caso la etapa de congelación se realizó utilizando nitrógeno líquido [Kasper & Friess, 2011].

Se analizaron la morfología y el tamaño de los poros de las muestras de quitosano seco en estufa y liofilizado durante 24 o 48 h.

En la Figura 4.1 se pueden apreciar las diferencias morfológicas entre el material seco en estufa y liofilizado durante 24 o 48 h. Para facilitar la comparación de las imágenes presentadas, se seleccionaron las micrografías con magnificaciones correspondientes a 10x y 25x. Para poder observar la estructura interior, algunos bastones fueron fracturados en la región central.

La porosidad del material liofilizado depende del contenido de agua, de la concentración de quitosano y de las condiciones de la liofilización (temperatura, gradiente térmico y velocidad de enfriamiento). En nuestro caso las condiciones de liofilización (sección 2.2.2) se mantuvieron constantes y solo se varió el tiempo de liofilización.

Las Figuras 4.1a y 4.1b corresponden al material adsorbente preparado con quitosano secado en estufa a 40°C durante dos horas. Se observa una superficie compacta esperada de acuerdo con el método de secado empleado, que se puede explicar por los enlaces puente hidrógeno que se establecen entre las macromoléculas de quitosano con el agua

incorporada en la estructura, lo que permite acercar las cadenas poliméricas generando la estructura compacta observada, obteniéndose resultados análogos a los reportados por [Okuyama et al., 1997]. En las Figuras 4.1c y 4.1d se muestran las imágenes SEM correspondientes al quitosano sometido a un proceso de liofilización de 24 h. Se puede observar una red tridimensional de poros interconectados. De forma similar, en el caso de las Figuras 4.1e y 4.1f se observa una red de poros interconectados correspondientes al quitosano liofilizado durante 48 h. La obtención de esa estructura tridimensional en matrices de quitosano fue reportada en trabajos previos [Annabi et al., 2010; Kassem et al., 2015]. La formación de la estructura porosa es atribuida a la separación de fases entre el agua y el polímero durante el proceso de liofilización [Racine et al., 2017].

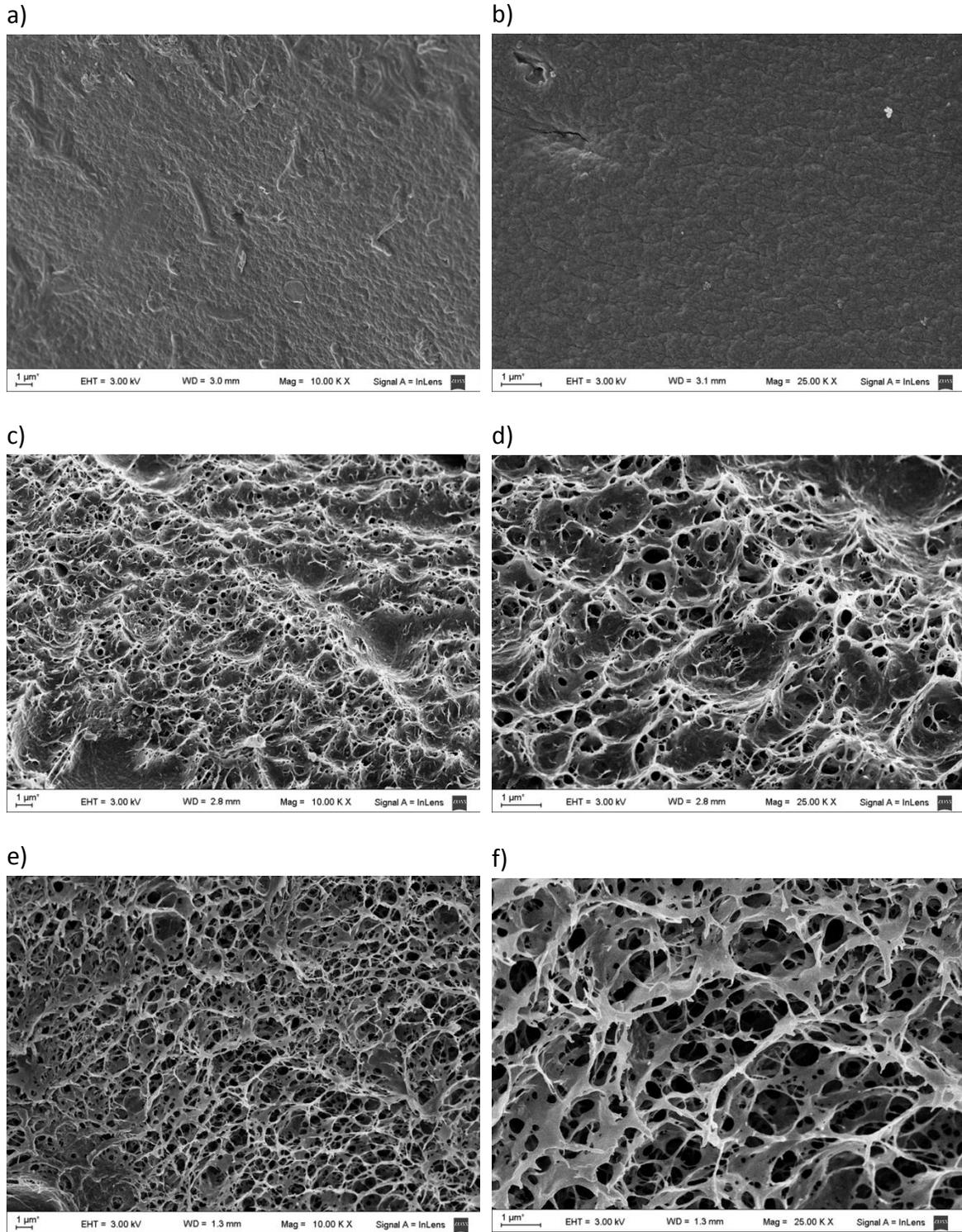


Figura 4.1 Micrografías SEM de: quitosano sin liofilizar secado en estufa a 40°C durante 2h (a y b); liofilizado 24 h (c y d) y quitosano liofilizado 48 h (e y f).

El aumento del tamaño de los poros en los bastones liofilizados durante dos días estaría asociado al tiempo de liofilización seleccionado. El uso de nitrógeno líquido, induce una velocidad de congelación rápida, con la formación de pequeños cristales de hielo [Ikeda et al., 2014]. Como consecuencia de la rápida cristalización del agua existente en la matriz polimérica se limita la reorganización del polímero. De este modo se forman cavidades relativamente grandes, como consecuencia de la sublimación producida en el proceso de liofilización [Conzatti et al., 2017]. El proceso evita que la estructura polimérica colapse permitiendo obtener un material con una estructura porosa interconectada y apto para ser usado en fenómenos de adsorción [Yu et al., 2013].

El análisis de las micrografías SEM obtenidas para los bastones de quitosano se complementó con un análisis del diámetro promedio de poro de las muestras (ver Figura 4.2).

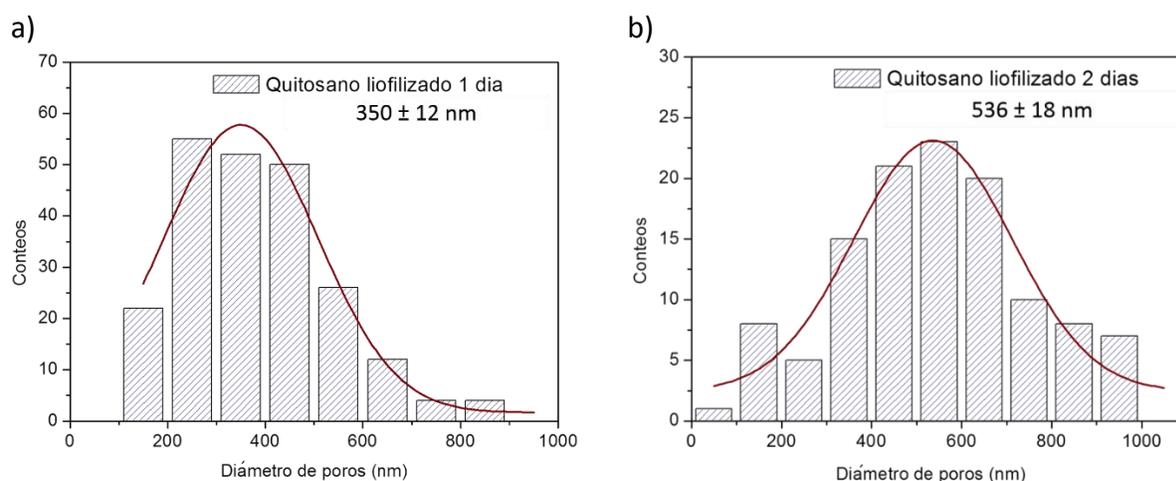


Figura 4.2 a) Distribución y tamaño promedio de poros de bastones de quitosano: liofilizados durante 24 h (a) y liofilizados 48 h (b).

La concentración del quitosano también es un factor determinante en la porosidad de las muestras obtenidas. Los materiales preparados en esta tesis se obtuvieron con una concentración de quitosano (3.5% m/m) superior a la empleada por [Kassem et al., 2015] que utilizaron concentraciones en el intervalo de 0.5% - 2% m/m con quitosano de peso molecular medio, originando materiales con poros de 41.12 μm y [Ho et al., 2004].

En el caso de los bastones liofilizados durante 24 h se observa una significativa disminución del diámetro promedio de poro (350 ± 12) nm respecto de los bastones liofilizados durante 48 h (536 ± 18) nm. Los resultados obtenidos para el diámetro de poros de los bastones liofilizados durante uno y dos días son menores que los obtenidos por [Annabi et al., 2010; Ikeda et al., 2014; Kassem et al., 2015]. En esos trabajos se reportan matrices de quitosano

entrecruzadas químicamente y liofilizadas para usarlas como *scaffolds*. Esa aplicación en particular requiere de poros de tamaños micrométricos para lograr el crecimiento de las células en el interior de la plantilla de quitosano [Kassem et al., 2015].

El diámetro de poro obtenido en el material seco resulta apropiado para las aplicaciones de adsorción planteadas ya que la porosidad del material permitiría la accesibilidad del adsorbato a los sitios internos del adsorbente. Además, debido al carácter hidrofílico del quitosano, el material seco en contacto con la solución sufre un proceso de hinchamiento (*swelling*) que genera una expansión de la estructura polimérica y favorece el transporte de los solutos al interior de la matriz.

Se encontró que, si se mantienen las mismas condiciones de liofilización, el tiempo de duración del proceso de liofilización es una variable experimental que incide directamente en la estructura porosa del material.

En función de los resultados obtenidos con el material preparado exclusivamente con quitosano, los composites se liofilizan durante 48 h para favorecer el incremento del tamaño de los poros y consecuentemente mejorar el proceso de adsorción.

4.2.1.2 Bastones de composites liofilizados

Habiendo determinado la influencia del tiempo de liofilización en la sección anterior, se liofilizaron los composites durante 48 h. Se prepararon bastones utilizando distintas composiciones de nanopartículas CoFe_2O_4 (5% y 10% en masa) incorporadas a la matriz de quitosano como se vio en la sección 2.2.1.

Se analizó la morfología y el tamaño de poros de las muestras correspondientes a los composites liofilizados durante 48 h. En la Figura 4.3 podemos observar micrografías correspondientes a la muestra de composite preparado con 5% de Nps de CoFe_2O_4 .

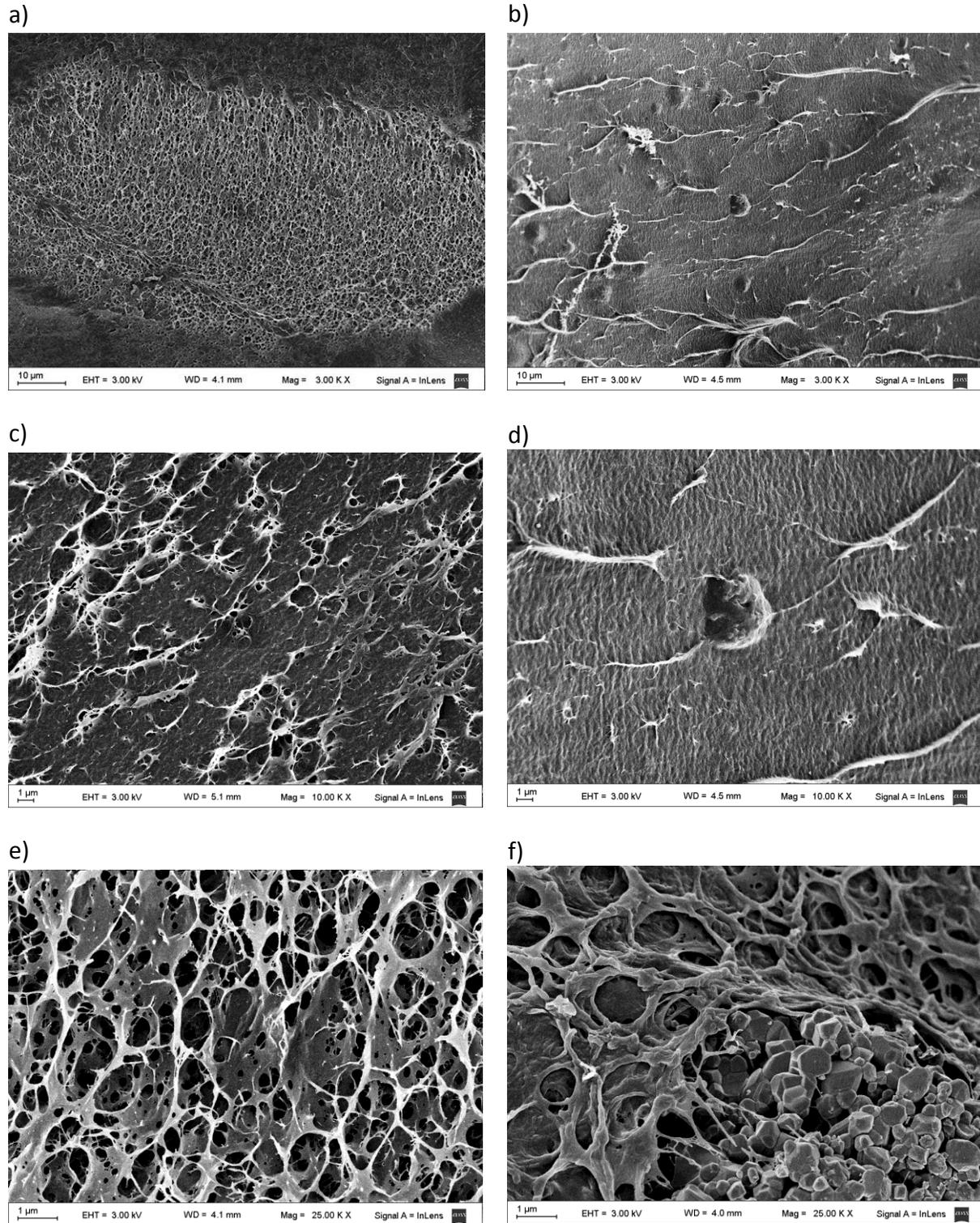


Figura 4.3 Imágenes SEM del composite preparado con 5% de nanopartículas de CoFe_2O_4 ; superficie libre de Nps (a, c y e); superficie con presencia de Nps aglomeradas (b, d y f).

Se observan zonas porosas (Figuras 4.3a y 4.3e) y zonas más compactas con escasa cantidad de poros (Figura 4.3c, 4.3b y 4.3d). En la Figura 4.3a podemos observar una zona porosa rodeada de una zona con una estructura aparentemente sin poros. Las micrografías que se muestran en las Figuras 4.3b, 4.3d y 4.3f presentan formaciones compatibles con aglomerados de nanopartículas de CoFe_2O_4 parcialmente cubiertas por una capa de quitosano.

Para confirmar la presencia de la fase correspondiente a las Nps se decidió realizar EDX en zonas donde se observaban algunos de los aglomerados (Figura 4.4). El espectro EDX correspondiente a la Figura 4.4b confirma la presencia de los elementos Fe y Co, asegurando la presencia de las Nps en la zona analizada. Los espectros correspondientes a las áreas marcadas en las Figuras 4.4c y 4.4e confirman que el área seleccionada en la Figura 4.4c también corresponde a un aglomerado de partículas de CoFe_2O_4 . En la Figura 4.4e aunque no se aprecia la presencia de Nps, el EDX correspondiente confirma la presencia de los elementos Fe y Co (Figura 4.4f).

Las micrografías obtenidas indican que las muestras del composite con 5% de Nps poseen aglomerados de Nps distribuidos no homogéneamente. Además, se observa que las nanopartículas, se encuentran cubiertas por la matriz polimérica y distribuidas en aglomerados de diferentes tamaños.

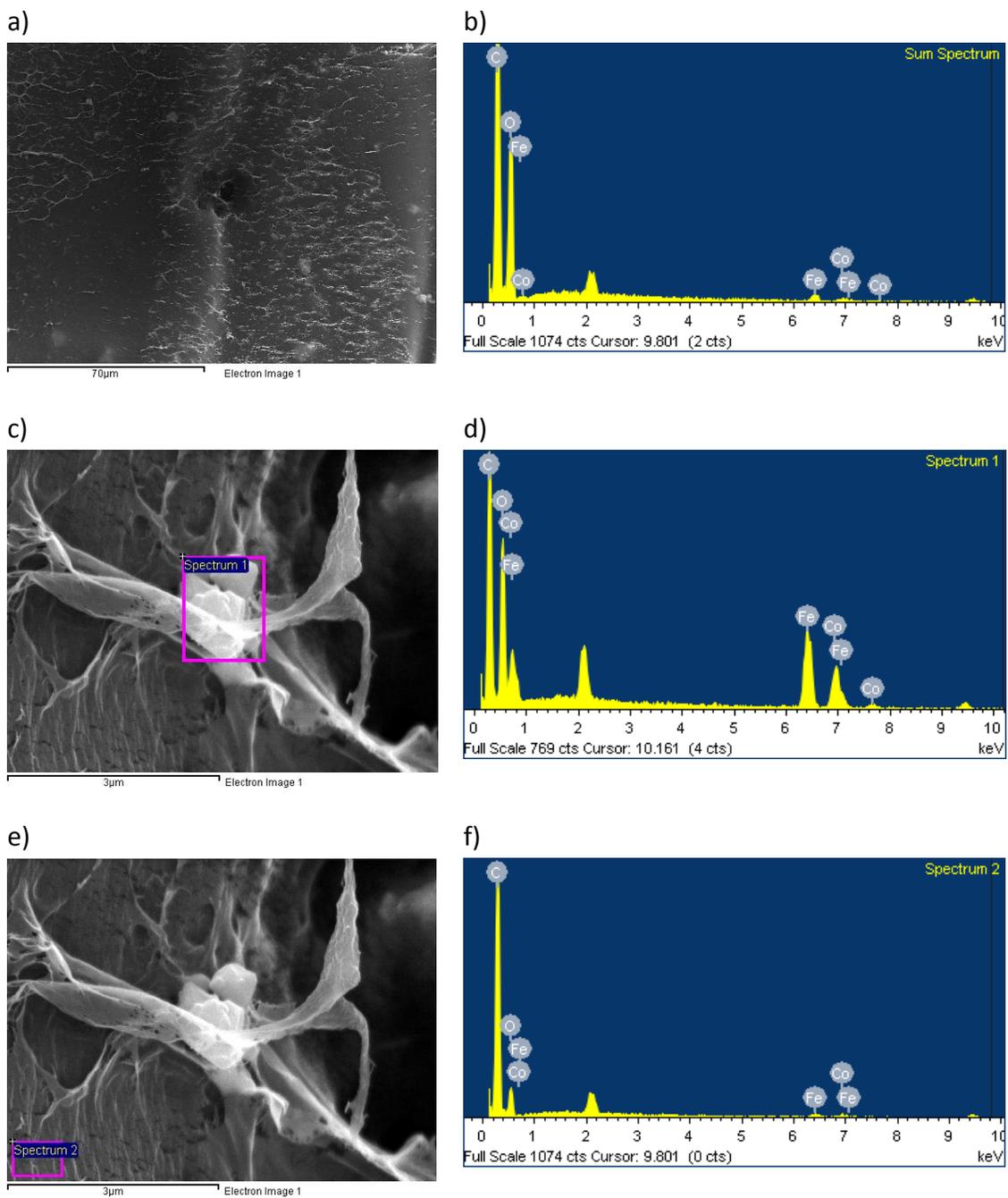


Figura 4.4 Imágenes SEM y espectro EDX correspondiente al composite con 5% de Nps de CoFe_2O_4 : (a) área con aglomerados; (b) espectro EDX correspondiente a la totalidad de la micrografía 4.4a; (c) área analizada con Nps correspondiente al rectángulo marcado; (d) espectro EDX correspondiente a la zona marcada; (e) área analizada libre de Nps correspondiente al rectángulo marcado; (f) espectro EDX correspondiente a la zona marcada.

Con el objetivo de poder observar mejor la presencia y distribución de las nanopartículas, se realizaron micrografías SEM empleando un detector de electrones retrodispersados (QBSD) que ofrece un alto contraste de acuerdo con el número atómico del elemento observado y un detector de electrones secundarios (InLens). En la Figura 4.5 se observan las micrografías tomadas con ambos detectores.

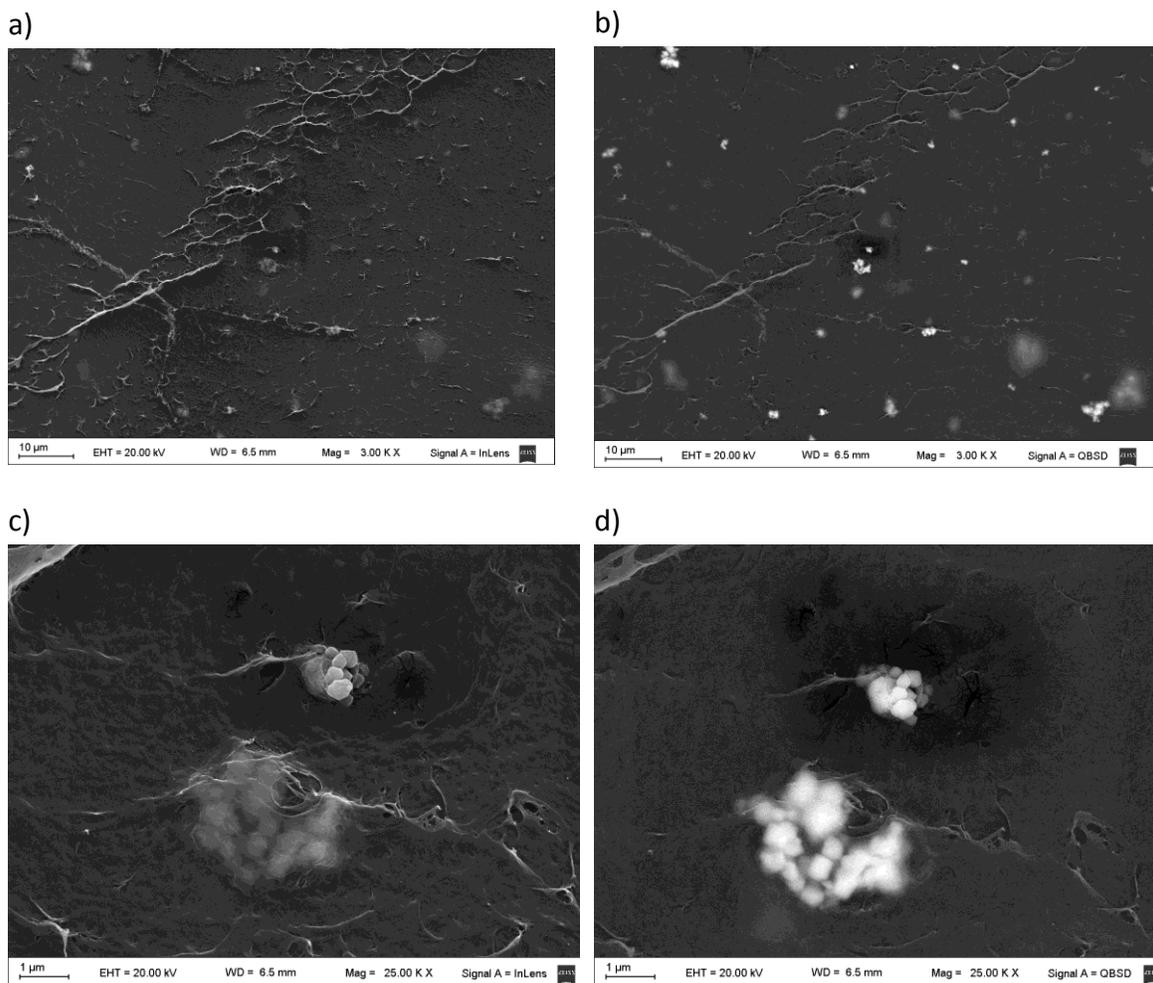


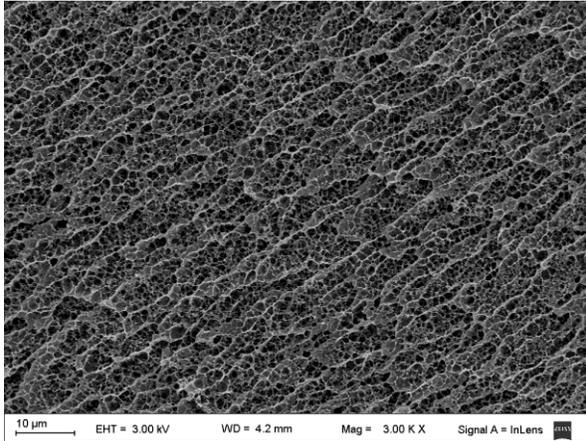
Figura 4.5 Micrografías SEM del composite con 5% de nanopartículas de CoFe_2O_4 ; a) detector InLens magnificación 3X, b) detector de QBSE magnificación 3X, c) detector InLens magnificación 25X, d) detector de QBSE magnificación 25X.

En la Figura 4.5a se observa la imagen SEM convencional de una zona de la muestra de composite 5% y en la Figura 4.5b se observa la misma zona empleando el detector de electrones retrodispersados. Las zonas más brillantes de la Figura 4.5b son las correspondientes a las nanopartículas ya que los elementos que la componen (Fe, Co, O) poseen un gran contraste dado por la diferencia de número atómico con respecto a los elementos que componen el quitosano (C, N, O).

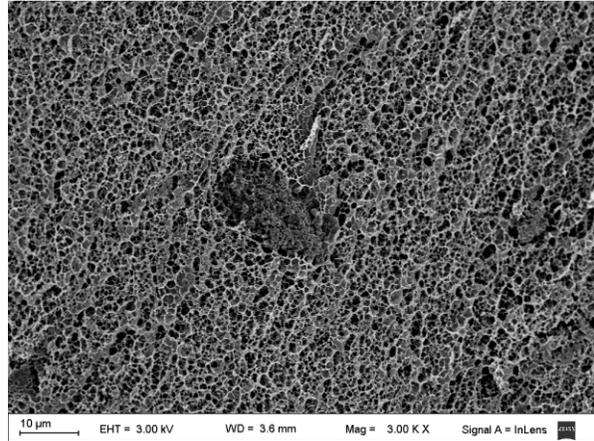
Del análisis de las imágenes presentadas en la Figura 4.5 podemos concluir que las nanopartículas se encuentran aleatoriamente distribuidas en forma de aglomerados.

El composite preparado con 10% de Nps también fue analizado con microscopía electrónica de barrido. Las micrografías obtenidas se presentan en la Figura 4.6.

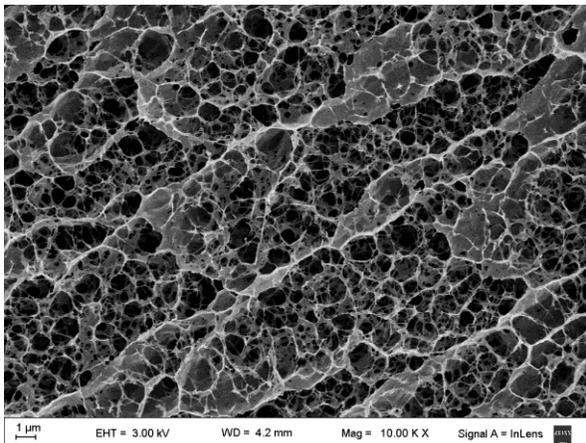
a)



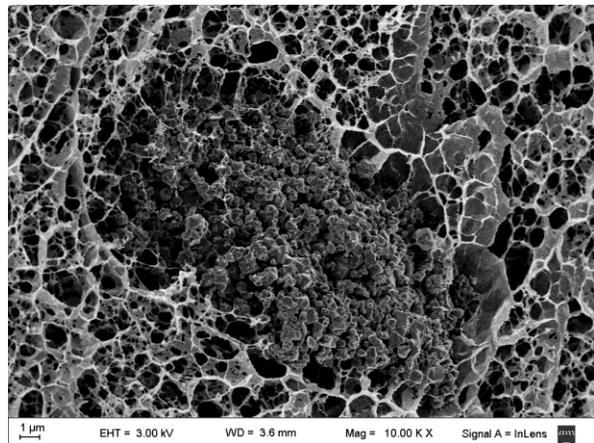
b)



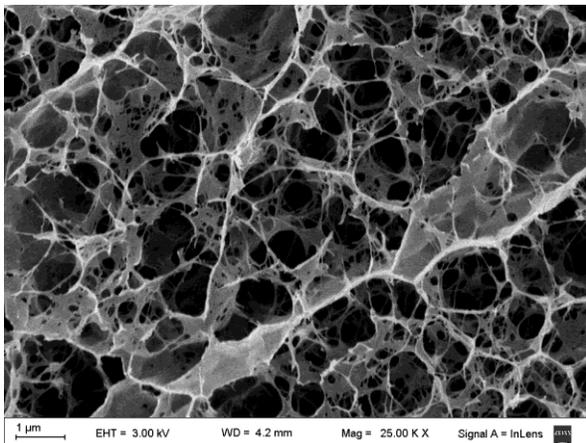
c)



d)



e)



f)

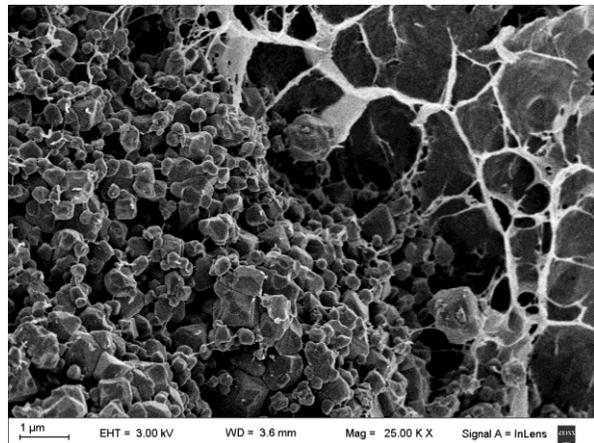


Figura 4.6 Micrográficas SEM del composite con 10% de nanopartículas de CoFe_2O_4 ; áreas representativas del material donde no se observan nanopartículas (a, c y e); áreas representativas del material donde se observan nanopartículas aglomeradas (b, d y f).

Todas las muestras analizadas presentan zonas porosas (Figura 4.6a-f). En las Figuras 4.6b, 4.6d y 4.6f se observan aglomerados de nanopartículas de CoFe_2O_4 de diversos tamaños incluidas en la matriz porosa de quitosano como consecuencia del método de preparación del material. Para corroborar la composición de los aglomerados se realizaron espectros EDX de un área seleccionada perteneciente al mismo (Figura 4.7).

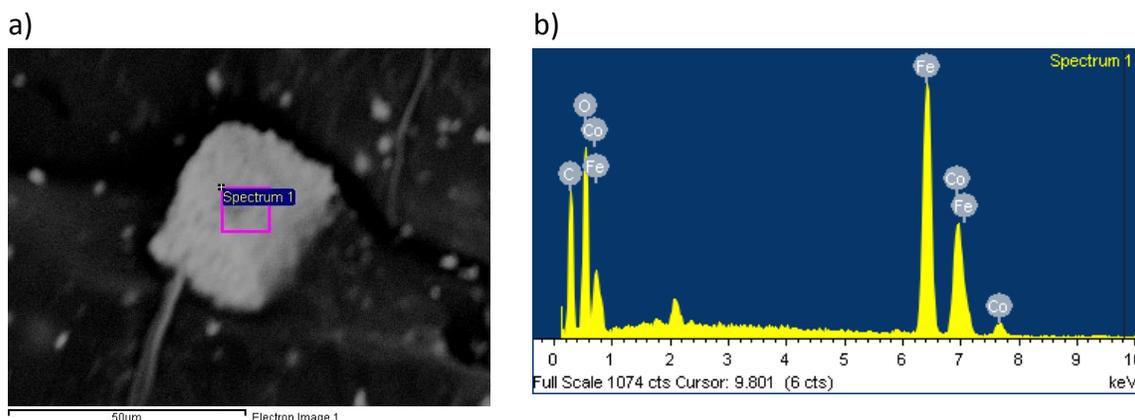


Figura 4.7 Imagen SEM del composite con 10% de nanopartículas de CoFe_2O_4 ; a) zona representativa de la muestra donde se observa un aglomerado de Nps; b) espectro EDX correspondiente a la zona señalada en la micrografía a).

El espectro EDX de la Figura 4.7b posee picos intensos correspondientes al Fe y Co lo que confirma que el área seleccionada corresponde a un aglomerado de Nps de ferrita de cobalto.

Para poder observar con más detalle la distribución de los agregados de nanopartículas en la matriz de quitosano, se obtuvieron micrografías utilizando los detectores InLens y QBSD (Figura 4.8).

En el caso de las micrografías que se muestran en la Figura 4.8 no es posible apreciar la porosidad de la muestra debido a que se utiliza un voltaje de aceleración de 20 kV, mayor al convencional (3 kV), que produce una mayor penetración del haz de electrones y una menor resolución.

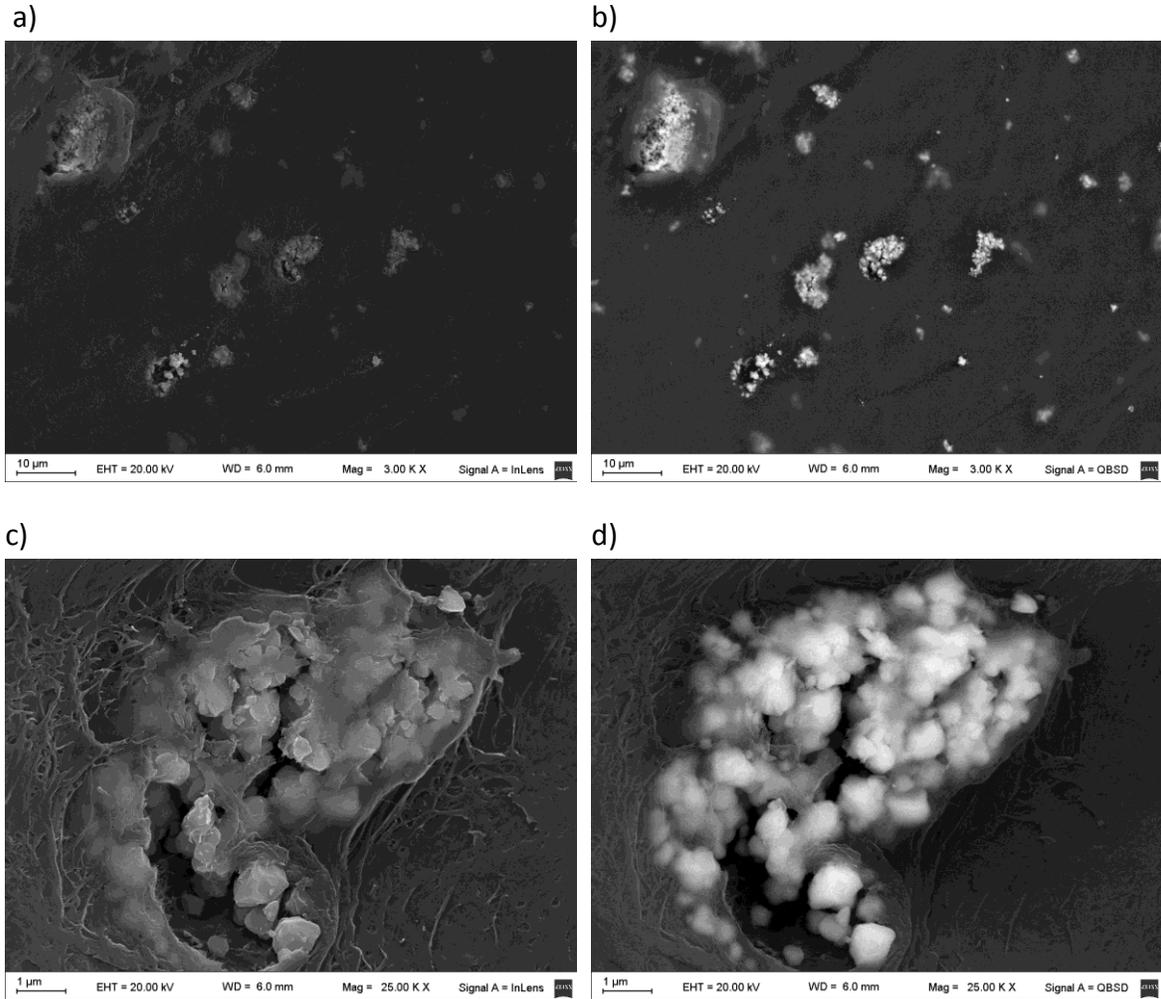


Figura 4.8 Imágenes SEM del composite con 10% de nanopartículas de CoFe_2O_4 ; a) detector InLens magnificación 3X; b) detector de QBSE magnificación 3X; c) detector InLens magnificación 25X, d) detector de QBSE magnificación 25X.

En el caso de la muestra correspondiente al composite preparado con 10% de Nps se aprecia que los aglomerados de nanopartículas tienen mayor tamaño respecto a los observados en las micrografías correspondientes a la muestra preparada con 5% de Nps.

Las micrografías analizadas sugieren una red interconectada de poros con una distribución no homogénea de partículas y aglomerados, cuyo tamaño se incrementa con la composición de Nps en el composite. A medida que aumenta el porcentaje de Nps, se incrementa la posibilidad de una distribución menos homogénea, lo que podría incidir en la efectividad de la interacción entre las Nps y las cadenas poliméricas produciendo una modificación de la porosidad.

Se realizó un análisis de las micrografías para obtener el tamaño promedio de los poros de los composites preparados (Figura 4.9).

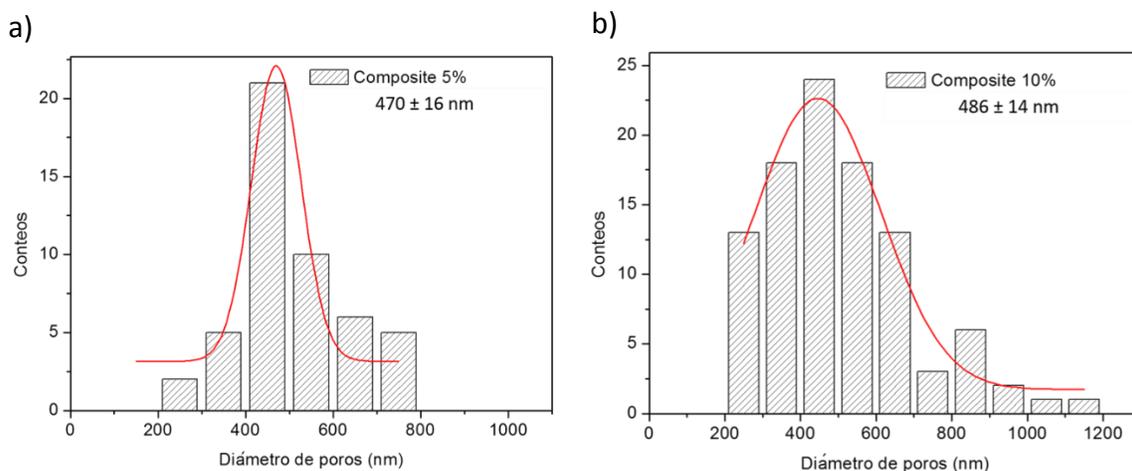


Figura 4.9 Histogramas de tamaño de poros de los composites liofilizados 48 h; a) composite 5% Nps; b) composite 10% Nps.

Como se vio anteriormente, el quitosano liofilizado durante dos días tiene un diámetro promedio de poros de (536 ± 18) nm. En el caso de los composites, los valores estimados de diámetro promedio de poro (Figura 4.9) muestran una disminución con respecto a los del quitosano liofilizado.

La porosidad es un parámetro que involucra el volumen total correspondiente a los poros, pero el tamaño promedio, su distribución y la interconexión entre ellos está relacionada con un parámetro conocido como tortuosidad que es muy difícil de cuantificar exactamente [Hoffman 2002; Wu et al., 2006]. Analizando las micrografías obtenidas con el programa ImageJ se puede estimar la porosidad de los materiales preparados. Se encontró que el quitosano liofilizado presenta una porosidad del $35\% \pm 3\%$, el composite preparado con 5% de Nps posee una porosidad del $25\% \pm 2\%$ y el composite con 10% de Nps una porosidad del $32\% \pm 3\%$.

El hecho de que el composite con 5% de Nps presente una porosidad menor tiene en cuenta que en el caso de ese material, existen zonas no tan porosas como se observó en las micrografías de la Figura 4.3.

En este tipo de materiales porosos, el coeficiente de difusión de la molécula que se desea adsorber es directamente proporcional a la porosidad e inversamente proporcional a la tortuosidad [Cussler, 2009], por lo tanto la capacidad de adsorción de los materiales debería resultar favorecida con el incremento de la porosidad [Madhally & Matthew, 1999].

Con los resultados obtenidos a partir del procesamiento de las micrografías, el composite preparado con 10% de Nps es el que posee las mejores características morfológicas para ser empleado como material adsorbente.

4.2.2 Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X se empleó para estimar el grado de cristalinidad del quitosano en los composites, y analizar las modificaciones producidas como consecuencia de la inclusión de las Nps de ferrita de cobalto en los composites. En la Figura 4.10 se muestran los difractogramas indexados del quitosano liofilizado y de los composites liofilizados.

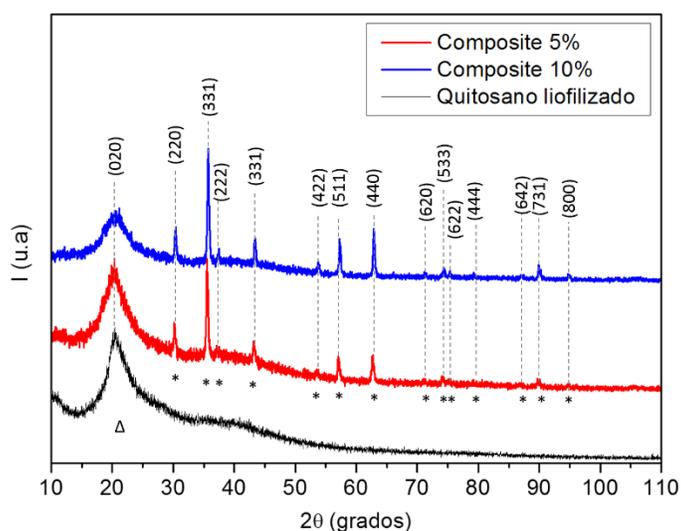


Figura 4.10 Difractogramas indexados de los composites preparados y del quitosano liofilizado. Las reflexiones marcadas con * corresponden a la ferrita de cobalto y con Δ a la reflexión principal del quitosano.

El quitosano es un polímero semicristalino que posee su pico principal en $2\theta = 20.5^\circ$ (020) como se muestra en la Figura 4.10. El perfil posee un *background* ancho y elevado característico de la región amorfa de este polímero.

En los difractogramas de los composites se observa la reflexión (020) del quitosano y además las reflexiones características de la ferrita de cobalto (JCPDS N^o. 22-1086) con ausencia de fases secundarias. Eso es indicativo de que la estructura de la ferrita no se modifica por la inclusión en la matriz de quitosano. Los difractogramas de los composites muestran las reflexiones de la CoFe_2O_4 sobre un *background* ancho característico de la parte amorfa del quitosano. El pico del quitosano en el composite con 5% de Nps es muy similar al del quitosano liofilizado. En el caso del composite de 10% ese pico resulta más

ensanchado respecto al del quitosano liofilizado indicando que el quitosano en el composite con 10% de Nps es más amorfo.

La cristalinidad juega un papel importante en la eficiencia del proceso de adsorción [Trung et al., 2003]. Esos autores demostraron que el quitosano de baja cristalinidad es mucho más efectivo en la adsorción de colorantes aniónicos. La cristalinidad controla la hidratación del polímero, que a su vez determina la accesibilidad a los sitios internos influyendo en la cinética de hidratación y de adsorción [Crini & Badot, 2008]. Para determinar cómo se modifica la matriz de quitosano por la inclusión de las Nps, se determinó el índice de cristalinidad según el procedimiento mencionado en la sección 2.4.3.5. La cristalinidad estimada para el quitosano liofilizado es de 10% mientras que para el composite con 5% de Nps resultó de 9% y para el composite con 10% de Nps dio como resultado un 7%. La inclusión de las Nps de CoFe_2O_4 en la matriz de quitosano para formar el composite de 10%, hacen más amorfa la estructura de quitosano respecto al quitosano liofilizado. Lo anterior podría estar relacionado con que una mayor cantidad de nanopartículas podrían interferir con el empaquetamiento ordenado de las cadenas de quitosano, tanto en las regiones cristalinas como en las amorfas. Las Nps aleatoriamente distribuidas, además de generar un impedimento estérico, afectarían la formación de los enlaces de hidrógeno de los grupos hidroxilos y amino de las cadenas de quitosano, lo que originaría la disminución significativa de la cristalinidad del quitosano en el composite preparado con 10% de Nps [Monier et al., 2010]. A partir de los resultados podemos concluir que la matriz polimérica correspondiente al composite con 10% de Nps es más amorfa, comparada con la del quitosano liofilizado, lo que hace al composite con 10% Nps, el material más adecuado para los ensayos de adsorción.

4.2.4 Magnetismo

La función de las nanopartículas en el composite es posibilitar un método sencillo de remoción cuando sea empleado en un determinado volumen o en un curso de agua. Para determinar la capacidad magnética de los composites obtenidos se realizaron ensayos cualitativos con un imán de 1T, para de esa forma demostrar la capacidad magnética de los materiales. En la Figura 4.11 se muestran los resultados con el composite preparado con 10% de Nps.

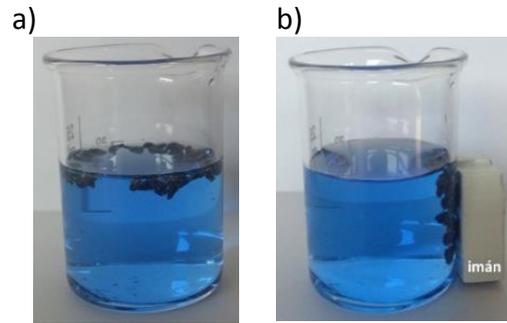


Figura 4.11 Solución de AM con composite 10% de Nps; a) composite en el AM; b) composite en AM atraídos con un imán.

Las curvas M vs H obtenidas a temperatura ambiente para las muestras de composites se muestran en la Figura 4.12 y los valores de magnetización de saturación y campo coercitivo obtenidos se reportan en la Tabla 4.1.

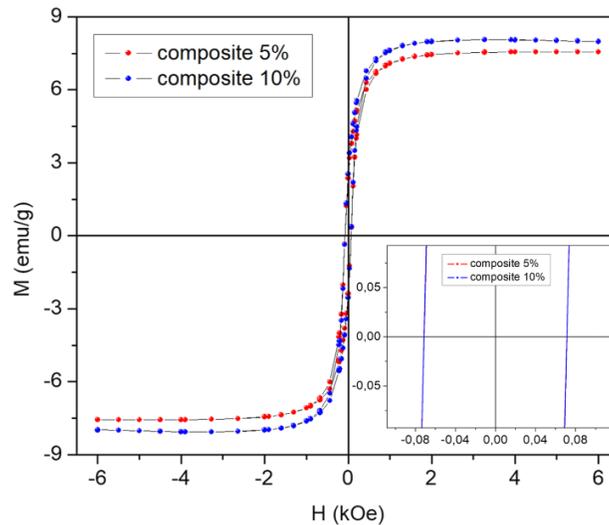


Figura 4.12 Ciclos de histéresis a 300 K de las muestras de composites; inset: zoom en el área de magnetización cercana a cero.

El composite que presenta el mayor valor de magnetización de saturación (M_s) es el que posee 10% de Nps, por ser el que posee más cantidad de partículas.

Tabla 4.1 Parámetros magnéticos correspondientes a los composites.

	M_s (emu/g)	H_c (Oe)
composite 5 %	7,40	721
composite 10 %	8,02	725

Ambas muestras poseen magnetizaciones superiores a las reportadas por [Abbasi, 2017] para un composite magnético preparado con quitosano (de peso molecular entre 190 y 375 kDa y 85% de grado de deacetilación), SiO₂ y magnetita que presentó una magnetización de 3.95 emu/g. Los resultados de magnetización de saturación (28,32 emu/g) obtenidos por [Li et al., 2017] para un sistema de Nps de magnetita recubiertas con silica y quitosano, son superiores a los obtenidos en este trabajo de tesis. La principal diferencia se debe a que los autores emplean cantidades mayores de material magnético y a que, en el caso de la magnetita, la magnetización de saturación es mayor que en la ferrita de cobalto. Los resultados de magnetización (63,83 emu/g) del sistema reportado por [Fan et al., 2017] para composites preparados con quitosano y Nps de ferrita de cobalto recubiertas con agentes surfactantes también son superiores a los obtenidos en este trabajo de tesis. Las diferencias en ese caso se deben a que esos autores emplean cantidades de Nps superiores a las que utilizamos para preparar los composites abordados en este capítulo. Los valores de magnetización obtenidos para los composites tratados en este capítulo son razonables si se tiene en cuenta que el material posee sólo un 5% o un 10% de Nps.

Los valores de campo coercitivo son los esperados de acuerdo con las propiedades magnéticas de las Nps utilizadas.

Los resultados indican que los composites poseen características magnéticas apreciables a temperatura ambiente y por lo tanto son adecuados para la sencilla remoción propuesta.

Con todo lo analizado hasta ahora, se concluye que el composite con 10% de Nps tiene una porosidad similar a la del quitosano liofilizado. Con el análisis de DRX pudimos comprobar que el quitosano de ese composite es más amorfo que en el caso del quitosano liofilizado, lo cual favorece los procesos de adsorción. Adicionalmente los resultados de magnetismo demuestran que es el composite con mejor capacidad magnética a temperatura ambiente. Por todo lo anterior es que se selecciona el composite de 10% para realizar los ensayos de adsorción de AM.

4.2.3 Técnicas de análisis térmico

El análisis termogravimétrico (TGA) es el registro, de forma continua, de la masa de una muestra (en atmósfera controlada) en función de la temperatura. Se puede seguir la descomposición multietapa de un material compuesto (polímero y nanopartículas) y obtener información de utilidad si se compara con el termograma del polímero solo. La degradación térmica del quitosano brinda información cualitativa acerca de la naturaleza de los procesos químicos y físicos involucrados en la degradación [Peniche-Covas et al., 1993].

4.2.3.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Las curvas de TGA del quitosano liofilizado, de las Nps solas y del composite con 10% del Nps se ilustran en la Figura 4.13a y en la Figura 4.13b se muestran los dTG correspondientes.

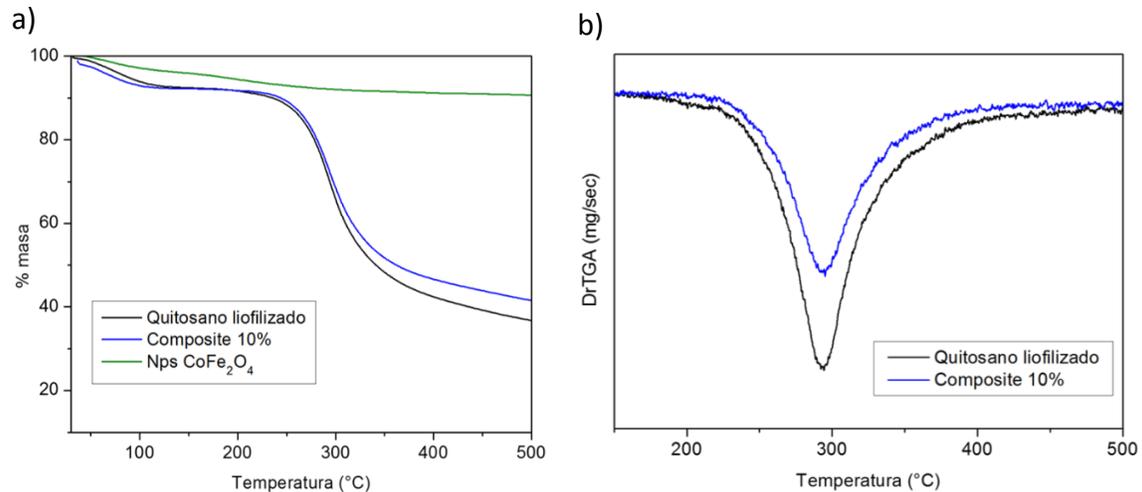


Figura 4.13 a) TGA con termogramas del quitosano liofilizado solo, Nps CoFe₂O₄ solas y composite con 10% Nps; b) dTG del quitosano liofilizado y el composite con 10% de Nps.

Los resultados experimentales obtenidos utilizando un flujo de nitrógeno, corresponden a dos etapas de degradación no oxidativa. Del análisis de los termogramas podemos observar que, en el caso de la muestra de quitosano liofilizado existe una primera pérdida de masa de 6.8% entre 25°C -115°C que puede atribuirse a la eliminación de agua residual y al agua de hidratación del material [Jiang et al., 2014]. La segunda etapa ocurre en el intervalo comprendido entre 200°C - 400°C, donde se produce una pérdida de masa de 49.2% que en la literatura se atribuye a la descomposición térmica y desacetilación de las cadenas de quitosano [Pawlak & Mucha, 2003] (Tabla 4.1). Por encima de 400°C ocurren reacciones de descomposición residuales [de Britto & Campana-Filho, 2007].

Las nanopartículas poseen estabilidad térmica en el intervalo de temperaturas analizado. En el termograma correspondiente se observa una ligera inflexión cerca de los 100°C que puede atribuirse a la evaporación del agua adsorbida que tienen las Nps. La pérdida de peso observada a temperaturas más altas se puede atribuir a la eliminación de moléculas de agua reticular y a reacciones de deshidroxilación y condensación de hidróxidos y oxihidróxidos metálicos [Yourdkhani & Caruntu, 2011].

En el caso del composite con 10% de Nps, entre 25 y 115°C ocurre una pérdida de masa similar a la que experimentó el quitosano liofilizado y está asociada a la pérdida de agua

residual en la muestra [Singh et al., 2011]. Las temperaturas de máxima de descomposición (T_{max}) obtenidas del dTG (Figura 4.13b) se reportan en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Descomposición térmica de las muestras analizadas en TGA.

Material	etapa	Intervalo de T (°C)	T_{max} (°C)	Pérdida de masa (%) (a)
quitosano liofilizado	1	25 - 115	$294,4 \pm 0,2$	6,8
	2	200 - 400		49,2
Nps $CoFe_2O_4$ tratadas a $1000^\circ C$	1	25 - 115	$105,0 \pm 0,2$	4,5
	2	200 - 400		
composite 10%	1	25 - 115	$295,1 \pm 0,2$	6,4
	2	200 - 400		45,2

(a) Referida a la pérdida por cada intervalo de temperatura

La T_{max} correspondiente al composite preparado con 10% de Nps ($295,1 \pm 0,2$)°C es ligeramente superior que la T_{max} obtenida con quitosano liofilizado ($294,4 \pm 0,2$)°C. La estabilidad térmica del composite aumenta ligeramente con el agregado de un 10% de Nps de $CoFe_2O_4$ respecto al quitosano liofilizado. Eso sugiere que el quitosano que forma parte del composite con 10% de Nps, conserva sus propiedades, lo cual lo hace apto para la adsorción. Las temperaturas de máxima degradación de esas dos muestras resultan mayores que la reportada por [Kumari & Dutta, 2010]. Los autores encontraron que la T_{max} es de $274^\circ C$ cuando se utiliza un quitosano de 74% de grado de deacetilación y entrecruzado con genipina. Las T_{max} encontradas para los materiales tratados en este capítulo, son similares a las encontradas por [Diab et al., 2013] para el quitosano con 94% de grado de deacetilación ($295^\circ C$). El hecho de que la temperatura de máxima degradación del composite con 10% de Nps sea ligeramente mayor que la del quitosano solo, puede estar relacionado con la distribución aleatoria de los agregados de Nps en la matriz polimérica. La presencia esos agregados así distribuidos en el material podría afectar las interacciones entre las cadenas poliméricas, interrumpiendo tanto las zonas cristalinas como las regiones amorfas del polímero.

4.2.3.2 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la Tabla 4.3 se resumen los resultados que surgen del análisis de las mediciones de DSC para las muestras de quitosano liofilizado y del composite con 10% de Nps (Figura 4.14).

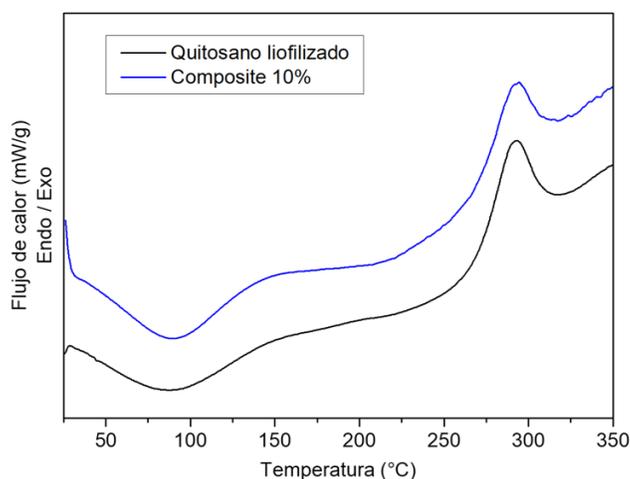


Figura 4.14 Análisis térmico por DSC del quitosano liofilizado y el composite con 10% de Nps.

Se puede observar que en el caso del quitosano liofilizado existe una primera transición térmica en el intervalo de temperaturas entre 30°C -150°C. Esta transición se manifiesta como un pico endotérmico centrado en 87,66°C que está asociado a la pérdida de agua del material [de Britto & Campana-Filho, 2007]. El pico exotérmico ubicado en 293,2°C corresponde a la primera etapa de pirólisis, asociada a la despolimerización y la descomposición de las unidades acetiladas y desacetiladas del polímero [Peniche-Covas et al., 1993]. En el caso de la muestra correspondiente al composite, se observa que el primer pico endotérmico también se encuentra en el intervalo de temperaturas comprendido entre 30°C-150°C, lo que es consecuente con la pérdida de agua del quitosano utilizado como matriz del composite.

Tabla 4.3 Descomposición térmica de las muestras analizadas con DSC.

Material	etapa	Intervalo de T (°C)	T _{pico} (°C)	ΔH (J/g)
quitosano liofilizado	1	30 - 150	87,7	146,07
	2	200 - 400	293,2	-126,03
composite 10%	1	30 - 150	90,0	187,46
	2	200 - 400	294,4	-112,60

Se observa que en el caso del composite con 10% Nps y del quitosano liofilizado, las temperaturas de degradación de los grupos acetilados y no acetilados son similares. Ese resultado concuerda con lo analizado por TGA. El agregado de un 10 % de Nps de CoFe_2O_4 a la matriz de quitosano no produce cambios muy notables en las propiedades térmicas del quitosano.

El composite con 10% de nanopartículas posee las propiedades adecuadas para probar su capacidad de adsorción de AM.

4.2.5 Ensayos de adsorción

Se realizaron ensayos de adsorción discontinuos para los bastones de quitosano, así como con el composite con 10% de Nps que resultó tener propiedades más adecuadas para los ensayos de adsorción. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

4.2.5.1 Cinética de adsorción de bastones de quitosano

Inicialmente se estudió la cinética de adsorción de azul de metileno utilizando bastones de quitosano liofilizado como adsorbente, según lo detallado en la sección 2.2.3.2.

Los resultados de los ajustes cinéticos correspondientes al modelo cinético de pseudo primer y segundo orden se encuentran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Parámetros de los modelos cinéticos para la adsorción de azul de metileno con bastones de quitosano liofilizado y distintas concentraciones de AM a pH 9.

Concentración AM (mg/L)	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2
5	1,63	$8,7 \cdot 10^{-3}$	0,9890	2,78	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,9899
8	1,93	$9,4 \cdot 10^{-3}$	0,9810	3,06	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,9837
10	2,24	$1,8 \cdot 10^{-2}$	0,9930	3,36	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,9936
12	2,81	$3,7 \cdot 10^{-2}$	0,9544	3,55	$1,0 \cdot 10^{-2}$	0,9730

Las gráficas de q_e vs t correspondientes a las diferentes concentraciones de AM utilizadas se muestran en la Figura 4.15. A partir del ajuste de ellas podemos determinar los parámetros de los modelos cinéticos empleados. Los resultados revelaron que el modelo de pseudo-segundo orden ajusta mejor los datos de adsorción que el modelo de pseudo-primer orden en función de los valores de los coeficientes de correlación R^2 más altos obtenidos con el mencionado modelo (Tabla 4.4).

En la Figura 4.15 las líneas llenas corresponden a los ajustes cinéticos de pseudo segundo orden para las diferentes concentraciones de AM.

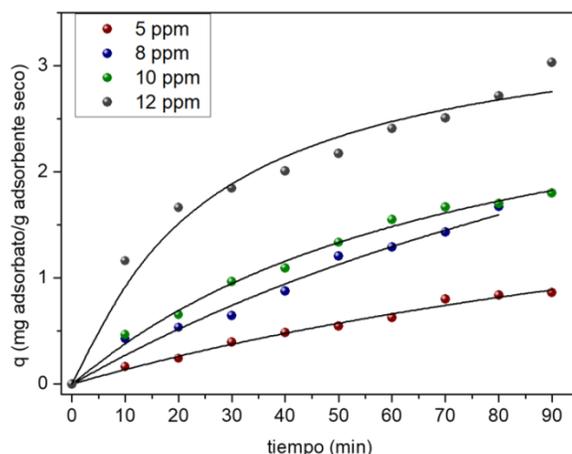


Figura 4.15 Adsorción de AM con quitosano liofilizado. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas corresponden a los ajustes correspondientes al modelo cinético de pseudo segundo orden.

4.2.5.2 Cinética de adsorción de bastones de composite

Se realizaron ensayos discontinuos para estudiar la cinética de adsorción del composite con 10% de Nps obtenido. Se emplearon los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden descritos en la sección 2.1.5.3 [Crini & Badot, 2008; Elwakeel, 2009]. Las Ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3 se utilizaron para determinar la cinética de adsorción de cada composite.

Los resultados de los ajustes cinéticos correspondientes se encuentran resumidos en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Parámetros cinéticos para la adsorción de azul de metileno con bastones de composite con 10% m/m de Nps a pH 9.

Concentración AM (mg/L)	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	q_e (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg min)	R^2
5	1,45	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,9872	2,12	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,9897
8	2,13	$2,1 \cdot 10^{-2}$	0,9937	3,15	$7,9 \cdot 10^{-3}$	0,9945
10	2,43	$3,2 \cdot 10^{-2}$	0,9863	3,21	$9,4 \cdot 10^{-3}$	0,9913
12	2,92	$4,5 \cdot 10^{-2}$	0,9941	3,69	$1,2 \cdot 10^{-2}$	0,9978

Para el composite con 10% de Nps se obtuvieron los mejores ajustes utilizando el modelo correspondiente a la cinética de pseudo segundo orden. La Figura 4.16 muestra los perfiles cinéticos de adsorción usando como adsorbentes el composite de 10% de Nps.

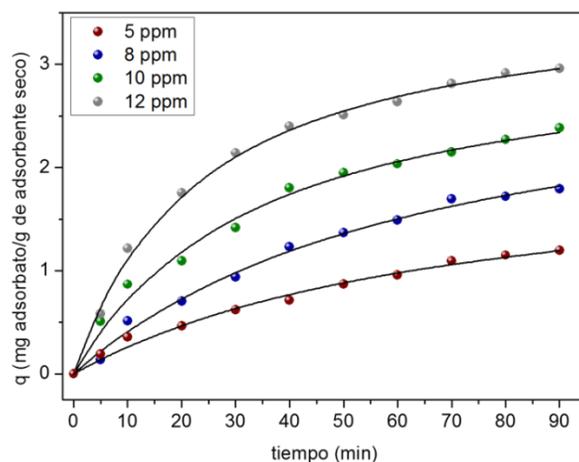


Figura 4.16 Adsorción de AM con el composite con 10% de Nps. Los puntos corresponden a los datos experimentales y las líneas corresponden a los ajustes correspondientes al modelo cinético de pseudo segundo orden.

Con los resultados cinéticos se construyeron las isotermas de adsorción a 25°C para ambos materiales.

4.2.5.3 Isotherma de adsorción

Los dos modelos descritos en la sección 2.2.3.4 fueron aplicados con los resultados obtenidos usando como adsorbente a los bastones de quitosano liofilizado. Los resultados se resumen en la Tabla 4.6.

Los gráficos correspondientes a los modelos de isoterma estudiados se encuentran en la Figura 4.17.

Se utilizó el R^2 como parámetro estadístico para tener idea de la bondad del ajuste [Foo & Hameed, 2010], resultando seleccionado el modelo de Langmuir. En el caso del modelo seleccionado, se puede calcular el valor de R_L (Ec. 2.6) correspondiente a las soluciones de AM utilizadas, encontrando que tiene valores entre 0 y 1, por lo que el proceso de adsorción resulta favorable en el rango de concentraciones seleccionado.

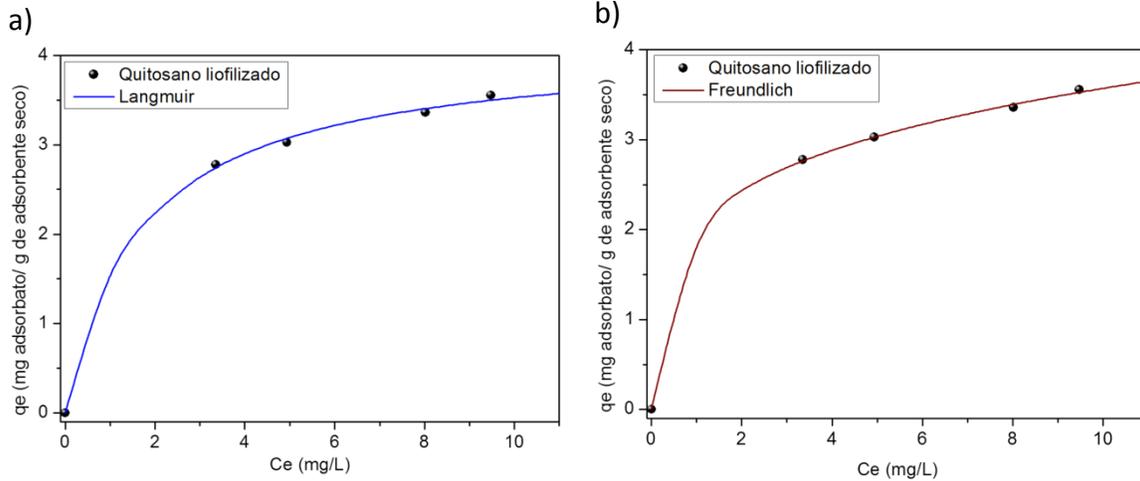


Figura 4.17 Isotherma de adsorción usando como adsorbente bastones de quitosano liofilizado; a) Modelo de Langmuir; b) Modelo de Freundlich.

Tabla 4.6 Ajuste de la Isotherma de adsorción con bastones de quitosano liofilizado: parámetros correspondientes al modelo de Langmuir y Freundlich.

Langmuir			Freundlich		
q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)(mg/L) ^{-1/n}	n	R^2
4,12	0,61	0,9998	2,09	4,28	0,9990

En el caso del composite con 10% de Nps se utilizó el criterio ya mencionado para elegir el modelo de isoterma. Los resultados del composite de 10% indican (Figura 4.17) que ambos modelos son adecuados teniendo en cuenta que el parámetro estadístico R^2 es muy próximo a 1 en ambos casos. Analizando la curva de ajuste obtenida y revisando lo reportado en la literatura [Ng et al., 2003; Salehi et al., 2010], seleccionamos para el composite preparado con 10% de Nps el modelo de Langmuir, que se basa en la adsorción a partir de la formación de una monocapa de adsorbato en la superficie del adsorbente. En la literatura se propone que las moléculas de azul de metileno tienden a adsorberse en forma de monocapa en el quitosano [Elwakeel, 2009] y por lo tanto el modelo de Langmuir puede resultar el más adecuado.

Se obtuvieron valores de R_L entre 0 y 1 por lo que el proceso de adsorción resulta favorable. Los gráficos correspondientes a los modelos de isoterma estudiados se presentan en la Figura 4.18.

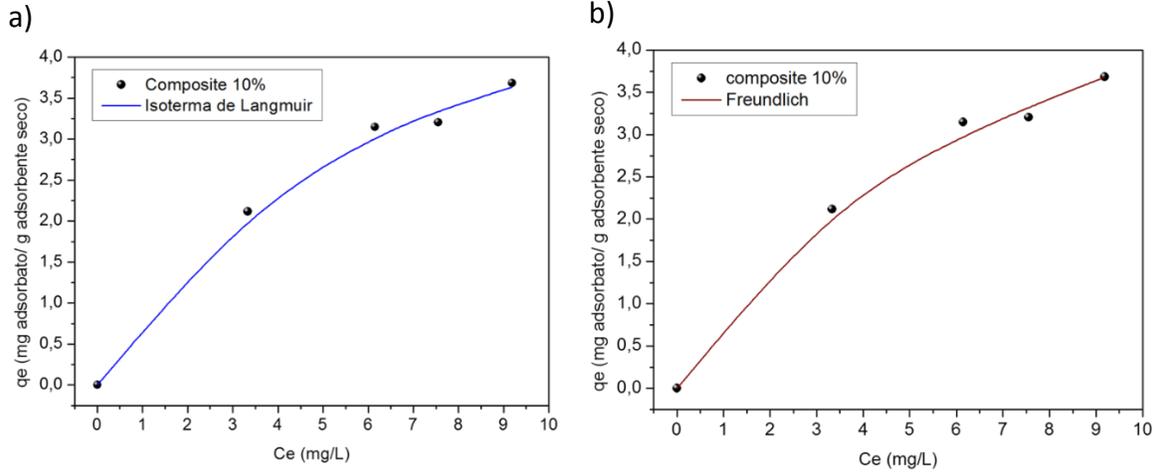


Figura 4.18 Isotherma de adsorción usando como adsorbente el composite con 10% de Nps; a) Modelo de Langmuir; b) Modelo de Freundlich.

Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Ajuste de la Isotherma de adsorción a 25°C del composite liofilizado con 10% de Nps: parámetros correspondientes al modelo de Langmuir y de Freundlich.

Langmuir			Freundlich		
q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_F (mg/g)(mg/L) ^{-1/n}	n	R^2
6,04	0,16	0,9960	1,16	1,92	0,9934

Comparando la capacidad máxima de adsorción de las Tablas 4.6 y 4.7 podemos concluir que la capacidad de adsorción máxima del composite es mayor que la del quitosano, probablemente debido a que el agregado de Nps (10%) produce una disminución de la cristalinidad del material que favorece el proceso de adsorción. En la bibliografía se encontraron reportes de composites de quitosano magnéticos que también incrementan la capacidad de adsorción como consecuencia de la adición de Nps o del proceso de liofilización [Elwakeel, 2009; Funes et al., 2017].

4.3 Conclusiones del capítulo

En el presente capítulo se obtuvieron composites magnéticos utilizando Nps de CoFe_2O_4 y una solución de quitosano disuelto en una solución de ácido acético de pH 2, mediante una técnica simple de mezclado mecánico de ambos componentes. Con el fin de incrementar el número de poros del material obtenido se utilizó un proceso de liofilización. El material adsorbente, preparado con 10% de Nps, posee una capacidad de adsorción máxima mayor que el material preparado exclusivamente con quitosano como consecuencia de la disminución de la cristalinidad por el agregado de las Nps.

La topología superficial se analizó con microscopía electrónica de barrido. La cristalinidad del quitosano en los composites se modificó significativamente en el caso del composite con 10% de Nps, que resultó el material con mayor capacidad de adsorción. La cinética de adsorción de los composites responde a un modelo de pseudo segundo orden y la isoterma de adsorción a 25°C correlaciona con el modelo de Langmuir. Los composites poseen un valor de magnetización de saturación apropiado para utilizar operaciones unitarias sencillas en la remoción, una vez agotada su capacidad de adsorción.

CAPÍTULO 5 Nanocelulosa bacterial y Nps CoFe_2O_4

5.1 Introducción al capítulo

En el presente capítulo se describen los resultados de la síntesis de composites preparados con nanocelulosa bacterial (NCB) y nanopartículas (Nps) de ferrita CoFe_2O_4 . Se muestran los diferentes métodos utilizados para obtener el composite con una estructura de nanotubos de ferrita de cobalto.

Para obtener las muestras objeto de estudio se siguió un proceso de cuatro etapas que consisten en: 1) cultivo de la NCB, 2) manejo de la película, 3) eliminación de agua de la película y 4) modificación química de ésta.

Las muestras obtenidas utilizando los diferentes métodos descritos en la sección 2.3 del capítulo 2 fueron estudiadas empleando distintas técnicas de caracterización. Los métodos de obtención propuestos varían en la etapa en la que se añaden o forman las Nps. Inicialmente, se analizan los resultados de dos métodos de síntesis que involucran la mezcla de los dos componentes sin ningún tratamiento adicional. El primer composite se obtiene agregando las Nps a la película de hidrogel de NCB durante la etapa 2 y el segundo método incorpora las Nps en la etapa 1 que es en la que se obtiene la película de NCB. Esas dos metodologías llevan a la obtención de los composites denominados M1 y M2, respectivamente.

Posteriormente, se reporta la obtención y caracterización de tres composites identificados como M3, M4 y M5. Las metodologías de obtención de esos composites involucraron modificaciones en las etapas 3 y 4. En esos casos la NCB utilizada se sometió a un proceso de liofilización con el objetivo de lograr una matriz celulósica absorbente y las Nps se sintetizaron *in situ*. Se estudió la influencia de las modificaciones en el proceso de secado de la NCB en las propiedades del composite obtenido.

5.2 Resultados y Discusión

5.3 Composites obtenidos con las Nps sintetizadas previamente y añadidas en las etapas 1 o 2 de la obtención de la película de NCB (Composites M1 y M2)

Ambos composites fueron obtenidos como se describe en las secciones 2.3.2 y 2.3.3 del capítulo 2. El composite M1 se obtiene utilizando la NCB y las Nps, previamente sintetizadas. El composite M2 se obtuvo incorporando las Nps en el medio de cultivo donde crece la NCB. En la Figura 5.1 se pueden apreciar los composites obtenidos.

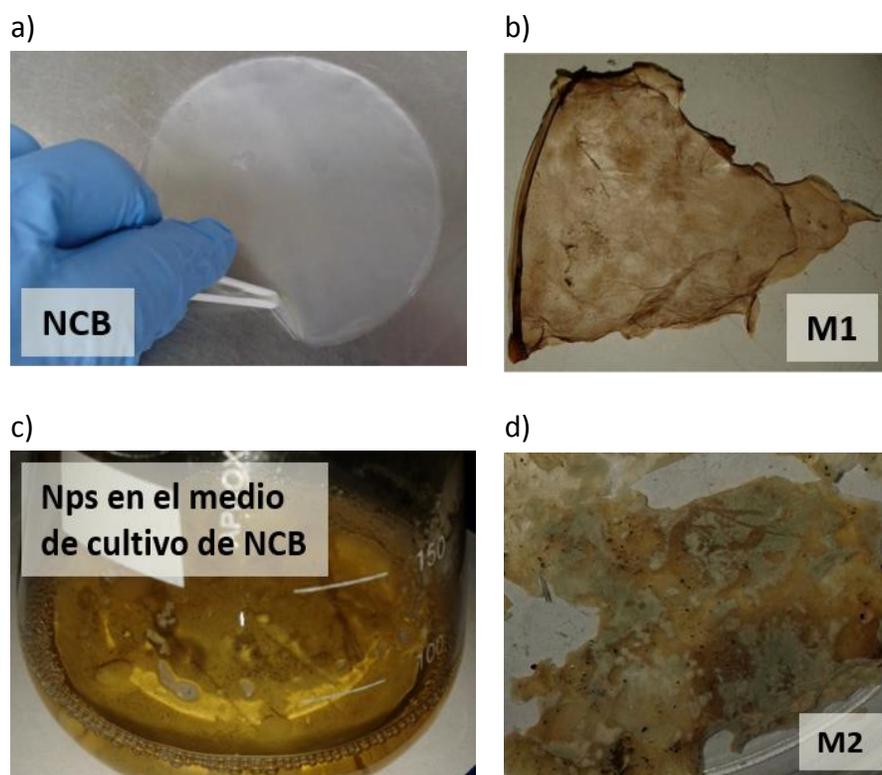


Figura 5.1 a) NCB empleada para preparar el Composite M1; b) Composite M1; c) Nps de CoFe_2O_4 (previamente obtenidas) incluidas en el medio de cultivo de la NCB; d) Composite M2.

En el primer composite se parte de la NCB obtenida según lo descrito en la sección 2.3.1 del capítulo 2. El color de la NCB cambia desde un color originalmente translúcido (Figura 5.1a) a uno marrón (Figura 5.1b), debido a la inclusión de las Nps, y no se observan a simple vista agregados de otro color.

En el segundo composite preparado también se observa el cambio de coloración por la inclusión de las Nps. En ese caso la inclusión es parcial y se pierden Nps que quedan en el

medio de cultivo después de obtenida la película de NCB. Se observan pequeñas partículas negras que corresponden a aglomerados de Nps (Figura 5.1d).

En la obtención del composite M1 no quedan tantas Nps sin incorporar a la matriz de NCB como en el composite M2. Esto afectaría las propiedades magnéticas de ambos materiales.

Se realizó difracción de rayos X (DRX) con el fin de determinar la presencia de ambos componentes en el composite y corroborar la inclusión de las Nps en la matriz de NCB. En la Figura 5.2 se muestran los difractogramas obtenidos.

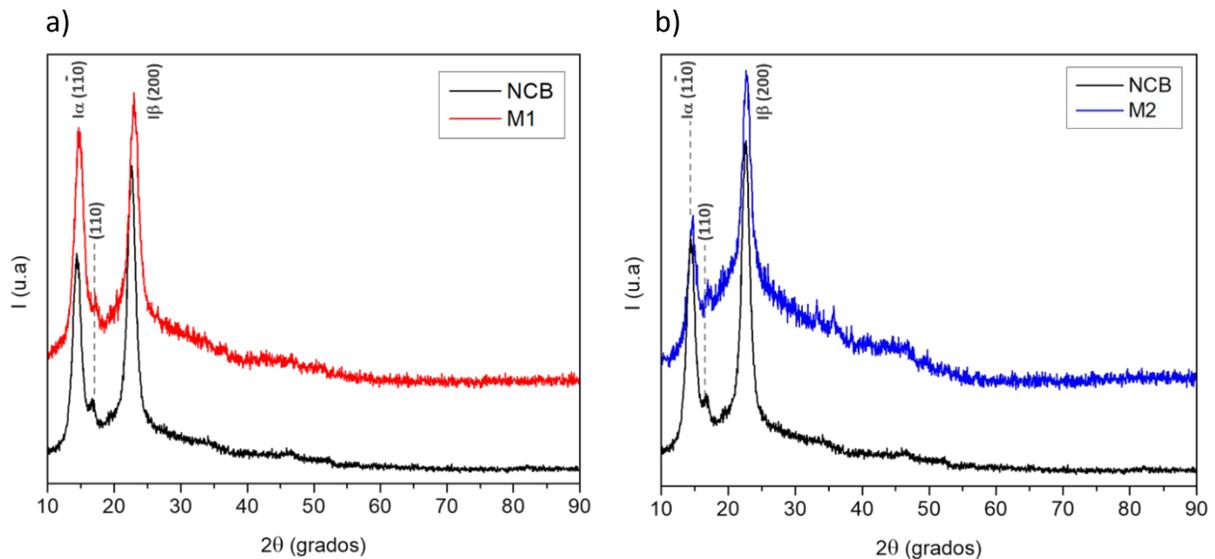


Figura 5.2 Difractogramas indexados de la NCB (negro) y de los composites obtenidos a) M1 (rojo) y b) M2 (azul).

Los patrones DRX obtenidos para los dos composites se compararon con el correspondiente al de NCB.

La nanocelulosa bacteriana es un material semicristalino que, si bien posee picos de difracción característicos, tiene una componente amorfa típica de los materiales poliméricos. En el difractograma se observan sus reflexiones características (Tabla 5.1). El patrón indica que posee una baja cristalinidad que se evidencia por los picos ensanchados y el fondo elevado del difractograma. Se observan tres reflexiones características de la NCB que pueden ser asignadas a los índices de Miller que se observan en la Figura 5.3 y confirman que sólo se encuentra presente la fase de celulosa I [Laskiewicz, 1998; Mansikkamäki et al., 2005].

La estructura de la celulosa I posee cadenas paralelas caracterizadas por una red intermacromolecular de enlaces de hidrógeno que se encuentra extendida desde el hidroxilo O₂-H hasta el oxígeno del anillo O₆ de la siguiente unidad (Figura 5.3) [Nishiyama et al., 2008]. La celulosa I tiene dos polimorfismos: una es la estructura triclínica (I_α) y el otro la estructura monoclínica (I_β), que coexisten en varias proporciones [Nishiyama, 2009]. La proporción entre I_α y I_β depende de la fuente de carbono de la nanocelulosa [Huang et al., 2010]. I_α e I_β se pueden evaluar a través de la intensidad de los picos correspondientes a 2θ =14° y 2θ =22° respectivamente.

En el difractograma de rayos X correspondiente al composite M1 se observan picos ensanchados, al igual que en el DRX de la NCB, pero no se aprecian reflexiones intensas correspondientes a la ferrita de cobalto, aunque si se observa un incremento de la contribución amorfa. Eso puede deberse a la escasa cantidad de Nps de ferrita de cobalto incorporadas al composite y al pequeño tamaño de éstas, que constituyen una contribución amorfa al DRX. Hay que tener en cuenta que las Nps empleadas fueron sinterizadas a una temperatura relativamente baja (150°C), lo que dio lugar a la formación de cristalitas con un tamaño promedio de 2 nm. Las reflexiones indexadas se resumen en la Tabla 5.1.

El composite M2 posee un difractograma de rayos X con características similares al correspondiente a la muestra M1. En dicho DRX se observan las reflexiones características de la NCB y no se aprecian reflexiones intensas asociadas a la fase CoFe₂O₄ (Tabla 5.1). En tal patrón también se observa un fondo más elevado que el detectado en el DRX correspondiente a la NCB. Las razones asociadas a ese comportamiento son las mismas que definen las características del perfil de DRX de la muestra M1.

En el composite M2, el pico que corresponde a la familia de planos (110) tiene una intensidad menor que en el caso de la muestra M1, lo que modifica la relación I_α/I_β respecto de la NCB. En la literatura se encuentra reportado que la relación I_α/I_β puede ser modificada por condiciones de cultivo (agitación, temperatura y aditivos) [Keshk & Sameshima, 2006, Moon et al., 2011]. En el caso de la muestra M2 se puede atribuir la diferencia en la relación I_α/I_β a la agitación realizada durante el proceso de obtención de la NCB. En el composite M2

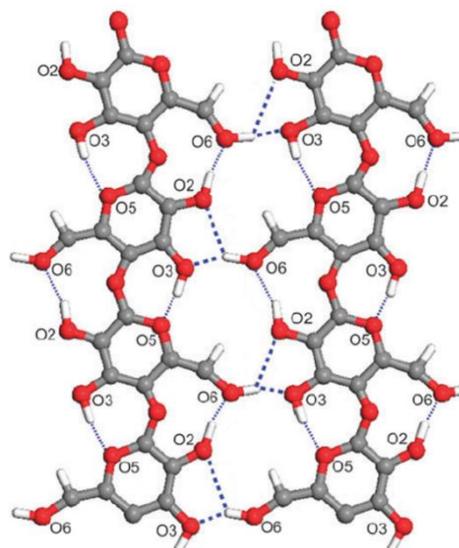


Figura 5.3 Representación esquemática de la red de enlaces de hidrógeno de la NCB. Las líneas discontinuas representan los enlaces de hidrógeno intra cadenas y las líneas puntuadas los enlaces de hidrógeno inter cadenas (imagen adaptada de [Nishiyama et al., 2008]).

se agita durante la formación de la película de NCB, a diferencia de la situación del composite M1 donde se agita con la película de NCB ya obtenida. Adicionalmente, la presencia de las Nps de ferrita de cobalto interfiere con la agregación de las microfibras de NCB, originando un aumento de la I_{β} [Tokoh et al., 1998]. Los valores obtenidos se encuentran resumidos en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Valores obtenidos de los patrones de difracción para la NCB y los composites.

Muestra	2 θ (grados)	Índice de Miller		
		asociados a la NCB	IC	I_{α}/I_{β}
NCB	14,42°	(1 $\bar{1}$ 0)	82%	0,73
	16,74°	(110)		
	22,62°	(200)		
Composite M1	14,73°	(1 $\bar{1}$ 0)	76%	0,90
	17,03°	(110)		
	22,99°	(200)		
Composite M2	14,69°	(1 $\bar{1}$ 0)	65%	0,65
	17,07°	(110)		
	22,78°	(200)		

En la Tabla 5.1 también se reportan los índices de cristalinidad de las muestras, que fueron estimados a partir de los perfiles de DRX en la forma que se describió en la sección 2.4.3.4 del capítulo 2 [Segal et al., 1959]. Se aprecia que la cristalinidad de los composites varía respecto a la exhibida por la nanocelulosa bacteriana. El composite M1 posee una cristalinidad más cercana a la de la NCB (aunque menor) y el composite M2 una cristalinidad menor, resultado reflejado en los perfiles de los patrones de difracción de rayos-X obtenidos. Eso está asociado al tamaño de cristalita (sólo 2 nm promedio) de las Nps de CoFe_2O_4 empleadas, que determina que la fase magnética tenga un comportamiento amorfo ante la DRX.

Las muestras obtenidas por ese método también se caracterizaron desde el punto de vista magnético. En la Figura 5.4 se muestran las curvas de histéresis correspondientes.

La nanocelulosa bacteriana es un material diamagnético y esa contribución ha sido restada en las curvas de histéresis. Es por eso que la señal mostrada pertenece sólo a las Nps de ferrita de cobalto incluidas en la matriz de NCB. Esa fase magnética se puede caracterizar a partir de los parámetros típicos de la curva de histéresis (p. ej. coercitividad y magnetización de saturación). La coercitividad a temperatura ambiente es pequeña en el caso de ambos composites: 0,03 kOe para M1 y 0,21 kOe para M2. Esos son valores esperados para las nanopartículas de ferrita de cobalto con el tamaño de partícula que tienen las muestras

objeto de estudio. Los valores de magnetización de saturación obtenidos: 7,87 emu/g y 4,96 emu/g para el composite M1 y M2 respectivamente, están acordes con las características estructurales y cantidades relativas de las nanopartículas que forman ambos composites. A pesar de que se añade la misma cantidad de nanopartículas de ferrita de cobalto, debido al método de síntesis se incorporan diferentes cantidades de ellas al material compuesto. Al composite M1 se incorpora una mayor cantidad de Nps que al composite M2. Esa diferencia de cantidad relativa de componente magnética en el composite correlaciona con las propiedades magnéticas.

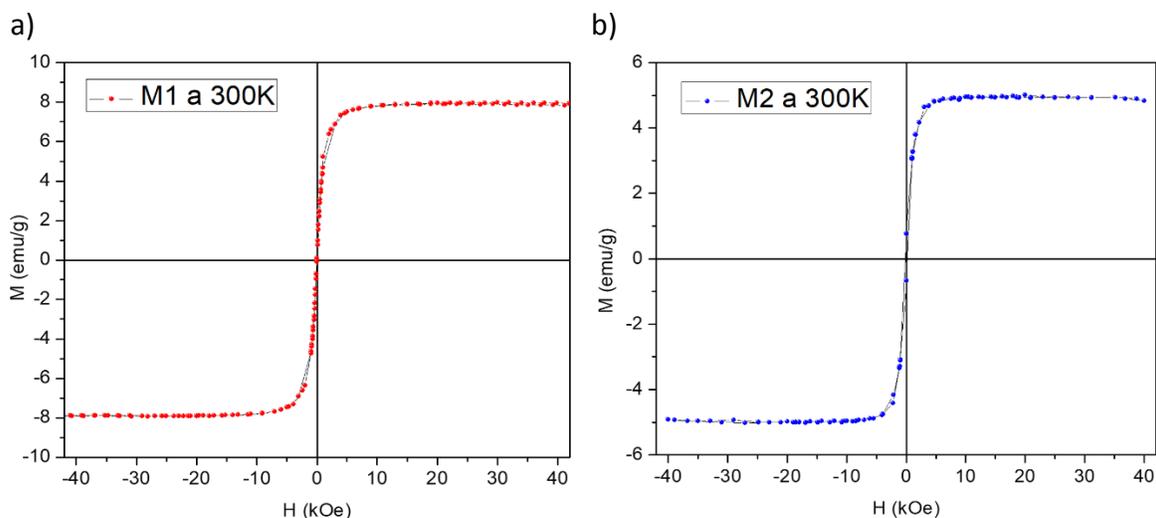


Figura 5.4 a) Curva de histéresis a 300K para el composite M1; b) Curva de histéresis a 300K para el composite M2.

A modo de conclusión parcial, podemos inferir que las diferencias en el método de obtención de las muestras M1 y M2 determinan que se incluyan diferentes masas de nanopartículas de ferrita de cobalto en la matriz de nanocelulosa bacteriana. Ambas muestras poseen propiedades magnéticas a temperatura ambiente. Los métodos de obtención explorados en esta sección, si bien son simples y permiten obtener los composites buscados, presentan algunas dificultades en cuanto a la integración de las Nps de CoFe_2O_4 en la matriz de NCB.

5.4 Composites obtenidos con las Nps sintetizadas previamente y añadidas en las etapas 3 y 4 de la obtención de la película de NCB (Composites M3, M4 y M5)

Se prepararon tres muestras de nanocelulosa bacteriana para obtener tres composites diferentes. Las características estructurales de la nanocelulosa bacteriana determinan las de

los composites obtenidos, ya que la NCB es empleada como matriz de soporte de las Nps. Se exploraron variantes en la modificación de la etapa de secado (etapa 3) del procesamiento de NCB y se emplearon diferentes formas de tratar la nanocelulosa bacteriana liofilizada como se describe en la Tabla 2.1 de la sección 2.3.4 del capítulo 2.

Para sintetizar las nanopartículas en los espacios intersticiales de la nanocelulosa bacteriana (lo llamaremos *síntesis in situ*), es necesario realizar la liofilización de la NCB. Una vez liofilizado ese sustrato, se rehidrata con la solución acuosa precursora de las nanopartículas de ferrita de cobalto. El proceso de liofilización hace que las cadenas de la NCB se encuentren despegadas y no formen agregados debido a los puentes de hidrógeno [Olsson et al., 2010]. La nanocelulosa bacteriana liofilizada tiene gran afinidad por el agua, ya que se encuentra casi totalmente deshidratada, y sus microfibras poliméricas son ricas en grupos hidroxilos que pueden formar asociaciones químicas con el agua (Figura 5.3). Cuando la red tridimensional de NCB entra en contacto con la solución de sales precursoras (Fe^{3+} y Co^{2+}) de la CoFe_2O_4 , que se encuentran formando complejos hidroxilados [Jolivet et al., 2004] existe una interacción inmediata entre las microfibras de NCB y las sales precursoras (Figura 5.5). Las microfibras de nanocelulosa se encuentran cargadas negativamente debido a los grupos hidroxilos que están expuestos en la superficie de la fibra.

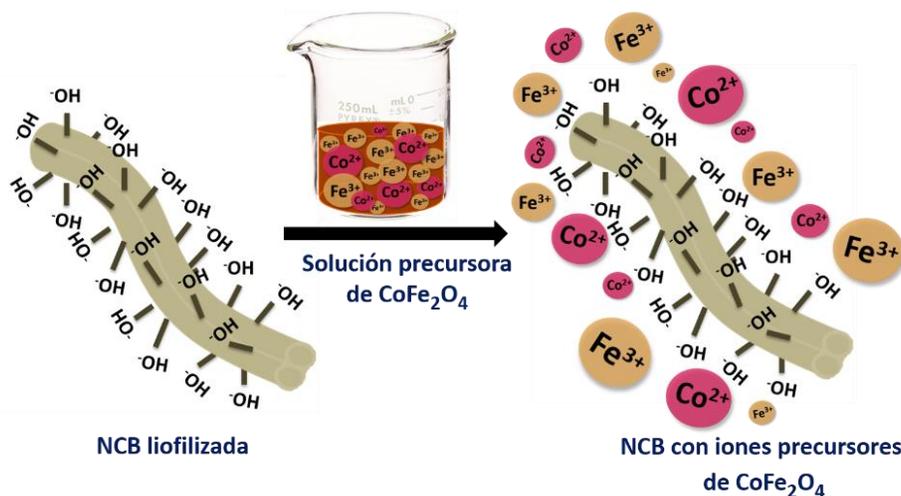


Figura 5.5 Esquema del proceso de impregnación de los precursores de la ferrita de cobalto en las microfibras de nanocelulosa bacteriana liofilizada.

Las sales precursoras se enlazan a las microfibras de nanocelulosa a través de una interacción de tipo electrostático entre los grupos hidroxilo (grupos enriquecidos en electrones) presentes en la NCB y los iones de los metales de transición de las sales precursoras [Liu et al., 2012]. Los oxihidróxidos formados actúan como puntos de nucleación para la formación de las Nps en el interior de la matriz.

5.4.1 Composite M3

La primera muestra obtenida usando el método antes descrito se obtuvo a partir de nanocelulosa bacteriana liofilizada durante 48h. El sustrato así deshidratado se guardó por dos semanas en un ambiente anhidro, fue rehidratado y vuelto a liofilizar para emplearlo en la síntesis. Ese proceso se realizó con el objetivo de hacer más porosa la matriz del composite. El material compuesto obtenido fue caracterizado mediante las técnicas que se detallan a continuación.

5.4.1.1 Estudio morfológico del composite M3

En la Figura 5.6 se muestran las micrografías SEM de la muestra M3. Se observa la presencia de aglomerados de nanopartículas en la superficie y entre las microfibras de la matriz de nanocelulosa bacteriana. Se aprecia que las microfibras de nanocelulosa se encuentran aglutinadas en algunas regiones.

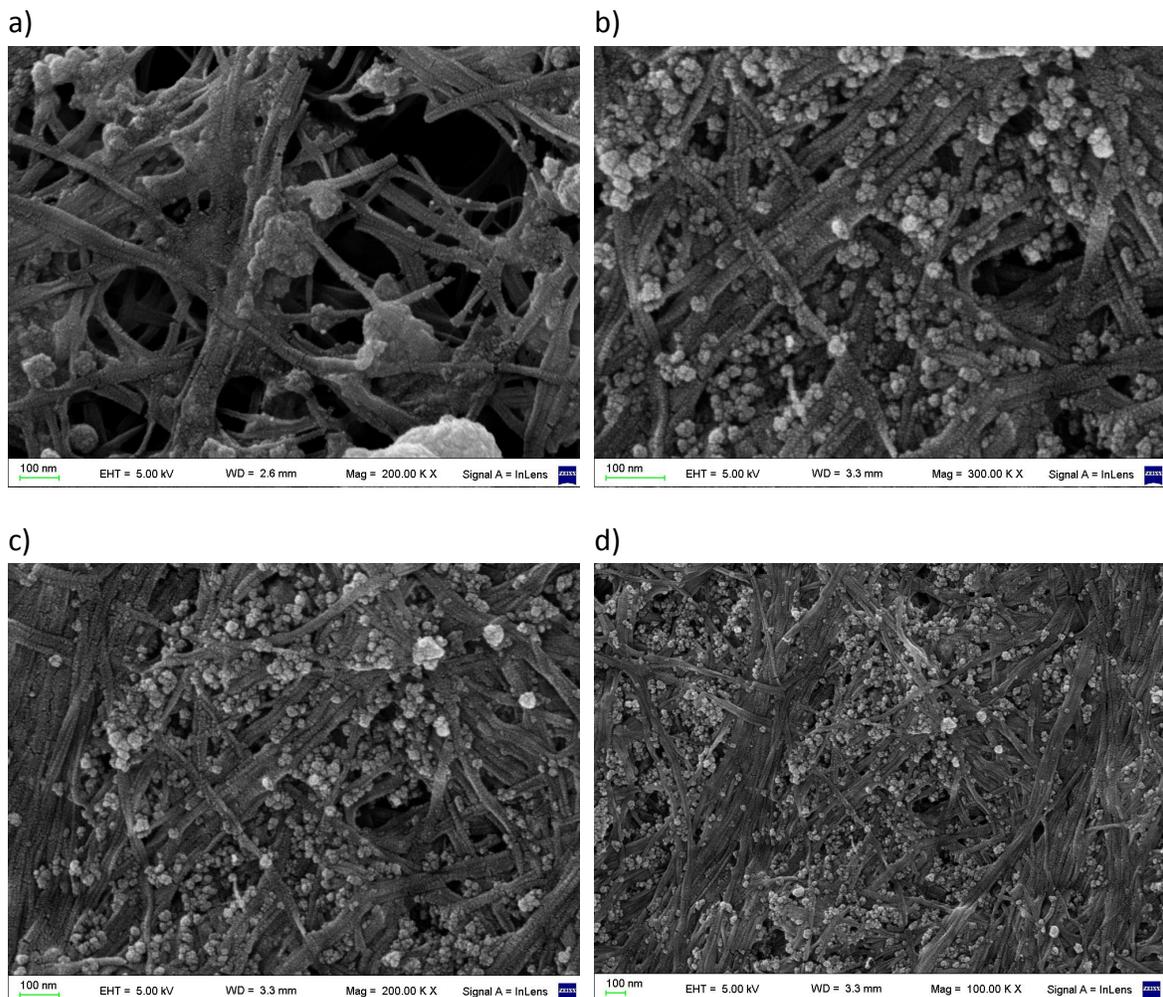


Figura 5.6 Micrografías SEM del composite M3.

El aglutinamiento de algunas microfibras de NCB provoca que cuando penetran los precursores de CoFe_2O_4 , y se realiza la síntesis, el proceso de crecimiento se vea limitado por la presencia de microfibras cercanas entre sí. Tal morfología da lugar a la formación no homogénea de aglomerados. Eso se evidencia en el histograma mostrado en la Figura 5.7, donde se aprecia que existen dos máximos en la distribución de los diámetros de aglomerados de nanopartículas (uno en los 18 nm y otro en los 25 nm) e indica que la distribución de nanopartículas de ferrita de cobalto en las microfibras de la BNC se comporta de manera diferente en función de la separación de las microfibras en el espacio.

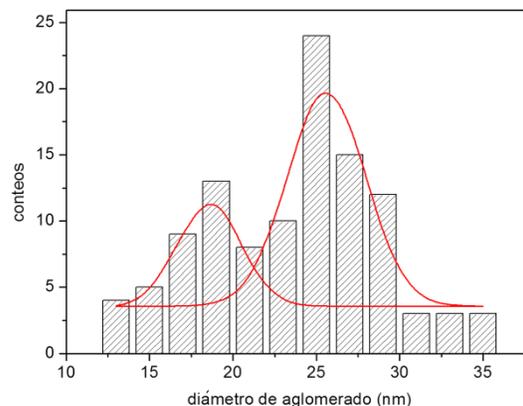


Figura 5.7 Histograma del diámetro de aglomerados de Nps CoFe_2O_4 en el composite M3.

En la literatura se han obtenido composites de nanocelulosa bacteriana liofilizada y ferrita de cobalto realizando la síntesis in situ (forma en que sintetizamos los composites estudiados en esta sección de la tesis) con tamaños de Nps que oscilan entre los 40 nm y los 170 nm [Liu et al., 2012]. En el caso del composite correspondiente a la muestra M3, se obtuvieron tamaños de aglomerados un poco menores que los reportados por [Liu et al., 2012].

5.4.1.2 Difracción de rayos X

Se realizaron estudios por difracción de rayos X para estudiar la estructura y composición del composite M3. El difractograma de rayos X obtenido se presenta en la Figura 5.8. El patrón DRX permite observar las reflexiones características de la fase cúbica de la ferrita de cobalto (JCPDS N.º. 22-1086). Adicionalmente se observan dos máximos correspondientes a la NCB en 14° y 22° respectivamente. Esas reflexiones pueden ser atribuidas a los planos cristalinos $(1\bar{1}0)$ y (200) de la NCB [Liu et al., 2012]. De todos los polimorfismos que posee la celulosa, el pico correspondiente al plano (200) es el de mayor intensidad en el DRX de la celulosa I, y es ampliamente utilizado como pico representativo de la fracción cristalina de la celulosa [Park et al., 2010; Segal et al., 1959]. Con el pico más intenso de la NCB y el más intenso de la ferrita se pudo estimar que el contenido de NCB en el composite es de alrededor de un 67%.

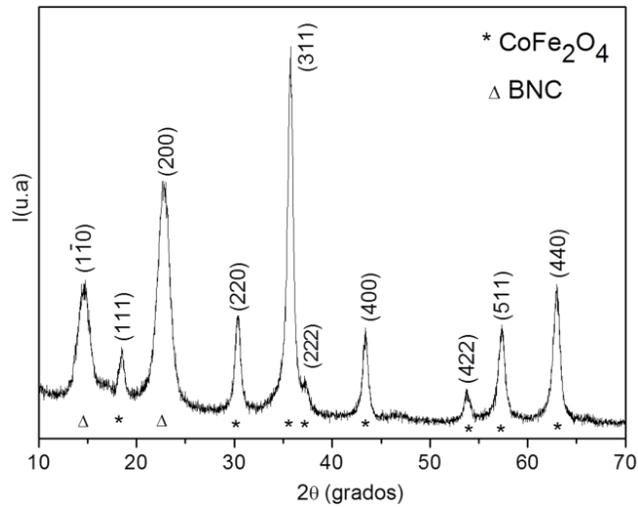


Figura 5.8 Difractograma del composite M3.

En el difractograma de rayos X aparecen picos ensanchados que pueden atribuirse, tanto a las contribuciones del pequeño tamaño de cristalita de las Nps, como a la presencia de la parte amorfa de la NCB. Por otra parte, el tamaño promedio de cristalita de las nanopartículas de ferrita de cobalto se estimó empleando la ecuación de Scherrer [Cullity & Stock, 1956] (ver capítulo 2 ecuación 2.9), y resultó ser de 13 nm. Teniendo en cuenta que el tamaño de los aglomerados, determinado a partir de micrográficas SEM, se encuentra principalmente entre los 18 nm y los 25 nm, se puede establecer que hay un número pequeño de nanopartículas en cada aglomerado. Debido al pequeño tamaño de nanopartícula, podría esperarse que el número de nanopartículas formando los aglomerados fuera mayor debido a la alta superficie de Np, sin embargo, la morfología de la NCB puede ser la responsable de que esto no suceda.

5.4.1.3 Magnetismo

Con el objetivo de estudiar el comportamiento magnético de las muestras obtenidas se realizaron medidas de la magnetización en función del campo aplicado a 5K y 300K.

En la Figura 5.9 aparece la curva de histéresis a temperatura ambiente de la muestra M3. Dicho composite posee una coercitividad (H_c) de 27,5 Oe y una magnetización de saturación (M_s) de 11,61 emu/g. Los valores de la coercitividad y de la magnetización de saturación son menores que los que se esperan para la ferrita de cobalto en *bulk* a 300 K (980 Oe y 80 emu/g respectivamente) [Wohlfarth, 1980]. Lo anterior puede explicarse por la presencia de una fracción de Nps CoFe_2O_4 que se encuentran en estado superparamagnético. En esa fase el tamaño crítico para que ocurra la relajación superparamagnética oscila entre los 4 nm y los 9 nm [Ersen et al., 2008; Kim et al., 2003]. Teniendo en cuenta los resultados aportados por DRX, el tamaño de cristalita promedio estimado para las Nps del composite

M3 está cerca del tamaño crítico para el régimen superparamagnético. Las curvas de histéresis a 5K revelan que la coercitividad muestra un aumento considerable con respecto a los valores correspondientes a temperatura ambiente (6168 Oe). El valor de la magnetización de saturación obtenido a 5K no difiere mucho del obtenido a 300K. Los altos valores de coercitividad y bajos valores de magnetización de saturación de las Nps a 5K, son característicos de Nps de tamaño pequeño que se encuentran en régimen superparamagnético [Liu et al., 2012], lo que confirma la presencia de Nps de ferrita de cobalto en el composite obtenido y adicionalmente brinda información acerca del tamaño pequeño que poseen.

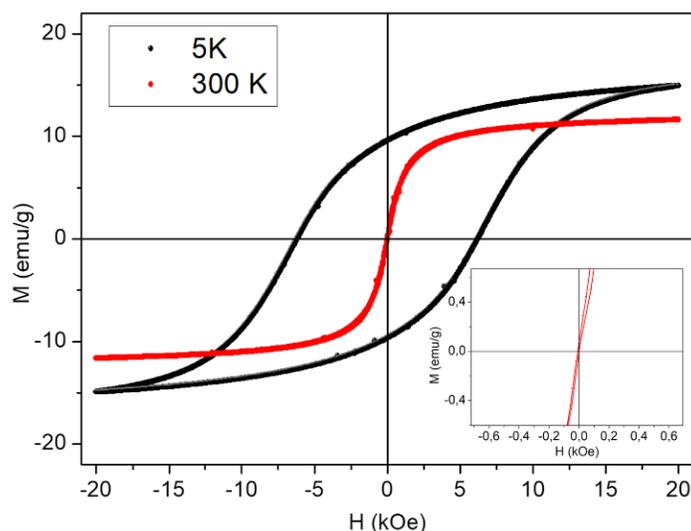


Figura 5.9 Curvas de histéresis del composite M3 a 5 y 300K; inset: zoom de la zona de bajos campos.

Como resumen parcial, respecto a la muestra M3, se puede decir que es posible obtener un composite con Nps de CoFe_2O_4 en las condiciones estipuladas. Esas Nps se encuentran distribuidas en las microfibras de la nanocelulosa bacteriana de una manera aleatoria y con tamaño heterogéneo. Las Nps tienden a aglomerarse y no recubren las microfibras de la NCB en su totalidad. El composite obtenido tiene un comportamiento superparamagnético. Los resultados del estudio muestran que el composite posee un alto contenido de NCB ($\approx 67\%$).

5.4.2 Composite M4

Para la obtención de esta muestra se empleó la NCB liofilizada y luego tratada térmicamente a 110°C antes de la síntesis. Las caracterizaciones que se realizaron se detallan a continuación.

5.4.2.1 Estudio morfológico del composite M4

El estudio morfológico se realizó con FE-SEM (Figura 5.10). En la Fig.5.10a se muestra la estructura de espacios intersticiales formados por las microfibras de la matriz de NCB obtenida para formar ese composite. Aunque en algunas zonas aparecen microfibras aglomeradas, la distribución espacial de ellas es significativamente homogénea.

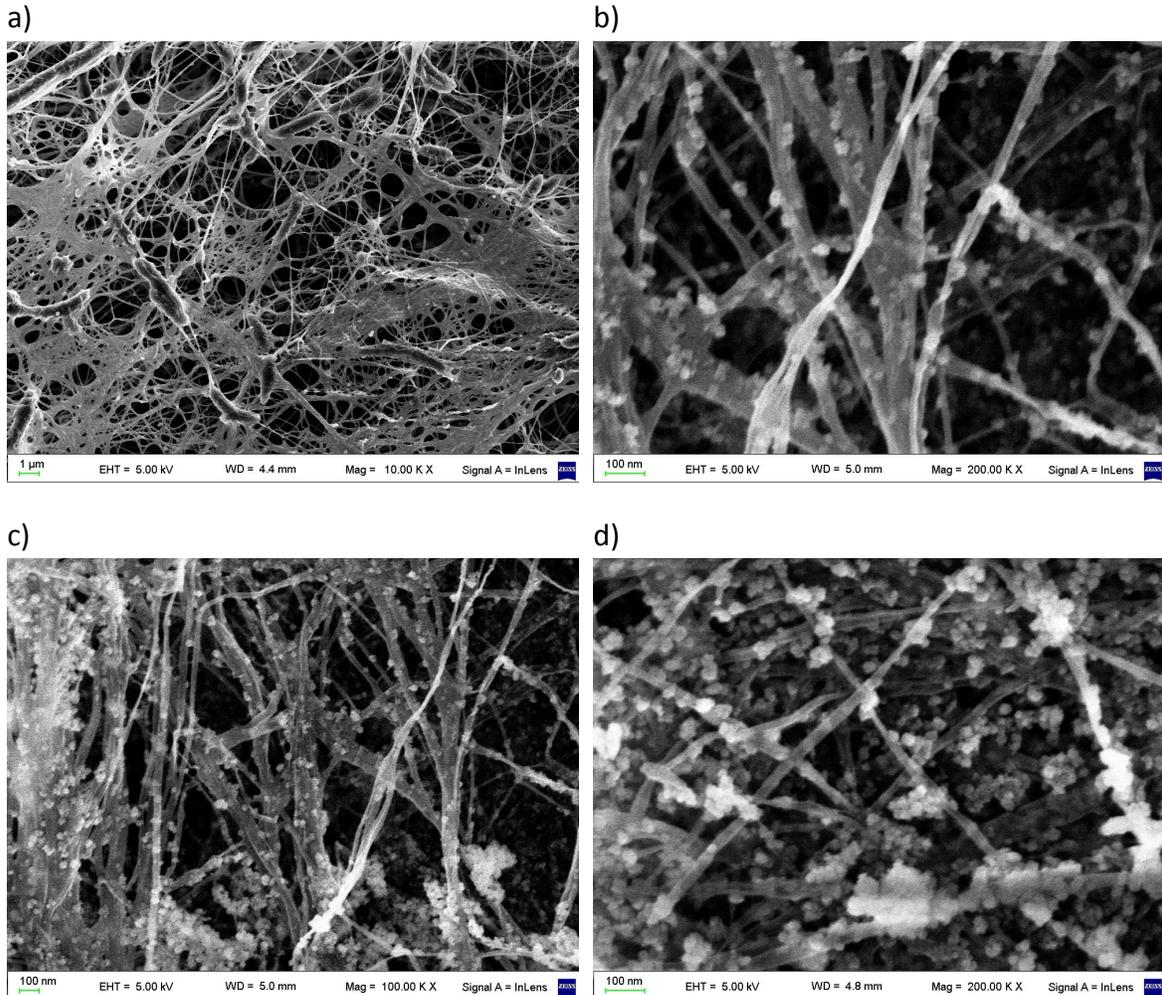


Figura 5.10 Micrografías SEM de: a) la nanocelulosa bacterial liofilizada y secada a 110°C y b-d) composite M4.

En la micrografía 5.10b, se observan las nanopartículas obtenidas en las microfibras de NCB. En ese caso, las Nps de ferrita de cobalto quedan más espaciadas en las microfibras. La estructura de los aglomerados de nanopartículas resulta más homogénea que en el caso de la muestra M3. El composite posee más contenido de Nps que en el caso de los composites M1, M2 y M3.

A partir de las micrografías correspondientes a la muestra M4 se realiza un histograma para estimar el diámetro promedio de los aglomerados de nanopartículas de CoFe_2O_4 (Figura 5.11). Se aprecia que el tamaño de los aglomerados oscila entre 15 nm y 50 nm. El histograma tiene un solo máximo que indica un diámetro promedio de aglomerados de (30 ± 1) nm. La distribución de tamaño de aglomerado es más estrecha y homogénea que en el caso del composite M3. Los aglomerados de Nps de CoFe_2O_4 resultaron un poco más grandes en ese caso, y su distribución de tamaños más homogénea y estrecha. Lo anterior puede estar relacionado con que la NCB empleada se sometió a un tratamiento térmico durante 12h a 110°C para eliminar el agua residual y tratar de obtener una microestructura más porosa.

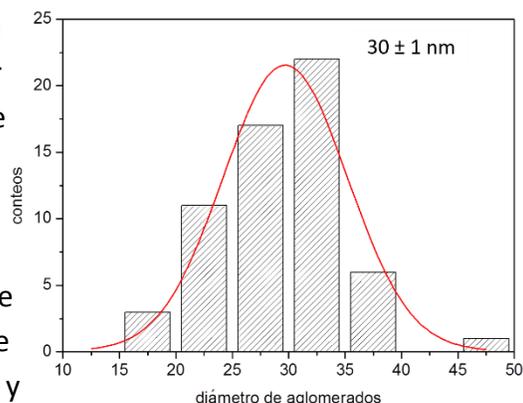


Figura 5.11 Histograma del diámetro de aglomerados de Nps CoFe_2O_4 en el composite M4.

5.4.2.2 Difracción de rayos X

El patrón DRX correspondiente a la muestra M4 se presenta en la Figura 5.12. Se identifican los picos correspondientes a la fase cúbica de la ferrita de cobalto (JCPDS N°. 22-1086) en el intervalo de 10° a 70° . Se observan dos picos que corresponden a la NCB en 14° y 22° . Esos picos pueden asignarse a los planos cristalinos $(1\bar{1}0)$ y (200) de la celulosa bacterial respectivamente [Liu et al., 2012].

Se estimó el contenido de nanocelulosa bacterial en la muestra a partir de los picos más intensos de la NCB y de la ferrita de cobalto (Figura 5.12). El porcentaje estimado de NCB en el composite es de 17%, lo que indica que la muestra M4 posee mayor cantidad de ferrita de cobalto que la muestra M3 (Figura 5.8).

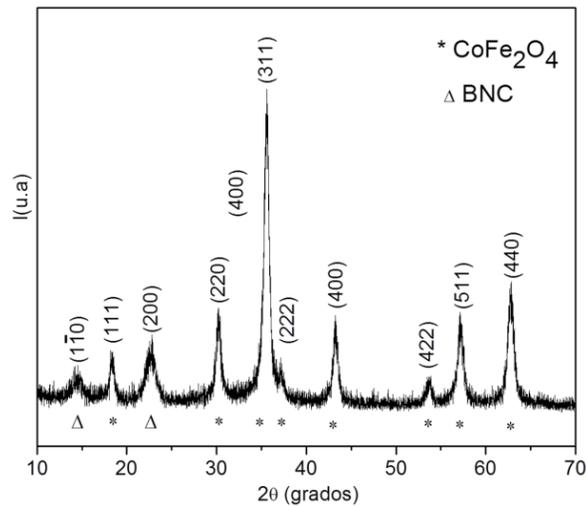


Figura 5.12 Difractograma del composite M4.

El tamaño promedio de las nanopartículas de ferrita de cobalto presentes en el composite M4 se estimó empleando la ecuación de Scherrer [Cullity & Stock, 1956] (ecuación 2.8), resultando en 13 nm, al igual que en el caso de la muestra M3. Los picos del difractograma se encuentran ensanchados y, como en el caso de la muestra M3, eso puede estar asociado a la presencia de Nps con tamaño de cristalita pequeño y una contribución amorfa de la NCB.

5.4.2.3 Magnetismo

Se realizaron mediciones de magnetización vs campo aplicado para el composite M4 (Figura 5.13). Las medidas fueron realizadas a las temperaturas de 5 K y 300 K respectivamente. La magnetización de saturación de la muestra a 5 K tiene un valor de 57,72 emu/g y a 300 K 38,86 emu/g. Si bien los valores de magnetización de saturación obtenidos son menores a los reportados para la ferrita en estado *bulk*, son lo esperado para muestras con un tamaño de cristalita pequeño, siendo ese el caso de la muestra M4, donde el tamaño estimado de nanopartícula se encuentra cercano al valor del límite superparamagnético.

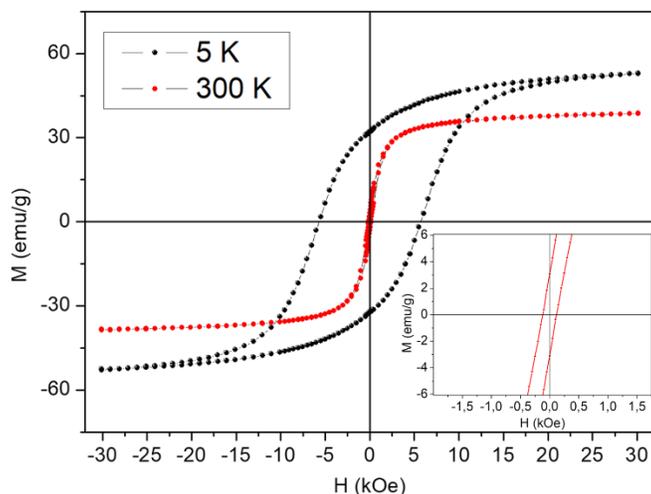


Figura 5.13 Curvas de histéresis del composite M4 a 5 y 300K; inset: zoom de la zona de bajo campo.

A partir del análisis de las curvas de histéresis se obtuvieron valores de campo coercitivo para las medidas hechas a 5 K de 5650 Oe y de 120 Oe para las medidas realizadas a 300 K. Los valores de coercitividad son relativamente bajos si se comparan con la ferrita en estado *bulk*, lo que sugiere que una parte de las nanopartículas se encuentran en régimen superparamagnético.

A modo de conclusión parcial, podemos decir que la muestra M4 tiene una microestructura con alta homogeneidad en la distribución de espacios intersticiales (porosidad) y en la distribución de nanopartículas de CoFe_2O_4 en la matriz de NCB. El número de Nps por volumen de composite es mayor que en el caso de las muestras M1, M2 y M3. Por otra parte, el composite M4 exhibe un comportamiento superparamagnético asociado al pequeño tamaño de cristalita de las nanopartículas de ferrita de cobalto que lo forman.

5.4.3 Composite M5

En este caso se realizó la síntesis de las Nps como se describió en el capítulo 2, en el interior de la celulosa bacteriana liofilizada con las características descritas en la Tabla 2.1. Se emplearon varias técnicas de caracterización que se detallan a continuación.

5.4.3.1 Estudio morfológico del composite M5

Las imágenes de microscopía obtenidas para la NCB y el composite M5 se resumen en la Figura 5.14. La Fig. 5.14a muestra una micrografía de la NCB después del proceso de liofilización. Se aprecia que la microestructura está formada por un enrejado tridimensional consistente en fibras de longitud micrométrica y diámetro en el orden de los nanómetros. Esas microfibras forman espacios intersticiales entre ellas (porosidad de la NCB). La porosidad promedio estimada para la NCB fue alrededor de 46%.

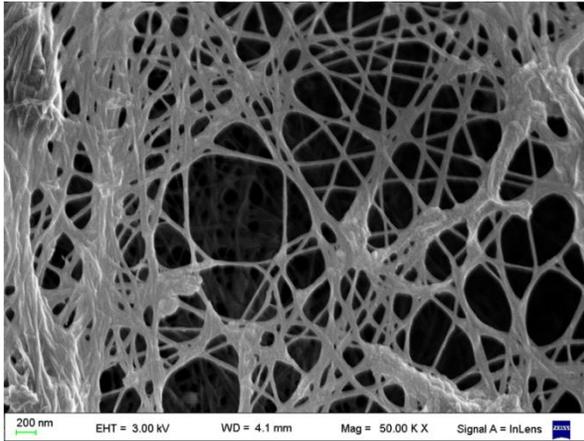
En las Figuras 5.14b-f se muestra la estructura del composite formado por una distribución compacta de aglomerados de nanopartículas de ferrita de cobalto distribuidas radialmente alrededor de las microfibras de NCB. Esa distribución da lugar a una morfología de nanotubos de CoFe_2O_4 formados a lo largo de las microfibras de NCB, teniéndolas como su eje central.

Las diferentes micrografías de la Figura 5.14 muestran, a diferentes aumentos, los detalles del enrejado tridimensional de nanotubos. Dicho enrejado deja un espacio intersticial en el orden del 20% (porosidad del composite M5). En la Figura 5.14f se aprecia con mucho detalle la característica distintiva de la muestra: la existencia de nanotubos formados por aglomerados de Nps de CoFe_2O_4 con la microfibra de NCB en su eje central. Esas microfibras interconectan los nanotubos en la totalidad del volumen del composite.

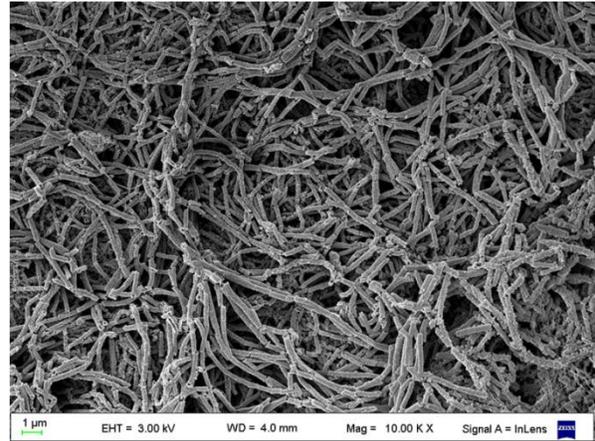
En la literatura se reporta la obtención de nanotubos de NCB recubiertos de sílica y oro [Gruber et al., 2011], de óxido de zinc (ZnO) [Korhonen et al., 2011] y de alúmina ($\alpha\text{-AlO}_2$) [Li et al., 2012]. Tales nanotubos se obtienen empleando procedimientos más complejos y técnicas de obtención más costosas. También se ha reportado la obtención de nanotubos bimetálicos de Fe y Co [Yamada et al., 2009] y nanotubos de ferritas metálicas [Yourdkhani & Caruntu, 2011] empleando técnicas más costosas, como *Atomic Layer Deposition* (ALD por su nombre en inglés). En nuestro caso, la técnica de síntesis empleada, así como las condiciones de procesamiento de la NCB, permitieron obtener nanotubos de ferrita de cobalto con una técnica simple y económica.

A partir del análisis de las micrografías SEM mediante el programa de procesamiento de imágenes *ImageJ* se determinó el diámetro promedio de las microfibras de NCB, de los nanotubos de ferrita de cobalto, y de los agregados de Nps que forman tales nanotubos. Los resultados se muestran en la Figura 5.15. Es necesario señalar que el diámetro de las microfibras es un valor aproximado debido a su torcimiento frecuente.

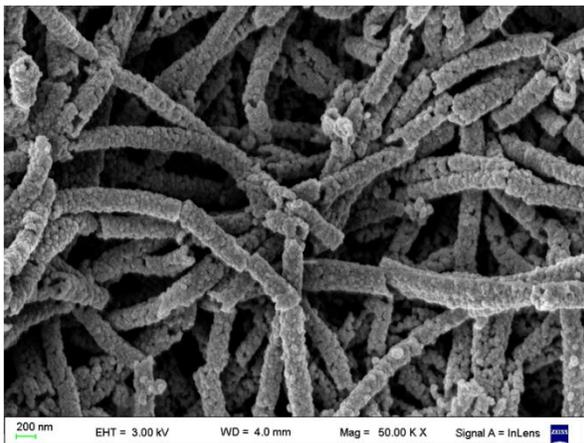
a)



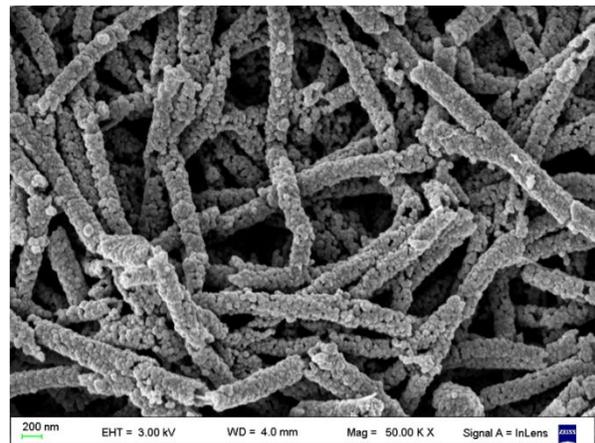
b)



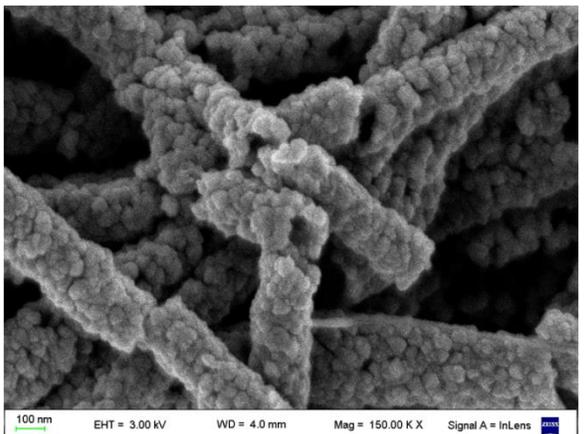
c)



d)



e)



f)

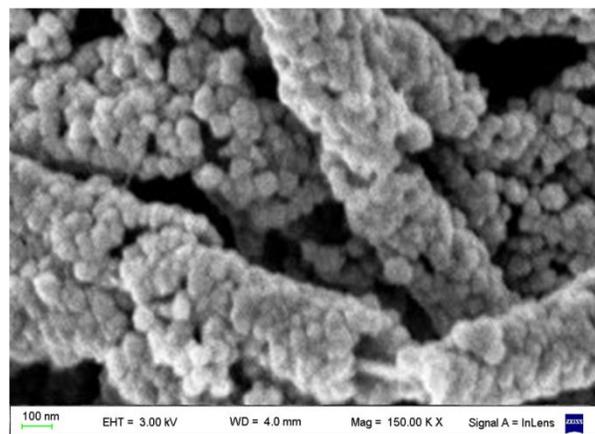


Figura 5.14 Micrografías SEM de: a) NCB liofilizada; b), c), d) composite M5; e), f) detalle de algunas áreas de la muestra de composite M5.

El análisis de las micrografías SEM de las microfibras de NCB indica una distribución de diámetro promedio entre los 28 nm y los 83 nm, valores determinados tras procesar 400 mediciones aproximadamente. A partir de ese resultado se estima que el diámetro promedio de microfibra de NCB es de $(40,4 \pm 0,3)$ nm. Por otra parte, las dimensiones promedio de los nanotubos se estimaron tras procesar 500 mediciones. La distribución de diámetro promedio de esos nanotubos se estimó entre los 120 nm y los 340 nm y el diámetro promedio estimado para ellos es de $(217,4 \pm 0,2)$ nm. De la misma forma se estimó el diámetro promedio de los agregados de nanopartículas de CoFe_2O_4 que forman los nanotubos. Después de procesar unas 300 mediciones, se determinó un valor que oscila entre 20 nm y los 100 nm. A partir de ese intervalo, se estimó que el diámetro promedio de los agregados de nanopartículas es de $(49,7 \pm 0,2)$ nm.

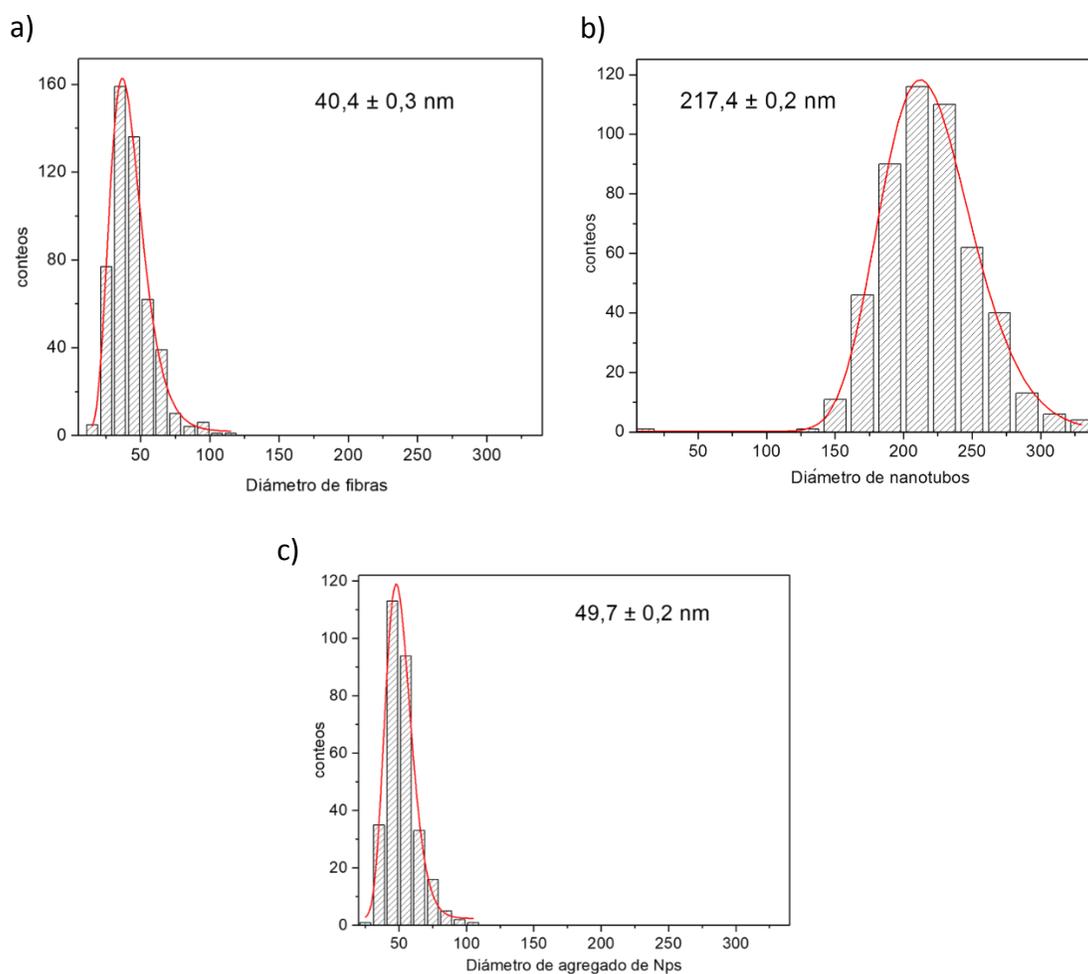


Figura 5.15 Histogramas que muestran a) diámetro promedio de microfibras; b) diámetro promedio de nanotubos; c) diámetro promedio de agregados de Nps.

La formación de los nanotubos que componen la microestructura del composite M5 se puede explicar a través de un proceso de hidratación-deshidratación de las microfibras de NCB en presencia de los precursores acuosos de la ferrita de cobalto. La NCB se hidrata en las sales precursoras, lo que provoca el hinchamiento de las microfibras, y luego los oxihidróxidos formados pueden actuar como puntos de nucleación de los aglomerados compactos de nanopartículas de CoFe_2O_4 que forman los nanotubos [Zeng et al., 2014]. En el proceso seguido, la temperatura relativamente baja usada en la síntesis contribuye a la formación de nanotubos homogéneos en toda la extensión de la NCB. Tal temperatura de síntesis hace que el proceso de nucleación y crecimiento de las nanopartículas sea lento y con pocas microtensiones. Durante el proceso de secado las microfibras de nanocelulosa inicialmente hinchadas se secan y se contraen sobre su eje central, llevando a la formación de estructuras de nanotubos huecos que tienen las microfibras de NCB en su interior (Figura 5.14f).

5.4.3.2 Difracción de rayos X

La estructura del composite M5 se analizó con la técnica de DRX. El difractograma de rayos X obtenido se muestra en la Figura 5.16. La identificación cualitativa de fases permitió determinar que las reflexiones corresponden a la fase de simetría cúbica de la ferrita de cobalto (JCPDS Nº 22-1086). En el patrón de DRX aparece, en 22° , el pico más intenso de la NCB con una intensidad en el margen de error de la técnica de medición. Ese pico puede ser asociado al plano cristalino (200) de la celulosa bacteriana [Liu et al., 2012]. A partir de la determinación cuantitativa de fases determinada por DRX se corrobora que el composite M5 tiene una alta densidad de nanopartículas de CoFe_2O_4 en su composición. El pico que corresponde a la reflexión (200) de la NCB se emplea como representativo de la fracción cristalina de la celulosa [Park, et al., 2010], la cual está en el orden del 10%.

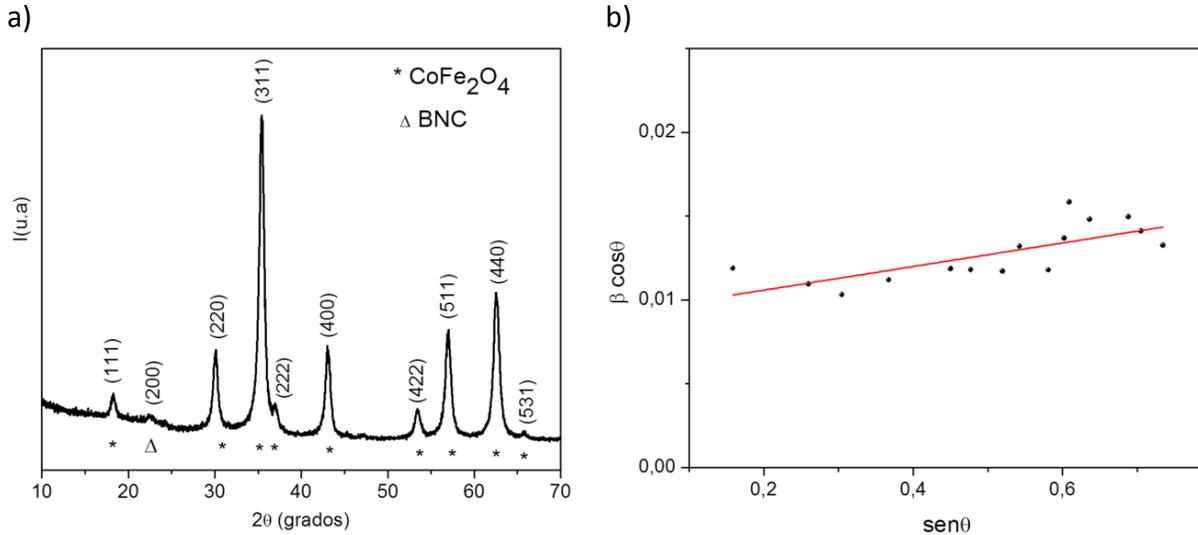


Figura 5.16 a) Difractograma del composite M5; b) Gráfico de Williamson-Hall.

El patrón de difracción de rayos X indica que existe algún desorden cristalino evidenciado por el fondo alto y los picos ensanchados. El fondo alto puede estar asociado con el porcentaje de material amorfo, que puede ser una combinación de celulosa bacterial (su porción no cristalina) y la presencia de las Nps de CoFe_2O_4 de pequeño tamaño.

Por otro lado, el ensanchamiento de los picos puede estar asociado a dos factores principales, el efecto del tamaño de cristalita y la presencia de tensiones en la red debida al efecto de las microdeformaciones. Para estimar el tamaño de cristalita se empleó la fórmula de Scherrer como se trató en la sección 2.4.3.1 del capítulo 2 [Cullity & Stock, 1956]. Empleando la aproximación de Scherrer, se determina que el tamaño de las Nps que componen los nanotubos se encuentra en el intervalo comprendido entre los 9 nm y los 13 nm, resultado similar al obtenido en el caso de los composites M3 y M4.

El método de Williamson-Hall (W-H) fue empleado para estimar las microtensiones en la red cristalina de las nanopartículas de ferrita de cobalto que forman los nanotubos. Ese procedimiento se realizó según lo descrito en la sección 2.4.3.2 del capítulo 2, y los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.16b, en la que se aprecia el gráfico de $\text{sen}\theta$ versus $\beta \cos\theta$ asociado al método W-H. El análisis lineal del gráfico de W-H correspondiente a las Nps de CoFe_2O_4 indica que el tamaño promedio de esas nanopartículas es de 15 nm, y el valor asociado a las microdeformaciones es de $1.7 \cdot 10^{-3}$. Esos valores indican que la contribución de las microdeformaciones al perfil del DRX es mínima, y que el ensanchamiento de los picos de difracción está determinado principalmente por el pequeño tamaño de nanopartícula. Ese resultado es consistente con la temperatura a la cual se obtienen los nanotubos, lo que minimiza las tensiones en la red que pueden

producirse por las microdeformaciones que podrían surgir durante la nucleación y crecimiento de la fase CoFe_2O_4 . En el caso de la muestra M5 el desorden cristalino puede estar asociado al efecto superficial originado por el pequeño tamaño de cristalita, el cual es determinado por el crecimiento limitado de las nanopartículas debido a la poca energía térmica involucrada en el proceso de formación de los nanotubos.

5.4.3.3 Espectroscopía Mössbauer

Para complementar los estudios estructurales se realizaron estudios de espectroscopía Mössbauer. El espectro Mössbauer obtenido se muestra en la Figura 5.17. Los datos experimentales fueron ajustados con dos sextetos (interacciones magnéticas) y un doblete (interacción cuadrupolar). El sexteto 1 corresponde a los átomos de Fe^{3+} ubicados en sitios octaédricos (sitios B) de la ferrita de cobalto, mientras que el sexteto 2 corresponde a los átomos de Fe^{3+} que se encuentran en entornos tetraédricos (sitios A) [Rechenberg & Tourinho, 1991].

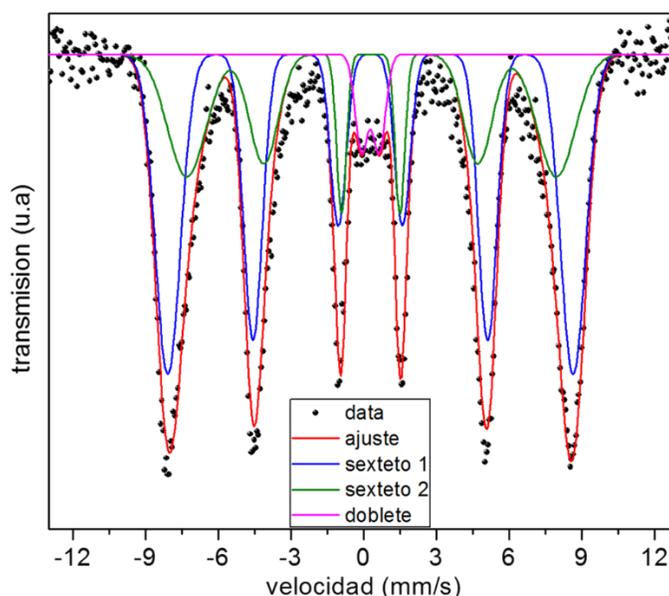


Figura 5.17 Espectro Mössbauer del composite M5.

La Tabla 5.2 muestra los valores obtenidos de campos magnéticos hiperfinos H_{HF} , ensanchamiento de líneas Γ , el corrimiento isomérico δ , el desdoblamiento cuadrupolar Δ y el área ocupada por el Fe^{3+} en sitios octaédricos y tetraédricos respectivamente A.

Tabla 5.2 Parámetros Mössbauer extraídos del ajuste del composite M5.

	H_{HF} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
Sexteto 1	51,9	0,33	0,006	1,5	60,4
Sexteto 2	47,4	0,28	0,036	2,2	35,0
Doblete	-	0,27	0,720	0,4	4,6

Se analizó la intensidad relativa de los subspectros Mössbauer para determinar las poblaciones de hierro en los diferentes sitios cristalinos y estimar el grado de orden del cristal. Para ello, se estimó la distribución de los cationes en la espinela a partir del espectro correspondiente a la fórmula $(Co_{0.27}Fe_{0.73})[Co_{0.73}Fe_{1.27}]O_4$, donde los paréntesis y corchetes denotan los sitios catiónicos de coordinación tetraédrica (sitios A) y octaédrica (sitios B), respectivamente. El análisis corrobora que la fase que forma los nanotubos es una ferrita espinela de tipo inversa. El ensanchamiento en las líneas indica una diversidad de ambientes para el átomo sonda. Particularmente el sitio A es el más afectado. Como consecuencia el desdoblamiento cuadrupolar para ese sitio es más alto, lo que indica un ambiente más distorsionado para el Fe^{3+} . Como no fue detectada ninguna impureza de fases en la caracterización por DRX, la presencia del doblete puede ser atribuida a una fracción de Nps $CoFe_2O_4$ en un régimen magnético distinto. Los parámetros hiperfinos del doblete son típicos de Nps de ferrita de cobalto en régimen superparamagnético, algo característico de muestras con pequeño tamaño de cristalita. Al respecto, existen reportes en la literatura sobre nanopartículas de $CoFe_2O_4$ con comportamiento superparamagnético por encima del valor crítico de los 9 nm [Vandenberghé & De Grave, 1989]. En concordancia con los resultados de DRX, la espectroscopía Mössbauer confirma la presencia de una sola fase inorgánica a base de hierro.

5.4.3.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

La técnica de análisis termogravimétrico (TGA) fue empleada para examinar la estabilidad térmica del composite M5 y para estimar la fracción de NCB que queda en el interior del mismo. Los resultados se muestran en la Figura 5.18. Se reportan en comparación con la NCB liofilizada y las Nps $CoFe_2O_4$.

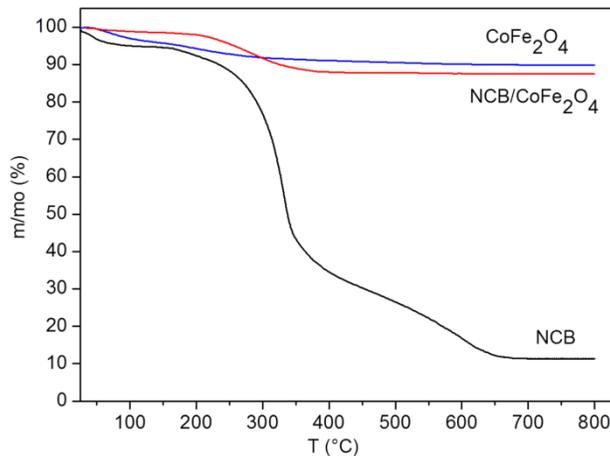


Figura 5.18 Curvas TGA para la NCB liofilizada (negro); Nps ferrita de cobalto (azul); composite M5 (rojo).

La curva de TGA de la NCB liofilizada muestra tres pérdidas de peso que resultan en un 11.4 % de residuo final. La primera pérdida de masa ($\approx 5\%$) que está asociada con la pérdida de humedad remanente en la NCB, ocurre entre la temperatura ambiente y los 130°C . La segunda, caracterizada por una T_{max} de 330°C , se puede asociar a la descomposición principal de la celulosa [Barud et al., 2011; Nata et al., 2011]. Extendiendo el análisis de TGA hasta 800°C se evidencia la presencia de una tercera pérdida de masa más pequeña entre 450°C y 600°C , que ha sido previamente atribuida a la degradación de las cadenas poliméricas y de la estructura cíclica de seis miembros pirano [Chen et al., 2011].

En el intervalo de temperaturas ensayado, las Nps de CoFe_2O_4 muestran un 10% de pérdida de masa. Esa pérdida observada entre temperatura ambiente y 150°C está asociada con la evaporación de agua remanente (4,5%), pero la observada a mayores temperaturas puede atribuirse a la eliminación de agua intersticial y a las reacciones de dehidroxilación y condensación de los hidróxidos y oxihidróxidos metálicos remanentes [Yourdkhani & Caruntu, 2011].

La curva TGA correspondiente al composite M5 exhibe una pérdida de masa inicial de 1,3% que se debe a la humedad remanente, seguida por una sola pérdida de masa con una T_{max} de 294°C asignada a la descomposición de la NCB del composite. El hecho de que el valor de T_{max} de descomposición de la NCB resulte más bajo de lo esperado puede estar asociado al reducido número de enlaces de hidrógeno efectivos entre las microfibras de NCB cuando se rodean de los nanotubos de CoFe_2O_4 . La fracción de muestra restante a 800°C es de un 87,6%. Si asumimos que los componentes del composite se descomponen de forma similar a sus curvas individuales de TGA, el contenido de NCB que queda en los nanotubos se puede estimar alrededor de un 3%.

5.4.3.5 Magnetismo

Con el objetivo de determinar el comportamiento magnético del composite M5 obtenido se midió su curva de histéresis y el comportamiento de la magnetización en función de la temperatura. En la Figura 5.19 se muestran las gráficas de magnetización en función del campo aplicado a 300 K y a 5 K (Figura 5.19a) y de magnetización en función de la temperatura (ZFC-FC) a diferentes campos aplicados (Figura 5.19b).

La curva de histéresis de la muestra medida a temperatura ambiente, posee una coercitividad (H_c) de 292 Oe y una magnetización de saturación (M_s) de 59 emu/g (Figura 5.19a). A pesar de que el valor de la coercitividad es menor que el esperado para la ferrita de cobalto en *bulk* a 300K, la magnetización de saturación es cercana a la del material *bulk* (980 Oe y 65 emu/g, respectivamente) [Wohlfarth, 1980]. Eso puede ser explicado por la presencia de una fracción de Nps CoFe_2O_4 que se encuentran en estado superparamagnético. Como se ha mencionado antes, el tamaño crítico de nanopartícula de CoFe_2O_4 para que ocurra la relajación superparamagnética oscila entre los 4 nm y los 9 nm [Ersen et al., 2008; Kim et al., 2003].

Los valores de M_s y H_c a 300K medidos para los nanotubos de CoFe_2O_4 obtenidos no difieren significativamente de los obtenidos en Nps individuales (crecidas sin la plantilla de nanocelulosa), lo que indica que la matriz de nanocelulosa bacteriana no cambia las propiedades magnéticas y sólo actúa como una plantilla para la producción de una estructura específica [Sharifi et al., 2012].

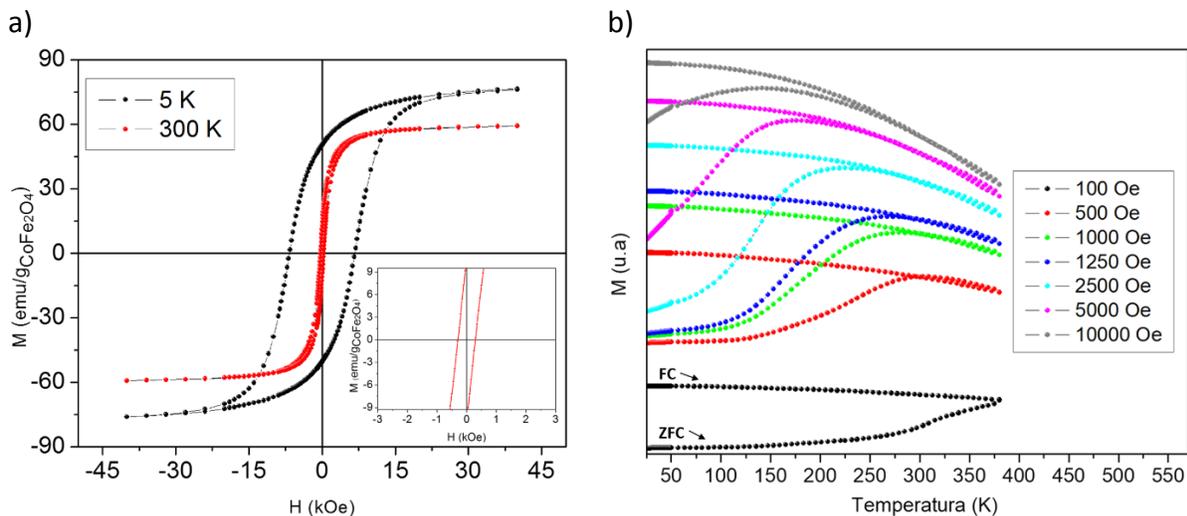


Figura 5.19 a) Curva de histéresis de la muestra M5 a 5K y 300K; inset: muestra la coercitividad a 300 K; b) Curvas ZFC-FC del composite M5 a diferentes campos.

Teniendo en cuenta los resultados de DRX, el tamaño de cristalita promedio estimado para las Nps de la muestra M5 está cerca del tamaño crítico para el régimen superparamagnético. Las curvas de histéresis a 5K revelan que tanto la coercitividad como la magnetización muestran un aumento considerable con respecto a los valores correspondientes a temperatura ambiente (6685 Oe y 76 emu/g, respectivamente).

Por otra parte, se registraron las curvas de magnetización en función de la temperatura, aumentando el campo aplicado desde 100 Oe hasta 10000 Oe (Figura 5.19b). Se aprecia que los valores de temperatura de bloqueo (T_B) se van corriendo gradualmente de 350K a 150K a medida que se aplica un campo mayor. En el caso de la medida a menor campo se observa que la T_B se puede estimar cerca de los 350 K. Por encima de esa temperatura, la energía de activación térmica supera la de anisotropía (E_a) y la magnetización de cada nanopartícula comienza a fluctuar entre las dos direcciones del eje fácil de magnetización. El hecho de que a campos bajos se obtengan esos valores de T_B se encuentra en concordancia con lo reportado en la literatura para las Nps de ferrita de cobalto de pequeños tamaños [Zhang et al., 2011]. Las mediciones al campo más bajo reflejan que una fracción de las Nps se encuentra en estado superparamagnético, como se pudo comprobar con la técnica de espectroscopía Mössbauer. A medida que aumenta el campo aplicado resulta menos costoso, en términos energéticos, igualar el tiempo de relajación de la magnetización al tiempo característico de la medición, y como consecuencia los valores de temperatura de bloqueo se hacen menores.

A modo de conclusión parcial, se puede decir que es posible obtener nanotubos de ferrita de cobalto en una matriz de nanocelulosa bacteriana mediante el método de coprecipitación. Los nanotubos de CoFe_2O_4 obtenidos poseen un diámetro promedio estimado de 217 nm y están formados por aglomerados de nanopartículas con tamaños entre los 9 nm y los 15 nm. Las nanopartículas que forman los nanotubos presentan cierto desorden cristalino debido al pequeño tamaño de cristalita y en menor medida a las microdeformaciones de la red. Los nanotubos tienen comportamiento superparamagnético.

5.5 Conclusiones del capítulo

Se obtuvieron varias muestras de composite de ferrita de cobalto y NCB variando las condiciones experimentales de preparación. Las muestras obtenidas se caracterizaron con difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), y magnetismo. Para el caso del composite correspondiente a la muestra M5 también se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) y espectroscopía Mössbauer.

Añadiendo las Nps en las etapas 1 y 2 del proceso de obtención de la nanocelulosa bacterial se pueden obtener composites, pero con una baja inclusión de Nps en el interior de la matriz polimérica. Realizando la síntesis de las Nps en el interior de la NCB (modificando las etapas 3 y 4) es posible obtener composites con cantidades variables de Nps. Las Nps que poseen los composites M3, M4 y M5 no modifican sus propiedades por estar incluidas en la matriz de NCB. La cantidad de Nps dentro de esos composites se puede variar según se realice el proceso de secado de la nanocelulosa bacterial. Los composites obtenidos en el molde de NCB tienen una fracción de las nanopartículas magnéticas en estado superparamagnético.

En el caso del composite M5 se obtuvieron nanotubos de CoFe_2O_4 mediante coprecipitación utilizando nanocelulosa bacterial como molde. La técnica empleada para obtener los nanotubos de ferrita de cobalto es una ruta simple de síntesis. Las características de la NCB influyen en la microestructura del composite, así como en el contenido y la distribución de las Nps de ferrita de cobalto.

CAPÍTULO 6 Conclusiones y Recomendaciones

6.1 Conclusiones

Se obtuvieron nanopartículas de ferrita de cobalto de diferentes tamaños y se caracterizaron desde el punto de vista estructural, morfológico y magnético utilizando diversas técnicas. El método de síntesis empleado es simple y económico, y permite la reproducibilidad de las Nps en un intervalo de tamaños si se regulan las condiciones de la síntesis y los tratamientos térmicos posteriores. Se estudió la influencia del tamaño de las Nps de CoFe_2O_4 en su estructura y propiedades, y el efecto del desorden por superficie generado cuando las Nps son muy pequeñas. Se estudiaron las Nps como adsorbentes empleando contaminantes modelos tanto inorgánicos (As (III) y As (V)) como orgánicos (azul de metileno). Las nanopartículas poseen una capacidad de adsorción moderada de esos dos contaminantes modelos. En el caso de las Nps más pequeñas poseen una mejor capacidad de adsorción de As (III) y As (V). En el caso del contaminante orgánico las Nps de tamaños extremos (2 nm y 51 nm) poseen un comportamiento similar en la adsorción de colorante. Frente a la adsorción de esos dos contaminantes, las Nps muestran una capacidad de adsorción moderada que puede estar ligada con el hecho de que se encuentran sin estar soportadas en ninguna matriz y aglomeradas producto de la propia técnica de síntesis.

Se obtuvieron composites de Nps de ferrita de cobalto y quitosano mediante una técnica de síntesis simple. Estos fueron caracterizados morfológica, estructural y magnéticamente empleando varias técnicas. Los composites se sometieron a un proceso de liofilización resultando más óptimo liofilizar durante 48 h ya que permite obtener estructuras más porosas lo cual favorece la adsorción. El composite con mejores propiedades de adsorción de azul de metileno fue el que se preparó con 10 % de Nps. La isoterma de adsorción a 25°C correlaciona con el modelo de Langmuir. Los composites poseen un valor de magnetización de saturación apropiado para utilizar operaciones unitarias sencillas en la remoción de estos una vez agotada su capacidad de adsorción.

Se obtuvieron composites de Nps de CoFe_2O_4 y nanocelulosa bacteriana que varían en su composición en función de la técnica de síntesis empleada. Con la precipitación de las sales precursoras de la ferrita en la matriz de NCB liofilizada por 48h, se obtuvo un composite de nanotubos de ferrita de cobalto y NCB. Los composites obtenidos fueron caracterizados desde el punto de vista estructural, morfológico y magnético. Variando las condiciones de

síntesis y las condiciones de liofilización se pueden obtener composites de distinto contenido de Nps de CoFe_2O_4 y NCB. El composite compuesto por nanotubos de CoFe_2O_4 y NCB posee características magnéticas adecuadas para ser empleado en diversas aplicaciones tecnológicas.

6.2 Recomendaciones

Emplear las Nps de CoFe_2O_4 soportadas en una matriz polimérica rica en grupos funcionales afines a los contaminantes modelos que se empleen para estudiar la adsorción.

Obtener los composites de Nps de CoFe_2O_4 y quitosano en forma de películas y estudiar las propiedades mecánicas respecto del quitosano solo obtenido con la misma geometría.

Estudiar la remoción de colorante por parte del composite de Nps de CoFe_2O_4 y quitosano en un proceso continuo utilizando una columna de lecho fijo rellena con los bastones de composite.

Estudiar la versatilidad de la NCB como matriz para obtener nanotubos de otras fases inorgánicas de interés.

Probar la obtención de composites poliméricos de Nps de CoFe_2O_4 con otras matrices poliméricas conductoras y así combinar esas propiedades con las propiedades magnéticas de la ferrita de cobalto.

Referencias

- Abbasi, M. (2017). Synthesis and characterization of magnetic nanocomposite of chitosan/SiO₂/carbon nanotubes and its application for dyes removal. *Journal of Cleaner Production*, *145*, 105–13.
- Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). Physical chemistry of surfaces. Wiley.
- Ahmad, F., & Zhou, Y. (2017). Pitfalls and Challenges in Nanotoxicology: A Case of Cobalt Ferrite (CoFe₂O₄) Nanocomposites. *Chemical Research in Toxicology*, *30*, 492–507.
- Ai, L., Li, M., & Li, L. (2011). Adsorption of methylene blue from aqueous solution with activated carbon/cobalt ferrite/alginate composite beads: Kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Journal of Chemical and Engineering Data*, *56*, 3475–83.
- Allen, S. J., McKay, G., & Porter, J. F. (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, *280*, 322–33.
- Andreozzi, G. B., Princivalle, F., Skogby, H., & Della Giusta, A. (2000). Cation ordering and structural variations with temperature in MgAl₂O₄ spinel: An X-ray single-crystal study. *American Mineralogist*, *85*, 1164–71.
- Andriola Silva, A. K., Di Corato, R., Gazeau, F., Pellegrino, T., & Wilhelm, C. (2012). Magnetophoresis at the nanoscale: tracking the magnetic targeting efficiency of nanovectors. *Nanomedicine*, *7*, 1713–27.
- Annabi, N., Nichol, J. W., Zhong, X., Ji, C., Koshy, S., Khademhosseini, A., & Dehghani, F. (2010). Controlling the Porosity and Microarchitecture of Hydrogels for Tissue Engineering. *Tissue Engineering Part B: Reviews*, *16*, 371–83.
- Aranaz, I., Gutiérrez, M. C., Ferrer, M. L., & Del Monte, F. (2014). Preparation of chitosan nanocomposites with a macroporous structure by unidirectional freezing and subsequent freeze-drying. *Marine Drugs*, *12*, 5619–42.
- Assa, F., Jafarizadeh-Malmiri, H., Ajamein, H., Vaghari, H., Anarjan, N., Ahmadi, O., & Berenjian, A. (2017). Chitosan magnetic nanoparticles for drug delivery systems. *Critical Reviews in Biotechnology*, *37*, 492–509.
- Ayyappan, S., Philip, J., & Raj, B. (2009). A facile method to control the size and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, *115*, 712–7.
- Baldi, G., Bonacchi, D., Innocenti, C., Lorenzi, G., & Sangregorio, C. (2007). Cobalt ferrite nanoparticles: The control of the particle size and surface state and their effects on magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *311*, 10–6.
- Barud, H. S., Ribeiro, C. A., Capela, J. M. V., Crespi, M. S., Ribeiro, S. J. L., & Messadeq, Y. (2011). Kinetic parameters for thermal decomposition of microcrystalline, vegetal, and bacterial cellulose. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *105*, 421–6.
- Bée, A., Obeid, L., Mbolantenaina, R., Welschbillig, M., & Talbot, D. (2017). Magnetic chitosan/clay beads: A magsorbent for the removal of cationic dye from water. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *421*, 59–64.
- Belgacem, M. N., & Gandini, A. (2008). Monomers, polymers and composites from renewable resources. (M. N. Belgacem, & A. Gandini, Eds.). Elsevier.
- Beveridge, J. S., Stephens, J. R., & Williams, M. E. (2011). The Use of Magnetic Nanoparticles in Analytical

Chemistry. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 4, 251–73.

- Blanco-Gutierrez, V., Gallastegui, J. A., Bonville, P., Torralvo-Fernández, M. J., & Sáez-Puche, R. (2012). MFe₂O₄ (M: Co²⁺, Ni²⁺) nanoparticles: Mössbauer and X-ray absorption spectroscopies studies and high-temperature superparamagnetic behavior. *Journal of Physical Chemistry C*, 116, 24331–9.
- Brunauer, E., Emmett, S., & Teller, P. H. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309–19.
- Bulut, E., Özacar, M., & Şengil, I. A. (2008). Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115, 234–46.
- Buschow, K. H. J. (2006). Handbook of magnetic materials. Vol. 16. Elsevier North Holland.
- Carta, D., Casula, M. F., Mountjoy, G., Corrias, A., Fayek, M. K., Kostikas, A., Harris, V. G., Vittoria, C., & Harris, V. G. (2008). Formation and cation distribution in supported manganese ferrite nanoparticles: an X-ray absorption study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 3108.
- Castro, C., Zuluaga, R., Putaux, J. L., Caro, G., Mondragon, I., & Gañán, P. (2011). Structural characterization of bacterial cellulose produced by *Gluconacetobacter swingsii* sp. from Colombian agroindustrial wastes. *Carbohydrate Polymers*, 84, 96–102.
- Chandra, G., Srivastava, R. C., Reddy, V. R., & Agrawal, H. M. (2017). Effect of sintering temperature on magnetization and Mössbauer parameters of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 427, 225–9.
- Chang, P. R., Jian, R., Yu, J., & Ma, X. (2010). Fabrication and characterisation of chitosan nanoparticles/plasticised-starch composites. *Food Chemistry*, 120, 736–40.
- Chao, L., Zou, B., Rondinone, A. J., & Zhang, Z. J. (2000). Chemical Control of Superparamagnetic Properties of Magnesium and Cobalt Spinel Ferrite Nanoparticles through Atomic Level Magnetic Couplings. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 6263–6267.
- Charreau, H., L. Foresti, M., & Vazquez, A. (2013). Nanocellulose Patents Trends: A Comprehensive Review on Patents on Cellulose Nanocrystals, Microfibrillated and Bacterial Cellulose. *Recent Patents on Nanotechnology*, 7, 56–80.
- Chen, J.-P., Yang, P.-C., Ma, Y.-H., & Wu, T. (2011). Characterization of chitosan magnetic nanoparticles for in situ delivery of tissue plasminogen activator. *Carbohydrate Polymers*, 84, 364–72.
- Cohen, M. U. (1935). Precision lattice constants from x-ray powder photographs. *Review of Scientific Instruments*, 6, 68–74.
- Conzatti, G., Faucon, D., Castel, M., Ayadi, F., Cavalie, S., & Tourrette, A. (2017). Alginate / chitosan polyelectrolyte complexes : a comparative study of the influence of the drying step on physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, 172, 142–51.
- Crini, G., & Badot, P. M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, 33, 399–447.
- Cullity, B. D., & Stock, S. R. (1956). Elements of X-Ray diffraction. *Addison-Wesley metallurgy series*. Addison-Wesley.
- Cussler, E. L. (2009). Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems. *Engineering* (Vol. 2). Cambridge University Press.

- Daou, T. J., Pourroy, G., Bégin-Colin, S., Grenèche, J. M., Ulhaq-Bouillet, C., Legaré, P., Bernhardt, P., Leuvrey, C., & Rogez, G. (2006). Hydrothermal synthesis of monodisperse magnetite nanoparticles. *Chemistry of Materials*, *18*, 4399–404.
- de Britto, D., & Campana-Filho, S. P. (2007). Kinetics of the thermal degradation of chitosan. *Thermochimica Acta*, *465*, 73–82.
- De La Figuera, J., Quesada, A., Martín-García, L., Sanz, M., Oujja, M., Rebollar, E., Castillejo, M., Prieto, P., Muñoz-Martín, Á., Aballe, L., & Marco, J. F. (2015). Self-organized single crystal mixed magnetite/cobalt ferrite films grown by infrared pulsed-laser deposition. *Applied Surface Science*, *359*, 480–5.
- Dey, A., Singh, R., & Purkait, M. K. (2014). Cobalt ferrite nanoparticles aggregated schwertmannite: A novel adsorbent for the efficient removal of arsenic. *Journal of Water Process Engineering*, *3*, 1–9.
- Diab, M. A., El-Sonbati, A. Z., El-dien, I. M., & Bader, D. M. D. (2013). Thermal stability and degradation of chitosan modified with phenylacetic acid. *Korean Journal of Chemical Engineering*, *30*, 1966–71.
- El-Okri, M. M., Salem, M. A., Salim, M. S., El-Okri, R. M., Ashoush, M., & Talaat, H. M. (2011). Synthesis of cobalt ferrite nano-particles and their magnetic characterization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *323*, 920–6.
- Elwakeel, K. Z. (2009). Removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions using magnetic chitosan resins. *Journal of Hazardous Materials*, *167*, 383–92.
- Ersen, O., Bégin, S., Houllé, M., Amadou, J., Janowska, I., Grenèche, J. M., Crucifix, C., & Pham-Huu, C. (2008). Microstructural investigation of magnetic CoFe_2O_4 nanowires inside carbon nanotubes by electron tomography. *Nano Letters*, *8*, 1033–40.
- Fa-Shen, L., Rong-Jie, Z., Jian-Zhong, L., & Zheng, Y. (1988). Mössbauer study of $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ fine particles prepared by the glass-ceramic method. *Hyperfine Interactions*, *41*, 491–4.
- Fan, C., Li, K., Li, J., Ying, D., Wang, Y., & Jia, J. (2017). Comparative and competitive adsorption of Pb(II) and Cu(II) using tetraethylenepentamine modified chitosan/ CoFe_2O_4 particles. *Journal of Hazardous Materials*, *326*, 211–20.
- Ferreira, T. A. S., Waerenborgh, J. C., Mendonça, M. H., Nunes, M. R., & Costa, F. M. (2003). Structural and morphological characterization of FeCo_2O_4 and CoFe_2O_4 spinels prepared by a coprecipitation method. *Solid State Sciences*, *5*, 383–92.
- Fiamingo, A., Montebault, A., Boitard, S.-E., Naemetalla, H., Agbulut, O., Delair, T., Campana-Filho, S. P., Menasché, P., & David, L. (2016). Chitosan Hydrogels for the Regeneration of Infarcted Myocardium: Preparation, Physicochemical Characterization, and Biological Evaluation. *Biomacromolecules*, *17*, 1662–72.
- Foo, K. Y., & Hameed, B. H. (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal*, *156*, 2–10.
- Foresti, M. L., Vázquez, A., & Boury, B. (2017). Applications of bacterial cellulose as precursor of carbon and composites with metal oxide, metal sulfide and metal nanoparticles: A review of recent advances. *Carbohydrate Polymers*, *157*, 447–67.
- Franco, A., & Silva, F. C. (2010). High temperature magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letters*, *96*, 2010–3.
- Freundlich, U. (1906). Die adsorption in lösungen. *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie (Leipzig)*, *57*, 385–470.

- Fu, J., Zhang, J., Peng, Y., Zhao, J., Tan, G., Mellors, N. J., Xie, E., & Han, W. (2012). Unique magnetic properties and magnetization reversal process of CoFe₂O₄ nanotubes fabricated by electrospinning. *Nanoscale*, *4*, 3932.
- Fu, W., Yang, H., Li, M., Li, M., Yang, N., & Zou, G. (2005). Anatase TiO₂ nanolayer coating on cobalt ferrite nanoparticles for magnetic photocatalyst. *Materials Letters*, *59*, 3530–4.
- Funes, A., de Vicente, J., & de Vicente, I. (2017). Synthesis and characterization of magnetic chitosan microspheres as low-density and low-biototoxicity adsorbents for lake restoration. *Chemosphere*, *171*, 571–9.
- Gao, Q., Hong, G., Ni, J., Wang, W., Tang, J., & He, J. (2009). Uniaxial anisotropy and novel magnetic behaviors of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared in a magnetic field. *Journal of Applied Physics*, *105*, 07A516.
- Gatenholm, P., & Klemm, D. (2010). Bacterial nanocellulose as a renewable material for biomedical applications. *MRS Bulletin*, *35*, 208–13.
- Ghanadzadeh, A., Zeini, A., Kashef, A., & Moghadam, M. (2008). Concentration effect on the absorption spectra of oxazine1 and methylene blue in aqueous and alcoholic solutions. *Journal of Molecular Liquids*, *138*, 100–6.
- Gomaa, Y. A., El-Khordagui, L. K., Boraie, N. A., & Darwish, I. A. (2010). Chitosan microparticles incorporating a hydrophilic sunscreen agent. *Carbohydrate Polymers*, *81*, 234–42.
- Goya, G. F., Rechenberg, H. R., & Jiang, J. Z. (1998). Structural and magnetic properties of ball milled copper ferrite. *Journal of Applied Physics*, *84*, 1101–8.
- Gruber, S., Taylor, R. N. K., Scheel, H., Greil, P., & Zollfrank, C. (2011). Cellulose-biotemplated silica nanowires coated with a dense gold nanoparticle layer. *Materials Chemistry and Physics*, *129*, 19–22.
- Gu, Y., Liu, X., Niu, T., & Huang, J. (2010). Superparamagnetic hierarchical material fabricated by protein molecule assembly on natural cellulose nanofibres. *Chemical Communications*, *46*, 6096.
- Guimarães, A. P. (2009). Principles of Nanomagnetism. Springer, Cham. Retrieved from <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-01482-6>
- Guo, W., Xu, L., Li, F., Xu, B., Yang, Y., Liu, S., & Sun, Z. (2010). Chitosan-assisted fabrication and electrocatalytic activity of the composite film electrode of heteropolytungstate/carbon nanotubes. *Electrochimica Acta*, *55*, 1523–7.
- Haghsereht, F., & Lu, G. Q. (1998). Adsorption Characteristics of Phenolic Compounds onto Coal-Reject-Derived Adsorbents. *Energy & Fuels*, *12*, 1100–7.
- Han, J., Zhou, Z., Yin, R., Yang, D., & Nie, J. (2010). Alginate-chitosan/hydroxyapatite polyelectrolyte complex porous scaffolds: Preparation and characterization. *International Journal of Biological Macromolecules*, *46*, 199–205.
- Harikishore, D., Reddy, K., & Lee, S. M. (2013). Application of magnetic chitosan composites for the removal of toxic metal and dyes from aqueous solutions. *Advances in Colloid and Interface Science*, *201–202*, 68–93.
- Hassan-Nejad, M., Ganster, J., Bohn, A., Pinnow, M., & Volkert, B. (2009). Bio-Based Nanocomposites of Cellulose Acetate and Nano-Clay with Superior Mechanical Properties. *Macromolecular Symposia*, *280*, 123–9.
- Henderson, C. M. B., Charnock, J. M., & Plant, D. A. (2007). Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite

- spinels: a multi-element EXAFS study. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *19*, 76214.
- Hjøllum, J. í, & Madsen, M. B. (2009). Fit;o) - A Mössbauer spectrum fitting program. Computational Physics, Cornell University Library.
- Ho, M. H., Kuo, P. Y., Hsieh, H. J., Hsien, T. Y., Hou, L. T., Lai, J. Y., & Wang, D. M. (2004). Preparation of porous scaffolds by using freeze-extraction and freeze-gelation methods. *Biomaterials*, *25*, 129–38.
- Hoffman, A. S. (2002). Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, *54*, 3–12.
- Hu, W., Chen, S., Yang, J., Li, Z., & Wang, H. (2014). Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites. *Carbohydrate Polymers*, *101*, 1043–60.
- Hua, Z. H., Chen, R. S., Li, C. L., Yang, S. G., Lu, M., Gu, B. X., & Du, Y. W. (2007). CoFe₂O₄ nanowire arrays prepared by template-electrodeposition method and further oxidization. *Journal of Alloys and Compounds*, *427*, 199–203.
- Huang, H.-C., Chen, L.-C., Lin, S.-B., Hsu, C.-P., & Chen, H.-H. (2010). In situ modification of bacterial cellulose network structure by adding interfering substances during fermentation. *Bioresource Technology*, *101*, 6084–91.
- Iguchi, M., Yamanaka, S., & Budhiono, A. (2000). Bacterial cellulose: a masterpiece of nature's arts. *Journal of Materials Science*, *35*, 261–70.
- Ikeda, T., Ikeda, K., Yamamoto, K., Ishizaki, H., Yoshizawa, Y., Yanagiguchi, K., Yamada, S., & Hayashi, Y. (2014). Fabrication and characteristics of chitosan sponge as a tissue engineering scaffold. *BioMed Research International*, *2014*, 8.
- Jayakumar, R., Menon, D., Manzoor, K., Nair, S. V, & Tamura, H. (2010). Biomedical applications of chitin and chitosan based nanomaterials-A short review. *Carbohydrate Polymers*, *82*, 227–32.
- Jiang, X., Sun, Y., Liu, L., Wang, S., & Tian, X. (2014). Adsorption of C.I. reactive blue 19 from aqueous solutions by porous particles of the grafted chitosan. *Chemical Engineering Journal*, *235*, 151–7.
- Jolivet, J.-P., Chanéac, C., & Tronc, E. (2004). Iron oxide chemistry. From molecular clusters to extended solid networks. *Chem. Commun.*, 477–83.
- Jolivet, J.-P., Henry, M., & Livage, J. (2000). Metal oxide chemistry and synthesis : from solution to solid state. (Wiley-Blackwell, Ed.), Wiley. John Wiley.
- Julkapli, N. M., Akil, H., & Ahmad, Z. (2011). Preparation , Properties and Applications of Chitosan-Based Biocomposites / Blend Materials : A Review. *Composite Interfaces*, *18*, 449–507.
- Kamari, A., Ngah, W. S. W., Chong, M. Y., & Cheah, M. L. (2009). Sorption of acid dyes onto GLA and H₂SO₄ cross-linked chitosan beads. *Desalination*, *249*, 1180–9.
- Kanjanamosit, N., Muangnapoh, C., & Phisalaphong, M. (2010). Biosynthesis and characterization of bacteria cellulose-alginate film. *Journal of Applied Polymer Science*, *115*, 1581–8.
- Kaş, H. S. (1997). Chitosan: properties, preparations and application to microparticulate systems. *Journal of Microencapsulation*, *14*, 689–711.
- Kasper, J. C., & Friess, W. (2011). The freezing step in lyophilization: Physico-chemical fundamentals, freezing methods and consequences on process performance and quality attributes of biopharmaceuticals. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, *78*, 248–63.

- Kassem, M. A. A., ElMeshad, A. N., & Fares, A. R. (2015). Lyophilized sustained release mucoadhesive chitosan sponges for buccal bupirone hydrochloride delivery: formulation and in vitro evaluation. *AAPS PharmSciTech*, *16*, 537–47.
- Keshk, S., & Sameshima, K. (2006). The utilization of sugar cane molasses with/without the presence of lignosulfonate for the production of bacterial cellulose. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *72*, 291–6.
- Khorrami, S. A., & Manuchehri, Q. S. (2013). Magnetic Properties of Cobalt Ferrite synthesized by Hydrothermal and Co-precipitation Methods : A Comparative Study, *23*, 15–23.
- Kim, D. Y., Nishiyama, Y., & Kuga, S. (2002). Surface acetylation of bacterial cellulose. *Cellulose*, *9*, 361–7.
- Kim, Y., Kim, D., & Lee, C. S. (2003). Synthesis and characterization of CoFe₂O₄ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Physica B: Condensed Matter*, *337*, 42–51.
- Kittinaovarat, S., Kansomwan, P., & Jiratumnukul, N. (2010). Chitosan/modified montmorillonite beads and adsorption Reactive Red 120. *Applied Clay Science*, *48*, 87–91.
- Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindstrom, T., Ankerfors, M., Gray, D., & Dorris, A. (2011). Nanocelluloses: A new family of nature-based materials. *Angewandte Chemie - International Edition*, *50*, 5438–66.
- Klika, Z., Čapková, P., Horáková, P., Valášková, M., Malý, P., Macháň, R., & Pospíšil, M. (2007). Composition, structure, and luminescence of montmorillonites saturated with different aggregates of methylene blue. *Journal of Colloid and Interface Science*, *311*, 14–23.
- Klostergaard, J., & Seeney, C. E. (2012). Magnetic nanovectors for drug delivery. *Maturitas*, *73*, 33–44.
- Korhonen, J. T., Hiekkataipale, P., Malm, J., Karppinen, M., Ikkala, O., & Ras, R. H. A. (2011). Inorganic hollow nanotube aerogels by atomic layer deposition onto native nanocellulose templates. *ACS Nano*, *5*, 1967–74.
- Kumar, M., Dosanjh, H. S., & Singh, H. (2017). Magnetic Zinc Ferrite–Chitosan Bio-Composite: Synthesis, Characterization and Adsorption Behavior Studies for Cationic Dyes in Single and Binary Systems. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*.
- Kumari, R., & Dutta, P. K. (2010). Physicochemical and biological activity study of genipin-crosslinked chitosan scaffolds prepared by using supercritical carbon dioxide for tissue engineering applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, *46*, 261–6.
- Kumirska, J., Czerwicka, M., Kaczyński, Z., Bychowska, A., Brzozowski, K., Thöming, J., & Stepnowski, P. (2010). Application of spectroscopic methods for structural analysis of chitin and chitosan. *Marine Drugs*, *8*, 1567–636.
- Kundu, S., & Gupta, A. K. (2006). Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. *Chemical Engineering Journal*, *122*, 93–106.
- Kurita, K. (2006). Chitin and chitosan: Functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine Biotechnology*, *8*, 203–26.
- Kuznetsov, V. I., Sadykov, V. A., Razdobarov, V. A., & Klimenko, A. G. (1993). The Structural Features of Cobalt Oxides: ⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy, TEM, and Static Magnetic Susceptibility Measurements. *Journal of Solid State Chemistry*, *104*, 412–21.
- Laskiewicz, B. (1998). Solubility of bacterial cellulose and its structural properties. *Journal of Applied Polymer*

Science, 67, 1871–6.

- Lee, J.-G., Park, J. Y., & Kim, C. S. (1998). Growth of ultra-fine cobalt ferrite particles by a sol-gel method and their magnetic properties. *Journal of Materials Science*, 33, 3965–8.
- Lenoble, V., Deluchat, V., Serpaud, B., & Bollinger, J. C. (2003). Arsenite oxidation and arsenate determination by the molybdene blue method. *Talanta*, 61, 267–76.
- Li, F., Yao, X., Wang, Z., Xing, W., Jin, W., Huang, J., & Wang, Y. (2012). Highly porous metal oxide networks of interconnected nanotubes by atomic layer deposition. *Nano Letters*, 12, 5033–8.
- Li, J., Jiang, B., Liu, Y., Qiu, C., Hu, J., & Qian, G. (2017). Preparation and Adsorption Properties of Magnetic Chitosan Composite Adsorbent for Cu²⁺ Removal. *Journal of Cleaner Production*, 158, 51–8.
- Li, J., Revol, J. F., & Marchessault, R. H. (1997). Effect of degree of deacetylation of chitin on the properties of chitin crystallites. *Journal of Applied Polymer Science*, 65, 373–80.
- Lim, S. H., & Hudson, S. M. (2003). Review of chitosan and its derivatives as antimicrobial agents and their uses as textile chemicals. *Journal of Macromolecular Science - Polymer Reviews*.
- Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barth's, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22, 249–75.
- Liu, S., Luo, X., & Zhou, J. (2013). Magnetic Responsive Cellulose Nanocomposites and Their Applications. *Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications*, 105–24.
- Liu, S., Yan, Q., Tao, D., Yu, T., & Liu, X. (2012). Highly flexible magnetic composite aerogels prepared by using cellulose nanofibril networks as templates. *Carbohydrate Polymers*, 89, 551–7.
- Lu, H. M., Zheng, W. T., & Jiang, Q. (2007). Saturation magnetization of ferromagnetic and ferrimagnetic nanocrystals at room temperature. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40, 320–5.
- Luo, X., & Zhang, L. (2009). High effective adsorption of organic dyes on magnetic cellulose beads entrapping activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*, 171, 340–7.
- Maaz, K., Karim, S., Mashiatullah, A., Liu, J., Hou, M. D., Sun, Y. M., Duan, J. L., Yao, H. J., Mo, D., & Chen, Y. F. (2009). Structural analysis of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route. *Physica B: Condensed Matter*, 404, 3947–51.
- Madhally, S. V., & Matthew, H. W. T. (1999). Porous chitosan scaffolds for tissue engineering. *Biomaterials*, 20, 1133–42.
- Mansikkamäki, P., Lahtinen, M., & Rissanen, K. (2005). Structural changes of cellulose crystallites induced by mercerisation in different solvent systems; determined by powder X-ray diffraction method. *Cellulose*, 12, 233–42.
- Martinez-Vargas, S., Martínez, A. I., Hernández-Beteta, E. E., Mijangos-Ricardez, O. F., Vázquez-Hipólito, V., Patiño-Carachure, C., Hernandez-Flores, H., & López-Luna, J. (2017). Arsenic adsorption on cobalt and manganese ferrite nanoparticles. *Journal of Materials Science*, 52, 6205–15.
- Masheane, M. L., Nthunya, L. N., Sambaza, S. S., Malinga, S. P., Nxumalo, E. N., Mamba, B. B., & Mhlanga, S. D. (2017). Chitosan-Based Nanocomposite Beads for Drinking Water Production. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 195.
- May, L. (1971). *An Introduction to Mossbauer Spectroscopy*. Washington D. C.: Plenum Press, The Catholic University of America.

- Millon, L. E., & Wan, W.-K. (2006). The polyvinyl alcohol-bacterial cellulose system as a new nanocomposite for biomedical applications. *Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials*, *79*, 245–53.
- Mohamed, R. M., Rashad, M. M., Haraz, F. A., & Sigmund, W. (2010). Structure and magnetic properties of nanocrystalline cobalt ferrite powders synthesized using organic acid precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *322*, 2058–64.
- Mohammed, L., Gomaa, H. G., Ragab, D., & Zhu, J. (2017). Magnetic nanoparticles for environmental and biomedical applications: A review. *Particuology*, *30*, 1–14.
- Mohan, D., & Pittman, C. U. (2007, April). Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review. *Journal of Hazardous Materials*.
- Monier, M., Ayad, D. M., & Sarhan, A. A. (2010). Adsorption of Cu(II), Hg(II), and Ni(II) ions by modified natural wool chelating fibers. *Journal of Hazardous Materials*, *176*, 348–55.
- Montebault, A., Viton, C., & Domard, A. (2005). Rheometric Study of the Gelation of Chitosan in Aqueous Solution without Cross-Linking Agent. *Biomacromolecules*, *6*, 653–62.
- Moon, R. J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J., & Youngblood, J. (2011). Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chemical Society Reviews*, *40*, 3941.
- Morais, P. C., Santos, R. L., Pimenta, A. C. M., Azevedo, R. B., & Lima, E. C. D. (2006). Preparation and characterization of ultra-stable biocompatible magnetic fluids using citrate-coated cobalt ferrite nanoparticles. *Thin Solid Films*, *515*, 266–70.
- Nakagaito, A. N., Iwamoto, S., & Yano, H. (2005). Bacterial cellulose: The ultimate nano-scalar cellulose morphology for the production of high-strength composites. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, *80*, 93–7.
- Nata, I. F., Sureshkumar, M., & Lee, C.-K. (2011). One-pot preparation of amine-rich magnetite/bacterial cellulose nanocomposite and its application for arsenate removal. *RSC Advances*, *1*, 625.
- Ncibi, M. C. (2008). Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis. *Journal of Hazardous Materials*, *153*, 207–12.
- Ng, J. C. Y., Cheung, W. H., & McKay, G. (2003). Equilibrium studies for the sorption of lead from effluents using chitosan. *Chemosphere*, *52*, 1021–30.
- Nge, T. T., Nogi, M., Yano, H., & Sugiyama, J. (2010). Microstructure and mechanical properties of bacterial cellulose/chitosan porous scaffold. *Cellulose*, *17*, 349–63.
- Nicolai, S. H. A., & Rubim, J. C. (2003). Surface-Enhanced Resonance Raman (SERR) Spectra of Methylene Blue Adsorbed on a Silver Electrode. *Langmuir*, *19*, 4291–4.
- Nishiyama, Y. (2009). Structure and properties of the cellulose microfibril. *Journal of Wood Science*, *55*, 241–9.
- Nishiyama, Y., Johnson, G. P., French, A. D., Forsyth, V. T., & Langan, P. (2008). Neutron crystallography, molecular dynamics, and quantum mechanics studies of the nature of hydrogen bonding in cellulose I β . *Biomacromolecules*, *9*, 3133–40.
- Nogi, M., Ifuku, S., Abe, K., Handa, K., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2006). Fiber-content dependency of the optical transparency and thermal expansion of bacterial nanofiber reinforced composites. *Applied Physics Letters*, *88*.

- Nogi, M., Iwamoto, S., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2009). Optically Transparent Nanofiber Paper. *Advanced Materials*, *21*, 1595–8.
- Nogi, M., & Yano, H. (2008). Transparent nanocomposites based on cellulose produced by bacteria offer potential innovation in the electronics device industry. *Advanced Materials*, *20*, 1849–52.
- Okuyama, K., Noguchi, K., Miyazawa, T., Yui, T., & Ogawa, K. (1997). Molecular and Crystal Structure of Hydrated Chitosan. *Macromolecules*, *30*, 5849–55.
- Olsson, R. T., Azizi Samir, M. A. S., Salazar-Alvarez, G., Belova, L., Ström, V., Berglund, L. A., Ikkala, O., Nogués, J., & Gedde, U. W. (2010). Making flexible magnetic aerogels and stiff magnetic nanopaper using cellulose nanofibrils as templates. *Nature Nanotechnology*, *5*, 584–8.
- Olsson, R. T., Salazar-Alvarez, G., Hedenqvist, M. S., Gedde, U. W., Lindberg, F., & Savage, S. J. (2005). Controlled Synthesis of Near-Stoichiometric Cobalt Ferrite Nanoparticles. *Chem. Mater.*, *17*, 5109–18.
- Parimal, S., Prasad, M., & Bhaskar, U. (2010). Prediction of equilibrium sorption isotherm: Comparison of linear and nonlinear methods. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, *49*, 2882–8.
- Park, S. D., Baker, J. O., Himmel, M. E., Parilla, P. A., & Johnson, D. K. (2010). Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. *Biotechnology for Biofuels*, *3*.
- Pawlak, A., & Mucha, M. (2003). Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. *Thermochimica Acta*, *396*, 153–66.
- Peniche-Covas, C., Arguelles-Monal, W., & San Román, J. (1993). A kinetic study of the thermal degradation of chitosan and a mercaptan derivative of chitosan. *Polymer Degradation and Stability*, *39*, 21–8.
- Pérez, N., Moya, C., Tartaj, P., Labarta, A., & Batlle, X. (2017). Aggregation state and magnetic properties of magnetite nanoparticles controlled by an optimized silica coating. *Journal of Applied Physics*, *121*.
- Pillai, C. K. S., Paul, W., & Sharma, C. P. (2009). Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. *Progress in Polymer Science*, *34*, 641–78.
- Podzus, P. E., Daraio, M. E., & Jacobo, S. E. (2009). Chitosan magnetic microspheres for technological applications: Preparation and characterization. *Physica B: Condensed Matter*, *404*, 2710–2.
- Prathab, B., & Aminabhavi, T. M. (2006). Molecular Modeling Study on Surface, Thermal, Mechanical and Gas Diffusion Properties of Chitosan. *Journal of Polymer Science*, *45*, 1260–70.
- Praveena, K., Sadhana, K., Bharadwaj, S., & Murthy, S. R. (2009). Development of nanocrystalline Mn/Zn ferrites for high frequency transformer applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *321*, 2433–7.
- Putra, A., Kakugo, A., Furukawa, H., Gong, J. P., & Osada, Y. (2008). Tubular bacterial cellulose gel with oriented fibrils on the curved surface. *Polymer*, *49*, 1885–91.
- Qu, Y., Yang, H., Yang, N., Fan, Y., Zhu, H., & Zou, G. (2006). The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated CoFe₂O₄ nanoparticles. *Materials Letters*, *60*, 3548–52.
- Racine, L., Texier, I., & Auzély-Velty, R. (2017). Chitosan-based hydrogels: recent design concepts to tailor properties and functions. *Polymer International*, *66*, 981–98.
- Rechenberg, H. R., & Tourinho, F. A. (1991). Mössbauer spectroscopic characterization of manganese and

- cobalt ferrite ferrofluids. *Hyperfine Interactions*, *67*, 627–31.
- Rezlescu, N., Istrate, S., Rezlescu, E., & Luca, E. (1974). Cation distribution and Curie temperature in ferrites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *35*, 43–6.
- Robbins, M., Wertheim, G. K., Sherwood, R. C., & Buchanan, D. N. E. (1971). Magnetic properties and site distributions in the system $\text{FeCr}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}^{2+}\text{Cr}^{2-x}\text{Fe}_x^{3+}\text{O}_4)$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, *32*, 717–29.
- Sabale, S., Jadhav, V., Khot, V., Zhu, X., Xin, M., & Chen, H. (2015). Superparamagnetic MFe_2O_4 (M=Ni, Co, Zn, Mn) nanoparticles: synthesis, characterization, induction heating and cell viability studies for cancer hyperthermia applications. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, *26*, 127.
- Safarik, I., Pospiskova, K., Horska, K., & Safarikova, M. (2012). Potential of magnetically responsive (nano)biocomposites. *Soft Matter*, *8*, 5407.
- Safarik, I., & Safarikova, M. (2009). Magnetic nano- and microparticles in biotechnology. *Chemical Papers*, *63*, 497–505.
- Safarik, I., & Safarikova, M. (2012). Magnetic nanoparticles : from fabrication to clinical applications : theory to therapy, chemistry to clinic, bench to bedside. (Nguyen TK Thanh, Ed.). CRC Press, Taylor and Francis.
- Salazar-Alvarez, G., Olsson, R. T., Sort, J., Macedo, W. A. A., Ardisson, J. D., Baró, M. D., Gedde, U. W., & Nogués, J. (2007). Enhanced coercivity in co-rich near-stoichiometric $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_{4+\delta}$ nanoparticles prepared in large batches. *Chemistry of Materials*, *19*, 4957–63.
- Salehi, E., Daraei, P., & Arabi Shamsabadi, A. (2016). A review on chitosan-based adsorptive membranes. *Carbohydrate Polymers*, *152*, 419–32.
- Salehi, R., Arami, M., Mahmoodi, N. M., Bahrami, H., & Khorramfar, S. (2010). Novel biocompatible composite (Chitosan-zinc oxide nanoparticle): Preparation, characterization and dye adsorption properties. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, *80*, 86–93.
- Sanchez, C., Rozes, L., Ribot, F., Laberty-Robert, C., Grosso, D., Sassoie, C., Boissiere, C., & Nicole, L. (2010). “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. *Comptes Rendus Chimie*, *13*, 3–39.
- Schneider, C. A., Rasband, W. S., & Eliceiri, K. W. (2012). NIH image to ImageJ: 25 years of image analysis. *Nature Methods*, *9*, 671–5.
- Segal, L., Creely, J. J., Martin, A. E., & Conrad, C. M. (1959). An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Textile Research Journal*, *29*, 786–94.
- Sharifi, I., Shokrollahi, H., & Amiri, S. (2012). Ferrite-based magnetic nanofluids used in hyperthermia applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *324*, 903–15.
- Sharifi, I., Shokrollahi, H., Doroodmand, M. M., & Safi, R. (2012). Magnetic and structural studies on CoFe_2O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation, normal micelles and reverse micelles methods. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *324*, 1854–61.
- Shaw, R. R., & Heasley, J. H. (1967). Superparamagnetic Behavior of MnFe_2O_4 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Precipitated from Silicate Melts. *Journal of the American Ceramic Society*, *50*, 297–302.
- Silva, J. B., Brito, W. de, & Mohallem, N. D. S. (2004). Influence of heat treatment on cobalt ferrite ceramic powders. *Materials Science and Engineering: B*, *112*, 182–7.

- Singh, J., Srivastava, M., Dutta, J., & Dutta, P. K. (2011). Preparation and properties of hybrid monodispersed magnetic α -Fe₂O₃ based chitosan nanocomposite film for industrial and biomedical applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, *48*, 170–6.
- Singhal, S., Namgyal, T., Bansal, S., & Chandra, K. (2010). Effect of Zn Substitution on the Magnetic Properties of Cobalt Ferrite Nano Particles Prepared Via Sol-Gel Route. *J. Electromagnetic Analysis & Applications*, *2*, 376–81.
- Sohni, S., Gul, K., Ahmad, F., Ahmad, I., Khan, A., Khan, N., & Bahadar Khan, S. (2017). Highly efficient removal of acid red-17 and bromophenol blue dyes from industrial wastewater using graphene oxide functionalized magnetic chitosan composite. *Polymer Composites*, *1548–0569*, 12.
- Son, S. J., Reichel, J., He, B., Schuchman, M., & Lee, S. B. (2005). Magnetic nanotubes for magnetic-field-assisted bioseparation, biointeraction, and drug delivery. *Journal of the American Chemical Society*, *127*, 7316–7.
- Stoner, E. C., & Wohlfarth, E. P. (1948). A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, *4240*, 599–642.
- Sun, H., Lu, L., Chen, X., & Jiang, Z. (2008). Pervaporation dehydration of aqueous ethanol solution using H-ZSM-5 filled chitosan membranes. *Separation and Purification Technology*, *58*, 429–36.
- Sun, J., Zhou, S., Hou, P., Yang, Y., Weng, J., Li, X., & Li, M. (2007). Synthesis and characterization of biocompatible Fe₃O₄ nanoparticles. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, *80A*, 333–41.
- Sureshkumar, M., Siswanto, D. Y., & Lee, C.-K. (2010). Magnetic antimicrobial nanocomposite based on bacterial cellulose and silver nanoparticles. *Journal of Materials Chemistry*, *20*, 6948.
- Suryanarayana, C., & Norton, M. G. (1998). X-ray Diffraction: A Practical Approach. *Microscopy and Microanalysis: The Official Journal of Microscopy Society of America, Microbeam Analysis Society, Microscopical Society of Canada*, *4*, 513–5.
- Szymańska, E., & Winnicka, K. (2015). Stability of chitosan - A challenge for pharmaceutical and biomedical applications. *Marine Drugs*, *13*, 1819–46.
- Taboada, E., Rodríguez, E., Roig, A., Oró, J., Roch, A., & Muller, R. N. (2007). Relaxometric and Magnetic Characterization of Ultrasmall Iron Oxide Nanoparticles with High Magnetization. Evaluation as Potential T1 Magnetic Resonance Imaging Contrast Agents for Molecular Imaging. *Langmuir*, *23*, 4583–8.
- Takai, M. (1994). Cellulosic polymers, blends, and composites. (R. D. Gilbert, Ed.). Hanser, New York,: Hanser Publishers.
- Thakur, V. K. (2015). Nanocellulose Polymer Nanocomposites: Fundamentals and Applications. (V. K. Thakur, Ed.). Scribeener Publishing.
- Tokoh, C., Takabe, K., Fujita, M., & Saiki, H. (1998). Cellulose synthesized by *Acetobacter xylinum* in the presence of acetyl glucomannan. *Cellulose*, *5*, 249–61.
- Tran, H. V., Tran, L. D., & Nguyen, T. N. (2010). Preparation of chitosan/magnetite composite beads and their application for removal of Pb(II) and Ni(II) from aqueous solution. *Materials Science and Engineering C*, *30*, 304–10.
- Trung, T. S., Ng, C. H., & Stevens, W. F. (2003). Characterization of decrystallized chitosan and its application in biosorption of textile dyes. *Biotechnology Letters*, *25*, 1185–90.
- Valenzuela, R. (2005). Magnetic ceramics. (R. Valenzuela, Ed.). Cambridge University Press.

- Vandenbergh, R. E., & De Grave, E. (1989). Mössbauer Effect Studies of Oxidic Spinel. In *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry* (pp. 59–182). Boston, MA: Springer US.
- Vázquez-Vázquez, C., López-Quintela, M. A., Buján-Núñez, M. C., & Rivas, J. (2011). Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, *13*, 1663–76.
- Vázquez, A., Foresti, M. L., Cerrutti, P., & Galvagno, M. (2013). Bacterial Cellulose from Simple and Low Cost Production Media by *Gluconacetobacter xylinus*. *Journal of Polymers and the Environment*, *21*, 545–54.
- Versluijs, J. J., Bari, M. A., & Coey, J. M. D. (2001). Magnetoresistance of Half-Metallic Oxide Nanocontacts. *Physical Review Letters*, *87*, 26601.
- Verwey, E. J., Haayman, P. W., & Romeijn, F. C. (1947). Physical Properties and Cation Arrangement of Oxides with Spinel Structures II. Electronic Conductivity. *The Journal of Chemical Physics*, *15*, 181–7.
- Wan Ngah, W. S., Teong, L. C., Toh, R. H., & Hanafiah, M. A. K. M. (2012). Utilization of chitosan-zeolite composite in the removal of Cu(II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, *209*, 46–53.
- Watanabe, K., Tabuchi, M., Morinaga, Y., & Yoshinaga, F. (1998). Structural Features and Properties of Bacterial Cellulose Produced in Agitated Culture. *Cellulose*, *5*, 187–200.
- Weber, T. W., & Chakravorti, R. K. (1974). Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChE Journal*, *20*, 228–38.
- Wohlfarth, E. P. (1980). Ferromagnetic materials: A handbook on the properties of magnetically ordered substances, *2*, 592.
- Worm, H.-U., & Markert, H. (1987). The preparation of dispersed titanomagnetite particles by the glass-ceramic method. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, *46*, 263–9.
- Wu, Y. S., van Vliet, L. J., Frijlink, H. W., & van der Voort Maarschalk, K. (2006). The determination of relative path length as a measure for tortuosity in compacts using image analysis. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, *28*, 433–40.
- Xing, R., Lu, L., Huang, H., Liu, S., & Niu, J. (2015). Facile Synthesis of Carboxylic Functionalized MFe₂O₄ (M = Mn, Co, Zn) Nanospheres. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, *15*, 5175–9.
- Yamada, M., Tsuji, T., Miyake, M., & Miyazawa, T. (2009). Fabrication of a tubular FeCo bimetallic nanostructure using a cellulose-cobalt hexacyanoferrate composite as a precursor. *Chemical Communications (Cambridge, England)*, 1538–40.
- Yavari, S., Mahmodi, N. M., Teymouri, P., Shahmoradi, B., & Maleki, A. (2016). Cobalt ferrite nanoparticles: Preparation, characterization and anionic dye removal capability. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, *59*, 320–9.
- Yen, M. T., Yang, J. H., & Mau, J. L. (2008). Antioxidant properties of chitosan from crab shells. *Carbohydrate Polymers*, *74*, 840–4.
- Yourdkhani, A., & Caruntu, G. (2011). Highly ordered transition metal ferrite nanotube arrays synthesized by template-assisted liquid phase deposition. *Journal of Materials Chemistry*, *21*, 7145.
- Yu, B., Xu, J., Liu, J. H., Yang, S. T., Luo, J., Zhou, Q., Wan, J., Liao, R., Wang, H., & Liu, Y. (2013). Adsorption behavior of copper ions on graphene oxide-chitosan aerogel. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *1*, 1044–50.

- Zaar, K. (1979). Visualization of pores (export sites) correlated with cellulose production in the envelope of the gram-negative bacterium *Acetobacter xylinum*. *Journal of Cell Biology*, *80*, 773–7.
- Zeng, M., Laromaine, A., Feng, W., Levkin, P. A., & Roig, A. (2014). Origami magnetic cellulose: controlled magnetic fraction and patterning of flexible bacterial cellulose. *J. Mater. Chem. C*, *2*, 6312–8.
- Zhang, J., Zhang, S., Wang, Y., & Zeng, J. (2007). Composite magnetic microspheres: Preparation and characterization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *309*, 197–201.
- Zhang, K., Holloway, T., & Pradhan, A. K. (2011). Magnetic behavior of nanocrystalline CoFe_2O_4 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, *323*, 1616–22.
- Zheng, G., Cui, Y., Karabulut, E., Wågberg, L., Zhu, H., & Hu, L. (2013). Nanostructured paper for flexible energy and electronic devices. *MRS Bulletin*, *38*, 320–5.
- Zhou, Z., Lin, S., Yue, T., & Lee, T. C. (2014). Adsorption of food dyes from aqueous solution by glutaraldehyde cross-linked magnetic chitosan nanoparticles. *Journal of Food Engineering*, *126*, 133–41.
- Zhu, H. Y., Fu, Y. Q., Jiang, R., Jiang, J. H., Xiao, L., Zeng, G. M., Zhao, S. L., & Wang, Y. (2011). Adsorption removal of congo red onto magnetic cellulose/ Fe_3O_4 /activated carbon composite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*, *173*, 494–502.

Listado de Publicaciones

C. L. Londoño-Calderón, S. Menchaca-Nal, L. G. Pampillo, R. Martínez-García (2016). Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas en una plantilla de alúmina porosa bajo condiciones de confinamiento, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 7, 3, 31-44.

C. L. Londoño-Calderón, S. Menchaca-Nal, D. C. Pardo- Saavedra, J. Silveyra, L. M. Socolovsky, L. G. Pampillo, R. Martínez-García (2016). Fabricación de alúmina anódica porosa de bajo costo: Un estudio comparativo de la morfología producida por uno y dos pasos de anodizado, *Revista Materia*, 21, 677 – 690.

S. Menchaca-Nal, C. L. Londoño-Calderón, P. Cerrutti, M.L. Foresti, L. Pampillo, V. Bilovol, R. Candal, R. Martínez-García (2016). *Facile synthesis of cobalt ferrite nanotubes using bacterial nanocellulose as template. Carbohydrate Polymers*, 137, 726–731.

S. Menchaca-Nal, C. L. Londoño-Calderón, D. C. Pardo-Saavedra, L. G. Pampillo, L. M. Socolovsky, R. Martínez-García (2014). Estudio del efecto del tamaño en la estructura cristalina de nanopartículas de CoFe_2O_4 . *Anales AFA*, 25, 1.

D. C. Pardo-Saavedra, C. L. Londoño-Calderón, S. Menchaca-Nal, L. G. Pampillo, R. Martínez-García, L. M. Socolovsky (2014). Estudio morfológico del proceso de ensanchamiento de poros en películas de alúmina anodizada. *Anales AFA*, 25, 2.