

ESTUDIO DE LA MORFOLOGÍA DE HIDROGELES HÍBRIDOS OBTENIDOS A PARTIR DE MATERIALES ARCILLOSOS MODIFICADOS Y SU USO EN LA ABSORCIÓN DE IONES Co^{2+} y Fe^{2+}

A. Ramírez^{a*}, B. Rojas de Gáscue^a, L. Gómez^b, C. Urbina de Navarro^c

^a Universidad de Oriente, Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas, IIBCAUDO "Dr. Susan Tai", Cumaná-Venezuela.

^b Centro de Investigación de Materiales (CIMAT), Universidad Nacional de Guayana, Ciudad Guayana-Venezuela.

^c Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Centro de Microscopía Electrónica "Mitsuo Ogura". Caracas-Venezuela.

* E-mail: arnaldoramirez@udo.edu.ve.

Received: 15-07-2024

Accepted: 12-09-2024

Published: 27-03-2025

ABSTRACT

In the following work, red mud (RM) and ferrosilicomanganese fines (FeSiMn) were used as clay materials in the synthesis of hybrid hydrogels. These inorganic phases are obtained as waste from production processes carried out by the Venezuelan mining industry. The research is focused on the development of new applications for these wastes, using them to improve the properties of conventional hydrogels. In this study, these inorganic phases were modified through two treatments aimed at reducing their pH. The first treatment used synthetic seawater and the second treatment was acidification with HCl. For the synthesis, acrylamide (AAM) was used as a monomer, and N,N'-methylenebisacrylamide (NMBA) as a cross-linking agent. The hydrogels were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and the ability to absorb Co^{2+} and Fe^{2+} ions was determined by inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). The results show that modifications decreased the water absorption capacity of the hydrogels, in the same way the micrographs obtained by SEM revealed that modification with HCl was the one that had the most effect on the surface morphology of hydrogels, increasing the population of pores with lengths less than 4 μm from 21% to 74% in the PAAm/FeSiMn hydrogels. The results are explained by new interactions between the inorganic phases and the PAAm matrix and indicate that modifications made constitute a way to control the microstructure and properties of the hybrid hydrogels.

Keywords: morphology, hybrid hydrogels, red mud, ferrosilicomanganese fines, ion absorption.

RESUMEN

En el siguiente trabajo se utilizaron el lodo rojo (LR) y los finos de ferrosilicomanganeso (FeSiMn) como materiales arcillosos en la síntesis de hidrogeles híbridos. Estas fases inorgánicas se obtienen como residuos de procesos productivos que realiza la industria minera de Venezuela. El trabajo se enmarca en la búsqueda de aplicaciones para estos residuos, utilizándolos para mejorar las propiedades de los hidrogeles convencionales. En este estudio se modificaron estas fases inorgánicas mediante dos tratamientos orientados a disminuir su pH. El primer tratamiento utilizó agua de mar sintética y el segundo tratamiento fue una acidificación con HCl. Para la síntesis se utilizó como monómero la acrilamida (AAM), y como agente entrecruzante (N,N'-metilénbisacrilamida (NMBA)). Los hidrogeles se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), y la capacidad de absorber iones Co^{2+} y Fe^{2+} se determinó mediante espectroscopia de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES). Los resultados muestran que las modificaciones disminuyeron la capacidad de absorber agua de los hidrogeles, del mismo modo las micrografías obtenidas por MEB revelaron que la modificación con HCl fue la que tuvo más efecto sobre la morfología superficial de los hidrogeles, aumentando la población de poros con longitudes inferiores a 4 μm desde 21% hasta 74% en los hidrogeles de PAAm/FeSiMn. Los resultados se explican en función de nuevas interacciones entre las fases inorgánicas y la matriz de PAAm e indican que las modificaciones realizadas constituyen una vía para controlar la microestructura y propiedades de los hidrogeles híbridos sintetizados.

Palabras claves: morfología, hidrogeles híbridos, lodo rojo, finos de ferrosilicomanganeso, absorción de iones.

INTRODUCCIÓN

Los hidrogeles son materiales poliméricos cuyas macromoléculas son hidrofílicas y se encuentran entrecruzadas, por eso pueden absorber y retener gran cantidad de agua. El entrecruzamiento de las cadenas se logra a través de enlaces químicos y/o interacciones físicas, como por ejemplo, enlaces de hidrógeno. Los hidrogeles híbridos contienen en su matriz orgánica otro nano o micro material inorgánico, tal como arcillas [1], partículas de metales [2], partículas de óxidos metálicos [3], nanotubos de carbono [4], entre otros [5,6]. La síntesis de hidrogeles con propiedades específicas es un área de interés científico, al respecto la modificación de las fases inorgánicas empleadas en la síntesis de hidrogeles híbridos ha surgido como estrategia para controlar la microestructura del hidrogel, mejorar sus propiedades y ampliar su rango de aplicaciones.

El lodo rojo es un subproducto del proceso de producción de la Alúmina bajo el esquema Bayer [7], debido a las grandes cantidades que se generan su manejo y disposición final, se hace en grandes extensiones de tierra conocidas como lagunas de lodo rojo, para el año 2024 se estima una producción mundial de 130 millones Ton/año de LR [8]. Las lagunas de LR representan un pasivo ambiental y en ocasiones los diques de contención han cedido y derramado este material en los ríos y poblaciones cercanas a las plantas [9] afectando los ecosistemas y contaminando los suelos [10].

En el contexto de reutilización y reciclaje de materiales y hacer los procesos industriales más compatibles al ambiente los investigadores han buscado desarrollar aplicaciones para el LR redefiniendo el enfoque de un pasivo ambiental a un recurso aprovechable. Una de las principales limitantes que han encontrado es su pH alcalino (cercano a 12). Por esta razón, se han explorado una serie de métodos para disminuir el pH del lodo rojo a valores considerados seguros para su traslado entre 8,5-8,9. Entre estos métodos se encuentran: tratamiento ácido [11], neutralización con agua de mar [12], pirólisis

[13] y neutralización con CO₂ [14]. La aplicación de estos métodos persigue tres objetivos: 1) reducir el riesgo potencial que representa un residuo altamente alcalino al ambiente, 2) La reutilización del LR y 3) mejorar las propiedades del LR.

Los FeSiMn son un material que se obtiene como subproducto en la fabricación de aleaciones de silicio y manganeso bajo el proceso de reducción electrometalúrgica de horno eléctrico de arco sumergido. Los FeSiMn se recolectan en filtros luego de la fusión de las materias primas.

Nuestro grupo de investigación ha propuesto y desarrollado una nueva aplicación para estos pasivos ambientales, empleándolos en la síntesis de hidrogeles híbridos como fases inorgánicas para el mejoramiento de las propiedades [15]. Ahora en este trabajo se modifican el LR y los FeSiMn mediante dos tratamientos y se exploran los efectos que tienen estas modificaciones sobre la microestructura, morfología superficial y propiedades de hidrogeles híbridos basados en una matriz de poliacrilamida (PAAm).

MATERIALES Y MÉTODOS

Se utilizó PAAm marca HIMEDIA 99.9% de pureza, la N,N'-metilénbisacrilamida (NMBA) es marca MERK, se empleó persulfato de amonio (PSA) marca MERK. En todas las mediciones se utilizó agua desionizada (17 MW, Barnstead-Nanopure deionizer). La muestra de LR proviene de la empresa CVG BAUXILUM y los FeSiMn provienen de la empresa HEVENSA ambas ubicadas en el estado Bolívar, Venezuela.

Modificación de las fases inorgánicas

Las fases inorgánicas se modificaron mediante dos procedimientos orientados a disminuir su pH y cambiar las propiedades superficiales de las partículas inorgánicas. En el primero se utilizó agua de mar sintética para bajar el pH a valores cercanos a 8,5. En el segundo se utilizó una solución de HCl para disminuir el

pH hasta 3. Ambos procedimientos se detallan en trabajos previos [15].

Síntesis de los hidrogeles híbridos

Se sintetizaron hidrogeles híbridos de poliacrilamida y con las fases inorgánicas provenientes de la industria minera nacional (LR y FeSiMn) modificadas y sin modificar. En todos los casos se aplicó el siguiente procedimiento: para las síntesis se utilizaron las fases inorgánicas en base seca, para lo cual se eliminó toda la humedad a la muestra, se pulverizó a fin de obtener tamaños de partículas uniformes. La cantidad necesaria de la fase inorgánica (entre 1% y 10% de la masa del monómero) fue dispersada en un volumen de agua desionizada en tubos de ensayo y se sometió a agitación por ultrasonido por 15 min, posteriormente se disolvió la cantidad de respectiva de monómero y agente entrecruzante (N,N'-metilénbisacrilamida (NMBA)), colocándose durante 15 min en ultrasonido para homogenizar el sistema. Finalmente se agregó el iniciador, persulfato de amonio (PSA). Una vez homogeneizada la mezcla se colocó bajo agitación por ultrasonido a 55°C durante 3 horas. Luego los hidrogeles se cortaron en pastillas y se purificaron mediante lavados sucesivos en agua desionizada hasta alcanzar un pH de 7. La nomenclatura utilizada en cada producto se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura utilizada en los productos.

Hidrogel	Fase inorgánica	
	Tipo	%masa
PAAm	-	0
PL	LR	1
PLH	LR modificado con HCl	1
PLA	LR modificado con agua de mar sintética	1
PF	FeSiMn	1
PFH	FeSiMn modificados con HCl	1
PFA	FeSiMn modificados con agua de mar sintética	1

(*) Para todas las síntesis se utilizaron 2 g de AAm, 0,02 g de NNMBa y 0,01 g de PSA.

Análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier

Los hidrogeles sintetizados se analizaron en un espectrofotómetro infrarrojo FTIR , modelo Frontier Óptica, marca Perkin Elmer, operando a 20 barridos a una resolución de 2 cm⁻¹ y equipado con un accesorio de muestra universal ATR. También se utilizó esta metodología para estudiar las interacciones del hidrogel con iones Co²⁺, Fe²⁺ y Ca²⁺. En este caso las pastillas de xerogel cargadas con los cationes metálicos se colocaron de manera directa en el Espectrofotómetro FTIR con el accesorio ATR.

Caracterización por microscopía electrónica de barrido.

Las muestras de LR y FeSiMn crudas y modificadas fueron observadas en el microscopio electrónico Quanta FEG 250, operado en bajo vacío. La longitud de las partículas se determinó analizando las imágenes mediante el software Digimizer.

Para estudiar la porosidad, los hidrogeles fracturados se hincharon en agua desionizada hasta alcanzar el equilibrio fisicoquímico y fueron observados en el mismo equipo, operado en bajo vacío. Las mediciones en las imágenes digitalizadas se realizaron utilizando el software Digimizer.

Índice de hinchamiento.

El índice de hinchamiento (Hp) se determinó gravimétricamente en agua desionizada y en soluciones de iones Co²⁺ y Fe²⁺ a diferentes concentraciones (150 mg/l y 300 mg/l). Para esto se sumergió una pastilla de xerogel de 0,1 g en el medio de estudio y se midió la masa en diferentes intervalos de tiempo hasta alcanzar el equilibrio fisicoquímico. Luego se utilizó la siguiente formula:

$$Hp = \frac{m_e - m_0}{m_0} * 100 \quad (1)$$

Donde m_e es la masa del hidrogel en equilibrio, m_0 es la masa del xerogel.

Absorción de iones.

Para estudiar la absorción de iones se sumergieron las pastillas de xerogeles con una masa de 0,1g en 40 ml de las soluciones salinas de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, durante 120 horas. Al finalizar, la capacidad de absorción se determinó analizando las soluciones remanentes mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), empleando la ecuación 18:

$$Q_e = \frac{(C_i \cdot V_i - C_f \cdot V_f)}{m} \quad (2)$$

donde Q_e , es la capacidad de absorción (mg/g), C_i y C_f , son las concentraciones iniciales y finales de las soluciones utilizadas (mg/l), V_i y V_f , son los volúmenes inicial y final de la solución (L) y m es la masa del xerogel (g).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización mediante FTIR.

Con la finalidad de estudiar el efecto de las modificaciones realizadas a las fases inorgánicas sobre la microestructura de los hidrogeles híbridos, se analizaron los mismos mediante FTIR-ATR. Los desplazamientos de las principales señales, en los casos estudiados se presentan en la tabla 2 y 3. Los resultados revelan la complejidad de las fases inorgánicas estudiadas, las cuales se componen de una mezcla de minerales. Al comparar la señal del enlace NH_2 (alrededor de 3180 cm^{-1}), se continua observando el desplazamiento en todos los híbridos (modificados y sin modificar) respecto al hidrogel convencional. Este desplazamiento se atribuye a la interacción por puentes de hidrógeno entre los átomos cargados negativamente en la superficie de las fases inorgánicas (S-O^- , donde S: Si, Fe, Ti, Al) y los átomos de hidrógeno del grupo amida [15]. Esta interacción

continua presente incluso cuando el pH de las suspensiones presíntesis se aproxima a 6,5 como es el caso de la suspensión formada por LR modificado con HCl. El desplazamiento de la señal del grupo carbonilo es más evidente en los hidrogeles híbridos sintetizados a partir de los FeSiMn modificados con solución de HCl: desde 1648 cm^{-1} hasta 1644 cm^{-1} (PFH). Este comportamiento indica un cambio en la carga superficial de algunos de los minerales presentes en los FeSiMn, que podrían estar interaccionando con los pares de electrones no apareados presentes en el grupo carbonilo y el grupo amida de las moléculas de acrilamida en la suspensión presíntesis, y con las cadenas de poliacrilamida en el producto final.

Tabla 2. Principales señales en los espectros FTIR-ATR de los hidrogeles híbridos de LR en cm^{-1} .

HIDROGELES HÍBRIDOS DE LR				
SEÑAL	PAAm	PL	PLA	PLH
$\nu_s\text{NH}_2$	3189	3182	3183	3184
$\nu_a\text{CH}_2$	2923	2945	2953	2943
$\nu\text{C-O}$	1648	1647	1648	1646
$\delta\text{N-H}$	1606	1604	1603	1603
$\nu\text{C-N}$	1415	1412	1412	1412

Tabla 3. Principales señales en los espectros FTIR-ATR de los hidrogeles híbridos de FeSiMn en cm^{-1} .

HIDROGELES HÍBRIDOS DE FeSiMn				
Señal	PAAm	PF	PFA	PFH
$\nu_s\text{NH}_2$	3189	3184	3183	3187
$\nu_a\text{CH}_2$	2923	2920	2945	2950
$\nu\text{C-O}$	1648	1647	1646	1644
$\delta\text{N-H}$	1606	1603	1603	1605
$\nu\text{C-N}$	1415	1412	1412	1414

El cambio en la carga superficial se presenta en una fase inorgánica como los FeSiMn, debido a que ella está formada por una mezcla de minerales y óxidos [15], cada uno con características específicas y con diferentes valores de punto de carga cero (pHz), que podrían originar que algunos óxidos o minerales presentes en las fases inorgánicas estudiadas, adquieran carga superficial positiva cuando el pH disminuye por las modificaciones

realizadas. Mientras que otros óxidos como el de SiO_2 y TiO_2 , aún conserven una carga superficial negativa. De esta forma se explican los resultados observados mediante FTIR-ATR, en función de nuevas interacciones generadas por las modificaciones. En la tabla 4 se presentan los pH de las suspensiones presíntesis empleadas en la obtención de los hidrogeles discutidos, el cual, en algunos casos es inferior a los pH de algunos óxidos y minerales presentes en las fases inorgánicas, cuyos valores se muestran en la tabla 5.

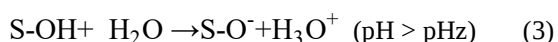
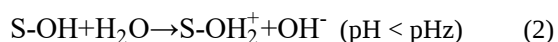
Tabla 4. pH de las soluciones presíntesis utilizadas en la obtención de los hidrogeles híbridos modificados.

pH	SOLUCIONES PRESÍNTESIS					
	PL	PLA	PLH	PF	PFA	PFH
	9,87	8,21	6,46	9,21	7,94	7,91

Tabla 5. Punto de carga cero (pHz) reportados para óxidos y minerales presentes en las fases inorgánicas.

ÓXIDO/MINERAL	pHz	REFERENCIA
SiO_2 (cuarzo)	2-3,7	[16, 17]
Al_2O_3 (corundum)	9	[17]
Al_2O_3 (alúmina)	8-9	[18]
TiO_2 (rutilo)	5-6	[17,18]
Fe_2O_3 (hematita)	7,2	[19]
FeOOH (goethita)	7,9	[20]

Las reacciones que sufren los minerales y óxidos presentes en las fases inorgánicas estudiadas, se describen a continuación, donde S , puede ser un átomo de silicio (Si), hierro (Fe), titanio (Ti), aluminio (Al) en la superficie del material:

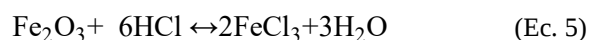
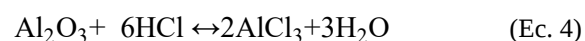


Por lo tanto, los cambios en los pH de las soluciones presíntesis generados por las modificaciones realizadas, podrían estar dando lugar a nuevas interacciones entre ambas fases, como se reflejan por los desplazamientos de la señal del grupo carbonilo expuestas previamente. Estas

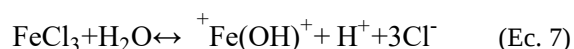
interacciones son del tipo electrostática esta vez entre una superficie con carga positiva, y los centros de alta concentración de electrones presentes en la acrilamida (átomo de oxígeno del grupo carbonilo y átomo de nitrógeno del grupo amida).

Este cambio en la carga superficial también se ha descrito en el caso del óxido de hierro (Fe_2O_3) y óxido de aluminio (Al_2O_3), cuando el lodo rojo se sometió a un tratamiento ácido. Los investigadores han propuesto un mecanismo de 3 etapas [21]:

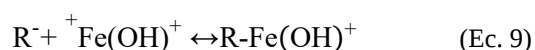
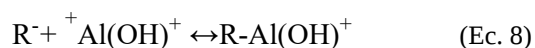
a) Disolución:



b) Hidrólisis:



c) Geopolimerización:



Donde R es una superficie. Sin importar la forma en que ocurra este cambio en la carga superficial de alguno de los minerales, el mismo afecta la estructura de los hidrogeles híbridos mediante las nuevas interacciones. En la figura 1 se representan estas posibles interacciones, que se proponen ocurren en mayor grado cuando las fases inorgánicas son modificadas con solución de HCl (un pH más bajo). De esta forma las modificaciones representan una vía para controlar las características que tendrá el material final.

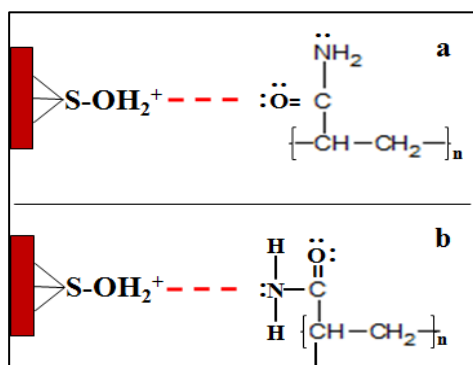


Figura 1. Nuevas interacciones presentes en los hidrogeles híbridos obtenidos con las fases inorgánicas modificadas con solución de HCl: a) pares de electrones del átomo de oxígeno, b) par de electrones del átomo de nitrógeno. (S, puede ser un átomo de silicio (Si), hierro (Fe), titanio (Ti), aluminio (Al) en la superficie del material).

Caracterización por microscopía electrónica de barrido.

En la figura 2 se muestran los resultados de MEB para el LR antes y después de las modificaciones. En este material por sus propias características de partículas con morfologías heterogéneas, es más difícil identificar cambios por efecto de las modificaciones. No obstante, cuando se compara el LR antes y después de su modificación con agua de mar, se observa que la media aritmética de las longitudes aumentó desde 6,7 μm a 10,4 μm , igualmente se observa que las partículas después de la modificación presentaron una mayor varianza en sus dimensiones ubicándose el 75% de ésta por debajo de las 11 μm (en el LR no modificado el 75% de las partículas tienen dimensiones inferiores a 8 μm). En el caso de la modificación con agua de mar el pH LR se lleva a un valor inferior a 9, el cual, está cercano al punto de carga cero reportado para el LR (pH_z = 8,3). Cercano a este valor de pH las partículas tienden a aglomerarse debido a que la repulsión generada por la carga superficial de las mismas es mínima, por lo cual, es superada por las interacciones atractivas de tipo Van der Waals presentes entre partículas [22]. Los resultados de las micrografías obtenidas del lodo rojo modificado con HCl muestran este tipo de tendencia pero en menor proporción.

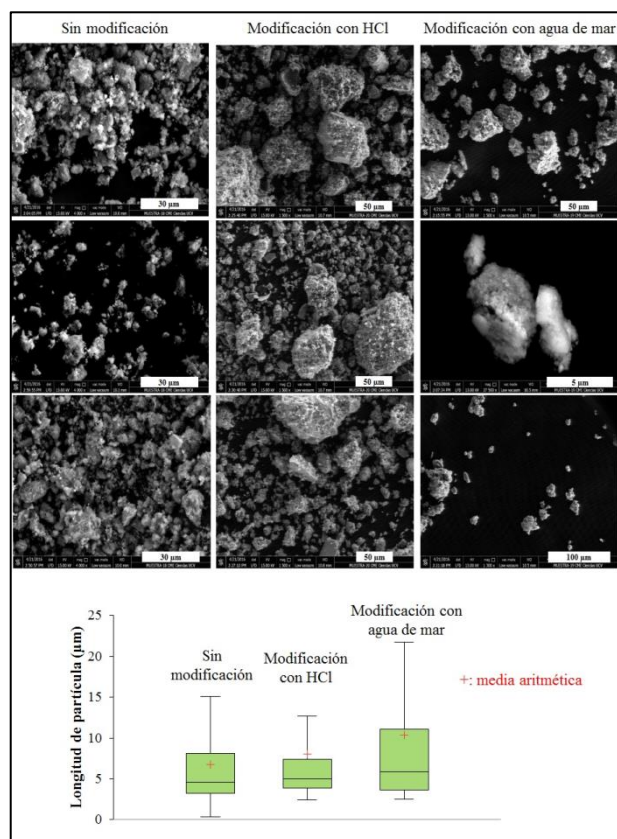


Figura 2. Micrografías obtenidas mediante MEB para el lodo rojo antes y posterior a las modificaciones y diagrama de caja de las longitudes de las partículas.

Para los FeSiMn (figura 3), que poseen una morfología bastante homogénea, los resultados permiten identificar los posibles cambios introducidos por las modificaciones realizadas, que condujeron a la obtención de partículas con una morfología diferente. Los FeSiMn modificados con agua de mar presentan partículas aglomeradas o fusionadas que originan estructuras de un mayor tamaño, del mismo modo en cuanto a su forma, se observan partículas con morfología rectangular muy alejada de la morfología circular característica de este material. En los FeSiMn modificados con HCl se observaron partículas con longitudes en escala micrométrica superior a los 10 μm (incluso una cercana a los 50 μm), con morfología de polígono irregular. En este caso también se observó un incremento en la media aritmética de las longitudes de las partículas posterior a las modificaciones: desde 395 nm hasta 561 nm para la modificación con HCl y 474 nm

para la modificación con agua de mar sintética. Igualmente en el caso de la modificación con agua de mar sintética la población del 25% de las partículas más grandes supera los 530 nm de longitud. En cambio, en los FeSiMn no modificados esta población tiene longitudes inferiores que empiezan en los 440 nm.

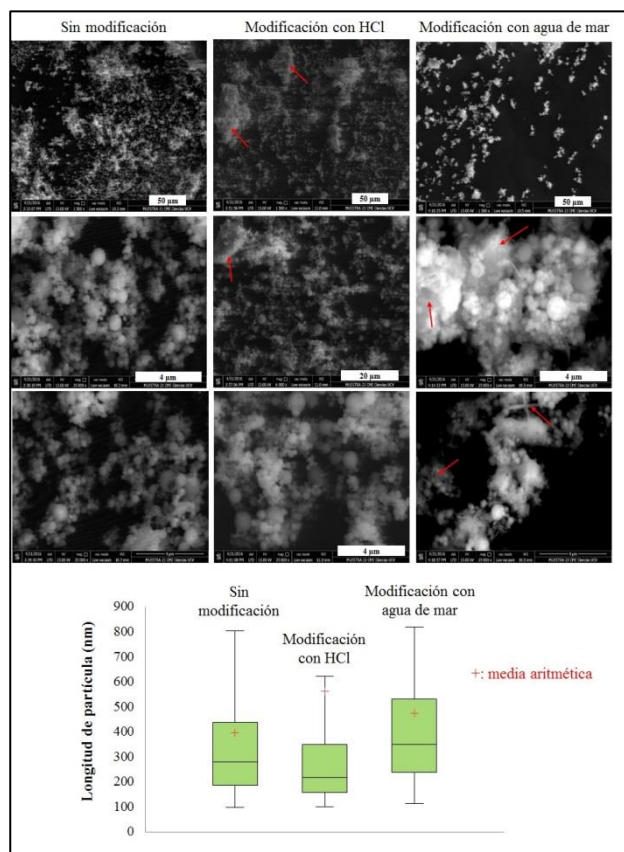


Figura 3. Micrografías obtenidas mediante MEB para los finos de ferrosilicomanganeso antes y posterior a las modificaciones y diagrama de caja de las longitudes de las partículas.

En la figura 4 se muestra el efecto de las modificaciones realizadas con HCl a las fases inorgánicas, sobre la porosidad de los materiales. Los resultados corresponden a hidrogeles con 1% de la fase inorgánica. En el caso del lodo rojo, la distribución porcentual de tamaños se mantiene casi idéntica cuando se utilizan ambas fases inorgánicas (modificada y sin modificar), notándose una ligera disminución en la media aritmética del tamaño de los poros cuando se emplea el lodo rojo modificado con HCl.

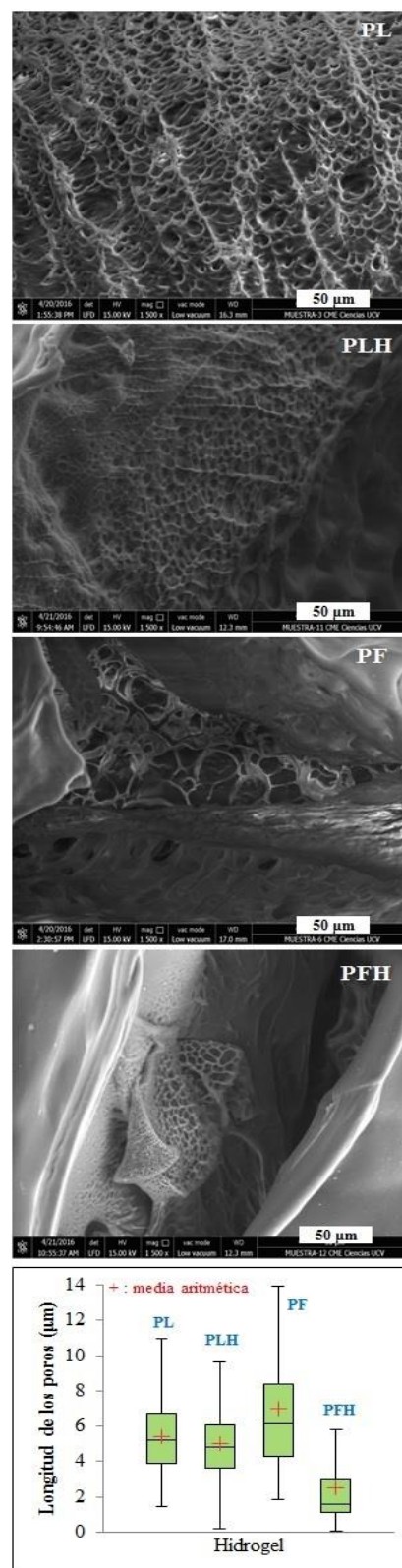


Figura 4. Comparación de las longitudes de poros de los hidrogeles sintetizados a partir de las fases inorgánicas sin modificar y modificadas con HCl: PL (n=361), PLH (n=694), PF (n=203) y PFH (n=502).

Así mismo, en el caso del hidrogel híbrido de poliacrilamida/FeSiMn, la utilización de una fase inorgánica modificada disminuyó el tamaño de poro del gel, cambiando la media aritmética desde 7 μm hasta 2,5 μm . También se observó una menor variación en el tamaño de los poros medidos para el hidrogel sintetizado a partir de FeSiMn modificados con HCl (PFH). Estos resultados se relacionan con la capacidad de las arcillas a interactuar física y/o químicamente con la matriz orgánica, generando puntos de entrecruzamiento que se reflejan con el incremento porcentual de los poros de menor tamaño. Este tipo de interacciones se han detectado por FTIR, y en el caso de las arcillas modificadas con HCl donde se disminuyó el pH de las mismas, las interacciones entre ambas fases se magnifican por el cambio en la carga superficial que sufren algunos de los minerales presentes en estas arcillas, tal como se planteó y discutió previamente. Estos resultados están en concordancia con los desplazamientos observados por FTIR en las fases inorgánicas modificadas con HCl.

Índice de hinchamiento en agua y solución de iones.

El índice de hinchamiento es una de las propiedades más importantes de los hidrogeles, el conocimiento de cuánto solvente absorbe y a qué rapidez lo absorbe determinan en gran medida las aplicaciones de estos materiales. En la figura 5 se muestra el índice de hinchamiento en función del contenido de arcilla, en el caso de los hidrogeles formados a partir de las fases inorgánicas no modificadas se observa una disminución de la capacidad para absorber agua del hidrogel proporcional a la concentración de arcilla. Esta tendencia se presenta tanto en los hidrogeles obtenidos a partir del LR como los hidrogeles obtenidos a partir de los FeSiMn. Al comparar la capacidad de absorción de los hidrogeles híbridos obtenidos con las fases inorgánicas (modificadas y sin modificar) para un mismo porcentaje de arcilla, se puede observar que cuando se emplearon las arcillas modificadas la

capacidad de absorción es inferior en todos los casos. Esto es un indicio de que las modificaciones realizadas estarían generando nuevas interacciones dentro del material, las cuales ocurrirían entre los átomos de alta concentración electrónica de la matriz orgánica (átomo de oxígeno del grupo carbonilo/átomo de nitrógeno del grupo amida) y alguno de los minerales señalados en la tabla 5, que sufrieron un cambio en su carga superficial (de negativa a positiva) como consecuencia de la disminución del pH generada por la modificación. Estas interacciones en cuanto a magnitud y capacidad para entrecruzar superan a los puentes de hidrógeno presentes en los híbridos obtenidos con las arcillas sin modificar [15].

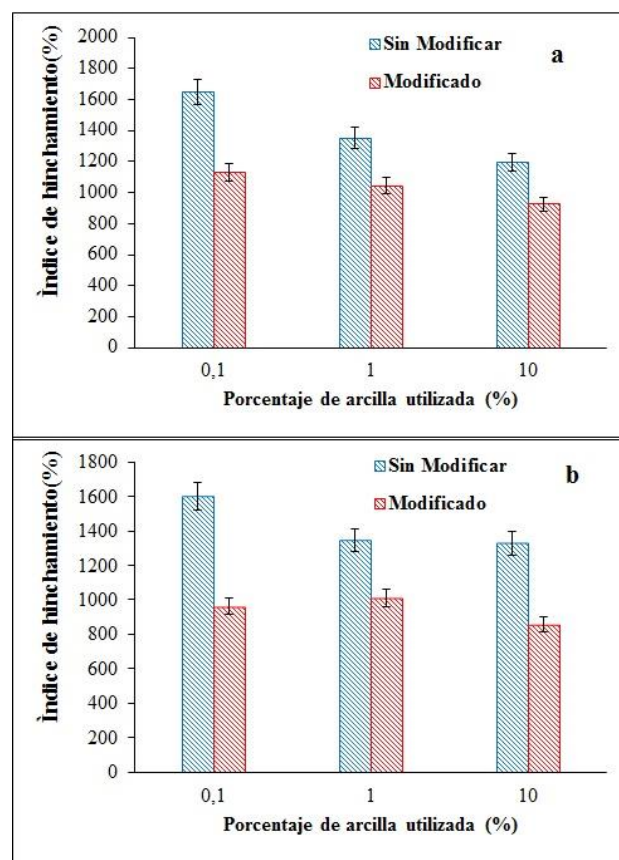


Figura 5. Comparación de los índices de hinchamiento en equilibrio de los hidrogeles híbridos sintetizados a partir de las fases inorgánicas sin modificar y modificadas con HCl: a) lodo rojo y b) fino de ferrosilicomanganeso.

El proceso de absorción de iones en los hidrogeles se puede desarrollar de dos formas, en una de ellas los iones

absorbidos interaccionan con los grupos funcionales presentes en las cadenas de polímero sustituyendo las interacciones agua-polímero y formando complejos. Esto causa una reducción en la capacidad del hidrogel para absorber agua, la cual es proporcional a la concentración de los iones [23]. La otra forma que no excluye la primera, ocurre cuando los iones son absorbidos dentro del agua libre en el hidrogel ocupando los espacios disponibles en el interior de la red tridimensional, sin interaccionar directamente con los grupos funcionales del polímero. En este caso la capacidad del hidrogel para absorber agua no se ve afectada y es independiente de la concentración de iones.

Se evaluó el efecto de la concentración de iones Co^{2+} y Fe^{2+} en soluciones sobre la capacidad de absorción de agua de los hidrogeles híbridos sintetizados (poliAAm/LR y poliAAm/FeSiMn), los resultados se muestran en la figura 6. En estos hidrogeles no se apreció una tendencia definida entre estas variables, los índices de hinchamientos se mantuvieron casi constantes, por ejemplo, el hidrogel PAAm/LR (PL1) presentó los siguientes índices de hinchamiento en agua y soluciones de Co^{2+} : 1352% (agua), 1319% (150 mg/L de Co^{2+}) y 1291% (300 mg/L de Co^{2+}). Estos resultados se atribuyen principalmente a que los iones absorbidos no están interaccionando directamente con los grupos funcionales del material, sino más bien, se difunden en los espacios vacíos formando parte del agua libre que contiene el hidrogel. La hidrofiliicidad que aporta la arcilla parece competir con la captación de iones por complejación y/o enlace iónico.

Se conoce que las arcillas son materiales adsorbentes y su aplicación en la remediación de cuerpos acuosos ha sido ampliamente estudiada, adsorbiendo colorantes catiónicos [24] y cationes de metales pesados como el Ni^{2+} [25]. Así mismo la característica adsorbente del lodo rojo también ha sido documentada en ese contexto [26, 27]. Se ha reportado que arcillas del tipo bentonita adsorben contaminantes presentes en agua mediante un

mecanismo de intercambio catiónico, que se desarrolla por la carga superficial negativa que esta posee, la cual, se origina de la sustitución isomórfica en las hojas tetraédricas y octaédricas de la arcilla, así como también por el pH del medio [28]. Cuando la arcilla entra en contacto con el agua, los cationes que se encuentran entre hojas se hidratan causando el hinchamiento de la arcilla y facilitando su intercambio con especies catiónicas provenientes del medio. Estas especies catiónicas al ser intercambiadas generan los sitios con carga superficial negativa, aptos para interaccionar electrostáticamente con especies químicas cargadas positivamente, no obstante, al estar las partículas de arcilla inmersas en la matriz orgánica, las interacciones arcilla-cationes se ven limitadas y desplazadas por las interacciones arcilla-polímero.

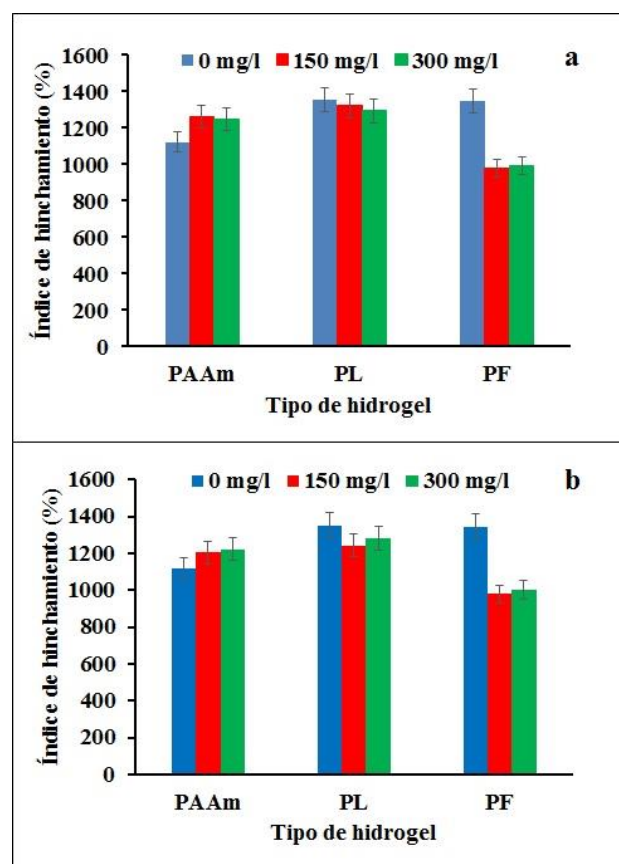


Figura 6. Efecto de la concentración de iones divalentes metálicos sobre el índice de hinchamiento de los diferentes hidrogeles híbridos: a) soluciones de iones Co^{2+} , b) soluciones de iones Fe^{2+} .

En la figura 7 se comparan los índices de hinchamiento en soluciones de Co^{2+} (figura 7a) y Fe^{2+} (figura 7b) de los hidrogeles obtenidos a partir de las fases inorgánicas modificadas y sin modificar. Independientemente del medio de estudio se observa una disminución en el Hp de los hidrogeles híbridos modificados en comparación con los no modificados.

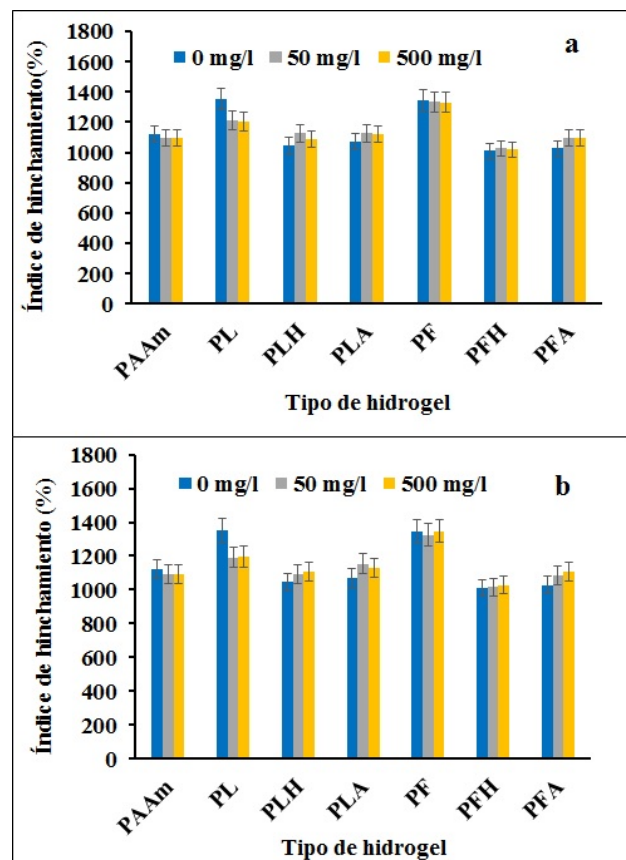


Figura 7. Efecto de la concentración de iones divalentes metálicos sobre el índice de hinchamiento de los hidrogeles híbridos modificados: a) soluciones de iones Co^{2+} , b) soluciones de iones Fe^{2+} .

Absorción de iones.

La estimación de la cantidad de catión absorbida en los hidrogeles híbridos se realizó mediante la determinación de la concentración inicial y final de la solución que estuvo en contacto con los hidrogeles, introduciendo en la ecuación la variable del volumen final a fin de reducir los posibles errores que se introducen al no tomar en cuenta la cantidad de agua que absorbe el hidrogel. La figura 8 presenta la absorción de los hidrogeles híbridos

en soluciones de Co^{2+} y Fe^{2+} de diferentes concentraciones y sintetizados con las diferentes fases inorgánicas (% fase inorgánica=1 %, se escogieron estos hidrogeles debido a que en este porcentaje se obtuvo el mejor balance entre propiedades mecánicas/absorción de agua). Se aprecia un aumento en el valor de Q_e proporcional a la concentración de la solución tratada, que se explica con base en el gradiente de concentración que se alcanza entre la solución y el interior del hidrogel, que actúa como fuerza impulsora de la difusión de los iones hacia el gel, a mayor concentración se presenta mayor velocidad de difusión hacia el polímero.

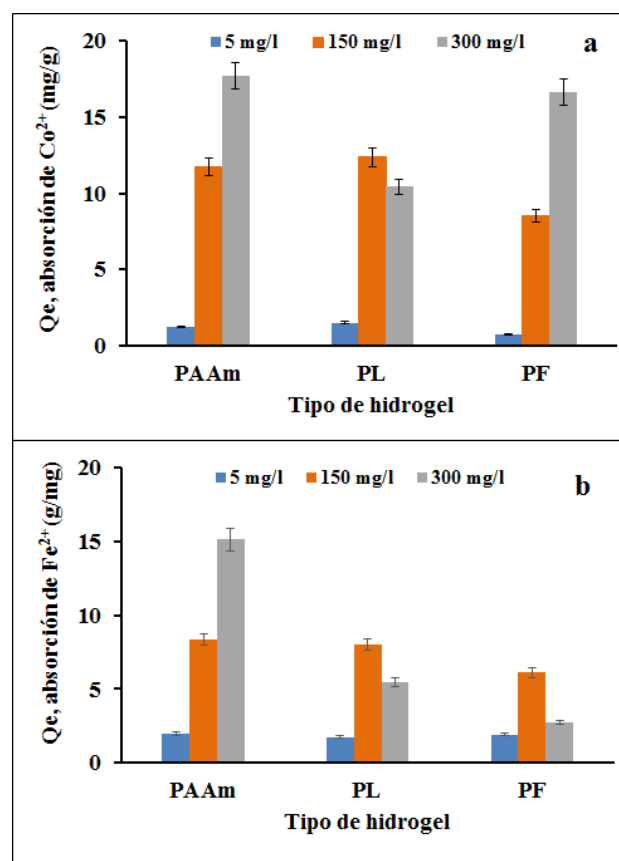


Figura 8. Absorción de iones en los hidrogeles híbridos en función de la concentración inicial de la solución: a) soluciones de iones Co^{2+} , b) soluciones de iones Fe^{2+} .

En la figura 9 se muestra el efecto que tienen las modificaciones realizadas sobre la absorción de iones Co^{2+} y Fe^{2+} en los hidrogeles de poliacrilamida/ FeSiMn . Comparando los valores de Q_e para el ion Fe^{2+} no se

observaron diferencias entre el hidrogel no modificado (PF) y los hidrogeles modificados (PFH y PFA). En el caso del ion Co^{2+} se observó que la absorción del hidrogel modificado PFH (23 mg/g) fue mayor que el hidrogel no modificado PF (13 mg/g). Los estudios realizados sobre la adsorción de contaminantes acuosos a partir de materiales arcillosos heterogéneos, compuestos por diversos óxidos y minerales, han puesto de manifiesto que en estas matrices complejas los contaminantes poseen afinidad química hacia ciertas fases presentes en estos materiales, por ejemplo: la adsorción de Co^{2+} se ve afectada por la presencia de minerales como la sodalita y la hematita [29]. De este modo se explica el incremento en los valores de Q_e obtenidos en los hidrogeles híbridos modificados respecto a los hidrogeles híbridos no modificados.

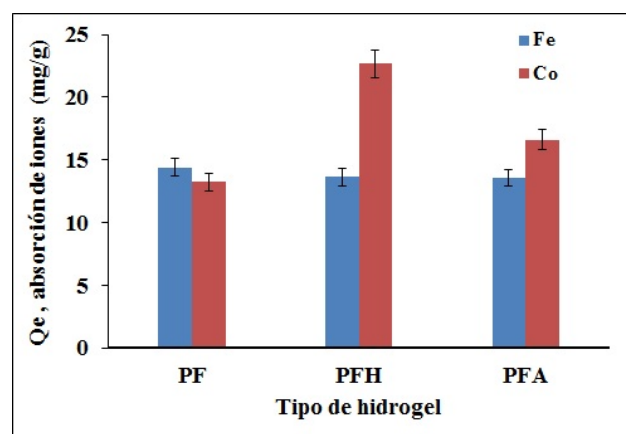


Figura 9. Absorción de iones Co^{2+} y Fe^{2+} en hidrogeles híbridos de PAAm/FeSiMn, en contacto con soluciones de concentración 500 mg/L del respectivo ion.

CONCLUSIONES

Los análisis por microscopía electrónica de barrido mostraron un aumento en las poblaciones de poros más pequeños en los hidrogeles híbridos, independientemente de la fase inorgánica utilizada (LR o FeSiMn), lo cual puede atribuirse al entrecruzamiento físico que las mismas generan en la matriz orgánica. En el caso de los hidrogeles híbridos sintetizados a partir de las arcillas

modificadas con HCl, los FeSiMn modificados produjeron la disminución del tamaño de poro del gel, aumentando en más de 40% la población de poros con tamaños inferiores a 4 μm .

Los tratamientos aplicados a las fases inorgánicas con el agua de mar sintética y HCl modificaron las mismas. Estas modificaciones tuvieron su efecto sobre el índice de hinchamiento de los hidrogeles híbridos sintetizados; los cuales mostraron una disminución respecto a los híbridos no modificados, esta tendencia se observó sin importar la fase inorgánica o la concentración utilizada de la misma. Se propone explicar estos resultados con base en nuevas interacciones que se presentan entre los grupos superficiales del LR y los FeSiMn con carga positiva (S-OH_2^+) y los átomos con alta concentración electrónica (N y O) en la matriz.

Los resultados obtenidos sobre la absorción de iones Co^{2+} y Fe^{2+} en los hidrogeles híbridos a base de poliacrilamida y las diferentes fases inorgánicas (LR y FeSiMn), muestran que las fases inorgánicas no participan directamente en el proceso de adsorción, posiblemente porque sus grupos superficiales (Ej. silanol Si-OH), se encuentran interaccionando físicamente con las moléculas de poliacrilamida. Estas interacciones arcilla/polímero son las responsables de las propiedades mecánicas superiores que exhiben los híbridos, pero al mismo tiempo son las que dificultan incorporar las características adsorbentes de las arcillas al material final.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro de Microscopía Electrónica “Dr. Mitsuo Ogura”, Facultad de Ciencias, UCV. Igualmente a la Fundación Empresas Polar (Caracas, Venezuela) por la donación y mantenimiento del Equipo FTIR. También deseamos agradecer al Dr. Alejandro J. Müller (USB/U.P.Vasco/IKERBASQUE-España), al Lcdo. José Luis Prin (UDO) por su ayuda con los análisis por Espectrometría ICP, y al Ing. Henry

Astudillo (UDO) por su apoyo con las digestiones de las arcillas en el horno microondas.

REFERENCIAS

- [1] Haraguchi K., Takehisa T. (2002) "Nanocomposite Hydrogels: A unique Organic-Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/De-swelling properties". *Adv. Mater.* 14: 1120-1124.
- [2] Haraguchi K., Varade D. (2014) "Platinum polymere clay nanocomposite hydrogels via exfoliated clay-mediated in situ reduction". *Polymer*, 55: 2496-2500.
- [3] Yadollahi M., Gholamali I., Namazi H. y Aghazadeh M. (2015) "Synthesis and characterization of antibacterial carboxymethyl cellulose/ZnO nanocomposite hydrogels". *Int. J. Biol. Macromol.*, 74:136-141.
- [4] Chen Y., Tsou P., Lo J., Tsai H., Wang Y., Hsiue G. (2013) "Poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels with interpenetrating multiwalled carbon nanotubes for cell sheet engineering". *Biomaterials*, 34:7328-7334.
- [5] Paul A. (2015) "Nanocomposite hydrogels: an emerging biomimetic platform for myocardial therapy and tissue engineering". *Nanomedicine (Lond.)*, 10(9): 1371-1374.
- [6] Fan J., Shi Z., Lian M., Li H. y Yin J. 2013. "Mechanically strong grapheme oxide/sodium alginate/ polyacrylamide nanocomposite hydrogel with improved dye adsorption capacity". *J. Mater. Chem. A*, 1: 7433-7443.
- [7] Habashi F. (1995) "Bayer's Process for Alumina Production: A Historical Perspective". *Bull. Hist. Chem.*, 17/18:15-19.
- [8] Al Circle. (2024) "Global Aluminum Industry Outlook 2024" : <https://www.alcircle.com/>.
- [9] Gelencsér A., Kováts N., Turóczi B., Rostási A., Hoffer A., Imre K. (2011) "The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Characterization and Potential Health Effects of Fugitive Dust". *Environ. Sci. Technol.*, 45(4): 1608-1615.
- [10] Ruyters S., Mertens J., Vassilieva E., Dehandschutter B., Poffijn A., Smolders E. (2011) "The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Plant Toxicity and Trace Metal Bioavailability in Red Mud Contaminated Soil". *Environ. Sci. Technol.*, 45(4):1616-1622.
- [11] Ye J., Cong X., Zhanga P., Hoffmann E., Zenga G., Liua Y., Fanga W., Wua Y., Zhang H. (2015) "Interaction between phosphate and acid-activated neutralized red mud during adsorption process". *Appl. Surf. Sci.*, 356: 128-134.
- [12] Harekrushna S., Subash M., Santosh S., Ananta C. y Himanshu M. (2014) "Progress of Red Mud Utilization: An Overview". *Amen. Chem. Sci. J.*, 4(3): 255-279.
- [13] Jollet V., Gissane C., Schlaf M. (2014) "Optimization of the neutralization of Red Mud by pyrolysis bio-oil using a design of experiments approach". *Energy Environ. Sci.*, 7:1125-1133.
- [14] Sahu C., Patel R. y Ray C. (2010) "Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle". *J. Hazard. Mater.*, 179: 28-34.
- [15] Ramirez A., Gomez L., Müller A., Rojas de Gáscue B. (2022) "Characterization and Modification of Red Mud and Ferrosilicomanganese Fines and Their Application in the Synthesis of Hybrid Hydrogels". *Polymers*, 14:4330.
- [16] Velez J., Arce R., Alburquenque D., Gautier J., Zuñiga C., Herrera F. (2013) "Simple steps for synthesis of silicon oxide mesoporous materials used as template". *J. Chil. Chem. Soc.*, 8(4):1998-2000.
- [17] Kosmulsky M. (2009) "pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach". *J. Colloid Interface Sci.* 337:439-448.
- [18] Salager J., Forgiarini A. (2007) "Fundamentos de la flotación. Cuaderno FIRP S335-A. Módulo de

enseñanza de fenómenos interfaciales”. Disponible en línea: <http://www.firp.ula.ve/site/es/cuadernos-firp-gratuitos>.

- [19] Prakash S., Das B., Venugopal R. (1999) “Surface properties of indian hematite and bauxite and their coating mechanism with colloidal magnetite”. *J. Sci. Ind. Res.*, 58:436-442.
- [20] Appel C., Ma L., Rhue R., Kennelley E. (2003) “Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility”. *Geoderma*.113:77-93.
- [21] Ye N., Yang J., Ke X., Zhu J., Li Y., Xiang C., Wang H., Li L., Xiao B. (2014) “Synthesis and characterization of geopolymer from Bayer Red Mud with thermal pretreatment”. *J.Am. Ceram. Soc.*, 97(5):1652-1660.
- [22] Kreysa G. (2014) Encyclopedia of Applied Electrochemistry, Springer Science+Business Media New York, pp.1
- [23] Ramírez A., Contreras D., Prin JL, Rojas de Gáscue, B. (2013) “Entrecruzamientos iónicos en hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) postulados a partir del análisis de su morfología y cinética de absorción”. *Acta Microscópica*, 22: 205-209.
- [24] Adeyemo A., Adeoye I., Bello O. (2017) “Adsorption of dyes using different types of clay: a review”. *Appl Water Sci.*, 7(2):543-568.
- [25] Adeodato M., Almeida A., Gimenes M. y Da Silva M. (2016) “Capacity assessment and potential for reuse of calcined Bofe bentonitic clay for adsorption of nickel”. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 94 (8): 1457-1465.
- [26] Milenkovic A., Smiciklas I., Bundaleski N., Teodoro O., Veljovic D. y Vukelic N. (2016) “The role of different minerals from red mud assemblage in Co(II) sorption mechanism”. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. 508: 8-20.
- [27] Pichinelli B., Da Silva M., Conceição F., Menegário A., Pereira M., Beltran G., Braga R. (2017) “Adsorption of Ni(II), Pb(II) and Zn(II) on Ca(NO₃)₂-Neutralised Red Mud”. *Water Air Soil Pollut*, 228:24.
- [28] Santos S., Oliveira A., Boaventura R. (2016) “Bentonitic clay as adsorbent for the decolourisation of dyehouse effluents”. *Journal of Cleaner Production*, 126:1-10.
- [29] Collins R., Clark M., Payne T. (2014) “Solid phases responsible for MnII, CrIII, CoII, Ni, CuII and Zn immobilization by a modified bauxite refinery residue (red mud) at pH 7.5”. *Chemical Engineering Journal*, 236:419-429.