



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
VICERECTORADO ACADÉMICO
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN BIOMEDICINA Y CIENCIAS
APLICADAS, “DRA. SUSAN TAI”
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS MATERIALES

SÍNTESIS DE NUEVOS HIDROGELES HÍBRIDOS BASADOS EN ACRILAMIDA
Y ÁCIDO ITACÓNICO QUE INCORPORAN DESECHOS PROVENIENTES DE LA
INDUSTRIA MINERA

(Modalidad: Tesis de Doctorado)

ARNALDO LUIS RAMÍREZ BOADA

TESIS DOCTORAL PRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA OPTAR
AL TÍTULO DE DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES

CUMANÁ, 2017



Universidad de Oriente
Vicerrectorado Académico
Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas
"Dra. Susan Tai"



DOCTORADO EN CIENCIA DE LOS MATERIALES

N° 003

ACTA DE DEFENSA DE LA TESIS DOCTORAL

Nosotros, Dra. Blanca Rojas de Gáscue, Dra. Evis Penott, Dr. Cristobal Larez, Dr. Euclides J. Velazco Rivero y Dr. Gustavo R. Liendo Polanco, integrantes del Jurado designado por la Comisión Coordinadora del Doctorado en Ciencia de los Materiales para examinar la Tesis Doctoral titulada: "SÍNTESIS DE NUEVOS HIDROGELES HÍBRIDOS BASADOS EN ACRILAMIDA Y ÁCIDO ITACÓNICO QUE INCORPORAN DESECHOS PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA MINERA", presentado por el Ingeniero Arnaldo Luis Ramírez Boada, con Cédula de Identidad N° 15.288.043, a los fines de cumplir con el requisito legal para optar al grado de: *Doctor en Ciencia de los Materiales mención Polímeros*, hacemos constar que hemos examinado el mismo e interrogado al postulante en sesión pública y solemne celebrada hoy a las 3:00 p.m. en la sede del Doctorado en Ciencia de los Materiales. Finalizada la defensa pública del Trabajo por parte del postulante, el Jurado decidió que el mismo ha sido: APROBADO CON MENCIÓN HONORIFICA, al considerar que el Trabajo constituye un aporte sobresaliente al campo de la Ciencia de los Materiales. El mismo se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado de la Institución.

En fe de lo anterior se levanta la presente Acta la cual firmamos conjuntamente con la Coordinadora del Doctorado en Ciencia de los Materiales, en Cumaná, a los siete (07) días del mes de julio de 2017.

Jurado Examinador:

Dra. Blanca Rojas de Gáscue (Tutora)

Blanca Rojas de Gascue

Dra. Evis Penott

Evis Penott

Dr. Cristóbal Larez

Cristobal Larez

Dr. Euclides J. Velazco Rivero

Euclides J. Velazco Rivero

Dr. Gustavo R. Liendo Polanco

Gustavo R. Liendo Polanco

Coordinadora del Doctorado

Blanca Rojas de Gascue

Dra. Blanca Rojas de Gascue

Blanca Rojas de Gascue

Firma y Sello



SÍNTESIS DE NUEVOS HIDROGELES HÍBRIDOS BASADOS EN ACRILAMIDA
Y ÁCIDO ITACÓNICO QUE INCORPORAN DESECHOS PROVENIENTES DE LA
INDUSTRIA MINERA

APROBADO POR:

Dra. . Blanca Rojas de Gáscue
Asesora

Dr. Alejandro J. Müller
Co-Asesor

Dr. Leonir Gómez
Co-Asesor

Dra. Evis Penott
Jurado Principal

Dr. Cristóbal Larez
Jurado Principal

Dr. Euclides J. Velazco Rivero
Jurado Principal

Dr. Gustavo R. Liendo Polanco
Jurado Principal

ÍNDICE

DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTOS	ii
LISTA DE TABLAS	iv
LISTA DE FIGURAS	i
RESUMEN.....	i
INTRODUCCIÓN.....	1
Los Hidrogeles	1
Materiales Híbridos.....	3
Tipos de Hidrogeles Híbridos y su Síntesis	6
Matriz orgánica/arcilla	6
Matriz orgánica/ partículas metálicas.....	8
Matriz orgánica/ óxidos metálicos	9
Matriz orgánica/ otros nano materiales	10
Aplicaciones de los Hidrogeles Híbridos Polímero/Arcilla.....	10
Mecanismos de Formación en Hidrogeles Híbridos Polímero/Arcilla.....	12
Hidrogeles como Remediadores de Sistemas Acuosa.....	19
Modelos de Adsorción	21
Fases Inorgánicas a Utilizar.....	22
Lodo Rojo	22
Finos de Ferrosilicomanganeso.....	28
Montmorillonita	30
Hipótesis de la Investigación.....	31
Justificación e Importancia Teórico-Práctica del Problema Planteado	32
METODOLOGÍA.....	32
Reactivos.	32
Modificación de las fases inorgánicas.....	33
Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico de las Fases Inorgánicas.....	34
Granulometría de las Fases Inorgánicas.....	34
Análisis Mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).	34
Análisis Mediante Difracción de Rayos X de Ángulo Grande (DRX).....	35
Análisis Mediante Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES).	35
Análisis Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).	36
Análisis Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).....	37

Síntesis de Hidrogeles.	37
Determinación del Índice de Hinchamiento de los Hidrogeles.	40
Determinación del tipo de agua en los hidrogeles mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).	41
Análisis Mediante Reología Dinámica de los Hidrogeles.	42
Evaluación De La Microdureza de los Hidrogeles.	42
Absorción de Iones Medidos por ICP-OES.	42
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
Caracterización y Modificación de las Fases Inorgánicas.	44
Determinación de capacidad de intercambio catiónico de las fases inorgánicas	44
Granulometría de las fases inorgánicas	45
Análisis mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)	46
Análisis mediante difracción de rayos X de ángulo grande	51
Análisis mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)	53
Análisis morfológico mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)	55
Síntesis y Estructura de Hidrogeles.	61
Síntesis de hidrogeles convencionales.	61
Síntesis de hidrogeles híbridos.	65
Análisis mediante FTIR y microestructura de los hidrogeles híbridos.	68
Mecanismo de formación de los hidrogeles híbridos	72
Análisis mediante difracción de rayos X de ángulo grande	83
Análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (MET)	84
Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)	85
Índice y cinética de hinchamiento de los hidrogeles	92
Tipos de agua en los hidrogeles	108
Evaluación de las propiedades mecánicas	111
Absorción de Iones en los Hidrogeles.	124
Índice de hinchamiento en las soluciones iónicas	124
Absorción de iones en los hidrogeles	129
Interacciones Hidrogel-Ion	138
CONCLUSIONES	140
BIBLIOGRAFÍA	145
APÉNDICES	163
APÉNDICE A. Data de índices de hinchamiento.	163

APENDICE B. Datos obtenidos durante los análisis de difracción de rayos X de ángulo grande de las fases inorgánica y los hidrogeles híbridos.	168
APENDICES C. Datos obtenidos durante los análisis de reología dinámica de los hidrogeles híbridos de poliacrilamida/LR.	172
APENDICE D. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis mediante EDX para las fases inorgánicas lodo rojo y finos de ferrosilicomanganeso.	177
APENDICE E. Datos relacionados a la absorción de iones en los hidrogeles.	182
APENDICE F. Estimación porcentual del entrecruzamiento que genera el lodo rojo en los hidrogeles híbridos.	191
APENDICE G. Estimación teórica de la composición química de los hidrogeles tipo copolímeros en función de la conversión.	192
APENDICE H. Publicaciones realizadas y trabajos presentados en eventos científicos.	194
HOJAS DE METADATOS.....	198

DEDICATORIA

Dedicado a mí esposa Janina y mis hijos Samuel, Jesús y Abigail luces de mi sendero y refugios de mis tormentas.

AGRADECIMIENTOS

- A la Dra. Blanca Rojas de Gáscue por brindarme la oportunidad de formarme bajo su tutela, por las orientaciones y consejos de gran valor que nos ha dado a todo el grupo; y por representar un ejemplo a seguir como persona, como profesora y como investigadora.
- Al Dr. Alejandro Müller por las orientaciones que permitieron darle valor agregado a la investigación, por su sinceridad y alto nivel de exigencia, que nos empuja a mejorar como investigadores, igualmente por representar un ejemplo de trabajo y dedicación para todos investigadores venezolanos.
- Al Dr. Leonir Gómez que desde el comienzo mostró su apoyo para desarrollar estas ideas, y sin el cual, no hubiese sido posible completar el proyecto.
- A los profesores de las cátedras Dr. Benjamín Hidalgo, Dr. Oscar González, y Dr. Ney Luiggi, por su dedicación y orientación al formarnos y por todas las enseñanzas dadas. A los profesores Manuel Tomedes y Luis Ramos de UDO-BOLÍVAR por la motivación dada que nos impulsa a formarnos y buscar la excelencia académica.
- Al profesor Jesús Martínez Vicerector Académico de la Universidad de Oriente por el apoyo brindado para la culminación e impresión de este trabajo.
- A José Luis Prin, José Benítez, Rita Tenia, María Gabriela de Souza y Henry Astudillo, Daniel Contreras, Pablo Guzmán, Anara González y Ana quienes me brindaron su ayuda, colaboración y amistad, y sin los cuales este trabajo no hubiese sido posible.
- A mis compañeros de cohorte Iliana Jiménez, Fernando Mago, Sergio Dasilva, Yahsé Rojas, Verónica González, Solange Paredes, Maritza Mata, Iraima Rico y Jeanette Hernández, por los momentos buenos que compartimos en este viaje.
- A la Dra Caribay Urbina y Licenciado Luis Errico, del Centro de Microscopía Electrónica de la UCV; Profa Karoline Silva e Ing. Rafael Moreno del Grupo de Polímeros I de la USB; Profa Dayana Leal del Laboratorio de Síntesis y Caracterización de Nuevos Materiales del *Centro de Química* del IVIC; Prof. Wilmer Sánchez del Departamento de Química UDO-SUCRE, Profa Maguampi Romero coordinadora del

Centro de Investigación en Materiales, CIMAT-UNEG, Dr. Juan Chirinos del Laboratorio de Polímeros de la LUZ, quienes brindaron una colaboración importante para alcanzar los objetivos planteados.

- Al Dr. Baumar Marin del Instituto Oceanográfico de Venezuela (IOV) de la Universidad de Oriente (UDO), por la donación del agua de mar sintética.
- A mi Madre, Padre, Hermanos y Tíos, que me brindaron su apoyo inestimable e incondicional para alcanzar esta meta.

LISTA DE TABLAS

LISTA DE FIGURAS

RESUMEN

El presente trabajo de investigación se sintetizaron hidrogeles híbridos basados en poliacrilamida y fases inorgánicas consideradas residuos provenientes de la industria minera, como lo son el lodo rojo (LR) y los finos de ferrosilicomanganeso (FeSiMn), también con fines comparativos se utilizó una arcilla comercial conocida como montmorillonita Tx-1 (MT). El estudio se dividió en tres etapas, la primera consistió en la caracterización y modificación de las fases inorgánicas, donde la morfología analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) y barrido (MEB) mostró que el LR presenta una morfología variada, con aglomerados que tienen tamaños de partículas entre 2 y 5 μm (aproximadamente el 50%). Los finos de ferrosilicomanganeso (FeSiMn) presentaron una morfología más uniforme, formada por partículas circulares de tamaño entre 200 y 300 nm (aproximadamente 50%). Las modificaciones realizadas a las fases inorgánicas se verificaron por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), donde se observó en el caso del LR un desdoblamiento de la señal Si-O, (modificación con HCl). Igualmente mediante difracción de rayos X, se detectó en los FeSiMn modificados con agua de mar la formación de calcita ($2\theta=29,4^\circ$; $d=3,04 \text{ \AA}$). La segunda etapa consistió en sintetizar y estudiar la estructura y propiedades de hidrogeles híbridos (HGH), formados por una matriz de poliacrilamida (PAAm) y los materiales arcillosos, determinando la importancia de las soluciones presíntesis empleadas se propone un mecanismo de formación para los HGH que conlleva a microestructuras donde están presentes interacciones físicas y químicas entre ambas fases. La incorporación de pequeños porcentajes (0,1% en masa) de las fases inorgánicas mejoran la capacidad de los materiales para absorber agua (índices de hinchamiento de 1678% y 1597% para los HGH de LR y FeSiMn respectivamente) en comparación con el hidrogel convencional de PAAm (1119%), igualmente se observó una mejora en la microdureza Vickers y el módulo de almacenamiento (G') determinado por reología dinámica: el hidrogel híbrido con 10% de LR presentó un G' 50 veces superior al hidrogel convencional de PAAm. Mediante MEB se comprobó que los hidrogeles poseen poros entre 0,5 μm y 20 μm , se estableció una relación entre el tamaño de los poros y la

presencia de la fase inorgánica empleada. Se determinaron los parámetros estructurales de los materiales como la masa molar promedio entre puntos de entrecruzamiento (M_c) y grado de entrecruzamiento (X), empleando la ecuación de Flory-Rehner y mediante la teoría de elasticidad de cauchos. Así mismo se analizaron los resultados obtenidos bajo la óptica de una nueva teoría de elasticidad de hidrogeles (*real elastic network theory*, *RENT*), la cual, al considerar los defectos topológicos que se forman durante las reacciones de entrecruzamiento, permite explicar los resultados obtenidos en cuanto a los valores de densidad de entrecruzamiento efectiva (N^*). Se relacionó la microestructura de los HGH con sus propiedades, demostrándose el rol dual que juegan las fases inorgánicas en estos sistemas: generadoras de puntos de entrecruzamiento pero al mismo tiempo capaces de mejorar la hidrofiliidad de los materiales.

La tercera etapa consistió en estudiar la absorción de iones en los hidrogeles sintetizados: se evaluó la capacidad de los hidrogeles para absorber cationes Co^{2+} , Fe^{2+} y Ca^{2+} . Los análisis se enfocaron en comparar el comportamiento que tiene la matriz entrecruzada de poliacrilamida cuando se incorporan las fases inorgánicas (LR, FeSiMn, MT), versus el comportamiento que exhibe el hidrogel al incorporar un monómero ácido (ácido itacónico). El análisis a través de las diferentes isothermas de adsorción, arrojó que en el hidrogel convencional de poliacrilamida y sus híbridos predomina la absorción de tipo físico

INTRODUCCIÓN

Los Hidrogeles

La palabra hidrogel es un término utilizado para englobar la amplia gama de materiales poliméricos que tienen dos características principales: las cadenas de polímeros se encuentran entrecruzadas formando una red tridimensional mediante fuerzas químicas (enlaces covalentes) o fuerzas físicas (del tipo enlaces de hidrógeno y/o atracciones electrostáticas entre dipolos presentes en la estructura); y las cadenas de polímeros presentan características hidrofílicas, lo cual permite al material inicialmente expandir su red tridimensional cuando entra en contacto con el agua, absorbiendo gran cantidad de este fluido. Todo esto como consecuencia del proceso que ocurre cuando las moléculas de agua intentan disolver las macromoléculas que forman el hidrogel. Cuando el material no está en contacto con el agua su estructura se encuentra en forma ovillada y estado vítreo, por lo que se le conoce como xerogel. En la figura 1 se representa la estructura de un hidrogel y un xerogel.

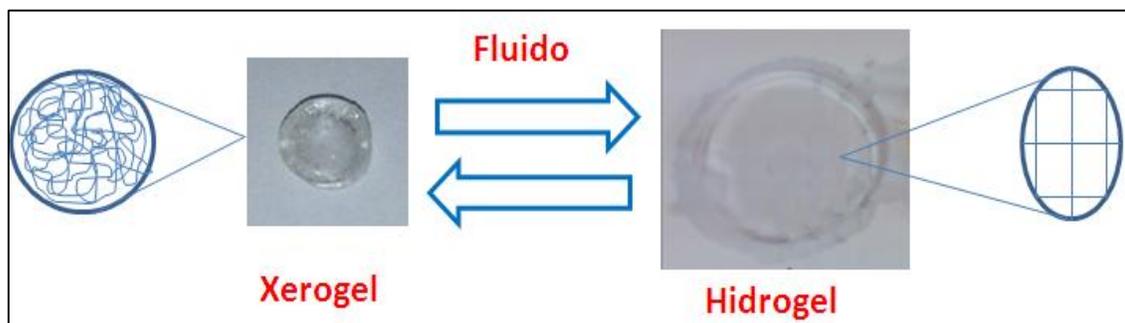


Figura 1. Representación esquemática de la estructura de: a) xerogel y b) hidrogel

La cantidad de fluido absorbido en estado de equilibrio deriva del balance entre la fuerza termodinámica de mezcla (caracterizado por el parámetro de interacción χ entre el polímero y el solvente) y la fuerza retráctil de la red tridimensional (que depende principalmente del número de entrecruzamientos que existen entre las cadenas de polímeros en la red) (Peppas *et al.*, 2006), en consecuencia hay una gran variedad de

opciones que se pueden tener en cuenta para el diseño y síntesis de hidrogeles con estructura y propiedades específicas.

Entre las aplicaciones que tienen los hidrogeles y que ha recibido gran interés por parte de investigadores se encuentra la de absorción de metales pesados bajo su forma iónica. Estos metales pueden encontrarse en diversos cuerpos de agua que se potabilizan para consumo humano, como son los ríos, lagos, aguas subterráneas (Guibal *et al.*, 2006) y en otros casos en efluentes industriales, donde pueden ser recuperados y aprovechados (Döker *et al.*, 2005, Döker *et al.*, 2006). Los iones metálicos pueden ser generados por factores antropogénicos o naturales y para su absorción se pueden emplear hidrogeles con un alto contenido de grupos hidrófilos que permitan la interacción entre estos grupos y los iones metálicos presentes en el medio acuoso. Los hidrogeles ofrecen varias ventajas si se les compara con los métodos tradicionales: primero, son hidrófilos, segundo los monómeros con los grupos funcionales requeridos están disponibles mediante síntesis directa, lo cual elimina el tratamiento químico necesario que requieren otros métodos para introducir grupos funcionales, tercero, la remoción de contaminantes a través de la absorción dentro de una red tridimensional provee más sitios activos por unidad de volumen; cuarto, los hidrogeles pueden ser sintetizados controlando su tamaño, su carga y sus grupos funcionales, quinto, los hidrogeles son ambientalmente amigables, biocompatibles y de fácil manejo y finalmente los hidrogeles pueden ser reusables si se desarrolla un proceso de desorción eficiente y si sus propiedades mecánicas son buenas (Caykara *et al.*, 2000).

Una de las limitaciones que tienen estos materiales y que restringe ampliamente sus aplicaciones son sus pobres propiedades mecánicas (por ejemplo: módulo de almacenamiento, tenacidad, resiliencia), por tal razón el mayor uso de los hidrogeles ha ocurrido en aplicaciones donde las propiedades mecánicas no son decisivas, tales como: lentes de contacto (López-Aleman *et al.*, 2002), implantes de tejidos blandos (Shin *et al.*, 2003), ingeniería de tejidos, donde se utilizan como soportes para el crecimiento celular (San Román *et al.*, 2000), entre muchas otras. En vista de lo anterior, a fin de crear un material más fuerte, con una mayor vida útil y con costos de producción más

bajos, los investigadores han estado desarrollando estrategias para mejorar las propiedades mecánicas, entre estas se pueden mencionar: síntesis de hidrogeles tipo copolímeros, optimización de la densidad de entrecruzamiento, hidrogeles con agentes entrecruzantes de topología deslizante (Kazuaki *et al.*, 2009), hidrogeles de doble red (Tominaga *et al.*, 2008), hidrogeles híbridos (Haraguchi *et al.*, 2002). De estas estrategias, las tres últimas han demostrado ser las más eficaces incrementando efectivamente las propiedades mecánicas de los hidrogeles.

Materiales Híbridos

Un material híbrido se define, en forma general como aquel que es sintetizado a partir de dos o más materiales con naturalezas químicas diferentes, no obstante algunos autores prefieren utilizar el término híbrido cuando los materiales de partida se relacionan e interaccionan entre sí, a un nivel molecular (Kickelbick, 2014). Se diferencian desde este punto de vista de los compósitos, donde la relación entre los materiales de partida puede ser tanto a nivel molecular como a escalas macroscópicas. De acuerdo a la “*International Union of Pure and Applied Chemistry*”, IUPAC, se tienen las siguientes definiciones (<https://iupac.org/>):

- **Compósito:** es un material multicomponente que comprende dominios de diferentes fases (no gaseosas), en el cual, al menos uno de los dominios es la fase continua.
- **Material híbrido:** es un material que está compuesto por una mezcla íntima de componentes inorgánicos, componentes orgánicos o ambos tipos de componentes.

En ambos casos, en el material final se obtienen propiedades únicas y superiores a las que presentan los materiales de partida. No implica únicamente la adición o combinación de propiedades, sino más bien, el nacimiento de nuevas propiedades originadas por la nueva estructura en el material híbrido.

En referencia a los hidrogeles híbridos que se componen de una matriz orgánica donde se distribuye uniformemente el material inorgánico, pueden categorizarse como material

híbrido, debido a las interacciones físicas y/o químicas que se presentan a nivel molecular entre ambas fases; del mismo modo, en muchos de los casos las fases inorgánicas empleadas poseen dimensiones nanométricas (<100 nm) (Sánchez *et al.*, 2005). El interés por este tipo de materiales en campos como el biomédico, ha ido creciendo a través de los años, alcanzando más de 300 publicaciones en el 2016, tal como se refleja en la figura 2.

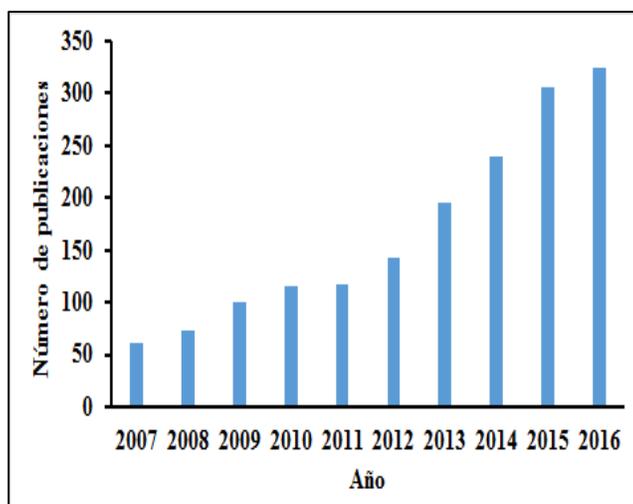


Figura 2. Evolución del número de publicaciones relacionadas a hidrogeles híbridos en los últimos años, palabra clave utilizada en la búsqueda: “hybrid hydrogel” (Web of Science v.5.23, 2007)

La historia de los hidrogeles híbridos (polímero-arcilla) empieza en el año 2002, cuando *Haraguchi y Takehisa* reportan por primera vez un nuevo tipo de hidrogel, proponiendo una red tridimensional única, donde el agente entrecruzante no era la convencional molécula orgánica polifuncional, sino, las hojas nanométricas finamente dispersadas de un material arcilloso exfoliado (hectorita), el cual, de acuerdo a su propuesta sirvió de agente entrecruzante multifuncional para las cadenas de polímeros en crecimiento (*Haraguchi et al.*, 2002). En la figura 3 se presenta la estructura propuesta por *Haraguchi y Takehisa*, para el nuevo hidrogel. Las pruebas mecánicas realizadas revelaron resultados extraordinarios que nunca se habían observado hasta ese entonces en los hidrogeles convencionales. Los resultados se explicaron con base en la estructura de los materiales donde la masa molar de las cadenas de polímero entre puntos de

entrecruzamiento es mayor en comparación con el hidrogel convencional, que resulta tener mayor densidad de entrecruzamiento. Esto le permite al nuevo hidrogel doblarse sin quebrarse, así como también poder elongarse hasta un 1400%. También encontraron que los hidrogeles híbridos presentaron un mayor índice de hinchamiento y mayor módulo de almacenamiento en comparación con el hidrogel convencional. En la figura 4 se presentan las fotografías donde se aprecian las propiedades mecánicas del hidrogel híbrido.

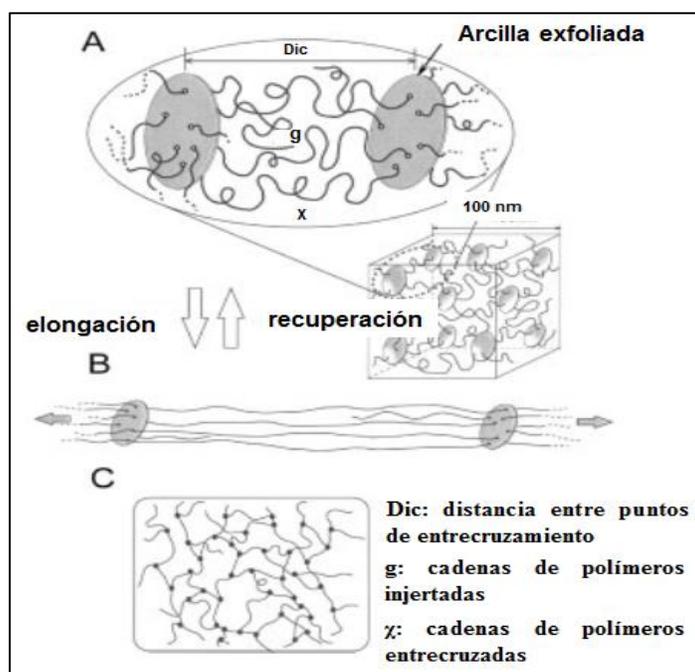


Figura 3. Estructura propuesta por Haraguchi y Takehisa para el nuevo hidrogel híbrido de N-isopropilacrilamida/Hectorita (Haraguchi *et al.*, 2002).

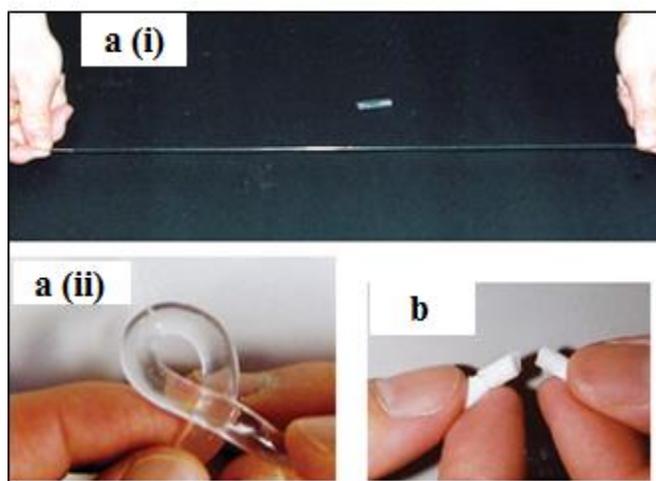


Figura 4. a) Demostración de (i) elongación y (ii) torsión del hidrogel híbrido, b) hidrogel convencional quebradizo (Haraguchi *et al.*, 2002). Con el trabajo de Haraguchi y Takehisa, nace una nueva rama en el estudio de los hidrogeles, posteriormente los investigadores utilizarían otras arcillas y diferentes materiales inorgánicos, del mismo modo explorarían nuevos métodos de síntesis y las aplicaciones de estos nuevos hidrogeles. Cabe destacar que a pesar de la variedad de fases inorgánicas empleadas no se encontraron reportes sobre la utilización del lodo rojo y los finos de ferrosilicomanganeso en la síntesis de este tipo de hidrogeles. Desde este punto de vista la evaluación de nuevos materiales arcillosos considerados subproductos de la industria minera representa una novedad.

Tipos de Hidrogeles Híbridos y su Síntesis

Los hidrogeles híbridos abarcan una variedad de materiales, donde un material es dispersado uniformemente en una matriz orgánica entrecruzada y como se mencionó previamente, donde están presentes interacciones físicas y/o químicas en escalas inferiores a 1 μm . En base a esto se pueden clasificar los hidrogeles híbridos en los siguientes tipos:

Matriz orgánica/arcilla

El método de síntesis consiste en la polimerización por adición, donde el medio de reacción es una suspensión acuosa de la fase inorgánica, la cual, es estabilizada por el monómero, pueden emplearse agentes entrecruzantes orgánicos en combinación con la

arcilla tales como: N,N'-metilénbisacrilamida. Igualmente puede emplearse un catalizador, generalmente N,N,N,N-tetrametiletilendiamina (TMEDA), en combinación con el iniciador. En la tabla 1 se muestran las arcillas normalmente utilizadas, su composición química y dimensiones, también se incluyen las propiedades que fueron mejoradas respecto al hidrogel convencional.

Tabla 1. Características de las arcillas empleadas en la síntesis de los hidrogeles híbridos.

Tipo de arcilla	Fórmula/composición química	Tamaño	Propiedades mejoradas	Referencia
Hectorita sintética	$[Mg_{5,34}Li_{0,66}Si_8O_{20}(OH)_4]Na_{0,66}$	d = 30 nm, e = 1 nm	G', Hp	(Jinghong <i>et al.</i> , 2008)

d: diámetro, e: espesor, l: longitud, G': Módulo de almacenamiento, Hp: índice de hinchamiento.

Tabla 1. Características de las arcillas empleadas en la síntesis de los hidrogeles híbridos (continuación).

Tipo de arcilla	Fórmula/composición química	Tamaño	Propiedades mejoradas	Referencia
Hectorita sintética (Laponita XLS)	$Na^{+0,7}[Mg_{5,5}Li_{0,3}Si_8O_{20}(OH)_4]$	Hojas exfoliadas d = 25 nm, e = 1 nm	G', Hp	(Okay y Oppermann, 2007)
Hectorita sintética (Laponita XLS)	$Na^{+0,7}[Mg_{5,5}Li_{0,3}Si_8O_{20}(OH)_4]$	Hojas exfoliadas d = 25 nm, e = 1 nm	G'	(Abdurrahmanoglu <i>et al.</i> , 2008)
Montmorillonita	$Na^{+0,7}[(Si_8Al_{3,3}Mg_{0,7})O_{20}(OH)_4]$	l= 65 nm-400 nm.; e= 25 nm-250 nm, altura= 1,2 nm	Propiedades mecánicas	(Noori <i>et al.</i> , 2015)
Na Montmorillonita			Absorción de colorante	(Hosseinzadeh H. y Khoshnood, 2016)
Montmorillonita	$(Na,Ca)_{0,33}(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$	l= 65 nm-400 nm.; e= 25 nm-250 nm, altura= 1,2 nm < 25 μm-250	Propiedades mecánicas y térmicas	(Yu <i>et al.</i> , 2013)
			Liberación de fármaco	(Dadkhah <i>et al.</i> , 2014)
Atapulguita	$(Mg_2Al_2)Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 4H_2O$	l = 2 μm -3μm d < 3nm	Absorción selectiva de Pb ²⁺ y Cu ²⁺	(Longxiang <i>et al.</i> , 2014)
			Absorción de colorante acuoso	(Peng <i>et al.</i> , 2015)
Sepiolita	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$	l= 1 μm-2 μm, ancho = 0,01	Absorción de colorante	(Mahdavinia y Asgari, 2013)

		μm	catiónico acuoso	
Bentonita	SiO ₂ = 63%, Al ₂ O ₃ = 21%, Fe ₂ O ₃ = 3,25%, MgO= 2,7%, Na ₂ O= 2,6%, CaO= 0,65%, FeO= 0,35%, LOI =5,6 %	< 2 μm (en la dimensión más grande)	Estabilidad térmica, absorción de colorante	(Heydari y Sheibani, 2015)
	SiO ₂ = 61%, Al ₂ O ₃ = 12%, Fe ₂ O ₃ = 5,33%, MgO= 2,6%, Na ₂ O= 2,7%, K ₂ O= 2,6%, CaO= 1,6%, TiO ₂ = 0,6%,		Absorción de Hg ²⁺ , estabilidad térmica	(Wang <i>et al.</i> , 2014)
Clinoptilota	SiO ₂ = 65%, Al ₂ O ₃ = 12%, Fe ₂ O ₃ = 1,5%, MgO= 0,7%, Na ₂ O= 1,8%, K ₂ O= 3 %, CaO= 2,3%, TiO ₂ = 0,03%, MnO ₂ = 0,1%, LOI =13,5 %	< 125 μm	Absorción de agua, liberación de fertilizante	(Rashidzadeh <i>et al.</i> , 2015)

d: diámetro, e: espesor, l: longitud, G': Módulo de almacenamiento, Hp: índice de hinchamiento.

Tabla 1. Características de las arcillas empleadas en la síntesis de los hidrogeles híbridos (continuación).

Tipo de arcilla	Fórmula/composición química	Tamaño	Propiedades mejoradas	Referencia
Kaolin	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ·nH ₂ O	20 nm -50 nm	Absorción de colorante	(Shirsath <i>et al.</i> 2013)
	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ·nH ₂ O	20 nm -50 nm	Hp, estabilidad térmica	(Irani <i>et al.</i> , 2014)
	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ·nH ₂ O	≈ 50 nm	Absorción de colorante	(Shirsath <i>et al.</i> , 2015)
Cloisita 30B	-	90% inferior a los 13 μm	Estabilidad térmica, Hp	(Amin <i>et al.</i> , 2013)
Rectorita	(Na)Al ₄ ((Si,Al) ₈ O ₂₀)(OH) ₄ ·2H ₂ O	Una capa simple tiene: e ≈ 2 nm, l ≈ de 1 μm a varios	Liberación de fármaco (ácido salicílico)	(Yang <i>et al.</i> , 2014)
	(Ca)Al ₄ ((Si,Al) ₈ O ₂₀)(OH) ₄ ·2H ₂ O	Una capa simple tiene: e ≈ 2 nm, l ≈ de 1 μm a varios	Estabilidad térmica	(Wang <i>et al.</i> , 2010)
Vermiculita	(Mg,Fe ^{+2,+3}) ₃ [(AlSi) ₄ O ₁₀](OH) ₂ ·4H ₂ O	< 50 μm	Absorción de colorante (azul de metileno)	(Liu <i>et al.</i> , 2010)
		< 50 μm	Hp	(Tang <i>et al.</i> , 2007)

d: diámetro, e: espesor, l: longitud, G': Módulo de almacenamiento, Hp: índice de hinchamiento.

Matriz orgánica/ partículas metálicas

Este tipo de hidrogel híbrido se caracteriza porque la matriz orgánica entrecruzada sirve de reactor para la formación de las partículas metálicas, normalmente a partir de un proceso de reducción de los cationes metálicos que son previamente absorbidos y anclados a los grupos funcionales afines del hidrogel. En la tabla 2 se muestran ejemplos de este tipo de hidrogel y sus principales características.

Matriz orgánica/ óxidos metálicos

En este tipo de hidrogeles los óxidos metálicos pueden ser incorporados a la matriz orgánica sumergiendo al hidrogel convencional en una suspensión coloidal del óxido (Lucic *et al.*, 2014; Mallakpour y Dinari, 2013), también se ha reportado la formación del hidrogel híbrido empleando como medio la suspensión del óxido metálico (Hezaveh y Muhamad, 2014). Otros de los métodos reportados consisten en la absorción y anclaje de los iones metálicos a los grupos funcionales del hidrogel convencional, y posterior oxidación de los mismos (Bardajee, *et al.*, 2014; Yadollahi *et al.*, 2015; Farhoudian *et al.*, 2016). En la tabla 3 se presentan algunos ejemplos de este tipo de hidrogeles.

Tabla 2. Hidrogeles híbridos de partículas metálicas y sus aplicaciones.

Metal	Tamaño de partícula	Agente reductor empleado	Matriz orgánica	Aplicaciones	Referencia
Au	10 ±2 nm	Azadirachta indica	PAAm/proteína	Material biodegradable antibacterial	Jayaramudu <i>et al.</i> , 2013
Ag	4 nm-10 nm	NaBH ₄	PVA/alguinato	Apósitos, sistema catalítico, purificación de agua	Ghasemzadeh <i>et al.</i> , 2014
Pt	1,75nm ± 0,93nm	Condiciones ambientales	PNIPA	Sistema catalítico	Haraguchi y Varade, 2014
Pd	8,3 nm	Cianoborohidruro de sodio	Colato de calcio	Sistema catalítico	Maity y Maitra, 2014

PAAm: poli(acrilamida), PVA: poli(vinil alcohol), PNIPA: Poli(N-isopropilacrilamida)

Tabla 3. Hidrogeles híbridos de óxidos metálicos y sus aplicaciones

Óxido metálico	Tamaño de partícula	Matriz orgánica	Aplicaciones	Referencia
-----------------------	----------------------------	------------------------	---------------------	-------------------

ZnO	30 nm – 40 nm	Carboximetil celulosa	Material antibacterial	Yadollahi <i>et al.</i> , 2015
MgO	< 50 nm	Carragenina	Liberación oral de fármaco	Hezaveh <i>et al.</i> , 2014
TiO	6 nm	Quitosano/ ácido itacónico/ácido metacrílico	Degradación foto catalítica de colorantes	Lucic <i>et al.</i> , 2014
FeO	8 nm-10 nm	Poli((2-dimetilamino) etil metacrilato)-g-salep	Liberación de fármacos, apósitos	Bardajee <i>et al.</i> 2014
Al ₂ O ₃	30 nm – 50 nm	Poli(vinil alcohol)	Catálisis	Mallakpour y Dinari, 2013
CuO	10 nm – 25 nm	Quitosano	Material antibacterial	Farhoudian <i>et al.</i> , 2016

Matriz orgánica/ otros nano materiales

En esta categoría se tienen hidrogeles sintetizados a partir de nano tubos de carbono. Este material nanométrico, aporta resistencia mecánica y conductividad eléctrica al híbrido, mejorando, por ejemplo su capacidad para el cultivo de células, lo cual es deseable en aplicaciones biomédicas para la regeneración de tejidos (Chen *et al.*, 2013a; Bhattacharyya *et al.*, 2008). Otro nano material cuya eficacia en la mejora de las propiedades mecánicas de los hidrogeles convencionales ha sido comprobada es el óxido de grafeno (Liu *et al.*, 2012; Fan *et al.*, 2013). Los híbridos de óxido de grafeno recientemente se han estudiado como agentes regeneradores de las células cardiacas, en pacientes que han sufrido infartos (Paul, 2015). En los casos señalados los híbridos se sintetizaron mediante una polimerización por adición, empleando como medio una suspensión del nano material.

Aplicaciones de los Hidrogeles Híbridos Polímero/Arcilla

La versatilidad que tienen los hidrogeles ha sido bien documentada en diferentes campos del conocimiento, la posibilidad de incorporar en su estructura monómeros con características particulares y específicas para cierto tipo de aplicación directamente en la síntesis, les da ventajas frente a otros materiales. La incorporación de una arcilla para crear un hidrogel híbrido, está orientada a potenciar alguna propiedad que ya posee el hidrogel, como por ejemplo la capacidad para absorber iones, la capacidad para absorber agua, o también se orienta a solventar algunas de sus limitantes, como por ejemplo sus

pobres propiedades mecánicas. El campo donde más se han estudiado estos materiales es el biomédico, donde los hidrogeles híbridos polímero/arcilla se han orientado al mejoramiento de las propiedades mecánicas para su utilización como implantes (Chen *et al.*, 2013b; Liu *et al.*, 2014), del mismo modo se ha planteado la utilización de este tipo de hidrogeles para superar las limitaciones que se presentan en la liberación controlada de fármacos, al respecto, la incorporación de la nano arcilla además de mejorar las propiedades mecánicas también ha potenciado la respuesta del material frente al estímulo externo, agregándole versatilidad y permitiendo la liberación del fármaco en diferentes partes del cuerpo humano (Merino *et al.*, 2015). También se ha reportado que la incorporación por ejemplo de montmorillonita a la matriz orgánica, incrementó las propiedades muco adhesivas del material, lo cual, es deseable cuando se plantea utilizar el hidrogel como vehículo para liberar fármacos (Güler *et al.*, 2015). Igualmente la incorporación de esta arcilla permitió prolongar la liberación del fármaco desde el hidrogel (Sirousazar *et al.*, 2013). Este tipo de hidrogeles se ha estudiado en la liberación de los siguientes fármacos: 5-fluorouracil (tratamiento de cáncer de colon) (Rao *et al.* 2014), gentamicina (antibiótico) (Sirousazar *et al.*, 2013), ácido salicílico (Yang *et al.*, 2014), cafeína (Lee y Fu, 2003), entre otros. En resumen, los hidrogeles híbridos han demostrado servir de reservorio de fármacos mediante la interacción del mismo con las nano arcillas o los grupos funcionales de la matriz orgánica, pudiendo ser programada su liberación controlada mediante estímulos provenientes del medio, como el pH, la temperatura, campos eléctricos o magnéticos, etc.

Por otra parte, el aprovechamiento de la arcilla como material adsorbente, magnifica la bondad de la aplicación ambiental del hidrogel convencional. Las arcillas poseen en su superficie átomos de oxígenos (debido a los óxidos presentes) que se hidrolizan en medio acuoso, formando grupos capaces de interaccionar con sustancias de naturaleza catiónica, como los iones metálicos y colorantes. Al respecto los hidrogeles híbridos polímero/arcilla se han estudiado en la remoción de iones como: Cr^{6+} (Aydinoğlu *et al.*, 2014), Fe^{3+} (Natkański *et al.*, 2013), Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} (Peng *et al.*, 2014), Hg^{2+} (Wang *et al.*, 2014); también colorantes como: safranina-T (Çöle *et al.*, 2013; Al

et al., 2008), azul brillante de cresilo (Kasgoz H. y Durmus, 2008), indigo carmín (Dalaran *et al.*, 2009), violeta cristal (Mahdavinia y Massoudi, 2012; Mahdavinia y Asgari, 2015) y azul de metileno (Longxiang *et al.*, 2014; Heydari *et al.* 2015). Los hidrogeles híbridos son materiales que ofrecen beneficios prometedores en el tratamiento de aguas (en un futuro cercano desde el punto de vista técnico y comercial); sin embargo, varios autores han planteado una serie de puntos que necesitan seguir desarrollándose para alcanzar estos beneficios. A continuación se mencionan algunos de estos (Jing *et al.*, 2013): 1) nuevos hidrogeles híbridos sintetizados con materiales más económicos, 2) hidrogeles híbridos con mejores propiedades mecánicas, 3) funcionalización de los hidrogeles híbridos para darle respuesta selectiva frente a cambios en el medio.

Por otro lado, en el campo agrícola la incorporación de la arcilla puede modificar las características de absorción y de difusión del solvente del hidrogel, por lo tanto se pueden obtener materiales que combinen una gran capacidad de almacenamiento de agua y una tasa de liberación del fertilizante prolongada (Rashidzadeh *et al.*, 2014). La aplicación de los hidrogeles híbridos polímero/arcilla como sensores y sistemas catalíticos avanzados ha sido poco explorada.

Mecanismos de Formación en Hidrogeles Híbridos Polímero/Arcilla

El conocimiento de los mecanismos de formación de cualquier material es un paso clave para avanzar en el desarrollo, mejora e innovación de sus propiedades. Entendiendo el mecanismo de formación es posible ajustar los parámetros de síntesis y lograr control sobre las características del producto final obtenido. Desde el 2002, cuando Haraguchi y Takehisa reportaron el primer hidrogel híbrido (sintetizado en ausencia de un agente entrecruzante químico), se postuló un mecanismo cuya primera etapa consistía en la adsorción del iniciador (persulfato de potasio) en la superficie de la arcilla (hectorita), posteriormente la polimerización se iniciaba térmicamente desde la superficie de la arcilla, generando cadenas de polímero injertadas a la fase inorgánica, y el entrecruzamiento de cadenas de polímero entre dos nano hojas de la hectorita. Ellos

propusieron que el entrecruzamiento entre ambas fases se formaba por las reacciones de terminación de la polimerización (recombinación, desproporción). Así mismo que la estructura de las cadenas de polímeros injertadas sobre la arcilla se atribuía a una combinación de las interacciones entre la arcilla, iniciador y monómero; específicamente a interacciones iónicas entre cadenas de polímero con carga negativa al final (unida al iniciador SO_3^-) y átomos de K^+ en la superficie de la arcilla (provenientes del iniciador), así como también, interacciones de coordinación entre centros nucleofílicos en la poli(N-isopropilacrilamida) (N(H)CO) y átomos de silicio (Si) en la superficie en la arcilla (Haraguchi *et al.*, 2002).

Tres años más tarde, Haraguchi *et al.* (2005) estudiaron la formación de hidrogeles híbridos de N-isopropilacrilamida, mediante mediciones de viscosidad, propiedades mecánicas y transparencia óptica durante la polimerización. Los resultados indicaron que el proceso de formación del hidrogel híbrido podría dividirse en dos etapas claves: la primera que abarca hasta un 7% de conversión del monómero donde propone la formación de superestructuras de partículas de arcilla con las cadenas de polímeros injertadas en su superficie “*clay-brush particles*”, y una etapa posterior caracterizada por un incremento en la densidad de entrecruzamiento y la formación del híbrido. Mantienen que la polimerización se inicia desde la superficie de la arcilla, y apoyan esta idea en el hecho de que no se detectaron restos de monómero durante la purificación del material, por lo cual, concluyeron que todo estaba injertado sobre la arcilla o entrecruzando partículas de la misma. En la figura 5 se muestran las etapas que describen el mecanismo de formación propuesto.

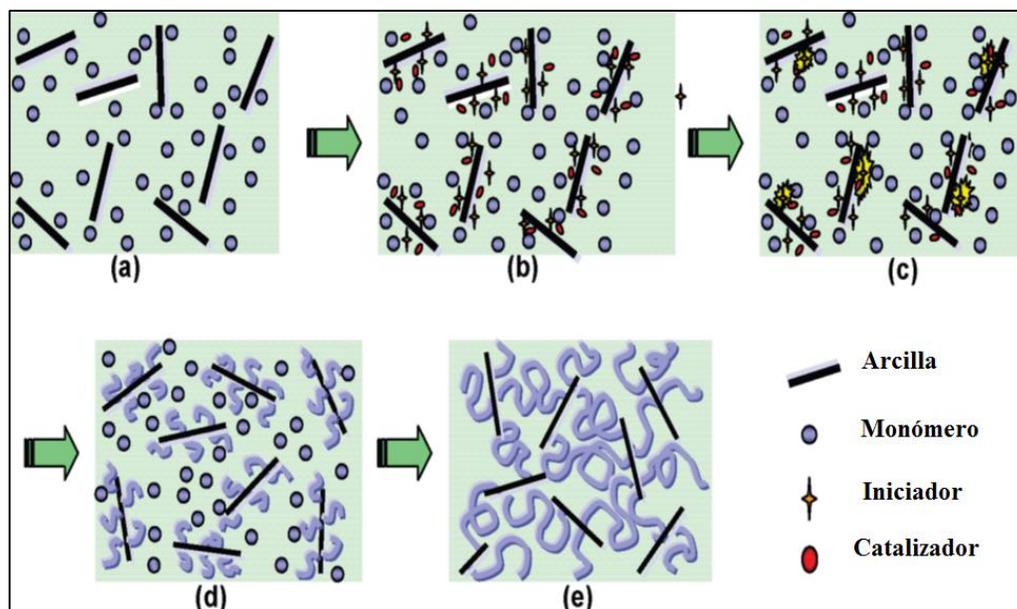


Figura 5. Representación esquemática del mecanismo de formación propuesto por Haraguchi y colaboradores: a) suspensión de monómero y arcilla, b) suspensión de monómero, arcilla, iniciador y catalizador, c) reacción cerca de la superficie de la arcilla, d) formación de superestructuras “clay-brush particles”, e) formación de la estructura orgánica-inorgánica (Haraguchi *et al.*, 2005).

Miyazaky *et al.* (2007) estudiaron el mecanismo de gelificación, en la formación de hidrogeles híbridos de N-isopropilacrilamida/laponita XLG, y complementaron las ideas propuestas por el equipo de Haraguchi citadas previamente. Miyasaky *et al.* (2007). agregaron que posterior al inicio de la polimerización, las cadenas de polímero en crecimiento unen a las partículas inorgánicas vecinas, formando agregados de polímero-arcilla (microgeles) de dimensiones finitas. Luego con la concentración de monómeros adecuada se forma la red del material y la distribución de tamaño de los agregados se vuelve de tipo fractal. Propusieron que existe una capa de polímero que rodea a cada partícula de arcilla, y calcularon su espesor en 10 \AA , independiente de la concentración de la arcilla empleada. En la figura 6 se representa la microestructura propuesta.

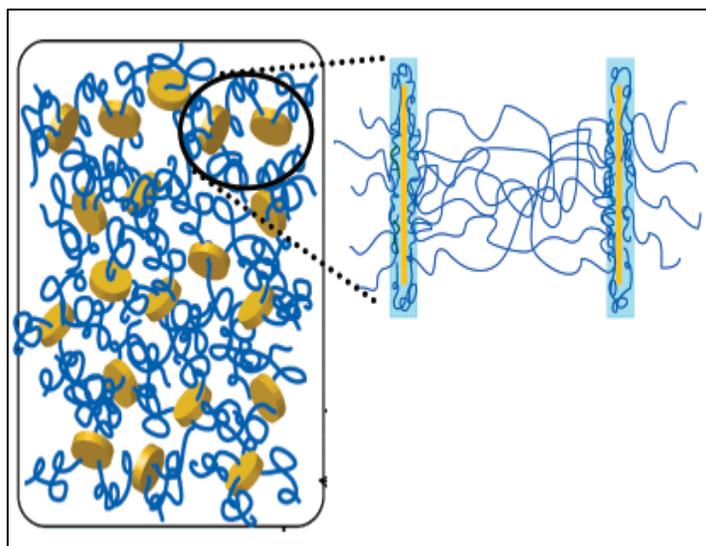


Figura 6. Representación de microestructura propuesta de un hidrogel híbrido de poli(N-isopropilacrilamida)/laponita XLG (Miyazaki *et al.*, 2007).

En otro trabajo Wu *et al.*, (2011) propusieron un mecanismo de formación para hidrogel híbridos de poliacrilamida/Laponita XLS, basado en una iniciación desde la suspensión presíntesis y no desde la superficie de la arcilla. En su mecanismo plantean que el material híbrido es formado por las interacciones no covalentes entre las moléculas de polímero en crecimiento, las cuales al alcanzar cierto tamaño, pierden movilidad y pueden ser ancladas firmemente a la superficie de la arcilla, pudiendo una partícula de arcilla interactuar con varias macromoléculas y las macromoléculas entrecruzar partículas de arcillas vecinas. Identificaron como responsable de las interacciones no covalentes al grupo amida presente en el monómero. En la figura 7 se representa el mecanismo propuesto.

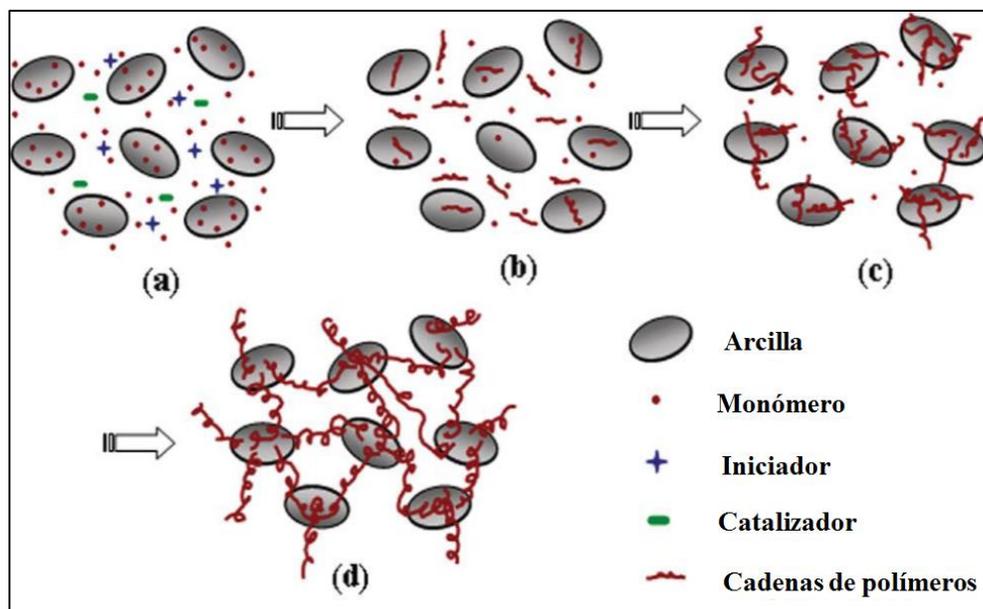


Figura 7. Representación esquemática de la formación de un hidrogel híbrido de poliacrilamida/Laponita XLS: a) suspensión estable de monómero, arcilla, iniciador, catalizador. b) inicio de la polimerización en la suspensión, c) cadenas de poliacrilamida se anclan a la superficie de la arcilla, d) formación de la red orgánica/inorgánica (Wu *et al.*, 2011).

Dalaran *et al.*, 2009, con hidrogeles híbridos basados en ácido acrílico y montmorillonita reportaron la incorporación de la arcilla a la estructura del híbrido mediante una reacción de inserción con el monómero, previo al inicio de la polimerización, a partir de esta inserción las cadenas de polímero podrían crecer desde la superficie de la arcilla. En otro trabajo, Bao *et al.*, (2011) sintetizaron hidrogeles híbridos a partir de ácidos, acrilamida, carboximetilcelulosa y montmorillonita, y propusieron que el papel de la montmorillonita durante la reacción de polimerización es de actuar como agente entrecruzante, pero también puede evitar el crecimiento del polímero mediante mecanismos de transferencia de cadena.

Recientemente Güler *et al.*, (2015) estudiando hidrogeles híbridos basados en ácido metacrílico/algodón/montmorillonita; plantearon que todos los componentes mencionados pueden interactuar física o químicamente antes o durante la reacción de polimerización. Reportaron una interacción química entre las fases, que en su opinión ocurre entre los grupos oxidrilos (OH) ubicados en la superficie de la arcilla y los grupos

OH presentes en la estructura del algodón o los grupos COOH del ácido. Esta interacción formó estructuras tipo vinil silicón éster (Si-O-C=O) y silicón éter (Si-O-C), que fueron detectadas mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier.

Uno de los trabajos más completos, y en donde se estudió en detalle el proceso de formación de los hidrogeles híbridos de N-isopropilacrilamida/laponita XLS, corresponde al de Strachota *et al.*, 2015. Cuyos resultados permiten agregar nuevos detalles y refinar los mecanismos de formación propuestos por otros autores. Establecieron que el sistema de iniciación escogido iniciador/catalizador (peroxidisulfato de amonio / tetrametiletilendiamina) tiene un efecto significativo en la formación del gel. Fue uno de los primeros trabajos en establecer que las condiciones de la suspensión presíntesis juegan un papel importante en las propiedades finales del producto. Para ello estudiaron el tiempo necesario para lograr la exfoliación completa de la arcilla, así como también el efecto que supone agregar los otros componentes del sistema (monómero, iniciador, catalizador) a la estabilidad de la suspensión. Encontraron que la N-isopropilacrilamida contribuye a la estabilidad de la suspensión presíntesis, mientras que el iniciador promovía ligeramente la agregación de la arcilla. Estudiando *in situ* cada una de las etapas de la polimerización, plantearon las ecuaciones cinéticas correspondientes a cada una de ellas. Entre los resultados más relevantes se tienen que: la presencia de la arcilla disminuye la eficiencia del iniciador, y lo relacionaron con la obtención de un menor número de cadenas en crecimiento pero de mayor longitud, lo cual, es opuesto a lo planteado anteriormente: “*la presencia de la arcilla no afecta la masa molar del polímero, la cual es independiente de la concentración de la arcilla*” (Haraguchi *et al.*, 2010). Plantearon un mecanismo que comprende la formación del gel en 7 etapas: 1) período de inducción, 2) propagación del polímero y la formación de la mono capa del polímero sobre la superficie de la arcilla, 3) saturación de la superficie de la arcilla, seguido por el entrecruzamiento de partículas de arcilla próximas generando los agregados, 4) gran formación de agregados formando una estructura heterogénea, 5) gelación mediante la interconexión de los agregados, 6) homogenización de la estructura en una etapa de postgelación y 7) crecimiento de la

densidad de entrecruzamiento en la etapa postgelación. La figura 8 representa el progreso en la formación del hidrogel híbrido, incluyendo el tiempo y las correlaciones de conversión obtenidas experimentalmente (Strachota *et al.*, 2015).

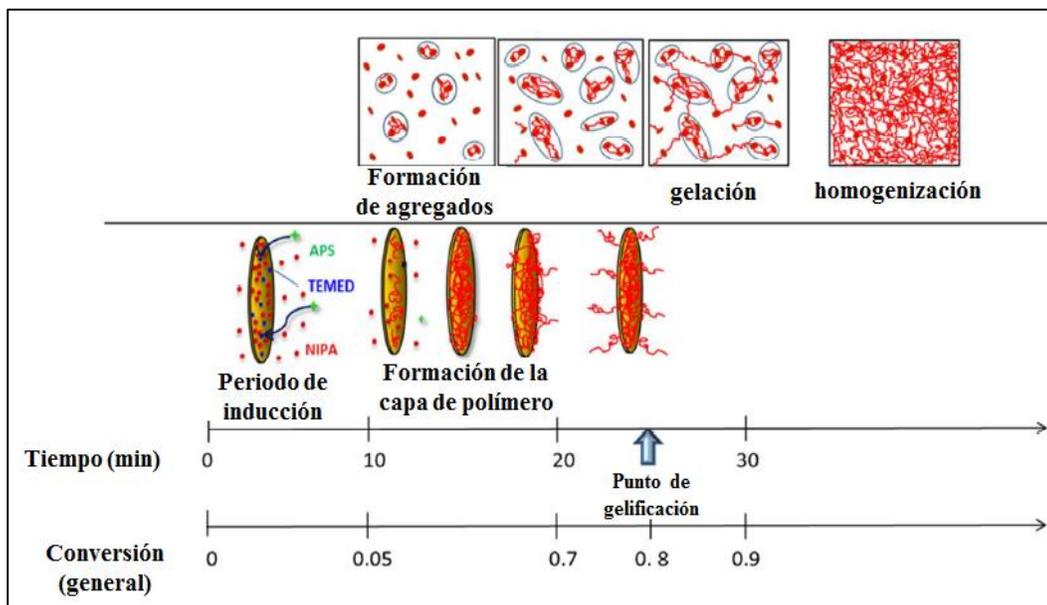


Figura 8. Representación esquemática de la formación de un hidrogel híbrido de N-isopropilacrilamida/Laponita XLS. (Strachota *et al.*, 2015)

Aunque se han logrado avances para elucidar el mecanismo de formación de hidrogeles híbridos, los estudios se han limitado al sistema N-isopropilacrilamida/laponita XLG. Incluso en este sistema tan estudiado, las ideas propuestas aún están sujetas a discusión y todavía hay interrogantes pendientes, por ejemplo (Strachota *et al.*, 2015): ¿qué naturaleza tienen las interacciones entre los discos de arcilla y los otros componentes del sistema?, ¿en qué forma ocurre el entrecruzamiento en el sistema? (recordando la ausencia de agente entrecruzante del mismo). Lo anteriormente expuesto y el hecho de la diversidad de arcillas y matrices orgánicas reportadas en la literatura, muestran la necesidad de continuar investigando los mecanismos de formación que marquen pautas generales, aplicables a la especificidad de cada sistema. Recientemente algunos investigadores han planteado la necesidad de investigar las interacciones presentes en los híbridos y relacionarlas con las extraordinarias propiedades que presentan, lo cual, es un

paso crítico para preparar formulaciones controladas (Zhao *et al.*, 2015). El desarrollo de los objetivos de esta Tesis Doctoral persigue abarcar estas líneas de acción con los materiales estudiados.

Hidrogeles como Remediadores de Sistemas Acuosa

En la actualidad el desarrollo industrial alcanzado ha llevado a la generación de grandes cantidades de desechos que están presentes en efluentes y que tienen el potencial de contaminar ecosistemas acuáticos, inclusive los destinados al consumo humano. Con los cambios climáticos provocados por el calentamiento global, las reservas de agua dulce tienden a disminuir en todo el mundo. Esto pone de manifiesto la importancia de preservar y no contaminar los cuerpos de agua existentes actualmente. En este sentido se hace imperativo el tratamiento adecuado de los efluentes industriales contaminados, así como también el agua destinada al consumo humano. Al respecto se considera que la absorción es el método más adecuado para tal fin y dentro de la gama de materiales con capacidades absorbentes se encuentran los hidrogeles.

Los hidrogeles polímeros son materiales muy apropiados para ser utilizados como remediadores de sistemas acuosa, su alta afinidad hacia el agua permite y facilita las interacciones con agentes contaminantes presentes en la misma, tales como iones de metales pesados, aniones y colorantes. En comparación con otros materiales adsorbentes como las arcillas y el carbón activado, los hidrogeles presentan una serie de ventajas tales como la facilidad de incorporar a su estructura mediante síntesis directa grupos químicos específicos con afinidad a cierto contaminante (en el caso de hidrogeles híbridos, se pueden incorporar diferentes fases inorgánicas para abordar características específicas del efluente a tratar), esto se refleja en una buena selectividad y capacidad de absorción, en contraste con otros materiales adsorbentes que requieren modificaciones y/o tratamientos para obtener estas características.

En la tabla 4 se compara la capacidad de remover contaminantes acuosa como los iones Cd^{2+} , Pb^{2+} y azul de metileno, reportados en la literatura para diferentes materiales, incluyendo los hidrogeles. Por otro lado, la utilización de materiales híbridos tipo

arcilla-polímero para la absorción de contaminantes en el tratamiento de sistemas acuosos representa una serie de ventajas que superan las limitaciones que poseen tanto la arcilla, como el polímero individualmente. Por ejemplo: la capacidad de adsorción de la arcilla y su difícil recuperación del sistema una vez utilizada; y los altos costos asociados a la utilización de los polímeros, así como también sus pobres propiedades mecánicas y su poca estabilidad térmica. De este modo los materiales híbridos representan una novedosa ventana de oportunidades en el tratamiento de sistemas acuosos con la combinación de no solo ser económicos sino también muy eficientes (Unuabonah y Taubert, 2014).

Tabla 4. Comparación de la capacidad de adsorción de otros materiales adsorbentes con los hidrogeles.

Agente contaminante	Material adsorbente	Capacidad de adsorción (mg/g)	Referencia
Cd ²⁺	Carbón activado	38,03	(Dinesh y Singh, 2002)
	Montmorillonita	61,35	(Bentouami y Ouali, 2006)
	Hidrogel	588	(Abdel-Halim y Al-Deyab, 2014)
Pb ²⁺	Carbón activado	32,1	(Cechinel <i>et al.</i> , 2014)
	Montmorillonita	2,86	(Luo <i>et al.</i> , 2016)
	Hidrogel	452,25	(Mohammadi <i>et al.</i> , 2017)
Azul de metileno	Carbón activado	434,8	(Tan <i>et al.</i> , 2008)
	Montmorillonita	348,87	(Almeida <i>et al.</i> 2009)
	Hidrogel	138,5	(Dai y Huang, 2016)

No obstante, los investigadores concuerdan que aún se debe avanzar en una serie de puntos para tratar sistemas acuosos contaminados de manera práctica y rentable, a partir de hidrogeles híbridos, éstos se enumeran a continuación: 1) sintetizar nuevos tipos de hidrogeles híbridos a partir de materiales de partida más económicos, 2) continuar

mejorando sus propiedades mecánicas, 3) funcionalización de los hidrogeles híbridos que presenten una respuesta específica frente a un estímulo externo (Jing *et al.*, 2013). En este sentido la incorporación de materiales arcillosos (considerados desechos industriales) a la estructura de los hidrogeles convencionales pretende superar parte de las limitaciones que estos poseen, tales como: 1) alargar la vida útil del material mejorando sus propiedades mecánicas, 2) abaratar los costos para su implementación práctica, mejorando la capacidad de remoción de los geles mediante el uso de materiales de menor valor económico (como las arcillas), incrementando la relación: absorción alcanzada/cantidad de absorbente empleado.

La absorción de los contaminantes en los hidrogeles ocurre por la interacción directa entre los grupos funcionales ubicados en las cadenas poliméricas que forman la red del material y los contaminantes (interacciones físicas del tipo electrostática y/o por formación de complejos), una vez que estos difunden en el agua que los transporta y ocupan los espacios que se van generando a medida que la red polimérica se va expandiendo. Los grupos funcionales comúnmente empleados en la síntesis de los hidrogeles para la remoción de contaminantes del tipo catiónico como los iones, comprenden diversos ácidos carboxílicos como el ácido itacónico, ácido maléico, ácido acrílico, ácido hialurónico (Gulyuz y Okay, 2014; Stewart *et al.*, 2016; Sakthivel *et al.*, 2016; Burdick y Prestwich, 2011), copolimerizados con un monómero que incorpore estabilidad mecánica al hidrogel como la acrilamida, cuya participación en la absorción de contaminantes acuosos comprende cationes de Cu, Ni, Fe, Cd, Cr y Hg (Prasad *et al.*, 1998).

Modelos de Adsorción

Aunque en los hidrogeles el término absorción es el más apropiado, en esta sección los modelos usados son de adsorción, de allí que en la literatura sea ese el término más utilizado (absorción es el proceso en el cual átomos, iones o moléculas de una sustancia entran en un material a través de todo su volumen, mientras que la adsorción es un fenómeno superficial que implica la acumulación de estas especies en la superficie del

material). El estudio de los materiales adsorbentes ha conllevado a través del tiempo el desarrollo y aplicación de modelos matemáticos, que permiten cuantificar las características fisicoquímicas del proceso de interacción adsorbente/adsorbato. En el apéndice E se describen los modelos más empleados en la evaluación de los datos experimentales correspondiente a los hidrogeles estudiados.

Fases Inorgánicas a Utilizar

En la síntesis de compósitos y nanocompósitos tipo hidrogeles híbridos la escogencia de una fase inorgánica adecuada para obtener las propiedades deseadas en el material final es un paso clave. Al respecto dos variables a tener en cuenta son: 1) el tamaño de partícula, el cual debe facilitar la buena dispersión en la matriz orgánica garantizando la homogeneidad del material y 2) la composición química, la cual es la responsable de las interacciones físicas y químicas que ocurren entre ambas fases y que determinan sus propiedades finales. En este trabajo de Tesis se utilizaron tres fases inorgánicas en la síntesis de hidrogeles híbridos: lodo rojo, finos de ferrosiliciomanganeso y montmorillonita; a continuación se describen cada una de ellas.

Lodo Rojo

El lodo rojo es un residuo sólido que se genera del proceso de producción de la alúmina, bajo el esquema BAYER (Habashi 1995). Es un pasivo ambiental principalmente por su alta alcalinidad ($\text{pH} > 12$), la cual puede afectar al ecosistema local. En Venezuela la empresa Corporación Venezolana de Guayana (CVG) BAUXILUM, ubicada en el estado Bolívar produce alúmina y genera aproximadamente 1,23 millones de ton/año de lodo rojo (se estimó una producción global actual de 120 millones de ton/año de lodo rojo para el año 2016 (Kurtoğlu y Uzun, 2016)). Debido a las cantidades producidas su manejo se hace costoso, y por lo tanto se deposita en zonas llamadas lagunas, las cuales están formadas por una fase sólida (lodo) y una fase líquida (licor sobrenadante). Las lagunas de lodo rojo no representan una solución integral al problema, en ocasiones sus diques de contención han fallado, produciéndose derrame de este material. El caso más reciente ocurrió en el 2010 en Hungría (Ajka), donde se derramaron 1 millón de m^3 de

lodo, afectando poblaciones y ecosistemas fluviales, aún se continua estudiando el impacto ambiental del accidente (Gelencsér *et al.*, 2011; Ruyters *et al.*, 2011; Burke *et al.*, 2012). En Venezuela estas lagunas están ubicadas a pocos metros del río Orinoco (ver figura 9).



Figura 9. Lagunas de lodo rojo producido en CVG-BAUXILUM, ubicadas en el estado Bolívar-Venezuela.

Por el riesgo que representa, y en consonancia con una política de reutilización y revalorización de residuos en los últimos años, se ha buscado desarrollar aplicaciones para este material enfocándolo como un recurso explotable y aprovechable, en este contexto las investigaciones sobre el lodo rojo desde el 2007 han sufrido un incremento exponencial (Liu *et al.*, 2011) (ver figura 10), reportándose durante el 2013 más de 400 publicaciones relacionadas con el lodo rojo que incluyen artículos científicos, patentes, conferencias, etc. El país con mayor actividad científica sobre el tema es China, el cual también es el mayor productor de alúmina (Yang *et al.*, 2017).

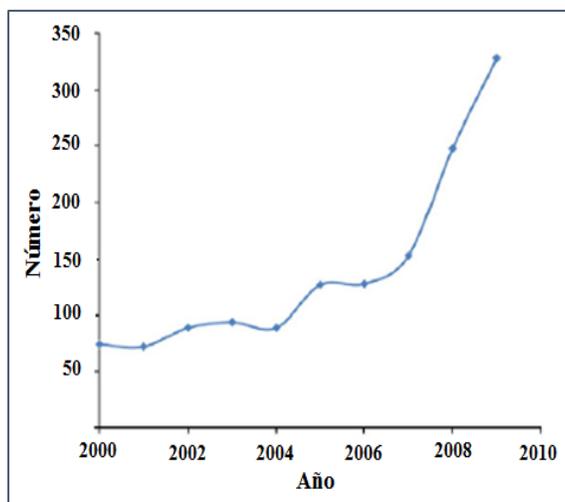


Figura 10. Número de publicaciones anuales sobre el lodo (Liu *et al.*, 2011).

La principal dificultad que se ha presentado en desarrollar industrias basadas en aplicaciones del lodo rojo, es el alto costo involucrado en su neutralización y transporte, lo cual, es necesario para para poder llevarlo a un valor de pH considerado seguro entre 8,5-8,9 (Harekrushna *et al.*, 2014). Para su neutralización comúnmente se utiliza el agua de mar, pero la mayoría de las plantas de bauxita se encuentran alejadas del océano (caso Venezuela), lo cual hace que los proyectos no sean económicamente viables. El agua de mar ha demostrado ser efectiva disminuyendo el pH del lodo rojo a valores dentro de la legislación ambiental sin alterar significativamente sus propiedades positivas, como lo son sus capacidades para atrapar iones metálicos presentes en suelos y medios acuosos (Liu *et al.*, 2011).

El lodo rojo por su composición química y mineralógica posee características que lo hacen atractivo en diversas aplicaciones tales como: en catálisis, donde es aprovechado su alto contenido en óxidos metálicos y su área superficial en reacciones de diferentes tipos (Oliveira *et al.*, 2015; Sushil y Batra, 2008); materiales de construcción, donde puede combinarse con otros materiales como el cemento (Rivas *et al.*, 2009), producción de cerámica; remediación de suelos, donde es utilizado para adsorber metales pesados (Bertocchi *et al.*, 2006); síntesis de materiales compuestos (Bhat *et al.*, 2012) y material adsorbente de contaminantes acuosos. En esa última aplicación se han realizado estudios en el tratamiento de aguas para remover metales pesados tóxicos, aniones inorgánicos, iones metaloides, así como colorantes orgánicos, compuestos fenólicos y bacterias (Liu

et al., 2011; Hülya-Genç *et al.*, 2003; Zhang *et al.*, 2008). Sin embargo, de acuerdo a la revisión bibliográfica realizada para esta Tesis Doctoral no se ha reportado la utilización del lodo rojo en la síntesis de hidrogeles híbridos.

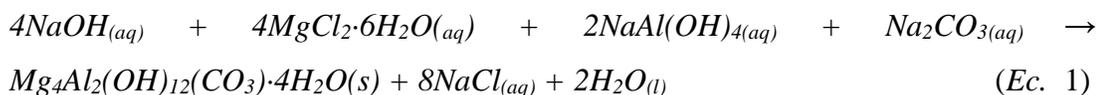
8.1.1 Neutralización del Lodo Rojo

La neutralización del lodo rojo se enfoca principalmente en tres objetivos: 1) reducir el riesgo potencial que representa un residuo altamente alcalino al ambiente, el cual es capaz de alterar ecosistemas fluviales, así como también el arrastre de las partículas alcalinas por el viento hacia las poblaciones cercanas, podría afectar la salud de sus habitantes. 2) La reutilización del lodo rojo, y los costos implicados en el traslado y disposición de un material considerado peligroso. Al respecto, en Europa y Australia, el lodo rojo puede ser considerado como material no peligroso si el mismo es llevado a un pH comprendido entre 8,5-8,9. Mientras que la convención Basel, desarrollada bajo el programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, es más amplia, al colocar como límite un valor de $\text{pH} < 11,5$ para clasificar el lodo rojo como material no peligroso (Basel Convention-BC, 1989; Yuzhakova *et al.*, 2013). El traslado de este residuo tendría como objetivo desarrollar industrias que empleen el lodo rojo como materia prima en diferentes aplicaciones, tal como se describió previamente. 3) El tercer objetivo que se persigue es mejorar las propiedades del lodo rojo, en este sentido diversos investigadores han reportado la mejora de propiedades, como el área superficial y la capacidad de adsorción de contaminantes al ser sometido a algún proceso de neutralización. La alcalinidad del lodo rojo está presente tanto en el licor sobrenadante, como en la fase sólida, debido a la presencia de las siguientes sustancias: hidróxido de sodio, aluminato de sodio, carbonato de sodio; compuestos de calcio (hidrocalumita, aluminato tricalcico); y sodalita $((\text{NaAlSiO}_4)_6(\text{Na}_2\text{X}))$, donde X puede ser cualquiera de estos aniones: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- o $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Couperthwaite *et al.*, 2014). Se han empleado diferentes métodos para la neutralización del lodo rojo, entre los más reportados se tienen:

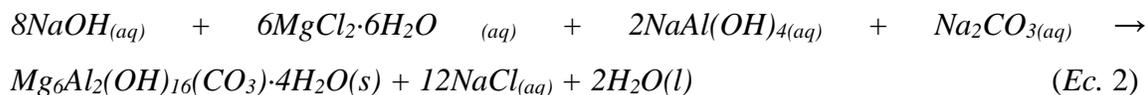
a) *Neutralización con agua de Mar:*

La neutralización mediante el agua de mar, por si misma, representa uno de los métodos más económicos para la neutralización del lodo rojo, no obstante, su principal limitante es que las plantas productoras de alúmina se encuentran lejanas al mar. Este tipo de neutralización ocurre principalmente mediante la reacción de los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} (presentes en el agua de mar) con los iones oxidrilos (OH^-) del lodo rojo. Esta reacción conlleva a la precipitación de los minerales tipo hidróxidos, carbonatos y/o hidroxicarbonatos (Rai *et al.*, 2013). Esta neutralización no elimina directamente los hidróxidos presentes en el lodo rojo, pero si disminuye su solubilidad, convirtiéndolos en sólidos con un carácter menos alcalino. La reacción del lodo con los iones calcio conduce a la formación de aragonita y calcita (Harekrushna *et al.*, 2014; Hanahan *et al.*, 2004). En Australia actualmente se aplica este tipo de neutralización, en donde los investigadores han logrado disminuir los volúmenes de agua de mar (aproximadamente un 50%) necesarios para neutralizar una cantidad específica de lodo rojo, incrementando la concentración de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} , mediante la nano filtración previa del agua de mar. Así mismo, han identificado como principales productos de la neutralización, la hidrotalcita y el carbonato de calcio (calcita/aragonita), los cuales se forman mediante las siguientes reacciones (Couperthwaite *et al.*, 2014):

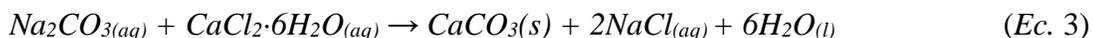
- Formación de hidrotalcita (2:1):



- Formación de hidrotalcita (3:1):



- Formación de CaCO_3 (calcita/aragonita):



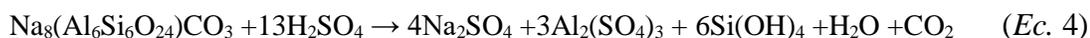
En otro estudio se demostró que la neutralización con agua de mar mejoró la eficiencia del lodo rojo como adsorbente en la remoción de arsenato, presente en agua (Hülya-Genç *et al.*, 2003).

b) Neutralización con ácidos:

Mediante esta neutralización se han empleado ácidos inorgánicos como el HCl, HNO₃, H₂SO₄ y H₂CO₃, también se han empleado para tal fin, residuos ácidos provenientes de otras industrias. Es la clásica reacción de neutralización entre un ácido y una base, cuyo producto son sales inorgánicas (cloruros, sulfatos, nitratos, dependiendo del ácido empleado). La principal desventaja de este método son las grandes cantidades de reactivos que se requieren, lo cual incrementa los costos para su aplicación, así mismo su implementación requiere que el lodo rojo tratado, se someta a otra etapa para la eliminación de las impurezas formadas.

La neutralización con ácidos tales como el HCl, H₂SO₄ y HNO₃, han demostrado mejorar la capacidad para absorber aniones contaminantes del agua como los fluoruros (Liang *et al.*, 2014) y los fosfatos (Ye *et al.*, 2015), esto mediante la disolución de minerales como la sodalita y cancrinita, lo cual incrementa la cantidad de sitios disponibles de óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio afines a los aniones. La disolución de la sodalita con diferentes ácidos inorgánicos, ha sido reportada mediante las siguientes reacciones (Liang *et al.*, 2014):

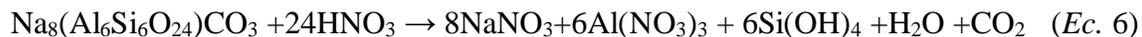
- *Acidificación con H₂SO₄:*



- *Acidificación con HCl:*



- *Acidificación con HNO₃:*

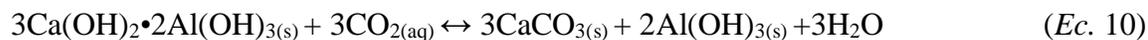
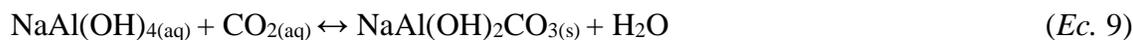


Del mismo modo, el tratamiento ácido del lodo rojo, produce una disminución en su pH, llevándolo por debajo del punto de carga cero (pH_{zc} ≈ 8,3 (Hülya-Genç *et al.*, 2003)), donde ocurre un cambio en la carga superficial del mismo, favoreciendo la aparición de sitios de la forma ≡SOH₂⁺, que permiten una mejor adsorción de aniones. Se ha reportado que la concentración de la solución ácida para la neutralización juega un rol

importante sobre las propiedades finales del lodo rojo, por ejemplo se logró una mejor eficiencia adsorbiendo Ni^{2+} , cuando el lodo rojo fue neutralizado con soluciones de HCl de concentraciones 0,05 mol/L-0,1mol/L, en comparación con concentraciones más elevadas (Smiciklas *et al.*, 2014).

c) Neutralización con CO_2 .

Este es otro de los mecanismos estudiados para la neutralización del lodo rojo, cuyo desarrollo se enfoca en resolver la alta alcalinidad que presenta el lodo rojo, empleando un gas cuya concentración y efecto en la atmósfera es cada vez mayor, como lo es el CO_2 . La limitación de esta neutralización es la reversibilidad de los cambios químicos implicados, la neutralización ocurre mediante reacciones de carbonatación del CO_2 (Sahu *et al.*, 2010):



d) Pirólisis.

Muy pocos trabajos se han desarrollado utilizando esta técnica de neutralización, la cual consiste en hacer reaccionar al lodo rojo y un bio-aceite con pH ácido. Como producto de la reacción se obtiene un sólido magnetizado con un pH cercano a 7. En la publicación de Jollet *et al.*, 2014; se detallan las mejores condiciones obtenidas para su aplicación.

Finos de Ferrosilicomanganeso

En Venezuela y específicamente en la región Guayana, existen varias empresas dedicadas a la transformación de minerales en sus respectivos productos

metálicos base, utilizando para ello procesos metalúrgicos convencionales tales como: reducción, colada, etc. Cada proceso tiene sus características propias generando a su vez residuos en menor o mayor grado. En Ciudad Guayana, algunas empresas emplean el proceso de reducción electrometalúrgica de Horno Eléctrico de Arco Sumergido. Entre ellas se encuentra la empresa Hornos Eléctricos de Venezuela, HEVENSA, que emplea minerales de manganeso reducidos con coque metalúrgico. Su misión principal es la de proporcionar al mercado de la industria siderúrgica, nacional e internacional, ferroaleaciones al manganeso y silicio bajo la denominación Ferrosilicomanganeso grado "B". En la figura 11 se muestra el esquema del proceso productivo de HEVENSA.

Los finos son materiales que se obtienen como residuo en los filtros de mangas colectoras, durante la fabricación de Ferro aleaciones de Silicio y Manganeso por la empresa HEVENSA. Para impedir el escape hacia la atmosfera de los FeSiMn , emitidos por la fundición de los minerales en los hornos eléctricos, se utilizan filtros. Los medios filtrantes en esta operación están colocados en compartimientos separados que permiten la operación en forma continua y automática. Los FeSiMn así atrapados en el sistema, contienen minerales aprovechables, pero que no pueden ser reinsertados directamente en el sistema de reducción, porque serían fácilmente reenviados desde los hornos eléctricos a la atmósfera, incrementando la necesidad de operación de los ciclones. De manera que salen del sistema de ciclones y son apilados y desechados inadecuadamente en los patios a merced del viento y de la lluvia. Este material, debido al volumen generado (15 ton/día (Buitriago, 2012)), es de difícil manejo y su disposición final, provoca agentes contaminantes al medio ambiente. Por tal motivo, con la idea de aprovechar lo que actualmente es un residuo, se plantea la utilización de los finos de ferrosilicomanganeso, como fase inorgánica en la síntesis de hidrogeles híbridos. Este residuo ha sido poco estudiado en cuanto a su reutilización como recurso aprovechable en otras aplicaciones. Algunas investigaciones locales han estado enfocadas en su reinsertión al proceso de producción de ferroaleaciones (Buitriago, 2012).



Figura 11. Esquema del proceso productivo de HEVENSA (<http://www.hevensa.com/>).

Montmorillonita

La montmorillonita es un mineral del grupo de los Silicatos, subgrupo filosilicatos y dentro de ellos pertenece a las llamadas arcillas. Es un hidroxisilicato de Magnesio y Aluminio con fórmula química general: $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Fue descubierta por primera vez en la localidad de Montmorillon en Francia, la cual le da su nombre. No obstante hoy en día, debido a su composición química variable, se identifican dependiendo de la localización del yacimiento donde se extrae y comercializa, por ejemplo: montmorillonita STx-1 (Texas, EEUU), montmorillonita SWy-1 (Wyoming, EEUU), montmorillonita SCa-3 (California, EEUU). La montmorillonita por su tamaño de partícula nanométrico, su capacidad de exfoliarse en medio acuoso, su adsorción de agua, así como también su capacidad de intercambio catiónico (CIC) y su habilidad para transportar fármacos, ha sido ampliamente estudiada como material arcilloso, empleada en el mejoramiento de propiedades de los hidrogeles convencionales. Al respecto se ha verificado su efecto sobre las propiedades de absorción de contaminantes acuosos como colorantes (Hosseinzadeh y Khoshnood, 2015), iones metálicos (Cu^{2+} y Pb^{2+}) (Ozkahraman *et al.*, 2011). Del mismo modo en biomedicina se ha verificado la mejora de las propiedades mucoadhesivas para la liberación de fármacos (Güler *et al.*, 2015); así como también se han reportado propiedades mecánicas superiores en el material híbrido final obtenido a partir de esta

(Noori *et al.*, 2015; Gamze *et al.*, 2010). En la figura 12 se presenta la estructura de la montmorillonita.

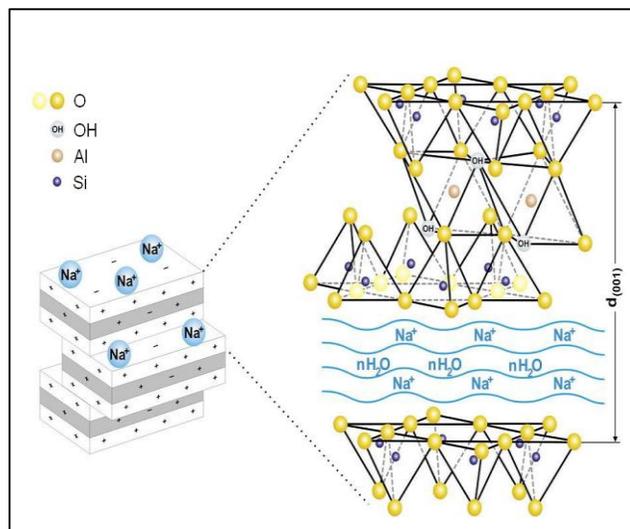


Figura 12. Estructura de la Na-montmorillonita (Ubowska, 2010).

Se plantea comparar las propiedades de los hidrogeles híbridos sintetizados a partir de las fases inorgánicas “nuevas” provenientes de la industria minera nacional (lodo rojo y finos de ferrosilicomanganeso), con hidrogeles híbridos obtenidos con montmorillonita, los cuales, como se ha mencionado han sido ampliamente estudiados.

Hipótesis de la Investigación

La investigación se desarrolló en base a la siguiente hipótesis:

Los finos de ferrosilicomanganeso y el lodo rojo por sus composiciones químicas, respecto a los minerales que lo forman y sus características físicas de materiales con tamaños de partículas micrométricas o nanométricas, tienen el potencial para ser incorporados en la estructura de los hidrogeles, mejorando de esta forma sus propiedades mecánicas y su capacidad para absorber e interactuar con contaminantes acuosos, tales como iones de metales pesados.

Justificación e Importancia Teórico-Práctica del Problema Planteado

La propuesta puede formar parte de la solución del grave problema ambiental que representan los lodos rojos, así como también los finos de ferrosilicomanganeso, ambos considerados pasivos ambientales que continúan generándose por los procesos industriales que se desarrollan en la región de Guayana-Venezuela. La primera parte de la investigación consiste en caracterizar fisicoquímicamente ambas fases inorgánicas, con la finalidad de conocer sus propiedades y potencialidades de manera que a futuro puedan ser evaluadas en diversas aplicaciones, que permitan convertir lo que actualmente son desechos industriales en recursos aprovechables que generen beneficios sociales, económicos y ambientales. Por otro lado, la investigación por si misma desarrolla una aplicación para estos materiales arcillosos, incorporándolos a una matriz orgánica tipo hidrogel, con la finalidad de solventar una de las principales limitaciones que tienen estos materiales, como son sus pobres propiedades mecánicas, esto permitirá alargar la vida útil de los hidrogeles y facilitará el desarrollo de tecnologías que utilicen estos materiales en el tratamiento de cuerpos acuosos, absorbiendo contaminantes como los iones de metales pesados y colorantes orgánicos. La investigación profundiza en el entendimiento del mecanismo de formación de estos nuevos hidrogeles, estudiando las interacciones que ocurren entre ambas fases y relacionando su microestructura con sus propiedades macroscópicas. Una de las aristas de la investigación consistió en realizar modificaciones a las fases inorgánicas y estudiar el efecto que tienen estas modificaciones sobre la estructura y propiedades de los hidrogeles híbridos.

El trabajo desarrollado es importante en la actualidad, debido a que se enmarca en una serie de propuestas y líneas de acción, donde investigadores han coincidido en que se debe avanzar para continuar desarrollando el campo de aplicación de los hidrogeles híbridos, a continuación se enumeran algunas de estas propuestas (Unuabonah y Taubert, 2014; Zhao *et al.*, 2015; Jing *et al.*, 2013):

1. Profundizar en el desarrollo y entendimiento de mecanismos de formación y aquellos mecanismos mediante el cual se logra el mejoramiento de las propiedades, investigando las interacciones que son intrínsecas a estas propiedades en los

hidrogeles híbridos de tipo polímero/arcilla.

2. Estudiar las modificaciones de las fases inorgánicas y los monómeros, con el fin de controlar mediante estas modificaciones las propiedades finales del material, obteniendo hidrogeles con funciones inusuales y amplias aplicaciones.
3. Sintetizar hidrogeles híbridos partiendo de materias primas más económicas, situación en donde se debe avanzar para hacer económicamente viable su aplicación en ambiente.

De igual forma se resalta que los finos de ferrosilicomanganeso son un material poco estudiado del cual no se encontraron referencia publicadas. Así mismo la aplicación de este tipo de material arcilloso (lodo rojo y finos de ferrosilicomanganeso) en la síntesis de hidrogeles híbridos no se ha reportado previamente, desde este punto de vista los hidrogeles sintetizados y estudiados son nuevos materiales.

METODOLOGÍA

En la figura 13 se resume la metodología aplicada para la caracterización de las fases inorgánicas y los hidrogeles híbridos.

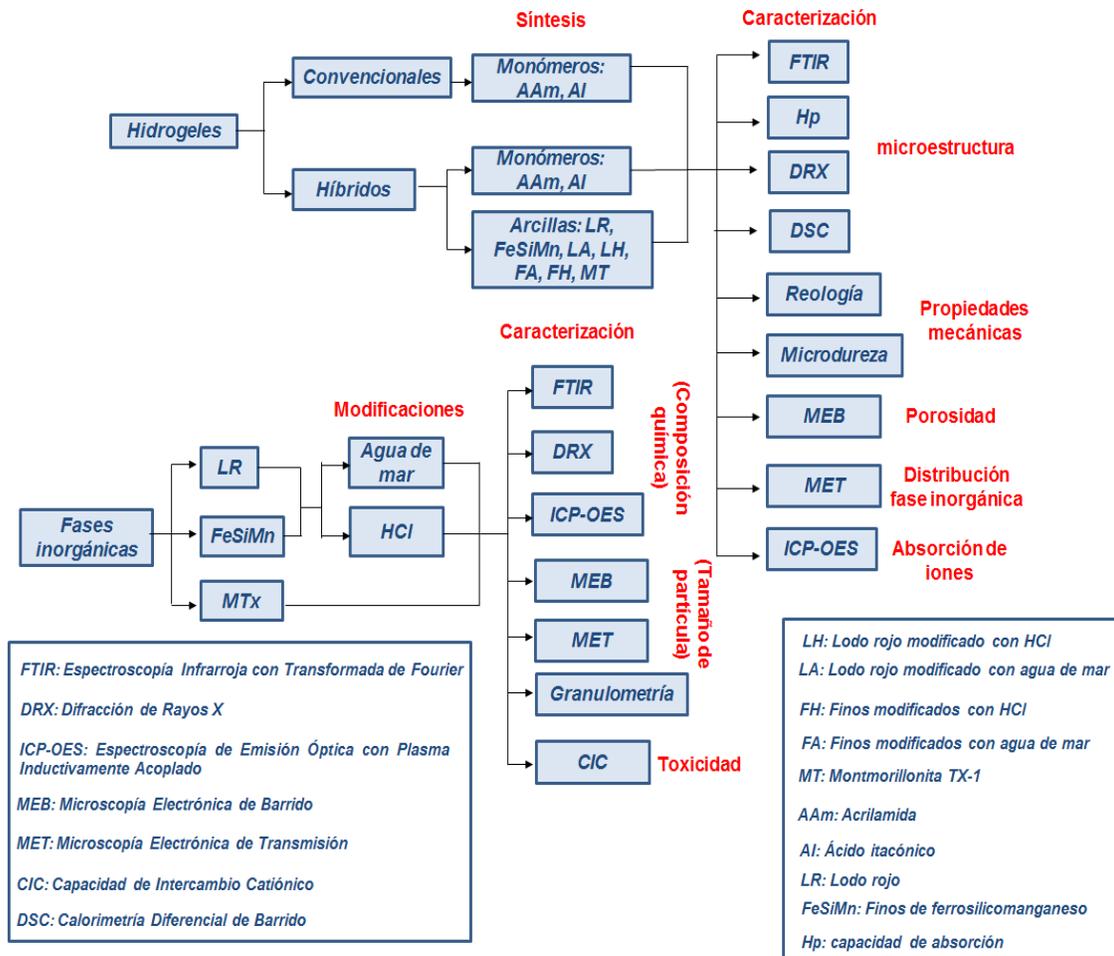


Figura 13. Esquema metodológico utilizado en el desarrollo del proyecto.

Reactivos.

Para todas las medidas se utilizó agua desionizada (17 MΩ, desionizador Barnstead-Nanopure). Los reactivos utilizados fueron: ácido nítrico (HNO₃), bromuro de potasio (KBr), cloruro de sodio (NaCl), cloruro de cobalto (CoCl₂·6H₂O), sulfato de níquel (NiSO₄·7H₂O), sulfato de hierro (FeSO₄·3H₂O) y nitrato de calcio (Ca(NO₃)₂·5H₂O), ácido clorhídrico (HCl), hidróxido de sodio (NaOH), acetato de amonio (CH₃COONH₄).

Los principales componentes utilizados en la síntesis de los hidrogeles se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Reactivos empleados en la síntesis de los hidrogeles.

Nombre/Abreviatura	Fórmula química	Masa molar (g/mol)	Función
Acrilamida/AAm	C_3H_5NO	71,08	Monómero
Ácido itacónico/AI	$C_5H_6O_4$	130	Monómero
N,N'- metilénbisacrilamida/MBA	$C_7H_{10}N_2O_2$	152,14	Agente entrecruzante
Persulfato de amonio/PSA	$(NH_4)_2S_2O_8$	228,20	Iniciador
Agua desionizada	H_2O	18	Medio de reacción

Modificación de las fases inorgánicas.

Con la finalidad de estudiar la influencia de la modificación de las fases inorgánicas sobre las propiedades de los hidrogeles híbridos, las mismas se sometieron a dos procesos de tratamientos cuyo objetivo es la disminución del pH de las mismas:

a) Neutralización con agua de mar sintética: Mediante este tratamiento se busca disminuir el pH de la fase inorgánica por debajo de 9 unidades. El agua de mar fue preparada en el Instituto Oceanográfico de Venezuela de la Universidad de Oriente, Núcleo Sucre, mediante la mezcla de dos soluciones cuyas composiciones químicas se resumen en la tabla 6 (norma ASTM D1141). El procedimiento para realizar la modificación consistió en mezclar 20 g de la fase inorgánica (lodo rojo y finos de FerroSilicoManganeso) con el agua de mar preparada, con agitación por 6 horas. Luego la mezcla se dejó en reposo por 7 días monitoreando el pH de la misma, hasta que alcanzó un valor aproximadamente de 8,5. Las arcillas tratadas se filtraron y lavaron con agua destilada. Posteriormente se guardaron en estufa a 60°C por 1 semana.

b) Acidificación con HCl: Esta modificación persigue disminuir el pH de la fase inorgánica a valores entre 3 y 4 unidades. Se pesaron 10 g de las fases inorgánicas y se les agregó gradualmente bajo agitación una solución de HCl de concentración 0,1 mol/L,

hasta alcanzar un pH=4. Las arcillas neutralizadas se filtraron y lavaron con agua destilada a fin de remover restos de HCl. Posteriormente se guardaron en estufa a 60°C por 1 semana.

Tabla 6. Componentes del agua de mar sintética a una salinidad de 35g/kg (norma ASTM D1141).

Solución A		Solución B	
Sales	Masa (g)	Sales	Masa (g)
NaCl	23,9000	Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	9,0600
MgCl ₂ · 6H ₂ O	10,8300	NaHCO ₃	0,2000
CaCl ₂ anhidro	1,1500	NaF	0,0003
SrCl ₂ · 6H ₂ O	0,0042	H ₃ BO ₃	0,0027
KCl	0,6820	Agua destilada	100 mL
KBr	0,0990		
Agua destilada	856 mL		

Determinación de la Capacidad de Intercambio Catiónico de las Fases Inorgánicas.

La determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) de la fase inorgánica, se realizó por el método de acetato de amonio (Vásquez *et al.*, 2008), en el cual el amonio (NH₄⁺) desplaza o sustituye todos los cationes intercambiables de la arcilla. Posteriormente se cuantificó el amonio presente en los sitios de intercambio expresando su concentración en miliequivalente/100g de lodo (meq/100g), la cual representa la CIC.

Granulometría de las Fases Inorgánicas.

Para el estudio de la granulometría se utilizaron tamices de los siguientes tamaños: 150 µm, 75 µm, 38 µm y 20 µm. Se parte de la fase inorgánica base seca la cual se trituroó en un mortero, luego se colocaron 100 gramos en el tamiz con mayor tamaño de malla (150 µm) donde se mantiene bajo agitación manual por 20 minutos, la fracción del material por debajo del tamaño del tamiz es pesado y colocado en el tamiz inmediatamente inferior, el procedimiento se repitió con los tamices de 75 µm, 38 µm y 20 µm.

Análisis Mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Con la finalidad de estudiar la composición y determinar los grupos químicos presentes en las estructuras de las fases inorgánicas (lodo rojo, finos de ferrosilicomanganeso y montmorillonita), las mismas se caracterizaron mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). Para esto se utilizó el método de compresión de pastillas de KBr, la relación KBr/LR inicial fue 450mg/15mg, no obstante esta relación se fue incrementando hasta mejorar la transmitancia en el espectro.

En el caso de los geles también se utilizó el método de pastillas de KBr. Todas las muestras se analizaron en el espectrofotómetro infrarrojo FTIR, modelo Frontier Óptica, marca Perkin Elmer, operando a 20 barridos a una resolución de 2 cm^{-1} . Las pastillas de xerogel también se analizaron de manera directa en el Espectrofotómetro FTIR con un accesorio de muestra universal ATR.

Para estudiar los mecanismos mediante los cuales interaccionan los iones metálicos con los hidrogeles, las pastillas de xerogel cargadas con los cationes metálicos (ejemplo Co^{2+}) se colocaron de manera directa en el Espectrofotómetro FTIR con el accesorio ATR.

Análisis Mediante Difracción de Rayos X de Ángulo Grande (DRX).

Para la identificación de los minerales presentes en las fases inorgánicas se utilizó el difractómetro Phillips modelo PW 1840, con cátodo de Cu ($K\alpha$ con $\lambda = 1,5405$); los registros fueron tomados en el intervalo de 5° a 90° (2θ) a un paso de $0,02^\circ$ (2θ). Igualmente los hidrogeles híbridos previamente pulverizados se analizaron mediante esta técnica.

Análisis Mediante Espectroscopía de Emisión Óptica con Plasma Inductivamente Acoplado (ICP-OES).

Para la preparación de las muestras de LR y FeSiMn, se utilizó la técnica de digestión asistida por microondas, mediante el equipo Microwave Digestion System START D de la Milestone. La composición química se determinó en un espectrómetro de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado, ICP-OES Optima 5300 DV marca Perkin

Elmer. Se empleó el método EPA 3051 (EPA 2007) para digerir las fases inorgánicas, utilizando 10 mL de HNO₃. La digestión de la muestra se realizó en dos etapas de 10 minutos cada una, con una potencia de operación de 1000 W a una temperatura de 175°C. Los elementos a determinar mediante este método en el ICP-OES fueron Cadmio, Calcio, Cobalto, Cobre, Hierro, Magnesio, Níquel, Titanio, Molibdeno, Manganeso, Selenio, Fósforo, Vanadio, Plomo, Cromo, Zinc, Estaño y Litio. Las condiciones de operación del espectrómetro se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Condiciones de operación del ICP-OES.

Parámetro	Condición
Potencia RF	500W-1000W
Flujo de gas del nebulizador	0,6 L/min
Flujo de gas auxiliar	0,2 L/min
Flujo de gas al plasma	15 L/min
Velocidad de bombeo de muestra	2 mL/min
Vista del plasma	Doble vista
Replicas	3

Análisis Mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

Para estimar un promedio en el tamaño de partícula, las muestras de LR, FeSiMn y MT fueron observadas en el microscopio electrónico Quanta FEG 250, operado en bajo vacío. Se utilizaron descriptores de tamaño y forma (tales como longitud y esfericidad) a través del software Digimizer, para caracterizar las partículas de las fases inorgánicas.

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 TPSDig 2.

Se estudiaron las interacciones del catión Ca²⁺ con los hidrogeles mediante MEB. Para esto, los HG se dejaron hinchar hasta el equilibrio fisicoquímico en los respectivos

medios de estudio, una porción de la pastilla se colocó en el porta muestra y se llevó al evaporador de punto crítico marca Hitachi modelo HCP-2, donde se hicieron lavados sucesivos con CO₂ líquido con la finalidad de deshidratar la muestra sin modificar su estructura. Seguidamente se colocaron en un taco de aluminio con cinta conductora de doble adhesión y evaporación de cromo en un evaporador de alto vacío, marca Hitachi modelo HUS-5GB. Los geles secos se observaron en el MEB de emisión de campo analítico modelo S-800 FE marca Hitachi operado a 8Kev. La muestra también fue analizada en un equipo de dispersión de energía de rayos-X (EDS) acoplado al MEB.

Análisis Mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Se prepararon suspensiones de la respectiva fase inorgánica en etanol (0,005 g en 5 mL) y se colocaron en rejillas preparadas. Las muestras fueron observadas en el microscopio electrónico de transmisión marca Hitachi modelo H-600, operado con un voltaje de aceleración de 100 kv. Las mediciones en las imágenes digitalizadas se realizaron utilizando el software TPSDig 2.

Para estudiar la dispersión de las arcillas en la matriz orgánica de los xerogeles híbridos, estos fueron cortados en piezas ultrafinas (espesor 80 nm), empleando el ultratamicrotomo Leica EM UC6, con cuchilla de diamante. Todas las muestras fueron observadas en el microscopio electrónico de transmisión marca Hitachi modelo H-600, operado con un voltaje de aceleración de 100 kv.

Síntesis de Hidrogeles.

La síntesis de los hidrogeles se divide en dos etapas: En primer lugar se sintetizaron hidrogeles convencionales de poliacrilamida y poli(acrilamida-co-ácido itacónico), mediante una polimerización en cadena vía radicales libres, utilizando como iniciador el persulfato de amonio (PSA) y como agente entrecruzante la N,N`-metilénbisacrilamida (MBA). El medio para la síntesis fue agua desionizada, la temperatura de reacción fue 60°C (mantenida en baño de aceite isotérmico) durante 3 horas. En los hidrogeles tipo

copolímeros se emplearon proporciones másicas en la alimentación de AAm/AI: 90/10, 80/20 y 60/40, respectivamente.

En una segunda etapa se sintetizaron hidrogeles híbridos de poliacrilamida y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) con las fases inorgánicas provenientes de la industria minera nacional (lodo rojo y finos de ferrosilicomanganeso) modificadas (con agua de mar y solución de HCl) y sin modificar. A fin de comparar las propiedades también se sintetizó un hidrogel híbrido de poliacrilamida/montmorillonita STX-1. 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 (10%, 1% y 0,1% de la masa total 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 disolvieron las cantidades respectivas de los monómeros 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. En el caso de los hidrogeles híbridos entrecruzados físicamente, no se utilizó NMBA y posterior a las 3 h en el ultrasonido, se dejaron durante 72 h a temperatura ambiente. Al finalizar la síntesis los hidrogeles híbridos fueron cortados en discos y purificados (para eliminar el monómero que no reaccionó), con lavados sucesivos de agua desionizada (se cambió el agua diariamente hasta que obtener pH=7). Los discos fueron secados en condiciones ambientales. En la tabla 8, se detallan las cantidades empleadas de cada reactivo y la nomenclatura asignada a los productos.

Tabla 8. Variables utilizadas en la síntesis, y nomenclatura asignada a los productos.

Masa AAm (g)	Masa AI (g)	Masa AE (g)	Masa PSA (g)	Fase Inorgánica		Nomenclatura
				Tipo	%	
2	-	0,02	0,01	-	-	PAAm

AAm: acrilamida, AI: ácido itacónico, AE: agente entrecruzante, PSA: persulfato de amonio, se utilizaron 10 mL de agua, el tiempo de reacción fue 3 h, a una temperatura de $55 \pm 5^\circ\text{C}$.

Tabla 8. Variables utilizadas en la síntesis, y nomenclatura asignada a los productos (continuación).

Masa AAm (g)	Masa AI (g)	Masa AE (g)	Masa PSA (g)	Fase Inorgánica		Nomenclatura
				Tipo	%	
1,8	0,2	0,02	0,01	-	-	PAAmAI10
1,6	0,4	0,02	0,01	-	-	PAAmAI20
1,2	0,8	0,02	0,01	-	-	PAAmAI40
2	-	0,02	0,01	-	-	P
1,8	0,2	0,02	0,01	LR	10	PAAmAI/L
2	-	0,02	0,01	LR	0,1%	PL0
2	-	0,02	0,01	LR	1%	PL1
2	-	0,02	0,01	LR	10%	PL10
2	-	0,02	0,01	LR tratado con agua marina	0,1%	PLA0
2	-	0,02	0,01	LR tratado con agua marina	1%	PLA1
2	-	0,02	0,01	LR tratado con agua marina	10%	PLA10
2	-	0,02	0,01	LR acidificado con HCl	0,1%	PLH0
2	-	0,02	0,01	LR acidificado con HCl	1%	PLH
2	-	0,02	0,01	LR acidificado con HCl	10%	PLH10
2	-	0,02	0,01	FeSiMn	0,1%	PF0
2	-	0,02	0,01	FeSiMn	1%	PF1
2	-	0,02	0,01	FeSiMn	10%	PF10
2	-	0,02	0,01	FeSiMn tratado con agua marina	0,1%	PFA0
2	-	0,02	0,01	FeSiMn tratado con agua marina	1%	PFA1

AAm: acrilamida, AI: ácido itacónico, AE: agente entrecruzante, PSA: persulfato de amonio, se utilizaron 10 mL de agua, el tiempo de reacción fue 3 h, a una temperatura de $55 \pm 5^\circ\text{C}$.

Tabla 8. Variables utilizadas en la síntesis, y nomenclatura asignada a los productos (continuación).

Masa AAm (g)	Masa AI (g)	Masa AE (g)	Masa PSA (g)	Fase Inorgánica		Nomenclatura
				Tipo	%	
2	-	0,02	0,01	FeSiMn tratado con agua marina	10%	PFA10
2	-	0,02	0,01	FeSiMn acidificado con HCl	0,1%	PFH0
2	-	0,02	0,01	FeSiMn acidificado con HCl	1%	PFH1
2	-	0,02	0,01	FeSiMn acidificado con HCl	10%	PFH10
2	-	0,02	0,01	Montmorillonita STX-1	1%	PMT1
2	-	-	0,01	LR	10%	PL10SAE
2	-	-	0,01	FeSiMn	10%	PF10SAE
2	-	0,02	0,06	LR	1%	PL1 I
2	-	0,1	0,01	LR	1%	PL1 AE
2	-	0,02	0,06	FeSiMn	1%	PF1 I
2	-	0,1	0,01	FeSiMn	1%	PF1 AE

AAm: acrilamida, AI: ácido itacónico, AE: agente entrecruzante, PSA: persulfato de amonio, se utilizaron 10 mL de agua, el tiempo de reacción fue 3 h, a una temperatura de $55 \pm 5^\circ\text{C}$.

Determinación del Índice de Hinchamiento de los Hidrogeles.

El índice de hinchamiento (Hp) se determinó gravimétricamente, para lo cual se tomaron pastillas de xerogeles y se sumergieron en el fluido de estudio (agua, soluciones de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a diferentes concentraciones comprendidas entre: 5 mg/L y 500 mg/L), tomando su masa a intervalos regulares de tiempo hasta alcanzar el equilibrio fisicoquímico. El índice de hinchamiento se determinó mediante la siguiente ecuación (Katime *et al.*, 2004):

$$Hp = \frac{m_h - m_s}{m_s} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 12})$$

donde m_h es la masa del hidrogel en un tiempo determinado y m_s corresponde a la masa del xerogel. Del mismo modo, a fin de obtener información sobre las características de

la absorción de agua en los materiales, se realizó un análisis cinético de los datos recolectados mediante los modelos y ecuaciones resumidas en la tabla 9.

Tabla 9. Modelos cinéticos utilizados en los análisis de los datos.

Modelo	Ecuación
<i>Cinética de primer orden</i> (Schott 1992)	$\ln\left(\frac{W_{\infty}}{W_{\infty}-W}\right) = kt$ (Ec. 13)
<i>Cinética de segundo orden</i> (Schott 1992)	$\frac{t}{W} = \frac{1}{kW_{\infty}^2} + \frac{1}{W_{\infty}}t$ (Ec. 14)
<i>Cinética de orden general</i> (Schott 1992)	$\ln\left(\frac{\Delta W}{\Delta t}\right) = -\ln A + x \cdot \ln\left(\frac{W_{\infty}-W}{W_{\infty}}\right)$ (Ec. 15)
<i>Ley de la potencia</i> (Pourjavadi <i>et al.</i> , 2006)	$\ln\left(\frac{W}{W_{\infty}}\right) = \ln k_1 + n \ln t$ (Ec. 16)
<i>Modelo de Voigth</i> (Fariba <i>et al.</i> , 2010)	$\ln\left(1 - \frac{W}{W_{\infty}}\right) = -\frac{1}{\tau}t$ (Ec. 17)

Donde W_{∞} , es el porcentaje de agua absorbida por el hidrogel en el equilibrio, W representa el porcentaje de agua absorbida a un tiempo t ; k es la constante cinética del proceso de absorción, A es una constante dada por: $A=1/k W_{\infty}^2$, x representa el orden cinético del proceso; k_1 y n son constantes características de cada sistema solvente-polímero, n se conoce como el exponente de difusión y es dependiente de la forma geométrica del hidrogel así como también del mecanismo físico de absorción de soluto o liberación de un fármaco. τ es el parámetro de rapidez, el cual es una medida de la rapidez de absorción.

Determinación del tipo de agua en los hidrogeles mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El agua enlazada (W_b) y el agua libre (W_f) en los hidrogeles se determinó mediante DSC (Moreno *et al.*, 2017), para esto 0,1 g de xerogel se colocaron en 30 mL de agua por 96 h, luego el hidrogel fue cortado y una masa de 10 mg fue pesada y sellada en cápsulas herméticas. Las cápsulas selladas fueron enfriadas hasta -40 °C en el horno del equipo

DSC y mantenidas 5 minutos para alcanzar el equilibrio térmico. Posteriormente se calentó hasta 40 °C a una rapidez de 5°C/min. El análisis se realizó en un equipo modelo DSC 7, marca Perkin Elmer, bajo atmósfera de nitrógeno.

Análisis Mediante Reología Dinámica de los Hidrogeles.

Para el análisis reológico los hidrogeles en forma de pastilla se sumergieron en agua desionizada hasta alcanzar el equilibrio fisicoquímico (las muestras tuvieron dimensiones de espesor comprendidos entre 4 y 5 mm y diámetros entre 18 y 19 mm). Se utilizó el reómetro dinámico de torque Rheometric RDA-II (ubicado en el laboratorio del Grupo de Polímeros 1, de la Universidad Simón Bolívar), con una geometría de placas paralelas (placas lisas, diámetro = 5 cm). Fijando una separación entre placas de 4 mm. Se realizaron dos tipos de ensayos: el primero consistió en un barrido de deformación a una frecuencia constante de 10 Hz, para determinar el rango de deformación elástica del material. El segundo fue un barrido de frecuencia desde 0,1 Hz hasta 100 Hz, a deformación constante (dentro del rango de deformación elástica) (Moreno *et al.*, 2017).

Evaluación De La Microdureza de los Hidrogeles.

La microdureza Vickers fue evaluada utilizando un microdurometro HMV marca Shimadzu. Las muestras fueron analizadas en estado de xerogel, la indentación se realizó utilizando una carga de 980 mN por 60 segundos (Urbano *et al.*, 2013).

Absorción de Iones Medidos por ICP-OES.

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 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, durante 120 horas. Al finalizar, la capacidad de absorción se determinó analizando las soluciones remanentes mediante espectroscopia de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), empleando la ecuación 18:

$$Q_e = \frac{(C_i \cdot V_i - C_f \cdot V_f)}{m} \quad (\text{Ec. 18})$$

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). Con el fin de comparar y evaluar la reutilización de los materiales, así como también la recuperación de los iones metálicos absorbidos, las pastillas de xerogeles cargadas con los iones se eluyeron en 30 mL de solución de HNO_3 de concentración 1mol/L (Rodríguez y Katime 2003). Las soluciones ácidas resultantes también se analizaron en un espectrofotómetro de emisión óptica acoplado inductivamente a un plasma (ICP-OES), en el cual se determinaron las concentraciones de iones metálicos eluidas del hidrogel. El porcentaje de ion metálico recuperado se determinó comparando la cantidad de ion absorbida de la solución y la cantidad de ion eluida en la solución de HNO_3 .

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización y Modificación de las Fases Inorgánicas.

Determinación de capacidad de intercambio catiónico de las fases inorgánicas

La capacidad de intercambio catiónico (CIC) es la capacidad que tiene un material para retener, liberar e intercambiar iones positivos con su medio. La CIC determinada para el lodo rojo fue $18,1 \pm 0,8$ meq/100 g. Se han reportado valores de 3,7 meq/100 g para muestras de lodo rojo provenientes de Australia y neutralizadas con agua de mar, la cual se incrementó a 15,4 meq/100 g posterior a la aplicación de un tratamiento químico (Hülya-Genç *et al.*, 2004). En este caso el valor superior se atribuye al pH que tiene el lodo rojo ($\text{pH} \geq 12$), el cual no fue sometido a ningún proceso de neutralización. La CIC presenta dependencia con el pH: a valores de pH bajos los iones hidronios (H^+) están fuertemente unidos a la superficie de las partículas del material, pero a pH altos la disociación de los mismos se facilita generando los sitios de intercambio para atrapar cationes del medio.

Una variable importante para establecer las posibles aplicaciones del material es conocer el tipo de componente que libera al ambiente, esto permite conocer su potencial tóxico y contaminante. En este sentido se determinaron los cationes que intercambia el lodo rojo con el medio. Los resultados muestran que el lodo rojo intercambia Fe^{2+} (0,02 meq/100 g) y Ca^{2+} ($10,82 \pm 0,03$ meq/100 g) principalmente, aunque se evaluaron otros metales que están presentes en el mismo y cuya naturaleza tóxica ha sido reportada (V, Cd, Pb, Mn, Cu, Co, Cr, Ni, Mo, Sn y Hg), sin embargo, éstos no fueron detectados en el análisis. Es de resaltar que el Ca y el Fe no son considerados contaminantes inorgánicos del agua, en base a las regulaciones ambientales emitidas por la agencia de protección ambiental de Estados Unidos (EPA) (EPA, 2010) y las normas sanitarias de calidad del agua potable vigentes en Venezuela (MARNR, 1998).

Otros autores han aplicado el método TCLP (*toxicity characteristic leaching procedure*), para caracterizar la toxicidad del lodo rojo, con base en la capacidad que tiene para liberar contaminantes químicos (Hülya-Genç *et al.*, 2003). Mediante el TCLP evaluaron

la presencia de los siguientes elementos: Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, Ag, y Zn; en muestras que estuvieron en contacto con el lodo rojo. Ninguno de los elementos estudiados excedió el límite de concentración establecido por el método, por lo cual desde este punto de vista, los autores clasificaron al lodo rojo como material no peligroso que no representa riesgo para los organismos vivos. Del mismo modo la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA, por sus siglas en inglés) evaluó la peligrosidad del lodo rojo en función de 4 características: corrosividad, reactividad, capacidad de ignición y constituyentes extraíbles; los resultados indicaron que el lodo rojo no puede ser clasificado como material peligroso, de hecho la concentración de todos los constituyentes extraíbles se encontró por debajo de los niveles de regulación de la agencia (Wang *et al.*, 2008).

Granulometría de las fases inorgánicas

El tamaño de partícula es una variable clave para mejorar las propiedades de los hidrogeles. Partículas muy grandes conducirán a la aglomeración y a la no uniformidad del material. Por tal razón, la determinación de la granulometría de la fase inorgánica es importante, a partir de ésta se puede dividir el lodo en fracciones con partículas de diferentes tamaños, lo cual es un dato fundamental para el aprovechamiento del lodo rojo en la síntesis de hidrogeles híbridos.

En la figura 14 se muestra la granulometría de las dos fases inorgánicas utilizadas. El análisis granulométrico reveló que el 50% en masa del lodo rojo tiene partículas con tamaño superiores a los 150 μm y que solo el 0,15% tiene partículas inferiores a los 20 μm . Generalmente se reportan tamaños de partículas para el lodo rojo inferiores a las 10 μm para el 75% del lodo. Por su parte, los finos de ferrosilicomanganeso exhiben una granulometría cuya mayor proporción (86% en masa), se encuentra por debajo de 250 μm , pero con mayor tendencia hacia tamaños muchos menores, mostrando un alto porcentaje de partículas por debajo de las 75 μm , lo que da idea de su alta movilidad en fluidos como el aire o el agua.

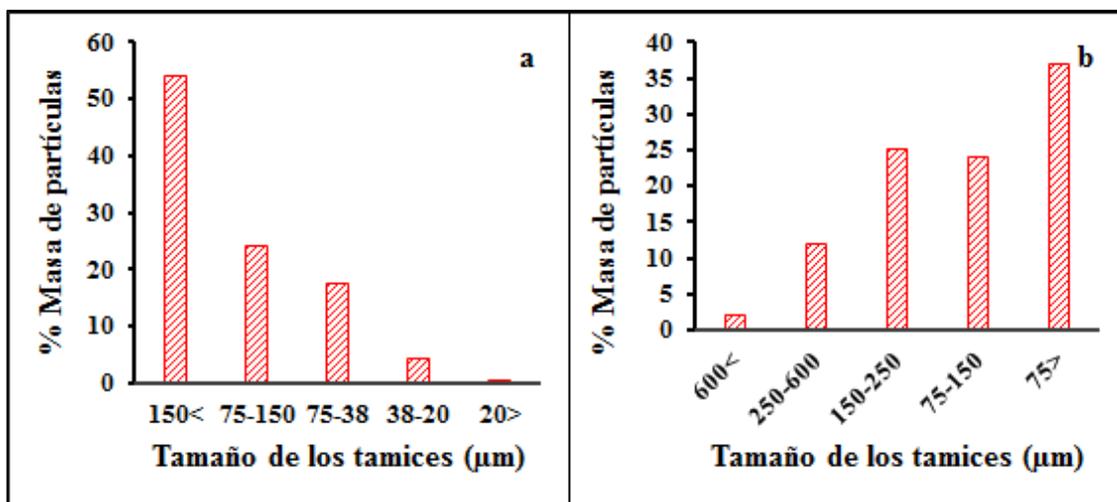


Figura 14. Granulometría para las fases inorgánicas: a) lodo rojo, b) finos de ferrosilicomanganeso.

Análisis mediante Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

En la figura 15 se presenta el espectro infrarrojo obtenido para el lodo rojo donde se pueden destacar las siguientes bandas: 1) Una banda correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace Fe-O en la región de los 471 cm^{-1} , 2) Un pico débil alrededor de 557 cm^{-1} que se ha atribuido a la vibración del enlace Si-O-Al, 3) Una banda pronunciada característica de compuestos que contienen silicatos, alrededor de 989 cm^{-1} , atribuida al enlace Si-O, y alrededor de 802 cm^{-1} correspondiente a los enlaces O-Si-O, 4) Un pequeño pico alrededor de 873 cm^{-1} relacionado con los movimientos de flexión fuera del plano de los iones CO_3^{2-} del mineral calcita (Liu *et al.*, 2011), 5) Un pico alrededor de 1387 cm^{-1} que se ha atribuido al estiramiento del enlace Al-OH (Ye *et al.*, 2014), 6) La banda alrededor de 1412 cm^{-1} se debe a la presencia de CaO, 7) Una banda en la región de los 1473 cm^{-1} correspondiente a la vibración de estiramiento anti simétrico del enlace C=O, asociada a carbonatos, que forman el mineral aragonita, 8) Un pico atribuido al agua molecular alrededor de 1647 cm^{-1} (Gök *et al.*, 2007), 9) Una banda ancha alrededor de 3120 cm^{-1} que aparece en la región característica de la vibración del enlace O-H en la bohemita, mientras que los picos agudos alrededor de 3620 cm^{-1} y 3525 cm^{-1} se encuentran en la región donde aparecen las señales de los modos de estiramiento del enlace O-H de la gibbsita (Liang *et al.*, 2014; Balan *et al.*,

2006). Este tipo de bandas han sido reportadas también por Sahu *et al.*, 2010; en muestras de lodo rojo provenientes de la India, y en forma general en otras arcillas que presentan algunos de los óxidos que se encuentran en el LR (Madejova y Komadel, 2001). Las señales correspondientes a los enlaces entre el silicio y el oxígeno, están asociadas a los grupos silanos y silanoles ubicados en la superficie del LR, estos grupos representan sitios activos mediante los cuales se puede propiciar reacciones químicas que conduzcan a la obtención de compuestos híbridos del tipo orgánico/inorgánico. La buena resolución que presentan estas señales en el espectro FTIR, las hace idóneas para el seguimiento de la reacción y caracterización del producto.

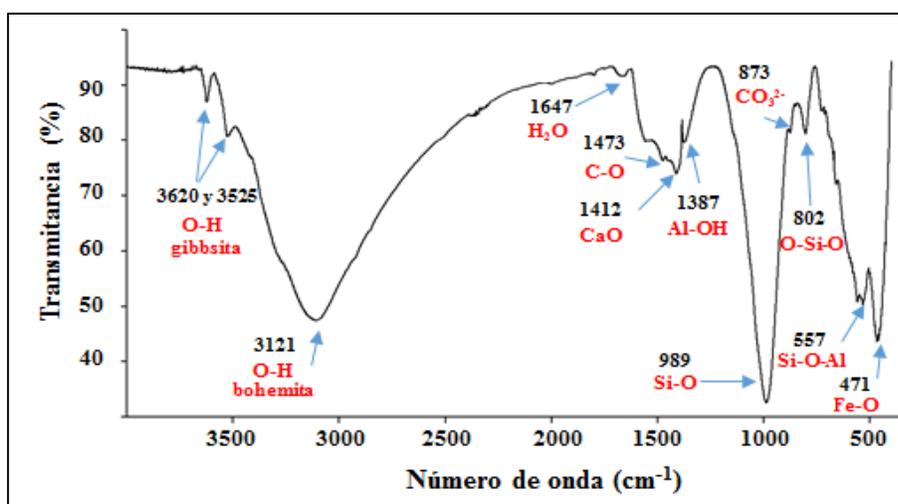


Figura 15. Espectro FTIR del lodo rojo.

En la figura 16 se presentan los espectros infrarrojos del lodo rojo modificado con agua de mar y solución de HCl, los principales cambios observados son los desplazamientos de las señales correspondientes a los enlaces: Si-O, en el caso de la modificación con HCl se observa un desdoblamiento de la señal en dos picos (969 cm^{-1} y 1016 cm^{-1}), posiblemente por la disolución de minerales como la sodalita y cancrinita mediante el HCl, lo cual conlleva a la formación de sustancias tipo $\text{Si}(\text{OH})_4$ que podrían generar esta nueva señal a 1016 cm^{-1} . Igualmente no se detectó la señal a 1473 cm^{-1} correspondiente a la aragonita (CaCO_3) y las señales a 3620 y 3525 cm^{-1} características de la gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), indicando que estos minerales reaccionaron con el HCl. También se

desplazaron las señales correspondientes a CaO, Fe-O. Las señales correspondientes a: O-Si-O y Si-O-Al no sufrieron modificaciones. No se detectó la señal características de C=O alrededor de 1470 cm^{-1} , asociada a la presencia de aragonita (CaCO_3), la cual debería formarse por la neutralización con agua de mar.

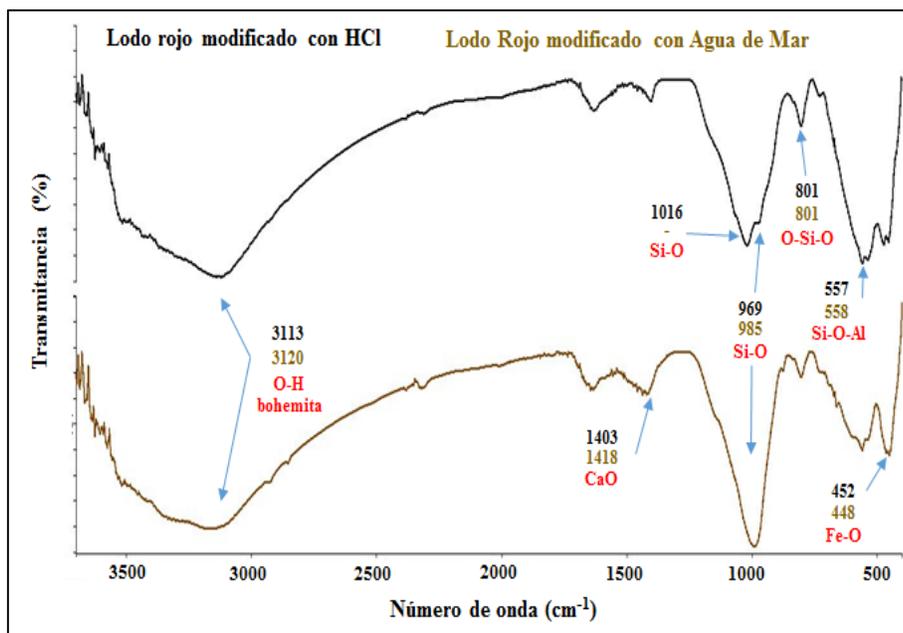


Figura 16. Comparación de los espectros FTIR del lodo rojo posterior a las modificaciones con agua de mar y solución de HCl.

En la figura 17 se muestra el espectro infrarrojo de los finos de ferrosilicomanganeso. Esta fase inorgánica ha sido poco estudiada en comparación con el lodo rojo y la montmorillonita. No se encontraron referencias de análisis de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier para la misma. Por tal razón, la asignación de las bandas se realizó tomando como referencia las señales generales que se presentan en arcillas: La banda amplia que se observa entre 3000 y 3200 cm^{-1} , es indicativa del enlace O-H, atribuida a la presencia de hidróxidos metálicos, así como también a grupos oxidrilos presentes en la superficie de las arcillas. La banda a 1473 cm^{-1} se atribuye al enlace C=O por la presencia de carbonatos; la señal a 1403 cm^{-1} , podría corresponder a la presencia de óxido de calcio (CaO). La señal a 1011 cm^{-1} es característica de arcillas que contienen silicatos y se asigna al enlace Si-O que forma el grupo silano, se ha reportado que este enlace puede generar varios picos observables en la región de 1120 cm^{-1} a 960

cm^{-1} (Madejová, 2003), posiblemente la señal que se observa a 1120 cm^{-1} , corresponda a la vibración del enlace Si-O-Si. Las señales a 493 cm^{-1} y 620 cm^{-1} aparecen en la zona correspondiente a enlaces tipo Fe-O, Ti-O, Al-O, Mg-O (Madejová, 2003).

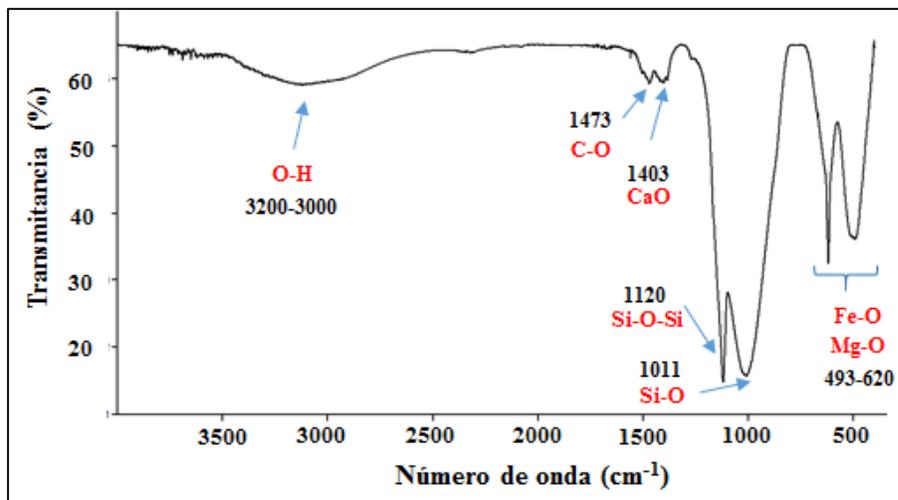


Figura 17. Espectro FTIR de los finos de Ferrosilicomanganeso.

En la figura 18 se comparan los espectros de los finos modificados con agua de mar y solución de HCl, como puede observarse la señal atribuida al enlace Si-O-Si desaparece, mientras que la banda atribuida al enlace Si-O se desplazó significativamente. Se siguen observando las señales características del enlace O-H, correspondiente a los hidróxidos metálicos entre 3600 y 3400 cm^{-1} . Otras señales como el enlace Mg-O (620 cm^{-1}) y Fe-O (493 cm^{-1}) se desplazaron ligeramente.

En la figura 19 se presenta el espectro infrarrojo obtenido de la montmorillonita STx-1, en el cual se identifican las siguientes bandas: a 3689 cm^{-1} la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo (O-H) de la kaolinita, a 3622 cm^{-1} también corresponde a la vibración de estiramiento del enlace OH; las señales a 3436 y 1639 cm^{-1} son característica de la presencia de agua (esta última es asignada al movimiento de deformación del enlace O-H del agua). La banda a 1088 cm^{-1} corresponde al estiramiento del enlace Si-O de la cristobalita, la señal 1042 cm^{-1} también corresponde al enlace Si-O; la banda a 916 cm^{-1} y 844 cm^{-1} son asignadas a la deformación de los enlaces AlAlOH y AlMgOH respectivamente. La señal a 794 cm^{-1} representa el enlace

Si-O (cristobalita) y la banda a 628 cm^{-1} se asocia a los enlaces y movimientos de flexión fuera de plano de la pareja Al-O y Si-O. Finalmente las señales observadas a 521 cm^{-1} y 468 cm^{-1} se asignan a la deformación de los enlaces Al-O-Si y Si-O-Si respectivamente (Madejova y Komadel, 2001).

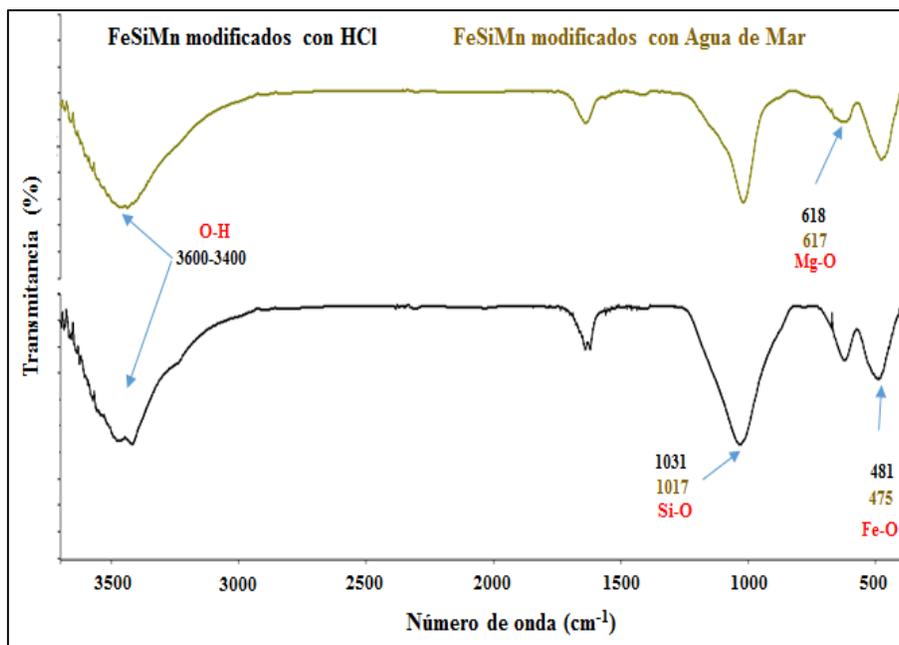


Figura 18. Comparación de los espectros FTIR de los finos de ferrosilicomanganeso posterior a las modificaciones con agua de mar y solución de HCl.

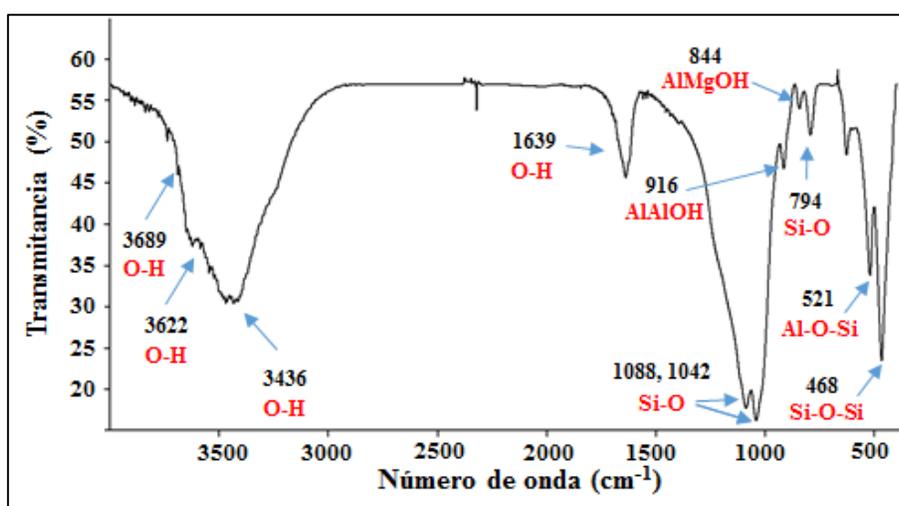
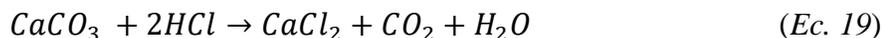


Figura 19. Espectro FTIR de la montmorillonita STx-1.

Análisis mediante difracción de rayos X de ángulo grande

En la figura 20 se presentan los difractogramas de ángulo grande del lodo rojo y del lodo rojo después de ser modificado con HCl, donde pueden apreciarse diferencias significativas entre ellos. En el lodo rojo sin modificaciones (figura 20a) se identifican como minerales mayoritarios la hematita (Fe_2O_3) y el cuarzo (SiO_2). Aparece un pico de reflexión ($2\theta=29^\circ$, $d=3,03 \text{ \AA}$), que en base a resultados previamente reportados fue asignado a la calcita (CaCO_3) (Wang *et al.*, 2005), y otros asignados a la illita ($(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$) ($2\theta=8,88^\circ$, $d=9,945 \text{ \AA}$); goethita ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) ($2\theta=20,316^\circ$, $d=4,368 \text{ \AA}$) y cancrinita ($(\text{Na},\text{Ca})_8(\text{Al}_6\text{Si}_6)\text{O}_{24}(\text{CO}_3,\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ($2\theta=24,268^\circ$, $d=3,665 \text{ \AA}$) (Liu *et al.*, 2009). En cuanto al lodo rojo modificado con HCl el cambio que más resalta es la desaparición del pico correspondiente a la calcita, se propone que ocurre la siguiente reacción:



Del mismo modo se nota una disminución en la señal que identifica al cuarzo y un aumento en las intensidades de las señales de la hematita y goethita. Se ha reportado que los cambios en la intensidad se relacionan con la cantidad de cristales presentes (Palmer y Frost, 2009), lo cual evidencia, junto con otros resultados discutidos previamente la eficacia del HCl para modificar el lodo rojo.

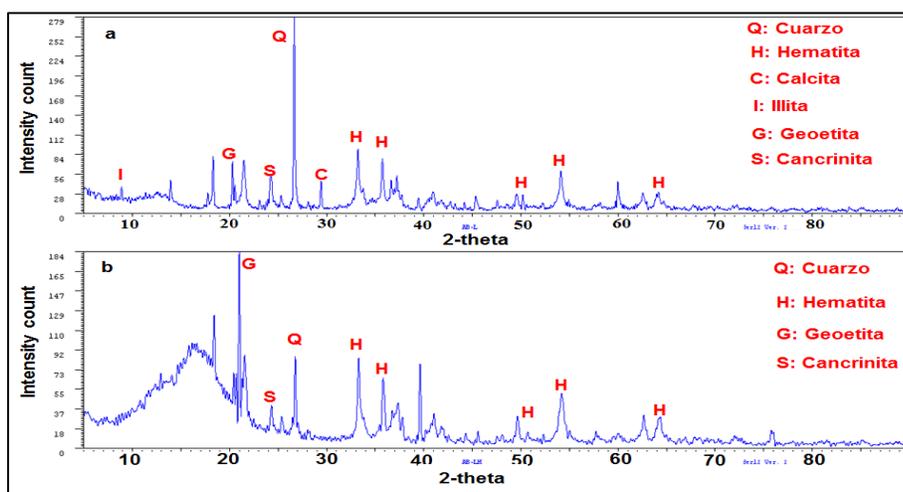


Figura 20. Difractogramas para el lodo rojo: a) sin modificación, b) modificado con HCl

En la figura 21 se presentan los difractogramas de los finos de ferrosilicomanganeso y sus modificaciones. En el fino original se observan dos señales características del óxido de manganeso y hierro del mineral jacobsita ($\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$) con las siguientes características: $2\theta=29,718^\circ$; $d=3,003\text{\AA}$ y $2\theta=32,98^\circ$; $d=2,563\text{\AA}$. Este mineral posee un sistema cristalino cúbico centrado en las caras (RRUFF, 2016). Igualmente el pico cercano aproximadamente a $2\theta=43,4^\circ$; $d=2,08\text{\AA}$, podría corresponder a la magnetita (Fe_3O_4). El pico ubicado a $2\theta=61^\circ$; $d=1,5291\text{\AA}$, se asigna al óxido de hierro y cobre (CuFe_5O_8). Finalmente se identificó la presencia de sulfato de amonio potásico mediante el pico $2\theta=30,8^\circ$; $d=2,893\text{\AA}$. Los difractogramas de los finos modificados difieren en gran medida del fino original, lo cual sugiere la eficacia de los tratamientos aplicados a este material. En la modificación con agua de mar (figura 23c) sobresale la presencia de un pico característico de la calcita ($2\theta=29,4^\circ$; $d=3,04\text{\AA}$), la cual se forma durante la neutralización.

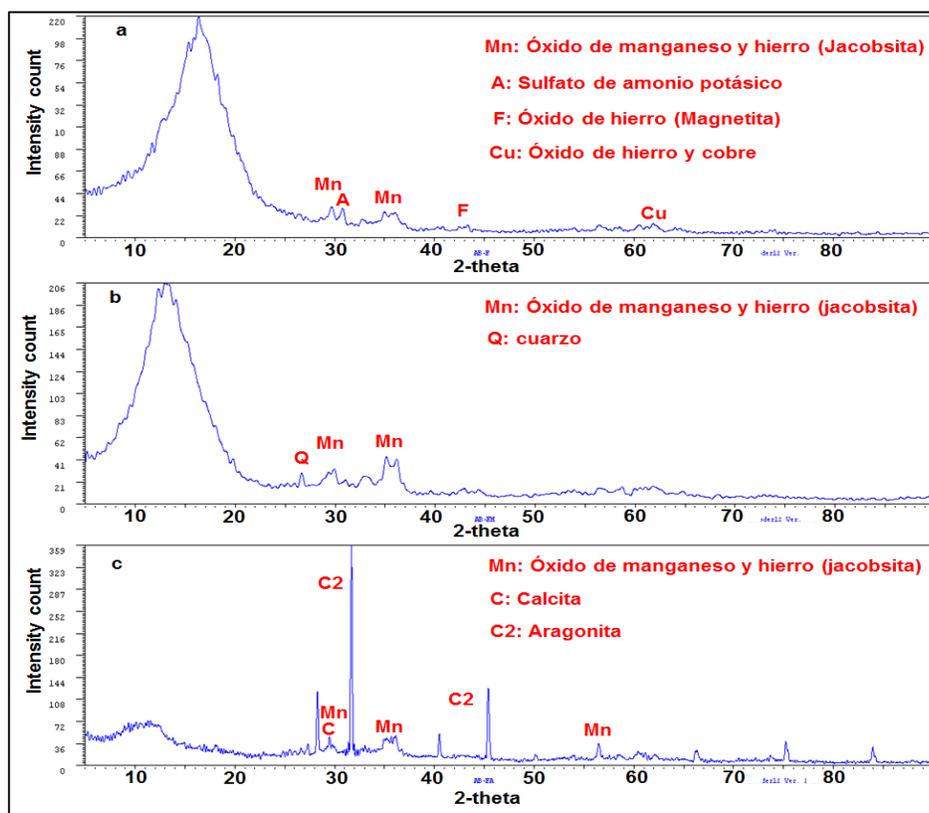


Figura 21. Difractogramas para los finos de ferrosilicomanganeso: a) sin modificación, b) modificado con HCl, c) modificado con agua de mar sintética.

En la figura 22 se presenta el difractograma de la montmorillonita, se aprecian las señales características de 3 fases cristalinas presentes en esta arcilla natural: la cristobalita (C), el cuarzo (Q), y montmorillonita (M), las cuales han sido reportadas por otro autores (Semprún, 2009).

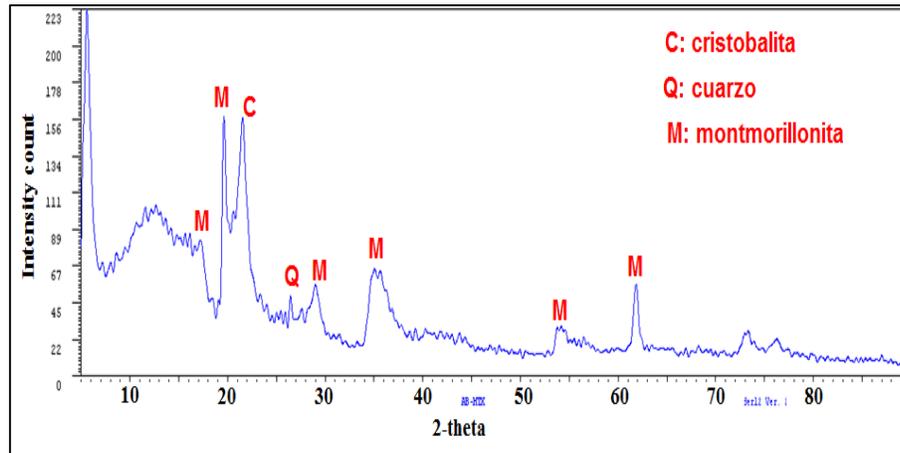


Figura 22. Difractograma para la montmorillonita TX-1.

Análisis mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES)

La composición química del lodo rojo determinada por ICP-OES se presenta en la tabla 10. De los elementos evaluados el Fe es el que se encuentra en mayor proporción (entre 22 y 26 % en masa), seguido de los elementos Ca, Mg y Ti. Respecto a los minerales que forman estos elementos se ha reportado en muestras de lodo rojo (Kreysa *et al.*, 2014; Bertocchi *et al.*, 2006), como minerales mayoritarios la hematita (Fe_2O_3) y la goethita ($\text{Fe}_{(1-x)}\text{Al}_x\text{OOH}$, $X=0-0.33$). El Calcio se distribuye en minerales como la cancrinita ($\text{Na}_6\text{Ca}_{1.5}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_{1.6}$), el óxido de calcio (CaO), la calcita (CaCO_3), hidratos de calcio y aluminio ($x.\text{CaO}.y.\text{Al}_2\text{O}_3.z.\text{H}_2\text{O}$) e hidrogranate ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_n(\text{OH})_{12-4n}$), algunos de los cuales son incluidos o formados durante el proceso de producción de la alúmina (Zhang *et al.*, 2008; Oliveira *et al.*, 2015). Se han identificado también los óxidos de magnesio (MgO) y titanio (TiO_2), este último caso en la forma de rutilo y anatasa. Elementos como el Aluminio y el Silicio no se detectaron mediante esta técnica debido a que el patrón multielemental empleado no los contenía.

El análisis químico reveló trazas de elementos como el Co, Cu, Ni, Pb, V y Cr; que también han sido detectados en otras muestras de lodo rojo en formas de óxidos (Santona *et al.*, 2006). La presencia de minerales como la hematita y goetita podría conferirle una buena capacidad de intercambio catiónico, generando sitios activos en el lodo rojo para atrapar cationes provenientes del medio, esto potencia sus aplicaciones como material adsorbente de contaminantes catiónicos presentes en suelos y medios acuosos. Del mismo modo también se ha documentado su aplicación como soporte de catalizadores utilizados en diferentes procesos químicos.

Sobre la composición química de los finos de ferrosilicomanganeso, los resultados muestran como elemento mayoritario el manganeso (aproximadamente el 71 % en masa), seguido en orden decreciente de Zn (3,5% en masa)>Ca (2% en masa)> Fe (1,2% en masa). También se detectaron trazas de otros elementos como el Cu, Ni Cd y V. Vale la pena destacar que se detectó Pb en una relación relativamente importante (488,3 mg/kg).

Tabla 10. Composición del lodo rojo y los finos de ferrosilicomanganeso determinada por ICP-OES.

Elemento	Longitud de onda (nm)	Lodo Rojo Concentración (mg/kg)	Finos de Ferrosilicomanganeso Concentración (mg/kg)
Cu	327,393	4,5±0,7	168,6±3,2
Co	228,616	3,5±0,9	ND
Ni	231,604	2,2±0,4	127,1±1,8
Ti	334,94	1013,9±119	ND
Fe	238,204	237925±15328	12015±103
Li	670,784	ND	ND
Cd	214,44	7,0±0,1	71,1±1
Mg	285,213	1140±122,7	ND
Ca	213,933	18453±1568	20260±1061
Cr	267,716	7,7±1,9	13,1±1,2
Mn	257,61	134±28,6	710500±35115
Pb	220,353	37±2,8	488,3±4,4
Mo	202,031	ND	ND
P	213,617	15,6±4,6	3,3±0,9
Se	196,026	ND	71,1±5,3
Zn	213,857	11,3±8,5	35445±1959

Sn	189,927	ND	ND
V	290,88	81,2±4,5	32±0,9

Análisis morfológico mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

En la figura 23a y 23b se observan las micrografías MEB tomadas para el lodo rojo. Con la finalidad de estimar el tamaño promedio de las partículas, las micrografías se analizaron mediante el software Digimizer, el cual emplea descriptores de tamaño y forma para caracterizar objetos. El lodo rojo presentó una morfología heterogénea con partículas de longitudes inferiores a los 5 μm , para el 54 % de las partículas. Los histogramas obtenidos muestran longitudes comprendidas entre: 0,3 y 63 μm . Liu *et al.* (2011); hacen referencia a valores típicos para el tamaño de partícula del LR <10 μm ; otros autores en distintas muestras de LR han reportado tamaños menores: a 75 μm (Sushil y Batra, 2008), y menores a 5 μm (Hülya-Genç *et al.*, 2003).

El mismo procedimiento se siguió con los finos de ferrosilicomanganeso y los resultados se presentan en la figura 23c y 23d. Se estimó que los finos están formados por partículas con una morfología simétrica circular mucho más uniforme en comparación con el lodo rojo, algunas con tamaños de 40 a 50 nm. Sin embargo, los histogramas realizados a partir de las micrografías MEB muestran que más del 60% de las partículas poseen tamaños comprendidos entre los 200 y 400 nm. Esta variabilidad de los diámetros de las partículas puede ser atribuida al proceso químicamente heterogéneo que sufrió el material durante la fusión del ferrosilicio, desde donde provienen en forma atomizada con posterior cristalización. Tanto para el lodo rojo como para los finos de ferrosilicomanganeso se observó que las partículas con más alta esfericidad se presentan a tamaños inferiores a los 50 nm.

La figura 23e y 23f muestra la micrografía obtenida mediante MEB para la montmorillonita. Los resultados muestran que la MT posee una morfología de polígonos irregulares y heterogénea, los histogramas realizados indican que el 70 % de las partículas tiene longitudes inferiores a las 11 μm , el rango de longitudes estimado fue 1,7 μm (mínimo)/ 94 μm (máximo).

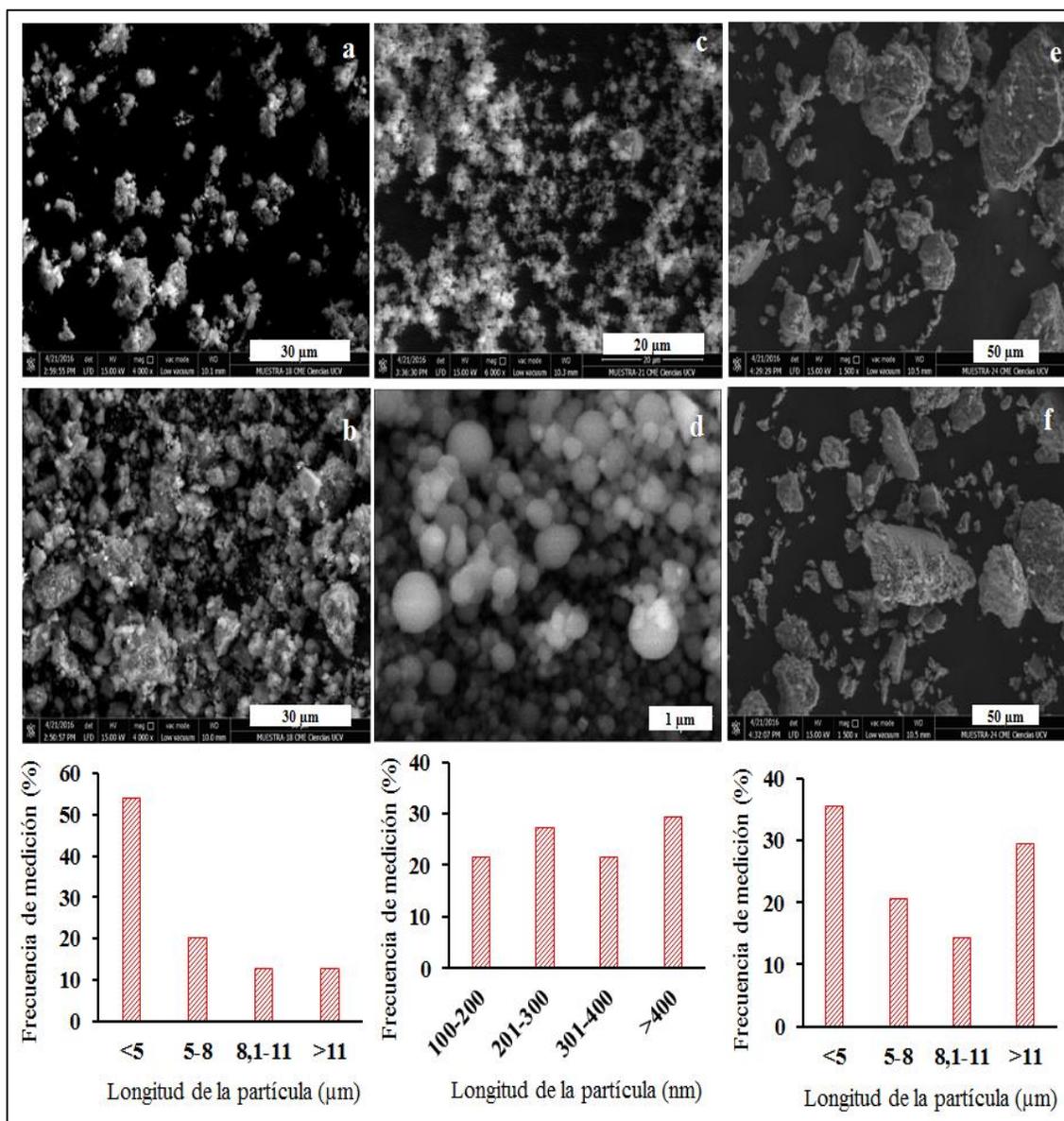


Figura 23. Histogramas y micrografías obtenidas mediante MEB para las fases inorgánicas: a) y b) lodo rojo, c) y d) finos de ferrosilicomanganese, e) y f) montmorillonita.

En la figura 24 (lodo rojo) y figura 25 (finos de ferrosilicomanganese) se muestran el efecto de las modificaciones realizadas sobre la morfología de las fases inorgánicas. En el caso del lodo rojo, 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 lodo rojo antes y después de su modificación con agua de mar, se observa una disminución en la población de partículas con longitudes inferiores a los 5 μm , desde 54% hasta 43%. Igualmente, las partículas con longitudes superiores a 11 μm pasaron a representar el 25% del total cuando se sometieron al tratamiento con agua de mar (esta población representa el 12% cuando la fase inorgánica no se modifica). En el caso de la modificación con agua de mar el pH del lodo rojo se lleva a un valor inferior a 9 unidades, el cual, está cercano al punto de carga cero reportado para el lodo rojo ($\text{pHz} = 8,3$). 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 (Kreysa *et al.*, 2014). Los histogramas realizados de las micrografías obtenidas del lodo rojo modificado con HCl muestran este tipo de tendencia pero en menor proporción.

En el caso de los finos de ferrosilicomanganeso (figura 25), 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. Desde un punto de vista cuantitativo, las modificaciones realizadas al parecer no afectan significativamente la distribución porcentual de las longitudes de las partículas, tal como se refleja en los histogramas mostrados en la figura 25. Solo resalta un ligero incremento en la población de partículas con longitudes superiores a los 400 nm cuando los FeSiMn se modificaron con agua de mar sintética: desde 30% (sin modificación) hasta 36% (modificado con agua de mar).

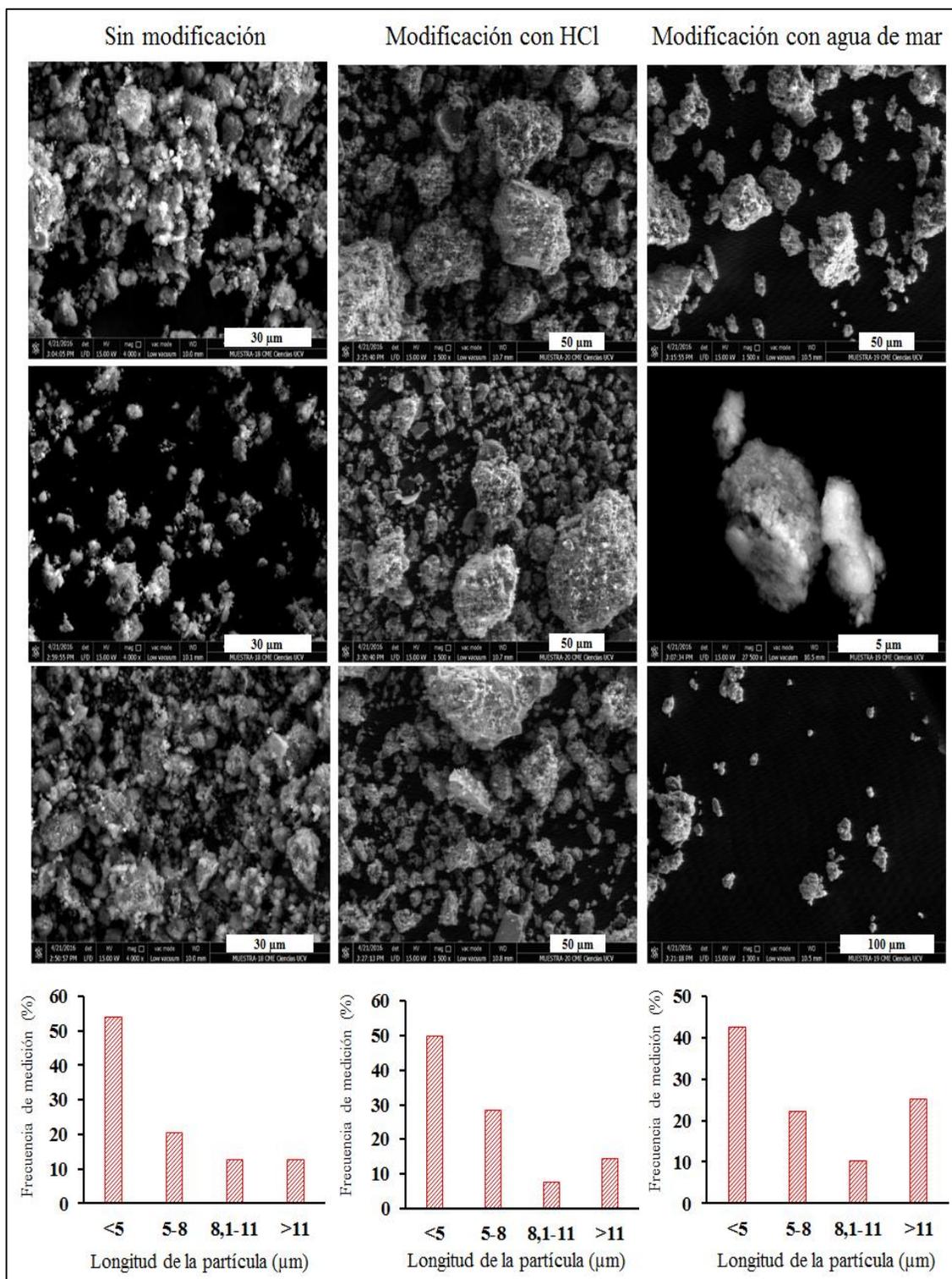


Figura 24. Histogramas y micrografías obtenidas mediante MEB para el lodo rojo antes y posterior a las modificaciones

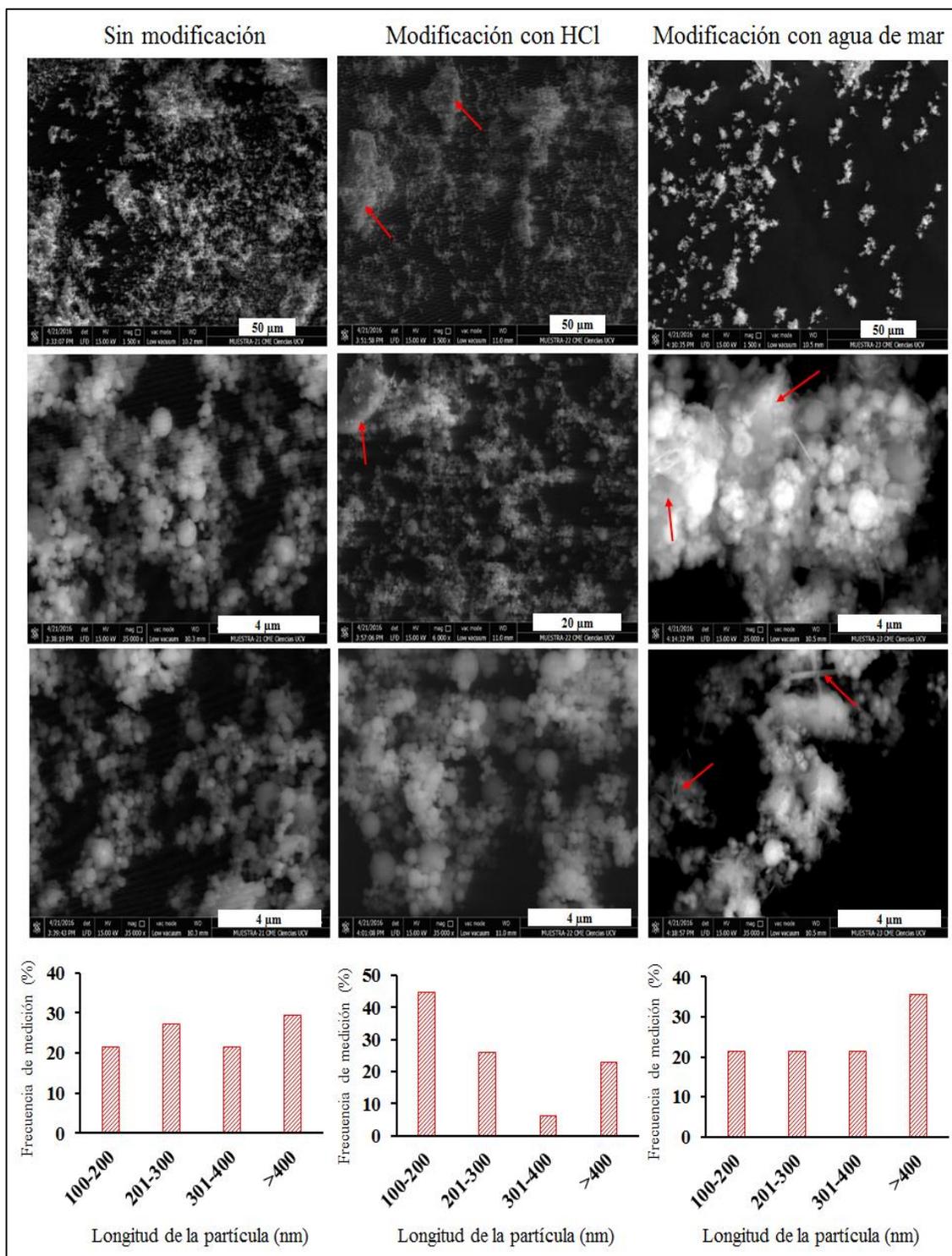


Figura 25. Histogramas y micrografías obtenidas mediante MEB para los finos de ferrosilicomanganese rojo antes y posterior a las modificaciones.

En la figura 26 se muestran las micrografías tomadas mediante microscopía electrónica de transmisión para el lodo rojo (MET). Se observa que el lodo rojo posee una morfología variada con partículas que asemejan figuras geométricas como el hexágono (figura 26a) y rectángulo (figura 26b), con tamaños promedios de 2 μm y 1 μm respectivamente. En la figura 26c se presentan aglomerados de nanopartículas de diferentes tamaños, algunas de las de menor tamaño están cercanas a los 20 nm.

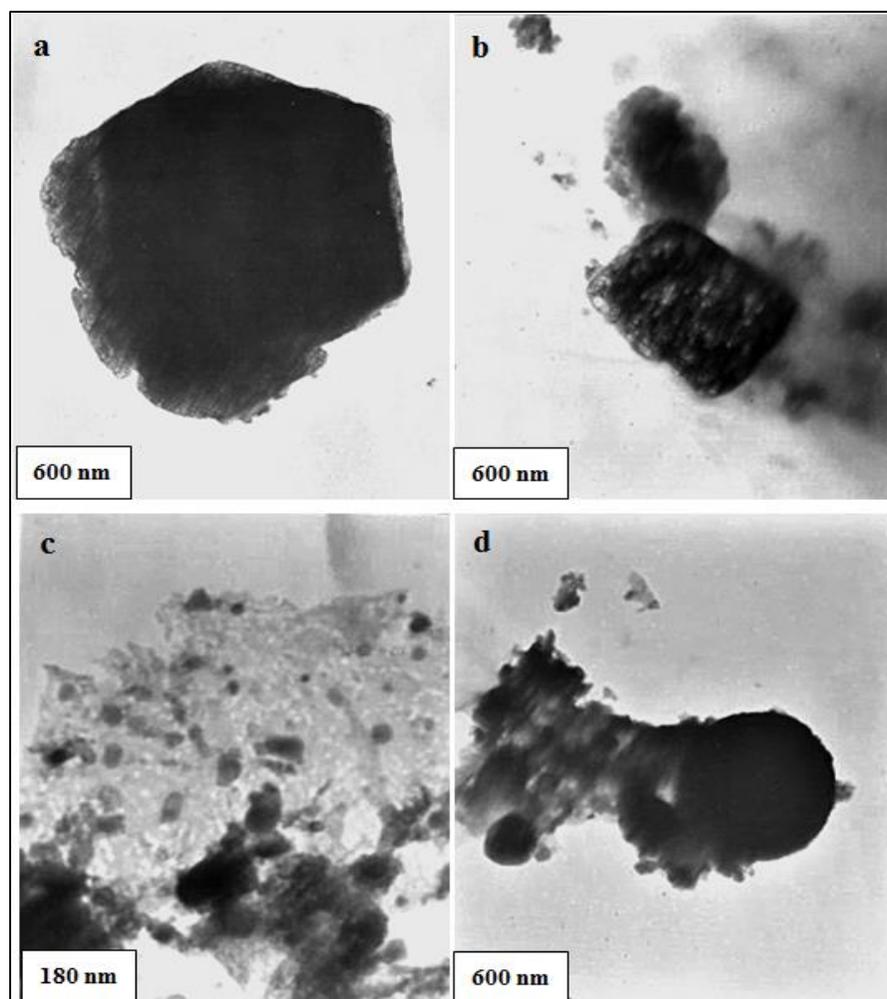


Figura 26. Micrografías mediante MET del lodo rojo.

En la figura 27 se presentan las micrografías obtenidas por MET, de los finos de ferrosilicomanganeso donde se aprecia su morfología esférica circular uniforme, de partículas nanométricas.

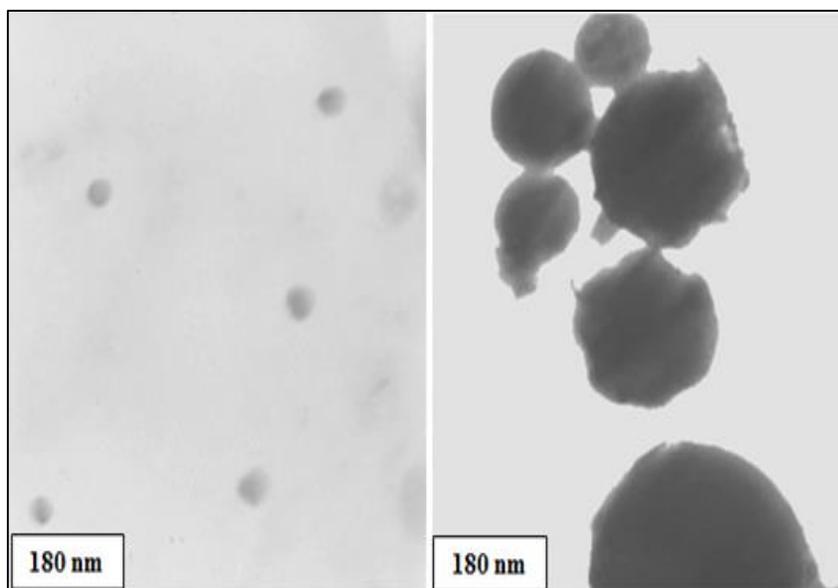


Figura 27. Micrografías mediante MET de los finos de ferrosilicomanganeso.

Síntesis y Estructura de Hidrogeles.

Síntesis de hidrogeles convencionales

La formación de los hidrogeles ocurrió en 3 horas. Es de resaltar que los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) con una alimentación mayor al 40% de ácido itacónico (con 1% en masa de agente entrecruzante), se disolvieron durante el proceso de purificación. El alto carácter hidrofílico que tiene el ácido itacónico generó la absorción de una cantidad de agua superior que expandió la red hasta destruir los puntos de entrecruzamiento entre las cadenas de polímero, deshaciendo el hidrogel. La estabilidad mecánica en este tipo de materiales es proporcional a los puntos de entrecruzamiento que forman la red e inversamente proporcional al carácter hidrofílico de las cadenas de polímero. Un alto contenido de ácido itacónico es deseable principalmente por su biodegradabilidad, lo cual hace atractivo a estos hidrogeles en aplicaciones biomédicas. La búsqueda de lograr un material con buenas propiedades mecánicas y una capacidad de absorción alta, ha llevado a los científicos en los últimos años a plantear estrategias novedosas en la síntesis de hidrogeles, entre éstas se puede mencionar la síntesis de hidrogeles híbridos, hidrogeles de doble red, e hidrogeles con topología deslizante.

Los gels sintetizados fueron caracterizados en estado seco por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) con la finalidad de verificar la estructura química de los productos. En la figura 28 se muestran los espectros infrarrojos para todos los hidrogeles convencionales sintetizados.

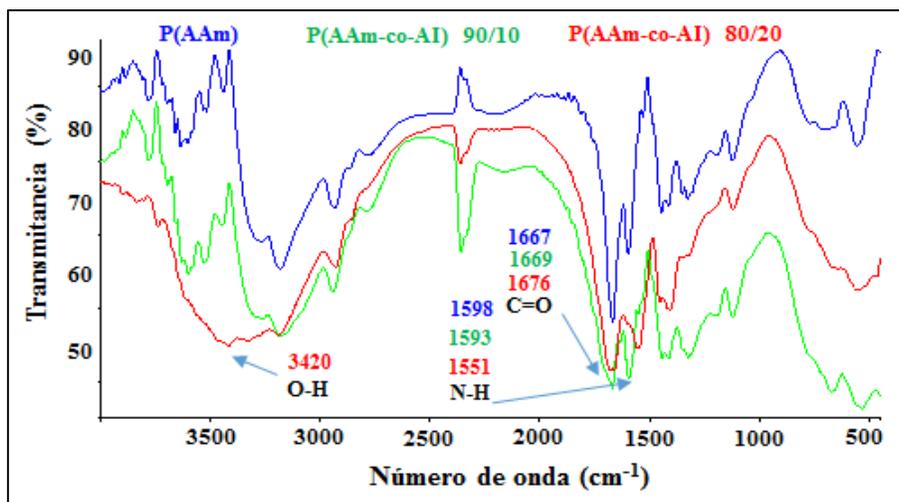


Figura 28. Espectros infrarrojos de los hidrogeles convencionales sintetizados.

En el gel de poliacrilamida (PAAm) se identifican las siguientes bandas: estiramiento asimétrico del enlace C-C (1122 cm^{-1}), tensión del enlace C-N (1412 cm^{-1}), la flexión del enlace CH_2 (1451 cm^{-1}), la deformación del enlace N-H (1605 cm^{-1}), vibración de estiramiento asociada con el grupo carbonilo (C=O) de las funciones amida (1654 cm^{-1}); estiramiento de los enlaces CH_2 alrededor de 2931 cm^{-1} , el estiramiento simétrico de los enlaces NH_2 a 3190 cm^{-1} .

Para los copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (P(AAm-co-AI)), además de las bandas referidas se evidenció la presencia del AI por la banda de alargamiento asignada al grupo del grupo oxidrilo (O-H) alrededor de los 3300 cm^{-1} . Se observan desplazamientos de las señales del grupo carbonilo (C=O) y del enlace N-H (ver tabla 11), que son más notorios en el copolímero con mayor porcentaje de ácido itacónico (P(AAm-co-AI) (80/20)). Estos desplazamientos se atribuyen a las interacciones tipo puente de hidrógeno que pueden ocurrir entre los grupos carboxílicos

del ácido itacónico y los grupos amida del comonomero acrilamida en la red entrecruzada del material.

Tabla 11. Comparación y ubicación de las principales señales detectadas por FTIR en los hidrogeles convencionales.

Señal	PAAm	P(AAm-co-AI) (90/10)	P(AAm-co-AI) (80/20)
	Número de onda (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹)
vC=O	1654	1656	1663
δN-H	1605	1600	1558

Con la finalidad de analizar la posible microestructura y distribución del comonomero ácido en los hidrogeles copolímeros, se empleó la ecuación general de copolimerización que vincula la relación molar de los monómeros empleados en la alimentación (x) y la relación molar instantánea de los monómeros obtenida en el copolímero (n) (Odian, 2004).

$$n = \frac{r_1 \cdot x + 1}{\frac{r_2}{x} + 1} \quad (\text{Ec. 20})$$

Donde r_1 y r_2 son las reactividades de los monómeros 1 y 2 respectivamente, y están relacionadas con las constantes cinéticas de las reacciones de propagación. En la tabla 12 se presentan los valores teóricos de n , calculados mediante la ecuación 20 y obtenidos a partir de reactividades ($r_{\text{AAm}}=0,77$, $r_{\text{AI}}=1,36$) reportadas por otros autores (Uyanik y Erbil, 2000) en el sistema estudiado. Del mismo modo también se presenta la composición porcentual teórica de cada copolímero.

A partir de los resultados presentados en la tabla 12 se aprecia que para los copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido itacónico), las reactividades muestran que la acrilamida prefiere la reacción con el AI ($r_1 < 1$), del mismo modo el AI tiende a homopolimerizarse ($r_2 > 1$). Por los porcentajes utilizados en la alimentación y por la tendencia señalada (observando la última columna de la tabla 12), se deduce que el ácido itacónico se consume completamente durante la reacción de polimerización, siendo incorporado a la

estructura del copolímero de forma que al finalizar la reacción, queda como monómero residual la acrilamida, lo cual se refleja en la composición porcentual calculada del copolímero: el porcentaje en masa de AI incorporado es ligeramente superior al alimentado ($12,65\% > 10\%$ y $24,64\% > 20\%$). De acuerdo al producto de las reactividades ($r_1 \cdot r_2 \approx 1$) se puede clasificar esta polimerización como “copolimerización ideal”, dentro de este tipo tenemos el caso donde $r_1 < 1$ y $r_2 > 1$, en el cual, el copolímero final tiene en sus cadenas, grandes porciones de la especie más reactiva (en este copolímero es el ácido itacónico) distribuidos aleatoriamente (Odian, 2009).

Tabla 12. Relación molar (n) y composición porcentual de los monómeros en los copolímeros obtenidos.

M_1/M_2	% masa monómeros en la alimentación		Relación molar de los monómeros en la alimentación (x)	Relación molar de los monómeros en el copolímero (n)	% masa monómeros en los copolímeros	
	% M_1	% M_2			% M_1	% M_2
AAm/AI	90	10	16,47	12,64	87,35	12,65
	80	20	7,32	5,60	75,36	24,64
	70	30	4,27	3,25	63,99	36,01
	60	40	2,75	2,08	53,22	46,78
	50	50	1,83	1,38	43,03	56,97
	40	60	1,22	0,92	33,38	66,62
	30	70	0,78	0,59	24,27	75,73
	20	80	0,46	0,34	15,68	84,32
	10	90	0,20	0,15	7,60	92,40

(*)Masas molares de los monómeros: AAm= 71,08 g/mol, AI=130,1 g/mol, $r_1=0,77$; $r_2=1,36$; iniciador: persulfato de amonio, temperatura: 50 °C, medio: solución acuosa (Uyanik y Erbil, 2000).

Los porcentajes mostrados en la tabla 12 corresponden a composiciones instantáneas en el copolímero para una alimentación dada, sin embargo, puesto que los monómeros tienen diferente reactividades la composición de la alimentación cambiará a medida que

se desarrolla la polimerización, haciéndose más rica en el monómero menos reactivo (AAm). Por tal razón, para los porcentajes utilizados inicialmente en la síntesis (%AAm=80, %AI=20) se estimó teóricamente como cambia la composición de los hidrogeles en función del grado de conversión de los monómeros. Los cálculos se muestran en el apéndice G e indican que incluso a un porcentaje de conversión del 50%, el copolímero formado tiene un porcentaje de ácido itacónico superior al porcentaje alimentado inicialmente.

Síntesis de hidrogeles híbridos

La síntesis se hizo mediante una polimerización en cadena vía radicales libres, la formación del híbrido se verificó por el cambio de apariencia en el material. Cuando se utilizó lodo rojo, los híbridos tuvieron un color naranja característico del lodo rojo, mientras que los hidrogeles convencionales son completamente transparentes. Inicialmente se sintetizaron los híbridos de poliacrilamida/LR (%LR= 10) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico)/LR (%AI =10, %LR=10). Se observó que en el híbrido de poli(acrilamida-co-ácido itacónico)/LR, la mayoría de la fase inorgánica se aglomeró en el fondo del material (ver figura 29a). Mientras que en el híbrido de poliacrilamida la fase inorgánica se pudo dispersar uniformemente (ver figura 29b).



Figura 29. Fotografías de hidrogeles híbridos posterior a la síntesis: a) poli(acrilamida-co-ácido itacónico)/LR; b) poliacrilamida/LR.

Una variable importante a considerar en la síntesis de materiales compuestos es la homogeneidad del mismo, por tal razón, con el objetivo de evaluar la viabilidad de obtener un sistema homogéneo partiendo de una matriz orgánica y partículas de LR como fase inorgánica, se estudió la estabilidad de dos suspensiones presíntesis (a y b): la suspensión “a” se formó agregando una cantidad de LR (10% respecto a la masa de los monómeros) en agua desionizada (10 mL), posteriormente se agregó acrilamida (1,8 g) y ácido itacónico (0,2 g) en una proporción másica 90/10. La suspensión “b” se formó con el mismo procedimiento agregando únicamente acrilamida (2 g). Luego de la disolución de los monómeros ambas suspensiones se dejaron en reposo por 24 horas. La importancia y el efecto de los componentes utilizados en la síntesis de hidrogeles híbridos, sobre la estabilidad de suspensión presíntesis ha sido reportada (Strachota *et al.*, 2015).

En la figura 30 se aprecia que la suspensión de acrilamida/LR (suspensión “b”), mantiene su estabilidad luego de 24 h; mientras que la suspensión acrilamida/ácido itacónico/LR (suspensión “a”), sufre aglomeración y decantación de la fase inorgánica. Lo observado puede explicarse en función de las interacciones entre los componentes del sistema. Varios autores han reportado un punto de carga cero (pHz) para el lodo rojo a un pH aproximadamente de 8,3 (Hülya-Genç *et al.*, 2003). Por encima de este valor de pH las partículas de lodo rojo adquieren una carga superficial negativa producto de su reacción con los iones oxidrilos presentes en el agua, la reacción se presenta a continuación (S representa los átomos de Fe, Si o Al, presentes en la superficie de las partículas de LR):



El pH de la suspensión “b” es 10,5; por lo tanto se postula que ocurre la reacción descrita por la ecuación 21. Bajo estas condiciones la acrilamida podría estabilizar la suspensión de LR mediante interacciones tipo puente de hidrógeno, que ocurrirían entre los átomos de oxígeno cargados negativamente en la superficie del LR y los átomos de

hidrógenos presentes en el grupo amida (con carga parcial positiva). Estas interacciones contribuyen a la obtención de un material más homogéneo y con mejor uniformidad.

En la figura 31 se presenta un esquema de estas interacciones. Por otro lado, al incorporar el ácido itacónico (suspensión “a”) el pH disminuyó a 3,58; esta disminución podría afectar la estabilidad de la suspensión de dos formas: 1) Al pasar por el punto de carga cero del lodo rojo ($pH_z = 8,3$), se reduce la magnitud de las fuerzas repulsivas de las partículas, que se ven superadas por las fuerzas atractivas que existen entre ellas generando su aglomeración. 2) el ácido itacónico al ionizarse en las condiciones de la suspensión ($pK_{a1}=3,8$; $pK_{a2}=5,4$), aumenta la fuerza iónica del medio; se ha reportado que un aumento en la fuerza iónica del medio también disminuye las fuerzas repulsivas entre partículas y genera su aglomeración (Chang *et al.*, 1993).

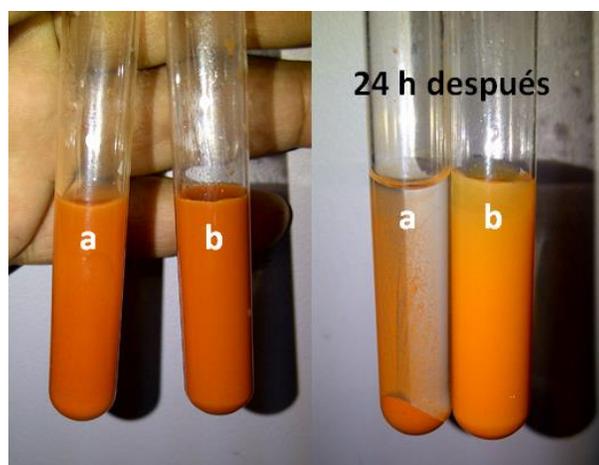


Figura 30. Suspensiones presíntesis: a) AAm/AI/LR (90/10/10), b)AAm/LR(100/10).

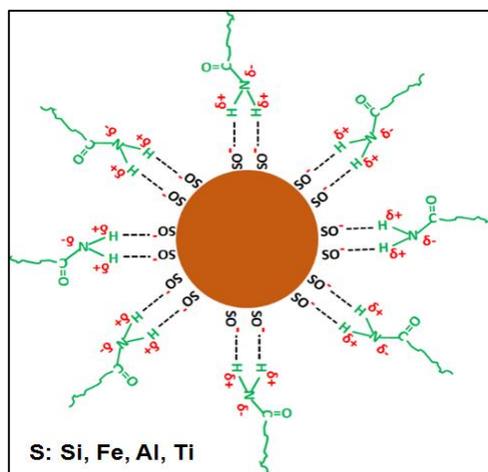


Figura 31. Esquema propuesto para la partícula de LR estabilizada por las moléculas de acrilamida.

Con base en estos resultados y con el fin de estudiar la estructura y propiedades en el material más homogéneo posible, se decidió continuar la investigación con el sistema poliacrilamida/LR, excluyendo el ácido itacónico, el cual promueve la aglomeración de las fases inorgánicas.

Análisis mediante FTIR y microestructura de los hidrogeles híbridos

En la figura 32 se comparan los espectros infrarrojos del hidrogel convencional de poliacrilamida y del hidrogel híbrido de poliacrilamida/LR (%LR=10), se puede apreciar la influencia de la fase inorgánica sobre la energía de vibración de los enlaces que forman la matriz orgánica. Esto se manifiesta con desplazamientos en algunas señales, que evidencian el tipo de interacciones que están presentes en los hidrogeles híbridos y que se originan durante su formación. Se observan desplazamientos que apoyan la propuesta de la figura 31, tales como: la deformación del enlace N-H (cambió de 1605 cm^{-1} a 1613 cm^{-1}), el estiramiento simétrico de los enlaces NH_2 (cambió de 3190 cm^{-1} a 3193 cm^{-1}). Otras señales permanecieron inalterables tales como: tensión del enlace C-N (1412 cm^{-1}), estiramiento asimétrico del enlace C-C (1122 cm^{-1}) y la vibración de estiramiento asociada con el grupo carbonilo (C=O) de las funciones amida (1654 cm^{-1}). Se han reportado resultados similares por Sugahara *et al.* 1990, estudiando las interacciones en el sistema poliacrilamida/kaolin, donde el desplazamiento de la señal de

la deformación del enlace N-H hacia mayores números de onda fue asociado a la formación de puentes de hidrogeno entre los grupos hidroxilos superficiales del kaolin y el grupo amida. No obstante Deng *et al.* 2006 estudiando las interacciones entre la poliacrilamida y la esmectita, plantea que los desplazamientos observados en las señales características del grupo amida se originan por las siguientes causas (las cuales también podrían estar presentes en el sistema poliacrilamida/lodo rojo):

- 1) Ruptura de los puentes de hidrógenos intermoleculares entre cadenas de poliacrilamida, debido a la separación de las mismas (las cadenas de poliacrilamida podrían separarse por la incorporación del lodo).
- 2) Interacciones ión-dipolo o enlaces de coordinación, que ocurren entre los cationes intercambiables que tiene la arcilla y el grupo amida, por ejemplo entre un Ca^{2+} y el par de electrón libre del átomo de Nitrógeno o el átomo de Oxígeno (el lodo rojo tiene Ca^{2+} como catión intercambiable).
- 3) Formación de puentes de hidrógeno entre el grupo amida y las moléculas de agua interlaminares presentes en la arcilla (el lodo rojo tiene agua interlaminares).

Es de resaltar también en la figura 32 la desaparición de algunas de las señales características del lodo rojo, como la correspondiente al enlace Si-O (989 cm^{-1}), este tipo de enlace presente en la superficie del LR es químicamente activo y se ha reportado su participación en reacciones químicas que conllevan a la formación de compuestos tipo organoarcillas, así como también a reacciones de funcionalización (Jal *et al.*, 2004). Del mismo modo no se observa la señal que caracteriza al grupo silano O-Si-O (802 cm^{-1}), cuya desaparición podría deberse a la hidrólisis de este grupo en la solución pre síntesis (antes de iniciar la reacción de polimerización). Esta reacción conduce a la formación del grupo silanol (Si-OH). También se observó en el espectro infrarrojo del hidrogel híbrido la aparición de una nueva banda a un número de onda de 1033 cm^{-1} .

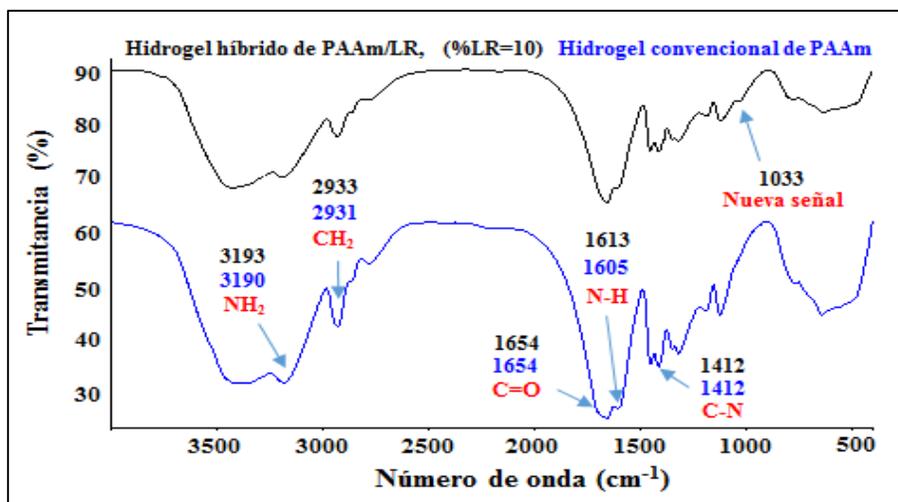


Figura 32. Espectros FTIR para el hidrogel de poliacrilamida y el compuesto de poliacrilamida/LR (%LR=10).

En la figura 33 se presenta parte del espectro FTIR del híbrido de poliacrilamida/LR (%LR= 10%) ampliado. Se aprecia de mejor forma la nueva señal a 1033 cm^{-1} , la cual podría originarse por la reacción química entre los grupos silanoles ionizados en la superficie (de la fase inorgánica) y el monómero de acrilamida, antes o durante la reacción de polimerización. Luego de una exhaustiva evaluación la nueva banda es asignada al enlace Si-O-C, y está relacionada a la deformación simétrica y asimétrica de dicho enlace, y ha sido reportada en hidrogeles híbridos de poli(ácido metacrílico)/ montmorillonita/ almidón (Güler *et al.*, 2015) y poli(ácido acrílico)/ montmorillonita (Dalaran *et al.*, 2009).

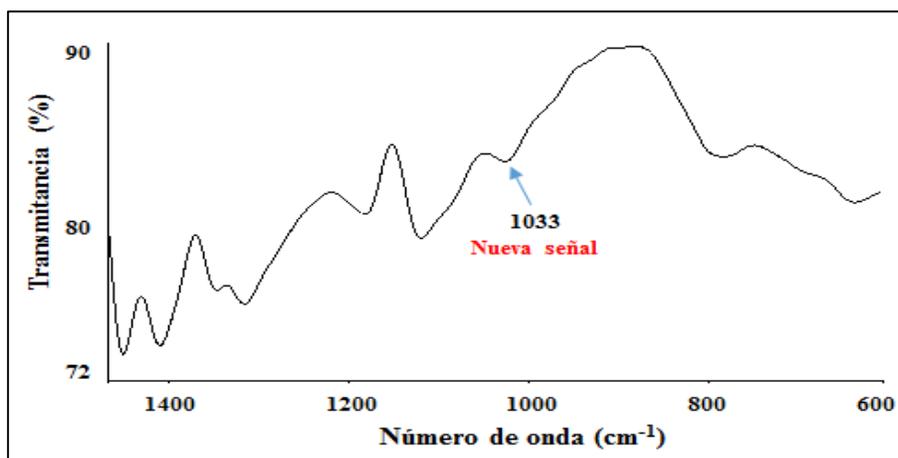


Figura 33. Espectro FTIR para el hidrogel híbrido de poliacrilamida/LR (%LR=10) ampliado.

En la figura 34 se presentan los espectros FTIR correspondientes al hidrogel híbrido (poliacrilamida/FeSiMn) e hidrogel convencional de poliacrilamida, los mismos revelaron las interacciones que ocurren entre ambas fases en el hidrogel híbrido, apreciándose desplazamientos en las siguientes bandas: estiramiento simétrico de los enlaces NH_2 desde 3189 cm^{-1} hasta 3182 cm^{-1} . Del mismo modo, también la banda atribuida al enlace Si-O se manifestó en el espectro del hidrogel híbrido a 1013 cm^{-1} . Otras bandas permanecieron casi inalterables: deformación del enlace N-H en 1605 cm^{-1} , tensión del enlace C-N en 1412 cm^{-1} , vibración de estiramiento del grupo carbonilo de la amida en 1654 cm^{-1} . Los desplazamientos observados pueden explicarse por la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos superficiales ionizados en las partículas de los finos (principalmente el grupo silanol Si-O^-) y los átomos de hidrógeno que conforman el grupo amida (N-H) presentes en la poliacrilamida (con carga parcial positiva). Del mismo modo en el espectro del híbrido se detectó una nueva señal a 1034 cm^{-1} , la cual implica la formación de un nuevo enlace químico entre la matriz orgánica y los FeSiMn.

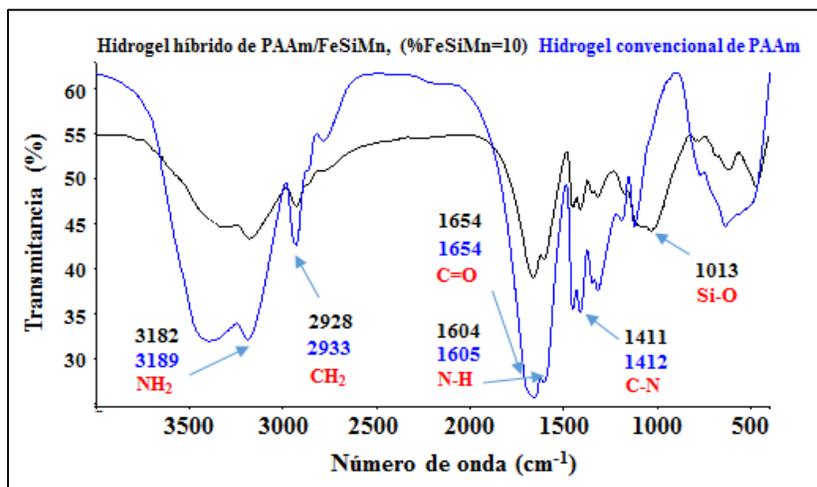


Figura 34. Espectro FTIR para el hidrogel de poliacrilamida y el compuesto de poliacrilamida/FeSiMn (%FeSiMn=10).

Para observar mejor esta nueva señal a 1034 cm^{-1} se aplicó la deconvolución al espectro FTIR del hidrogel híbrido. Los resultados se muestran en la figura 35, donde se verifica la aparición de los picos mencionados anteriormente, la nueva señal es asignada al enlace Si-O-C.

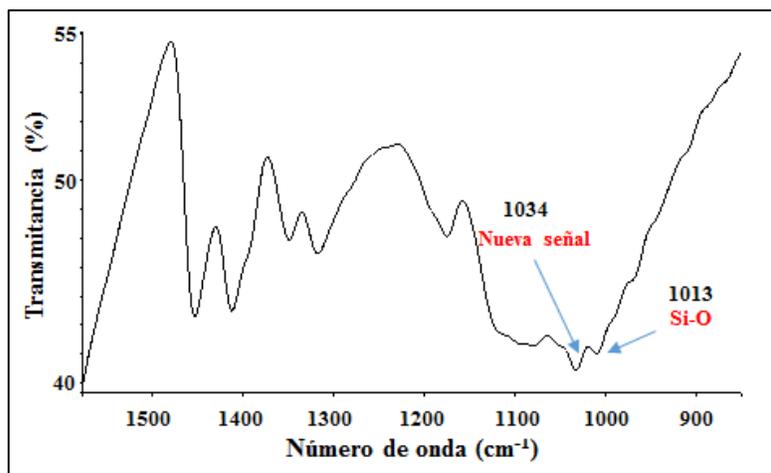


Figura 35. Espectro FTIR para el hidrogel híbrido de poliacrilamida/FeSiMn (%FeSiMn=10), ampliado y posterior a deconvolución.

Mecanismo de formación de los hidrogeles híbridos

Con base en la información resultante de los espectros FTIR de los materiales y con el fin de explicar los cambios observados, se propone el siguiente mecanismo en la formación de los hidrogeles híbridos. Por simplicidad el mismo se desarrolla tomando el Silicio como principal átomo en la superficie. No obstante, el lodo rojo es una mezcla de minerales donde están presentes además del óxido de silicio (SiO_2), óxido de titanio (TiO_2), alúmina (Al_2O_3), hematita (Fe_2O_3), etc., así como también diversos hidróxidos y carbonatos. Igualmente los finos de ferrosilicomanganeso, comprenden una mezcla de minerales y óxidos. El mecanismo se desarrolla en dos etapas:

a. Etapa Presíntesis:

Inicialmente se tiene el lodo rojo base seca con una mezcla de grupos silanos (Si-O-Si) y silanoles (Si-OH) en la superficie. Al estar en contacto con el agua desionizada en la suspensión inicial se genera la hidrólisis de la mayoría de los grupos silanos transformándose a grupos silanoles. En la tabla 13 se presentan el pH de las

suspensiones presíntesis empleadas para la síntesis de los híbridos de PAAm/LR y PAAm/FeSiMn.

Tabla 13. pH de las suspensiones presíntesis empleadas en la síntesis de los hidrogeles híbridos.

pH suspensiones	Concentración de la fase inorgánica (%m)				
	0%	0,1%	1%	10%	15%
Monómero + LR	5,84	8,25	9,87	10,47	10,48
Monómero + FeSiMn	5,84	7,93	9,21	10,20	10,24

El pH de la suspensión es proporcional a la concentración de lodo rojo en el sistema, para los casos estudiados está por encima del pH de punto de carga cero reportado para el LR (pH_Z≈8-8,3) (Hülya-Genç *et al.*, 2003). En estas condiciones los grupos silanoles se ionizan liberando un protón. Al disolver los monómeros en el sistema la suspensión de LR se estabiliza por carga, debido a las interacciones físicas entre los grupos silanoles ionizados y los átomos de hidrógeno del grupo amida de la poliacrilamida que poseen una carga parcialmente positiva. Estas interacciones están presentes en el material final y se evidencian por los desplazamientos que sufren las señales características del grupo amida en los espectros FTIR, explicadas previamente. Las reacciones involucradas se presentan en la figura 36.

Respecto al monómero acrilamida, estudios sobre su polimerización han propuesto que sus moléculas pueden sufrir el fenómeno de resonancia, mediante el cual se establece el equilibrio mostrado en la figura 37 (Bucarito *et al.*, 2014; Saini *et al.*, 1971). Estas especies en equilibrio podrían reaccionar con las partículas de LR antes o durante la reacción de polimerización.

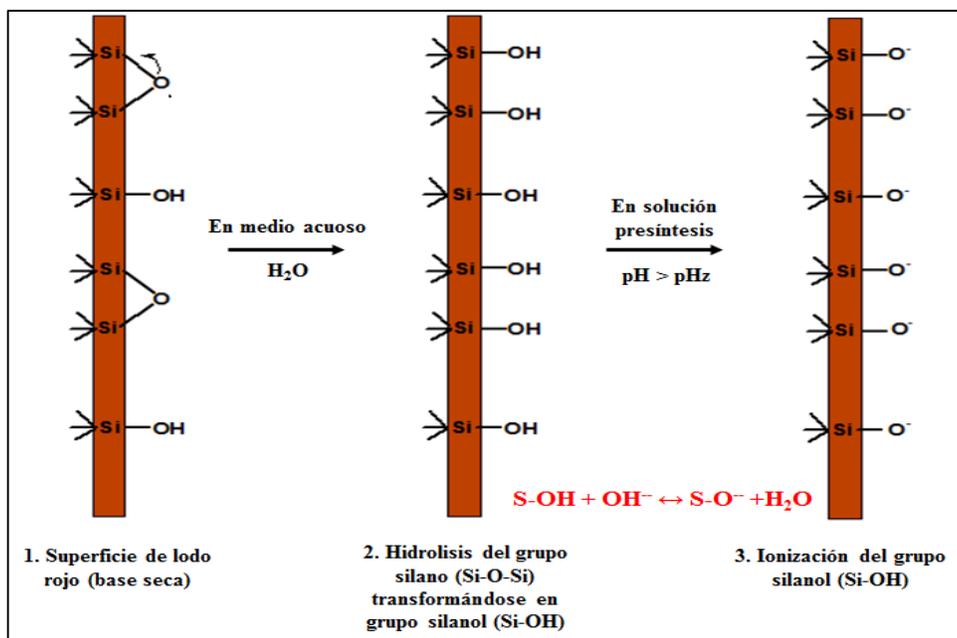


Figura 36. Reacciones de las fases inorgánicas en la suspensión pre síntesis.

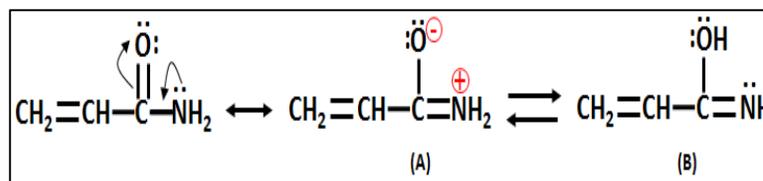


Figura 37. Efecto de resonancia y equilibrio establecido por la acrilamida (Saini *et al.*, 1971).

b. Etapa de síntesis:

En la figura 38 se presentan las reacciones propuestas que describen la formación del hidrogel híbrido. La iniciación de la polimerización ocurre como en el hidrogel convencional, por descomposición homolítica del iniciador se forman los radicales primarios que atacan el doble enlace en las moléculas de acrilamida, las cuales se propagan combinándose ocasionalmente con las moléculas de N'N'-metilenbisacrilamida. Durante esta etapa puede ocurrir simultáneamente el ataque nucleofílico del grupo silanol ionizado del LR sobre el carbono electrofílico de la especie B (representada en la figura 37), conduciendo a la formación del nuevo enlace Si-O-C (figura 38A), por la poca intensidad en el espectro infrarrojo de la nueva señal

(figura 32 y 34), se deduce que esta reacción ocurre de manera limitada. A partir de esto la unidad de acrilamida enlazada químicamente al LR (unidad híbrida), puede servir de sitio activo para propagarse conduciendo a la obtención de cadenas de poliacrilamida injertadas covalentemente a las partículas de lodo rojo (figura 38B). En el caso de que esta unidad híbrida reaccione durante la propagación, con moléculas de MBAAm, podría formar entrecruzamiento químico entre las partículas de lodo rojo y la red orgánica. En la figura 39 se esquematiza este último caso.

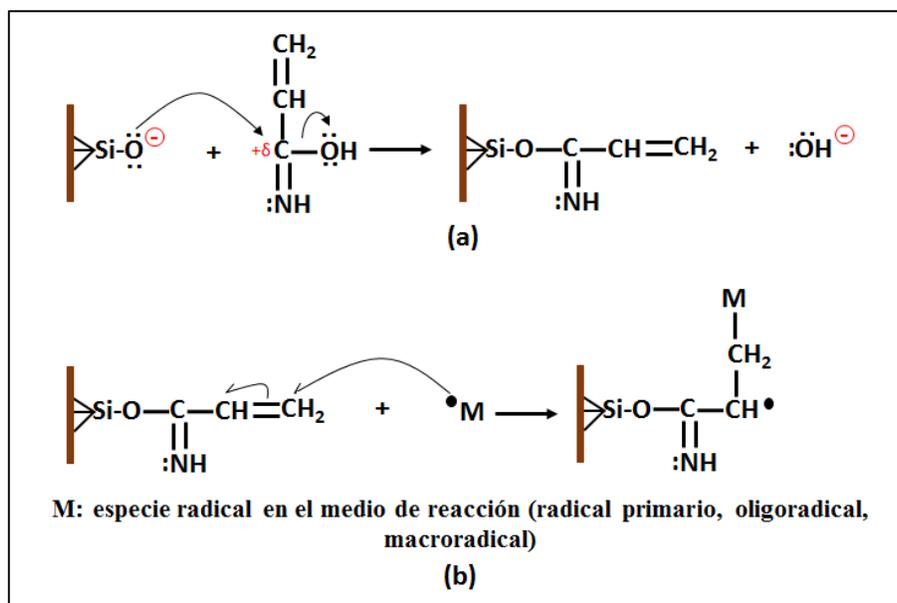


Figura 38. a) Reacción de esterificación mediante la cual se forma el nuevo enlace Si-O-C, b) reacción entre la especie híbrida y un radical libre en el medio de reacción.

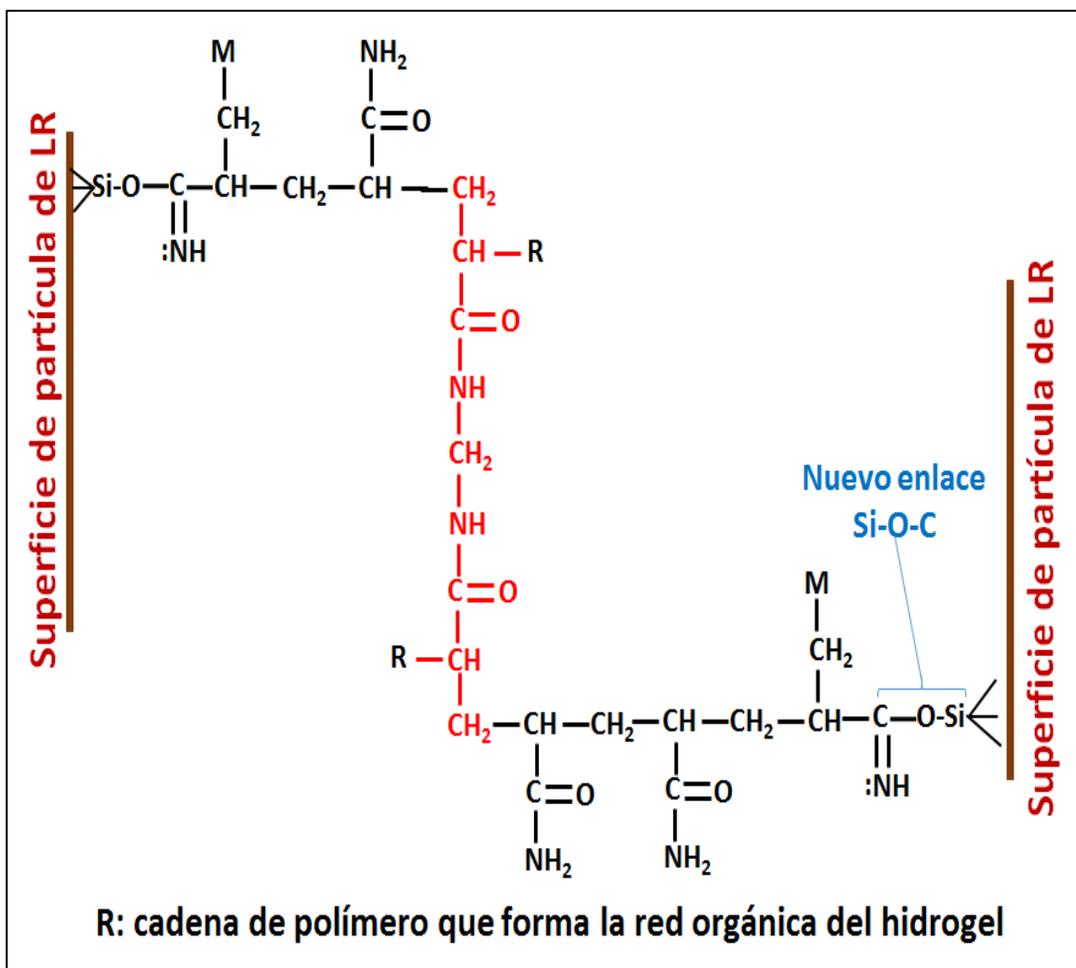


Figura 39. Entrecruzamiento químico entre partículas de lodo rojo y la red orgánica de PAAm y MBAAm.

En la figura 40 se presenta la microestructura propuesta para el hidrogel híbrido, con todas las posibles interacciones físicas y químicas entre ambas fases: a) entrecruzamiento físico mediante puentes de hidrógeno entre el grupo silanol ionizado negativamente y los átomos de hidrógeno de la amida, b) el entrecruzamiento químico de partículas de LR mediante cadenas formadas por poliacrilamida/poli(N,N-metilénbisacrilamida), c) la inserción covalente de cadenas de poliacrilamida a la superficie del LR, d) interacción ion-dipolo entre la poliacrilamida y el catión intercambiable (Ca^{2+}) del lodo rojo, e) puentes de hidrógeno entre la poliacrilamida y el agua interlaminar del lodo rojo.

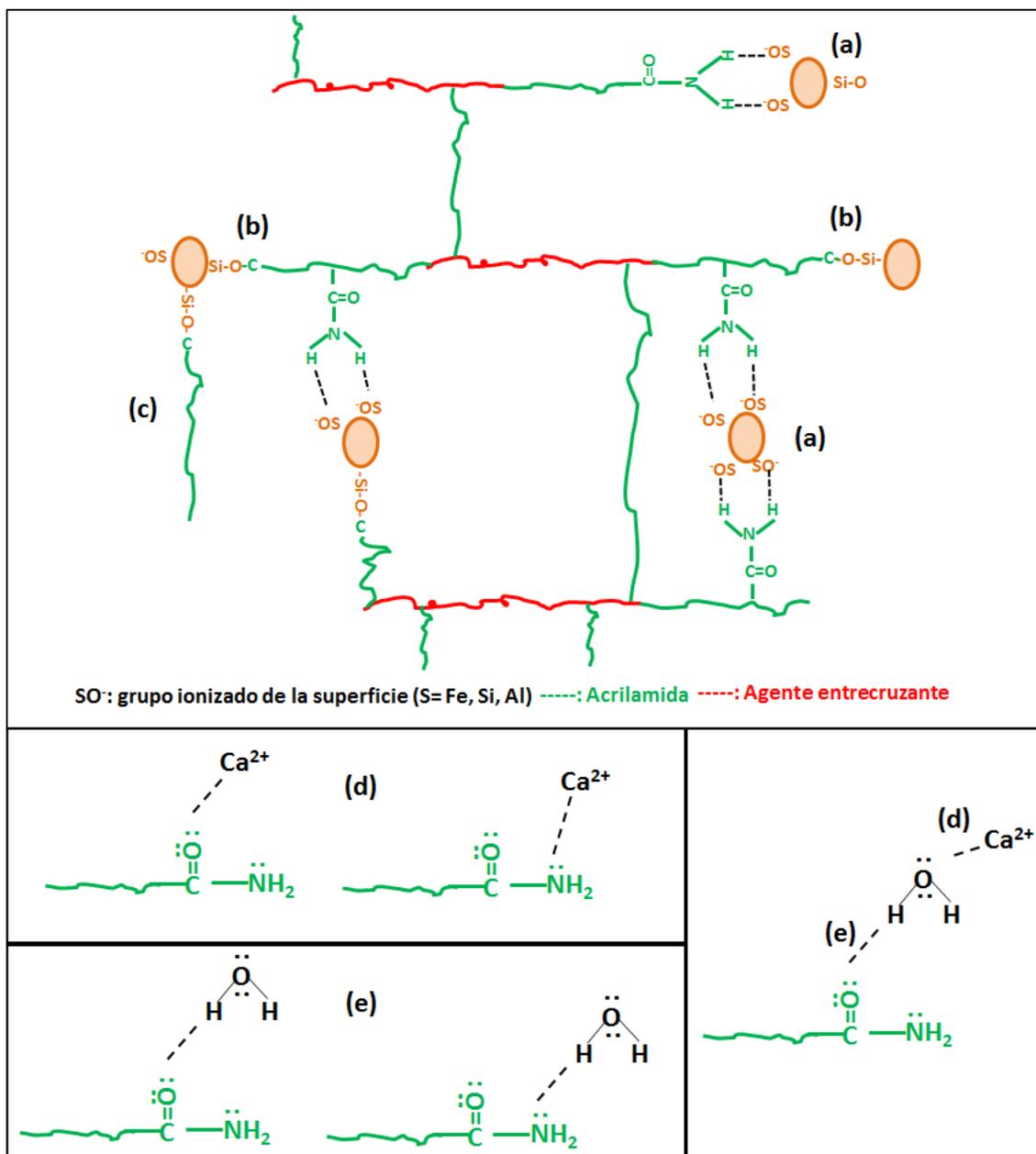


Figura 40. Microestructura para el hidrogel híbrido de poliacrilamida/LR y las posibles interacciones presentes entre ambas fases: a) entrecruzamiento físico mediante puente de hidrógeno, b) entrecruzamiento químico, c) inserción covalente, d) interacción ion-dipolo entre la poliacrilamida y el catión intercambiable, e) puente de hidrógeno entre la poliacrilamida y el agua interlaminar.

Con la finalidad de estudiar el efecto de las modificaciones realizadas a las fases inorgánicas sobre la microestructura de los hidrogel híbridos, se analizaron los mismos

mediante FTIR-ATR. Los desplazamientos de las principales señales, en los casos estudiados se presentan en la tabla 14.

Tabla 14. Principales señales observadas en los espectros FTIR-ATR de los hidrogeles híbridos en cm^{-1} .

Señal	PAAm	Hidrogeles híbridos de LR			Hidrogeles híbridos de FeSiMn		
		PL1	PLA1	PLH1	PF1	PFA1	PFH1
$\nu_s\text{NH}_2$	3189	3182	3183	3184	3184	3183	3187
$\nu_a\text{CH}_2$	2923	2945	2953	2943	2920	2945	2950
$\nu\text{C-O}$	1648	1647	1648	1646	1647	1646	1644
$\delta\text{N-H}$	1606	1604	1603	1603	1603	1603	1605
$\nu\text{C-N}$	1415	1412	1412	1412	1412	1412	1414
Si-O-C	-	1034	1034	1034	-	1034	1020

PAAm: hidrogel de poli(acrilamida), PL1: hidrogel poli(acrilamida)/lodo rojo, PLH1: hidrogel poli(acrilamida)/lodo rojo modificado con HCl, PLA1: hidrogel poli(acrilamida)/lodo rojo modificado con agua de mar, PF1: hidrogel poli(acrilamida)/finos, PFH1: hidrogel poli(acrilamida)/finos modificado con HCl, PFA1: hidrogel poli(acrilamida)/finos modificado con agua de mar.

Los resultados de la tabla 14 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 continúa observando el desplazamiento en todos los híbridos (modificados y sin modificar) respecto al hidrogel convencional. Como se mencionó anteriormente, 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. Esta interacción continúa 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, ver tabla 15). El desplazamiento de la señal del grupo carbonilo solo fue 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 finos de ferrosilicomanganeso, que podrían estar interactuando 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 poli(acrilamida) en el producto final.

El cambio en la carga superficial se presenta en una fase inorgánica como los finos de ferrosilicomanganeso, debido a que ella está formada por una mezcla de minerales y óxidos, cada uno con características específicas y con diferentes valores de punto de carga cero (pHz), que podrían originar que algunos óxidos o minerales (como por ejemplo hematita, goetita, alúmina, ver tabla 16) presentes en las fases inorgánicas estudiadas, adquieran carga superficial positiva cuando el pH disminuyó por las modificaciones realizadas (tabla 15). Mientras que otros óxidos como el de SiO₂ y TiO₂, aún conserven una carga superficial negativa. De esta forma se explican los resultados observados mediante FTIR-ATR, en función de las interacciones propuestas.

En la tabla 15 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 pHz de algunos óxidos y minerales presentes en las fases inorgánicas, cuyos valores se muestran en la tabla 16.

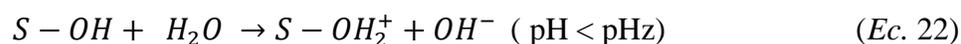
Tabla 15. pH de las soluciones presíntesis utilizadas en la obtención de los hidrogeles híbridos modificados.

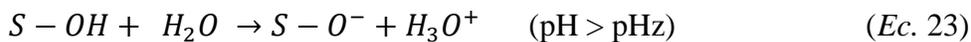
	Soluciones presíntesis					
	PL1	PLA	PLH	PF1	PFA	PFH
pH	9,87	8,21	6,46	9,21	7,94	7,91

Tabla 16. 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	Velez <i>et al.</i> , 2013; Kosmulsky, 2009
Al ₂ O ₃ (corundum)	9	Kosmulsky, 2009
Al ₂ O ₃ (Alumina)	8-9	Salager y Forgiarini, 2007
TiO ₂ (rutilo)	5-6	Kosmulsky, 2009 ; Salager y Forgiarini, 2007
Fe ₂ O ₃ (hematita)	7,2	Prakash, 1999
FeOOH(goethita)	7,9	Appel <i>et al.</i> , 2003

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):





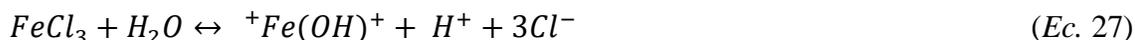
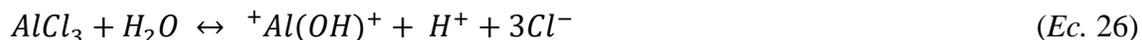
Por lo tanto, los cambios en los pH de las soluciones presíntesis generados por las modificaciones realizadas en las fases inorgánicas, podrían estar dando lugar a nuevas interacciones entre ambas fases, como se reflejan por los desplazamientos de la señal del grupo carbonilo expuestas previamente. Estas 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. Ye *et al.*, 2014; proponen un mecanismo de 3 etapas:

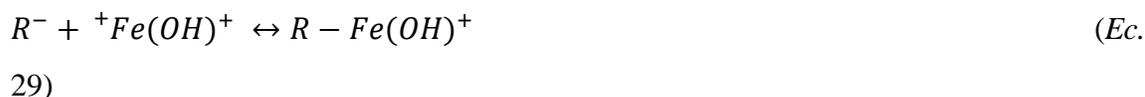
a) Disolución:



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 41 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.

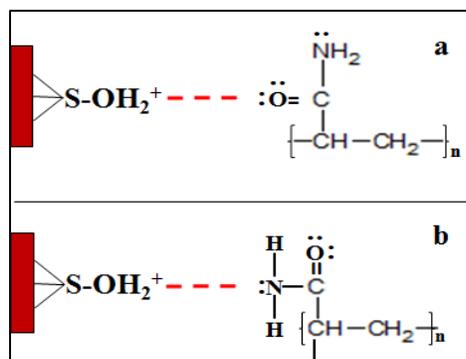


Figura 41. Nuevas interacciones presentes en los hidrogeles híbridos obtenidos con las fases inorgánicas modificadas con solución de HCl: a) pares de electrones del átomo de oxígeno, b) par de electrones del átomo de nitrógeno.

En la figura 42 se presenta el espectro FTIR-ATR del hidrogel híbrido de poliacrilamida/montmorillonita, en el cual, destacan señales características de la fase inorgánica que evidencian su incorporación al híbrido, estas son: 791 cm⁻¹ (Si-O), 933 cm⁻¹ (AlAlOH) y 1014 cm⁻¹ (Si-O). Al comparar los espectros FTIR del híbrido de PAAm/montmorillonita y el convencional de PAAm, se aprecia el efecto de la montmorillonita sobre la matriz orgánica y las interacciones presentes entre ambas fases; se observan desplazamientos en las siguientes señales (convencional/ híbrido): amida NH₂ (3189 cm⁻¹/3177 cm⁻¹), CH₂ (2923 cm⁻¹/2928 cm⁻¹), C=O (1648 cm⁻¹/1644 cm⁻¹), N-H (1606 cm⁻¹/1602 cm⁻¹), C-N (1415 cm⁻¹/1412 cm⁻¹).

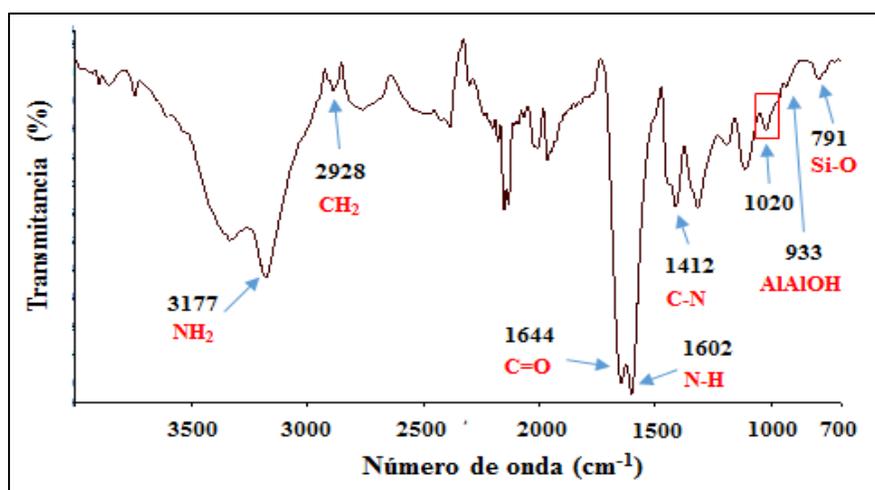


Figura 42. Espectro FTIR-ATR del hidrogel híbrido de poliacrilamida/MT (% MT=1%).

En la figura 43 se presenta la deconvolución y la ampliación del pico resaltado en rojo en el espectro del hidrogel híbrido de poliacrilamida/montmorillonita; en la misma se aprecia que el pico se compone de dos señales: una a 1014 cm^{-1} que se le asigna al enlace Si-O y otra a 1029 cm^{-1} que corresponde al nuevo enlace Si-O-C, discutido previamente.

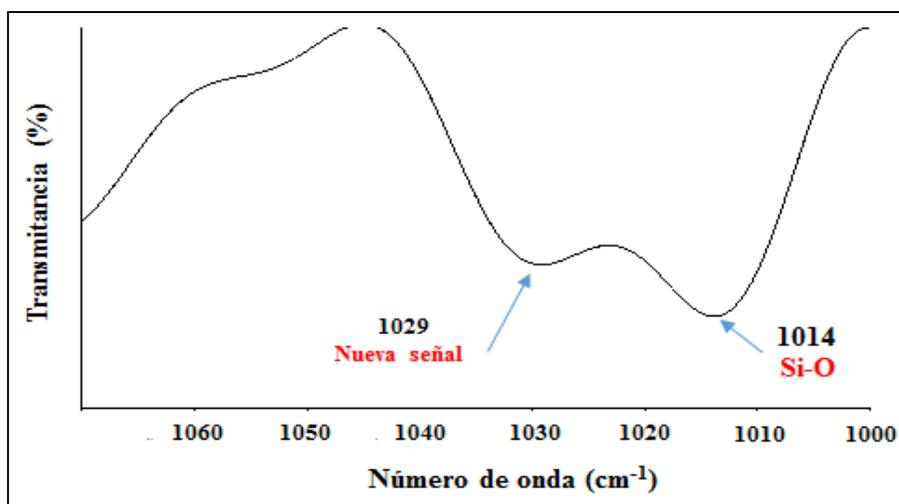


Figura 43. Espectro FTIR-ATR del hidrogel híbrido de poliacrilamida/MT (% MT =1%). Ampliado y posterior a deconvolución de la señal a 1020 cm^{-1} .

Con la finalidad de evaluar la capacidad entrecruzante de las arcillas y su capacidad para formar hidrogeles físicos, se sintetizaron hidrogeles de poliacrilamida/LR y poliacrilamida/FeSiMn excluyendo del sistema el agente entrecruzante químico NNMBA. Se observó en ambos casos la formación de hidrogeles físicos, sin embargo en el caso del hidrogel PAAm/FeSiMn éste fue inestable y la estructura tridimensional colapsó durante el proceso de purificación, mientras que en el caso del hidrogel físico poliacrilamida/LR, la estructura del hidrogel mantuvo su estabilidad durante todo el proceso de purificación. En la figura 44 se presentan fotografías de ambos hidrogeles, la insolubilidad en el agua constituyen prueba de que las interacciones entre la poliacrilamida y el lodo rojo son lo suficientemente fuertes como para evitar que el agua solvate y disuelva el hidrogel. Posteriormente este hidrogel se caracterizó mediante otros ensayos que se presentan más adelante.

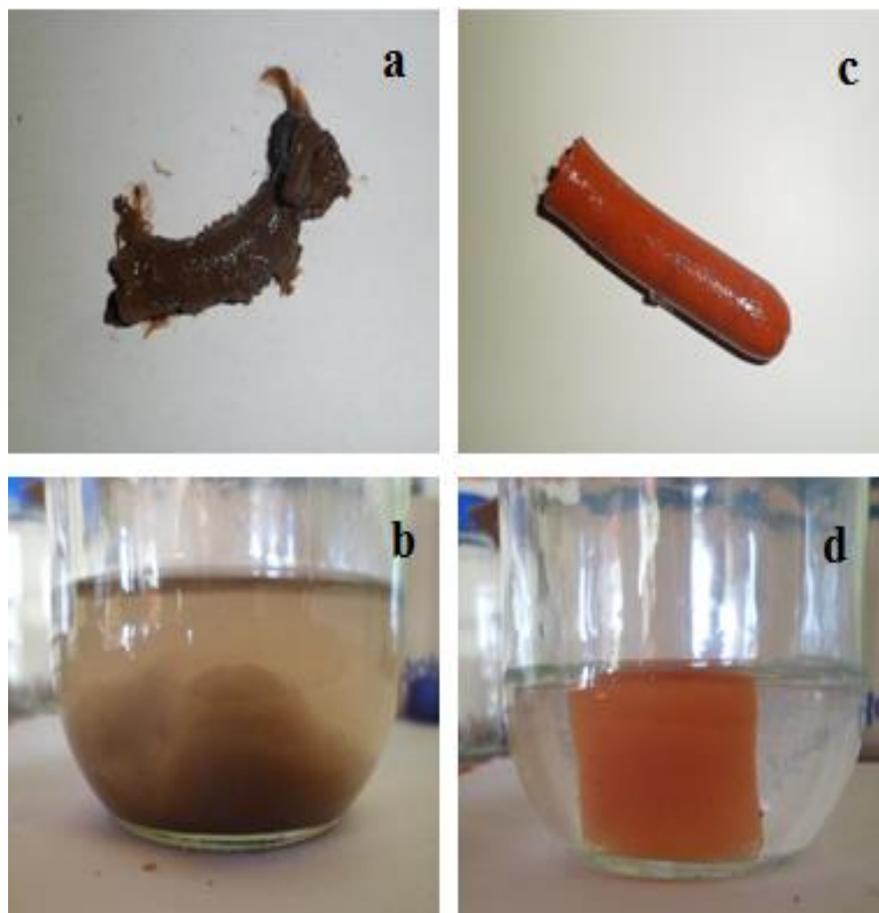


Figura 44. Fotografías de los hidrogeles híbridos sintetizados sin NNMBA: a) hidrogel PAAm/FeSiMn (PF10SAE), b) hidrogel PAAm/FeSiMn colapsado durante la purificación en agua, c) hidrogel PAAm/LR (PL10SAE), d) hidrogel PAAm/LR estable durante la purificación en agua.

Análisis mediante difracción de rayos X de ángulo grande

En la figura 45 se presentan los difractogramas para los hidrogeles híbridos sintetizados, para el híbrido de poliacrilamida/LR (figura 45a) se observan picos que sobresalen y que corresponden al mineral hematita (Fe_2O_3), goetita (FeOOH) y el cuarzo (SiO_2), mediante el cual se verifica la incorporación efectiva del LR al material. En el caso de los híbridos de poliacrilamida/FeSiMn (figura 45b) y poliacrilamida/MT (figura 45c); los difractogramas reflejan la naturaleza amorfa de la matriz orgánica, la cual solapa las señales que pudieran pertenecer a las arcillas.

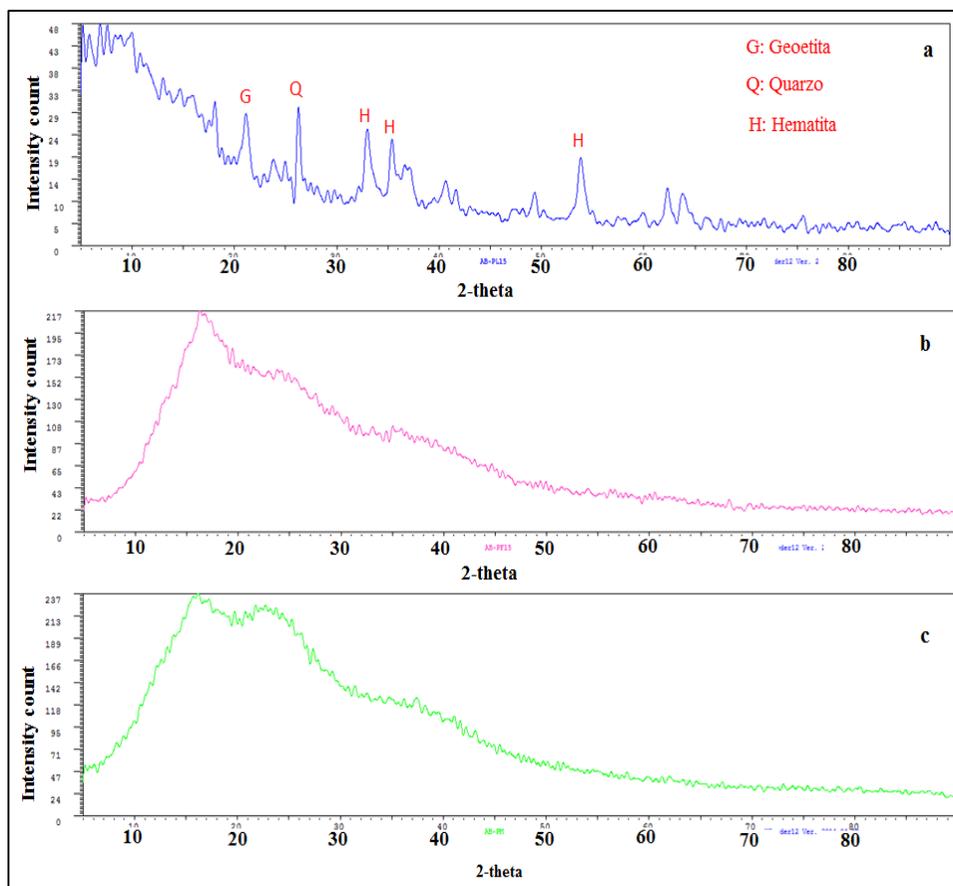


Figura 45. Difractogramas para los hidrogeles híbridos: a) PAAm/LR, b) PAAm/FeSiMn y c) PAAm/MT

Análisis mediante microscopía electrónica de transmisión (MET)

Con la finalidad de estudiar la dispersión de las fases inorgánicas en la matriz de poliacrilamida se tomaron micrografías por MET de los hidrogeles híbridos a baja (0,1% en masa) y alta (10% en masa) concentración de las fases inorgánicas. Los resultados muestran para ambas arcillas (lodo rojo y finos de ferrosilicomanganeso) que los aumentos en la concentración de las fases inorgánicas tienden a generar aglomerados de partículas que forman heterogeneidades en el material (Figura 46b y 46d). Del mismo modo, esta aglomeración reduce el área superficial de las partículas, lo cual puede afectar las propiedades de absorción de los hidrogeles híbridos en posibles aplicaciones ambientales como la remoción de contaminantes acuosos.

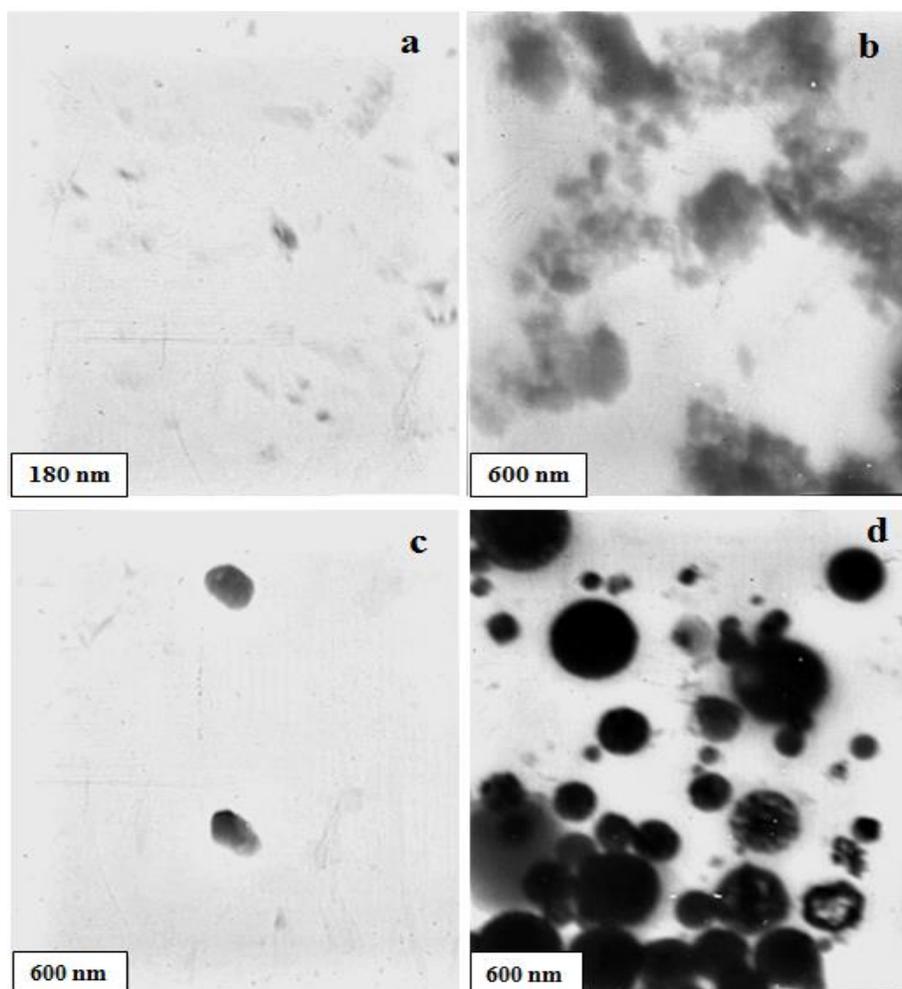


Figura 46. Micrografía mediante MET para los hidrogeles híbridos de poliacrilamida/LR: a) %LR=0,1% ; b)%LR=10%) y poliacrilamida/FeSiMn: c)% FeSiMn=0,1% ; d)% FeSiMn=10%.

Análisis mediante microscopía electrónica de barrido (MEB)

En la figura 47 se muestra la micrografía obtenida por MEB para el hidrogel convencional de poliacrilamida (correspondiente a la superficie de fractura del material). La misma revela la naturaleza porosa de estos materiales, el histograma realizado a partir de las mediciones de los poros muestra que aproximadamente el 58% de estos poseen tamaños inferiores a $6 \mu\text{m}$.

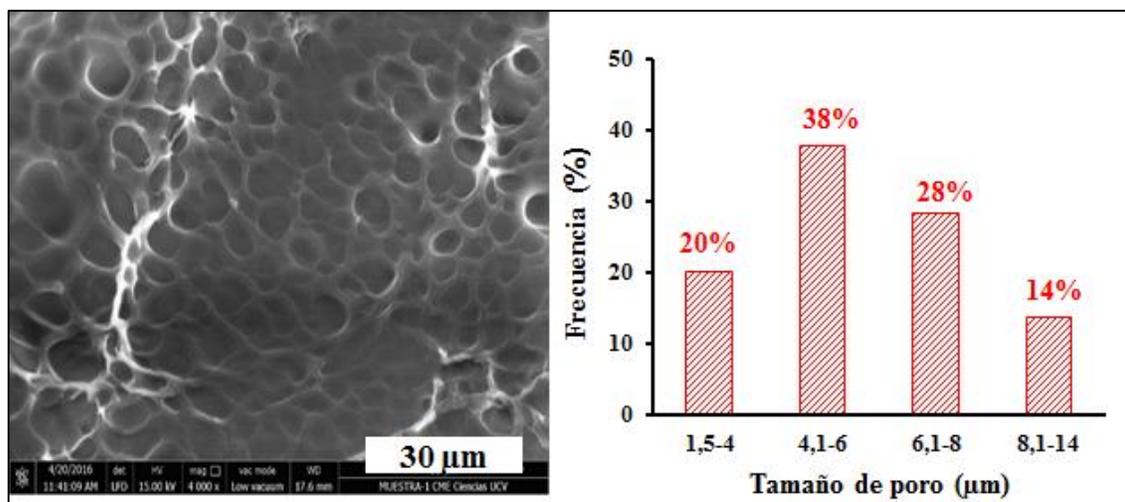


Figura 47. Micrografía obtenida mediante MEB para el hidrogel convencional de poliacrilamida (n=565).

Con la finalidad de analizar el efecto del contenido de la fase inorgánica sobre la morfología superficial y el tamaño de poro de los hidrogeles, se observaron por MEB los hidrogeles híbridos de poliacrilamida/LR y poliacrilamida/FeSiMn, los resultados se muestran en la figura 48 y figura 49 respectivamente. Al comparar los hidrogeles híbridos que contienen lodo rojo (Figura 48a, 48b y 48c) con el hidrogel convencional, se observa que al aumentar el % de LR ocurre una disminución en el tamaño de los poros, que se refleja con un incremento porcentual en las poblaciones de poros con tamaño inferiores a 6 μm, esta población representó el 58% en el hidrogel convencional, y aumentó a 75% en el hidrogel PL0, 70% en el hidrogel PL1 y 74% en el hidrogel PL10. Esta disminución en el tamaño de los poros podría originarse por la capacidad del LR para formar puntos de entrecruzamientos tanto físicos como químicos en la red orgánica. La relación entre el tamaño de los poros de hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) y la presencia de un agente entrecruzante físico como los iones Ca^{2+} , ha sido estudiada y reportada previamente (Ramírez *et al.*, 2013), mostrándose que los entrecruzamientos iónicos generados en la matriz orgánica pueden conducir a una disminución en el tamaño de los poros del material. En el caso de los hidrogeles híbridos de poliacrilamida/FeSiMn, este incremento en la población de los poros más pequeños

se observó de manera más clara en el hidrogel que contiene 10% de la fase inorgánica (PF10, figura 49c).

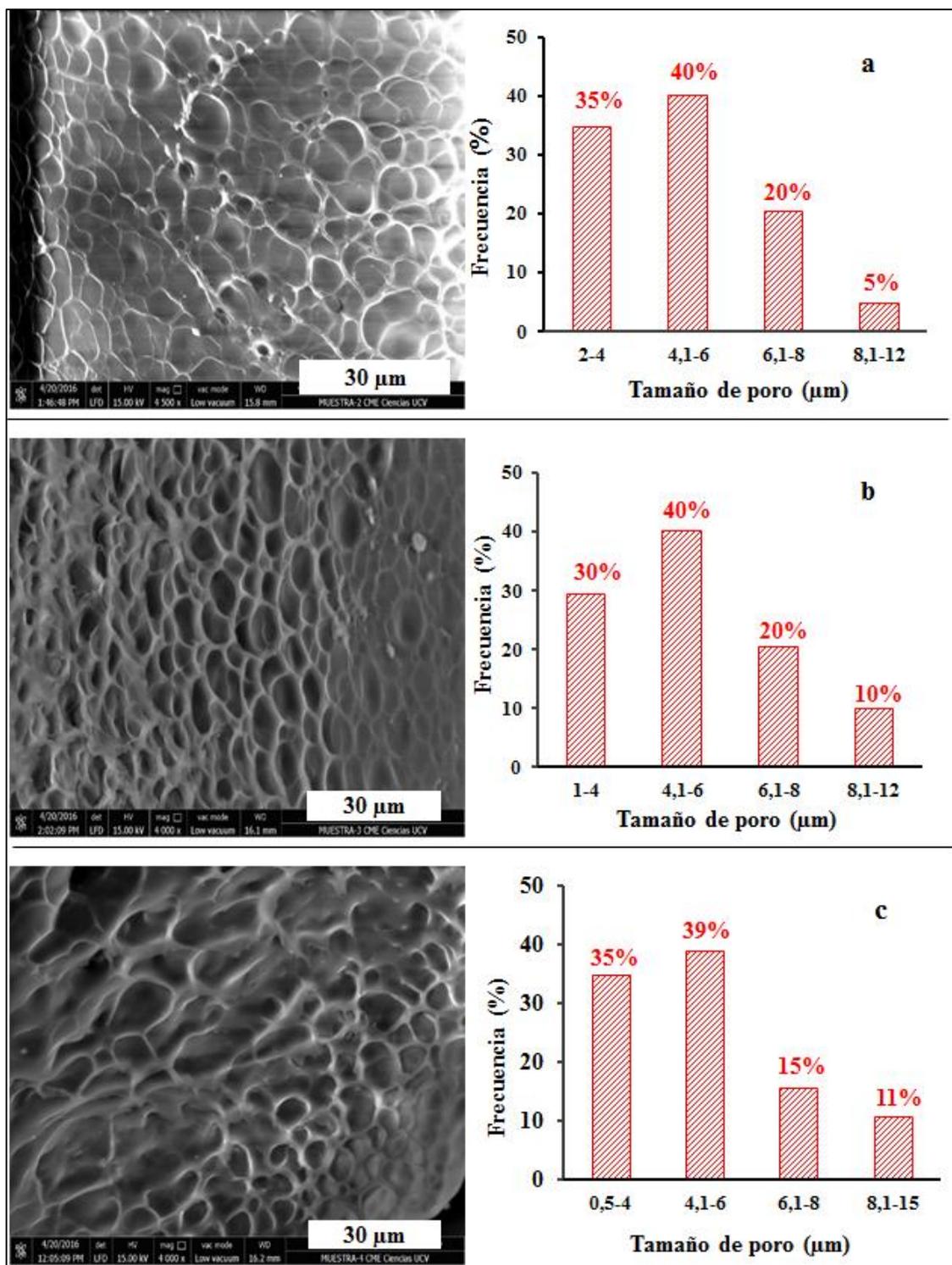


Figura 48. Micrografías obtenidas mediante MEB para los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida)/LR: a) PL0 (0,1%LR, n=403), b) PL1 (1% LR, n= 361) c) PL10 (10%LR, n=149)

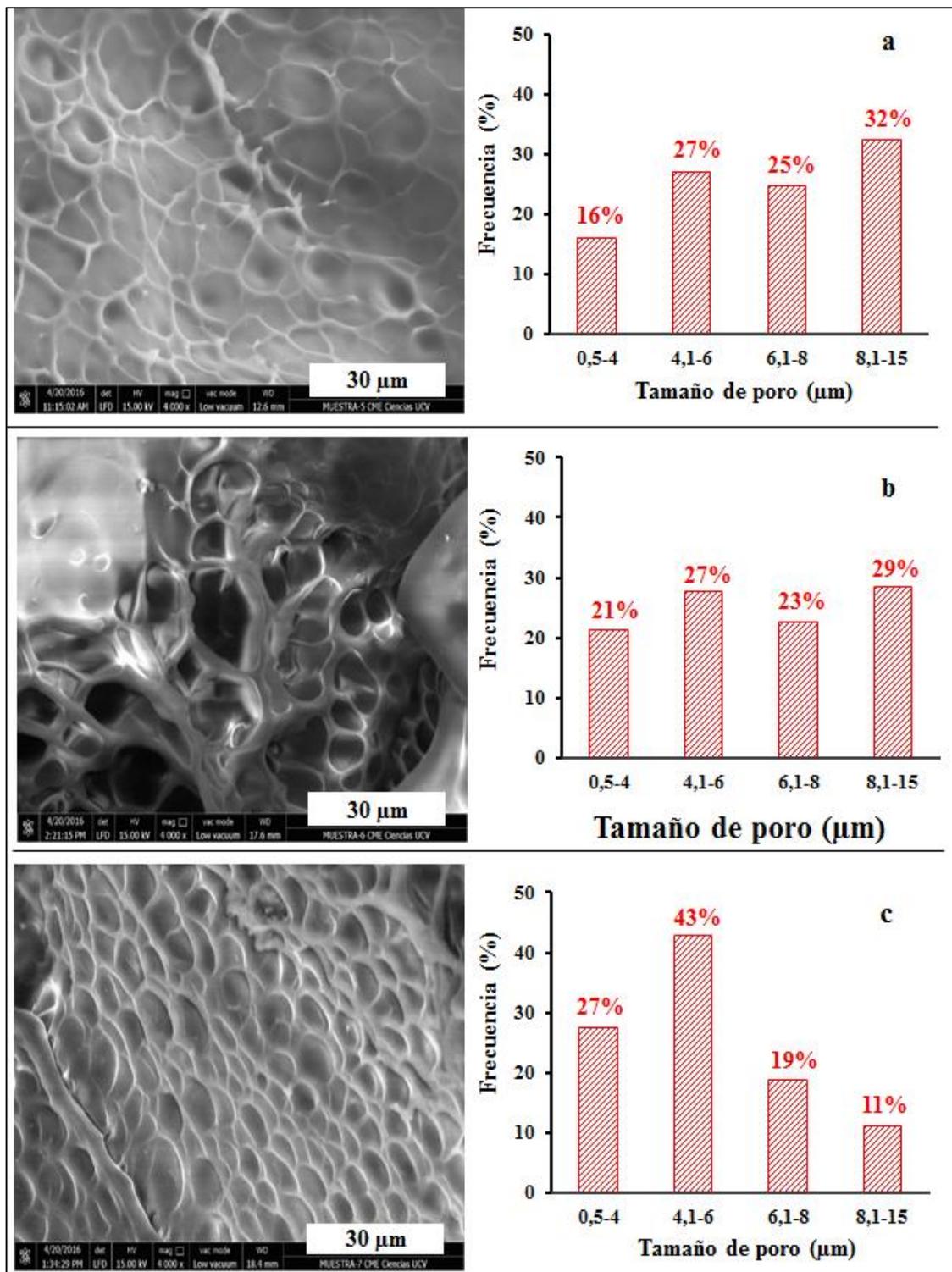


Figura 49. Micrografías obtenidas mediante MEB para los hidrogeles híbridos de poliacrilamida/FeSiMn: a) PF0 (0,1 % FeSiMn, n=519), b) PF1 (1% FeSiMn, n=203) y c) PF10 (10% FeSiMn, n=318).

En la figura 50 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 obtenidos 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 el tamaño de los poros cuando se emplea el lodo rojo modificado con HCl. En el caso del hidrogel híbrido de poliacrilamida/FeSiMn, la utilización de una fase inorgánica modificada disminuyó el tamaño de poro del gel, aumentando a un 74%, la población de poros con tamaños inferiores a 4 μm . Esta tendencia que se observa en ambas arcillas (en mayor medida en los FeSiMn), puede relacionarse con la capacidad de las mismas 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 apoyan los planteamientos realizados y están en concordancia con los nuevos desplazamientos observados por FTIR en las fases inorgánicas modificadas con HCl.

En el caso del hidrogel híbrido de poliacrilamida/montmorillonita (figura 51), los resultados muestran una disminución en cuanto al tamaño en los poros del híbrido: (rango de tamaños: 1 μm -25 μm) 86% de los poros medidos en el HG híbrido tiene tamaños inferiores a 4 μm , mientras que el 80% de los poros medidos en el HG convencional tiene tamaños superiores a 4 μm (rango de tamaños: 2,5 μm -14 μm). Esta notable reducción en el tamaño de los poros indica que las interacciones que ocurren entre ambas fases en el hidrogel híbrido de MT son más efectivas que cuando se usa LR o FeSiMn. Se ha reportado previamente que los grupos superficiales presentes en la MT

generan interacciones físicas y/o químicas en la red del hidrogel que afectan sus propiedades (Ramírez *et al.*, 2014; Mahdavinia *et al.*, 2010).

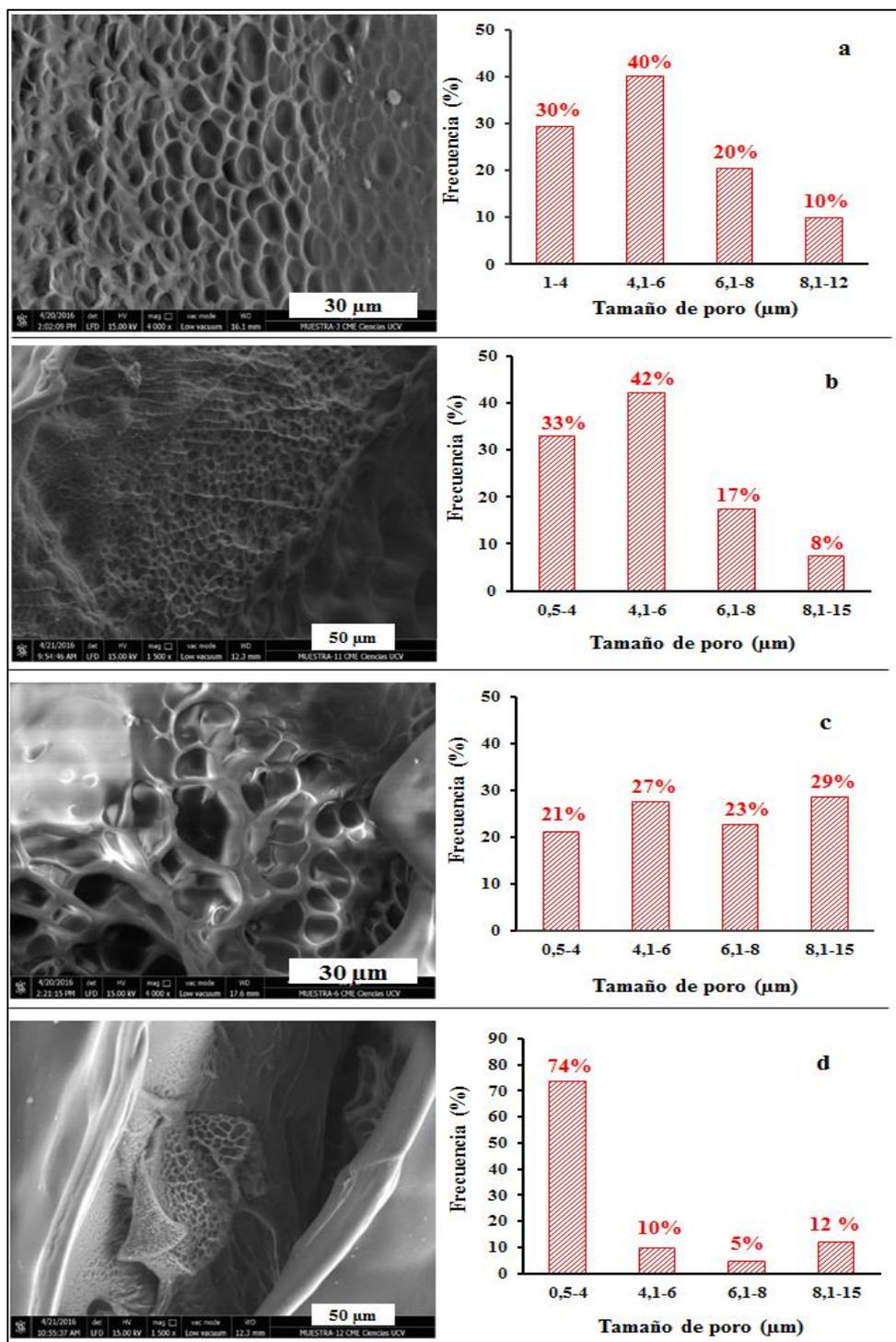


Figura 50. Comparación de los tamaños de poros de los hidrogeles híbridos sintetizados a partir de las fases inorgánicas sin modificar y modificadas con HCl: a) PL1 (1% LR, n=361), b) PLH1 (1% LR, n=694) c) PF1 (1% FeSiMn, n=203) y d) PFH1 (1% FeSiMn, n=502).

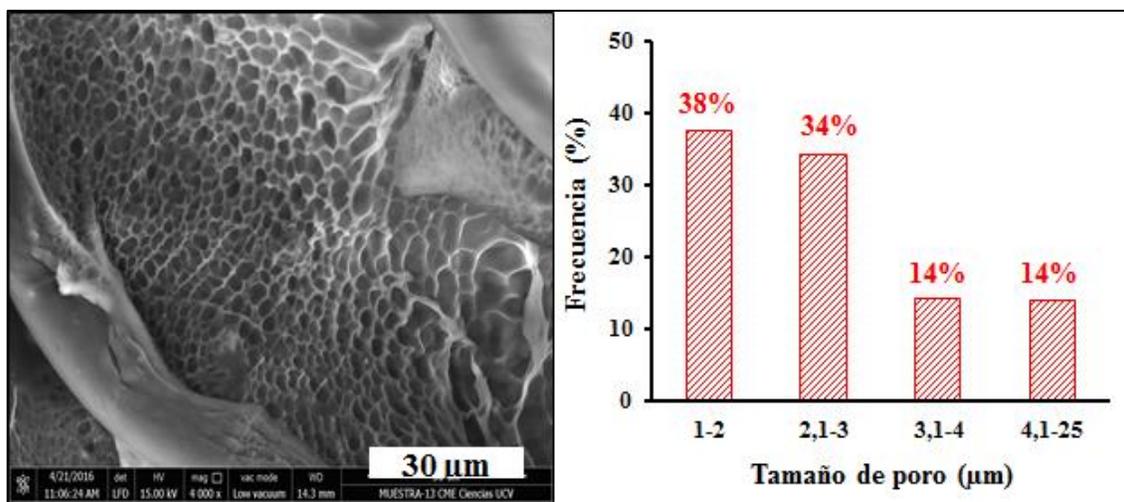


Figura 51. Imágenes MEB del hidrogel híbrido PAAm/MT junto al histograma realizado (n=1011, Tamaño mínimo/máximo= 1,3 µm/25 µm).

Índice y cinética de hinchamiento de los hidrogeles

Hidrogeles convencionales

La Figura 52 muestra la variación del índice de hinchamiento (H_p) en función del tiempo para los hidrogeles sintetizados cuando se sumergieron en agua desionizada a temperatura ambiente. En la misma se puede apreciar que a medida que aumenta el contenido de ácido itacónico en la síntesis se incrementa el índice de hinchamiento del copolímero, debido al fuerte carácter hidrófilo del ácido itacónico, el cual aporta dos grupos carboxílicos por cada molécula de ácido al sistema, generando una mayor cantidad de sitios activos para formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua. El gel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) sintetizado con una alimentación del 20% de ácido itacónico alcanzó a los 9 días un $H_p = 14786\%$, lo que representa un aumento de 10 veces con respecto al homopolímero de poliacrilamida. Pero lo más importante es que este copolímero aun después de 15 días no había alcanzado una capacidad de absorción máxima, como los otros dos hidrogeles que presentaron una asíntota antes de las 48 horas de absorción. No obstante, se ha reportado (Rojas de Gásque *et al.* 2007) que la fragilidad que va adquiriendo la pastilla al hincharse genera fisuras, que aunque no fueron visibles, aumentan el área superficial de la pastilla.

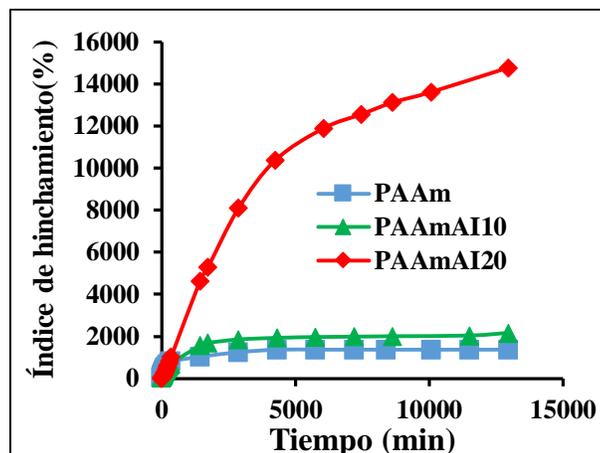


Figura 52. Isotermas de hinchamiento en agua desionizada para los hidrogeles convencionales de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico), con 10% y 20% de AI.

Para estudiar la rapidez con la cual los hidrogeles alcanzan su equilibrio fisicoquímico, los datos experimentales fueron normalizados (respecto al índice de hinchamiento que alcanzan los hidrogeles en equilibrio (H_{pe})) y se presentan en la figura 53. En la misma se evidencian las diferencias entre los hidrogeles, tanto durante las primeras horas de absorción (figura 53b) como durante todo el intervalo de tiempo (figura 53a). En forma general se observa que el hidrogel de PAAm alcanza su equilibrio fisicoquímico en 3 días (4320 min), mientras que los hidrogeles tipo copolímeros requieren mucho más tiempo 14 días (20000 min). Se observa que a medida que aumenta el contenido de ácido itacónico en el hidrogel, disminuye la rapidez para alcanzar su máxima capacidad de absorción de agua, infiriéndose que la difusión del solvente hacia el interior del gel se ve dificultada por las interacciones tipo puente de hidrógeno del xerogel, entre los grupos carboxílicos del ácido itacónico (COOH) y el grupo amida (CONH₂) de la acrilamida. Se ha reportado que este tipo de interacciones afecta la rapidez de relajación de las cadenas de polímero que forman la red entrecruzada, limitando de esta forma la rapidez de absorción del solvente (Katime *et al.* 2004). Las interacciones señaladas fueron también documentadas mediante la técnica FTIR (figura 28 y tabla 11).

Los datos experimentales obtenidos de la absorción de agua fueron normalizados y evaluados con base en ecuaciones cinéticas que representan los diferentes modelos

descritos en la tabla 10, y se basan en el porcentaje de agua absorbida a un tiempo “t” (W) y el porcentaje de agua absorbida en equilibrio (W_{∞}). A continuación se presentan los resultados.

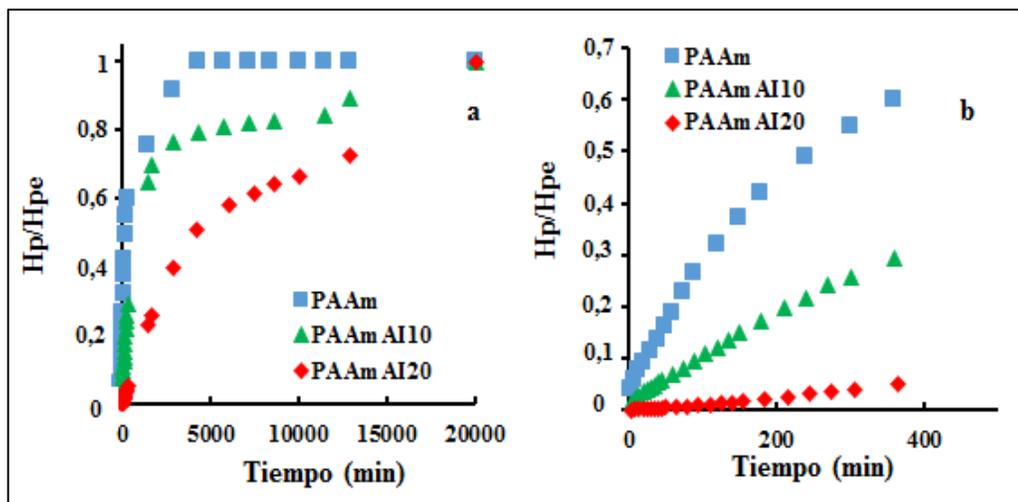


Figura 53. Isothermas de hinchamiento normalizadas, en agua desionizada para los hidrogeles convencionales: a) absorción completa, b) primeras 6 h de absorción.

a. Modelo cinético de primer orden.

El hinchamiento de hidrogeles sigue una cinética de primer orden si su velocidad es proporcional al contenido de agua absorbida (W) antes de que se haya alcanzado el equilibrio (W_{∞}) y se expresa mediante la ecuación 13. En la figura 54 se muestran las gráficas obtenidas de la evaluación de los datos experimentales mediante la cinética de primer orden en distintas etapas de la absorción. Como se puede observar, para el proceso de absorción completo (figura 54a) los datos experimentales no se ajustan a una línea recta, por lo tanto se puede deducir que ninguno de los hidrogeles sigue una cinética de primer orden respecto a la absorción del solvente. La cinética de primer orden tiene como base la ley de Fick, y la misma se dedujo a partir de las siguientes suposiciones: a) el proceso de absorción ocurre de manera perpendicular por las caras del hidrogel, b) el espesor de la pastilla es constante durante la absorción y despreciable en comparación con el radio de la misma, c) el proceso de absorción está controlado por la difusión del solvente (etapa más lenta). Por otro lado, el hecho de que los hidrogeles tengan en su estructura comonómeros como la acrilamida y el ácido itacónico, da lugar a

interacciones entre ellos que estarían evitando la rápida relajación de la red durante la absorción de agua, por lo cual este proceso (absorción del agua) estaría controlado por la relajación de las cadenas del polímero y no por la difusión del solvente. Los parámetros cinéticos a determinar permitirán corroborarlo. Ambos factores: un espesor del polímero dinámico y la absorción de agua controlada por la relajación de las cadenas evitaron que los datos experimentales se ajustaran a una cinética de primer orden. Sin embargo se observa que para los primeros minutos del proceso (60% de absorción, figura 54b) los datos experimentales se ajustan de mejor forma al modelo cinético de primer orden, posiblemente debido a que en este intervalo de tiempo, las condiciones que rigen la ley de Fick están presentes (por ejemplo el espesor de la pastilla aún no ha aumentado considerablemente sus dimensiones).

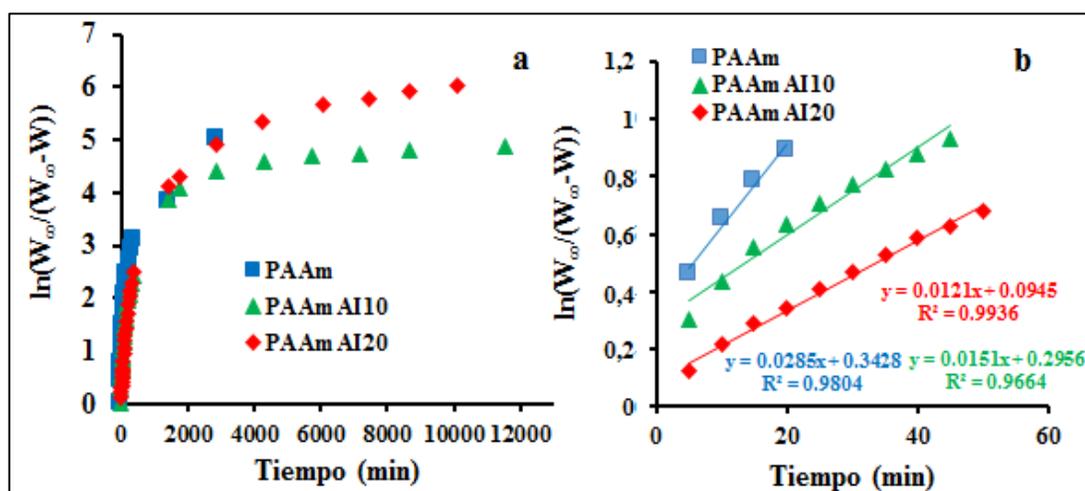


Figura 54. Evaluación de la ecuación de cinética de primer orden para los hidrogeles convencionales: a) absorción completa, b) 60% de absorción.

b. Modelo cinético de segundo orden.

La cinética de segundo orden está descrita por la ecuación de Schott (ecuación 14) y se deduce a partir del hinchamiento unidimensional de películas de gelatina con forma rectangular (Schott, 1992). Las gráficas obtenidas por la aplicación de la ecuación 14 a los datos experimentales en distintos tiempos de la absorción se representan en la figura 55. En las mismas se puede observar que los hidrogeles sintetizados siguen una cinética de absorción del solvente de segundo orden. Los datos experimentales se ajustan de

buena forma a una línea recta y el coeficiente de correlación R^2 en todos los casos supera 0,99. En la figura 55 también se representa la absorción en los períodos iniciales. Las constantes cinéticas calculadas a partir de la ecuación de Schott se reportan para cada hidrogel en la tabla 17. Los valores de la constante de rapidez de hinchamiento k están en el mismo orden de magnitud y tienden a disminuir cuando se incrementa el contenido de ácido itacónico en los hidrogeles. Estos resultados de k confirman que cuando se incrementa la cantidad de grupos hidrofílicos en el hidrogel aumentan las interacciones entre los grupos carboxílicos (COOH) del ácido itacónico y los grupos amida (NH₂) de la acrilamida, conduciendo a que la rapidez de penetración del agua al hidrogel disminuya. Resultados similares se han obtenidos en estudios cinéticos de hidrogeles interpenetrados de acrilamida y poli(ácido acrílico) (Rojas de Gáscue *et al.*, 2010).

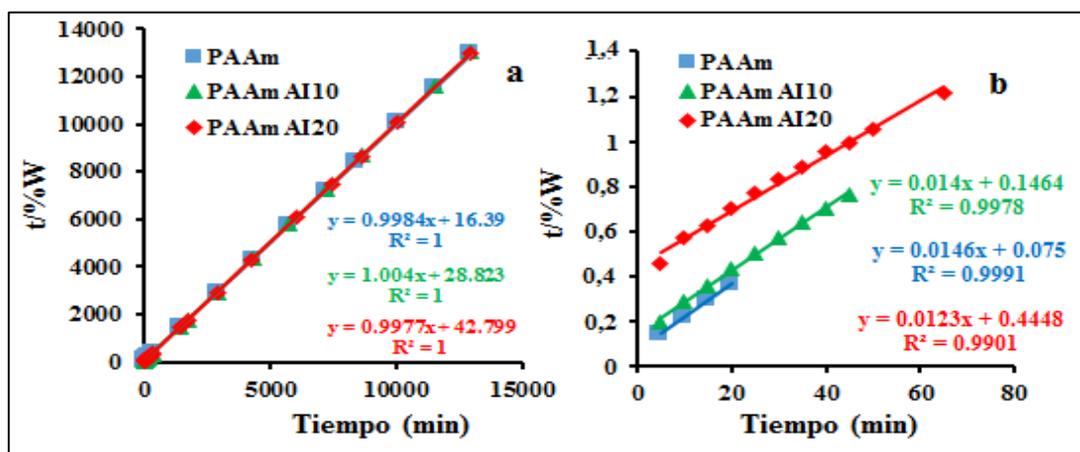


Figura 55. Evaluación de la ecuación de cinética de segundo orden para los hidrogeles convencionales: a) absorción completa, b) 60% de absorción.

Tabla 17. Valores de k para los hidrogeles convencionales obtenidos mediante la ecuación de segundo orden.

Hidrogel	Pendiente	intercepto	$k \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$
PAAm	0,9984	16,39	6,1
PAAmAI10	1,004	28,82	3,5
PAAmAI20	0,9977	42,80	2,3

c. *Modelo cinético de orden general*

Este modelo permite determinar directamente el valor del orden cinético del proceso y se basa en la relación de linealidad representada en la ecuación 15. Los resultados de su aplicación se muestran en las figura 56.

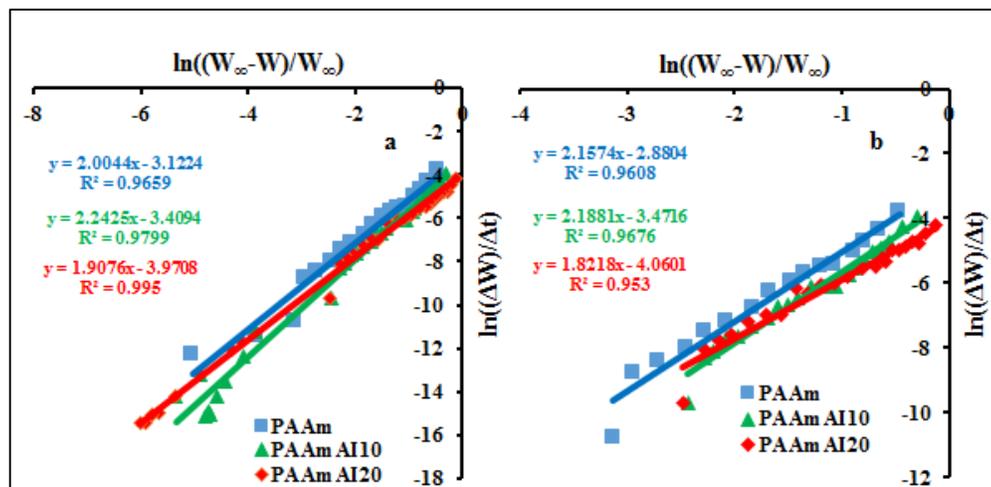


Figura 56. Evaluación de la ecuación de cinética de orden “n” para los hidrogeles convencionales: a) absorción completa, b) primeras 6 horas de absorción.

En la tabla 18 se muestran los valores para los órdenes cinéticos calculados a partir de este modelo.

Tabla 18. Orden cinético del proceso de hinchamiento y constante de rapidez (k) calculados con el modelo cinético de orden general.

Hidrogel	Orden Cinético (a)	Orden Cinético (b)	$k \times 10^{-2} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ (b)
PAAm	2,00	2,16	5,6
PAAmAI10	2,24	2,18	3,1
PAAmAI20	1,91	1,82	1,7

a: medidas tomadas en los primeros 30 min; b: medidas tomadas en todo el intervalo de tiempo.

La ecuación de orden general está basada en la aproximación matemática de $\Delta W/\Delta t = dW/dt$, la cual se cumple para cambios infinitesimales, es decir cuando Δt tiende a cero (intervalos de tiempo pequeños). Para los últimos tiempos de absorción del solvente, donde las medidas gravimétricas fueron tomadas a intervalos de 1 hora; se observa desviación de la relación lineal presentada en la figura 56. Sin embargo los órdenes

cinéticos calculados con este modelo están próximos a 2, lo cual, era el comportamiento predicho para estos hidrogeles por el modelo cinético de segundo orden. Los datos presentan un mejor ajuste a este modelo cuando los intervalos son inferiores a 30 minutos. Las constantes cinéticas del proceso de absorción (k) son bastante similares a las determinadas a partir del modelo cinético de segundo orden: mantienen la misma tendencia (disminuyen con el contenido de ácido itacónico en los hidrogeles) y presentan valores análogos (ver tablas 17 y 18).

d. Ley de la Potencia: Mecanismo de Difusión del Solvente.

La ecuación empírica de la ley de la potencia es utilizada comúnmente para estimar el mecanismo de difusión al interior de las redes poliméricas mediante la determinación del exponente de difusión “ n ”, el cual depende tanto del mecanismo de difusión del solvente como de la geometría de la muestra. En la figura 57 se presentan los resultados para la gráfica obtenida mediante la aplicación de la ley de la potencia (ecuación 16).

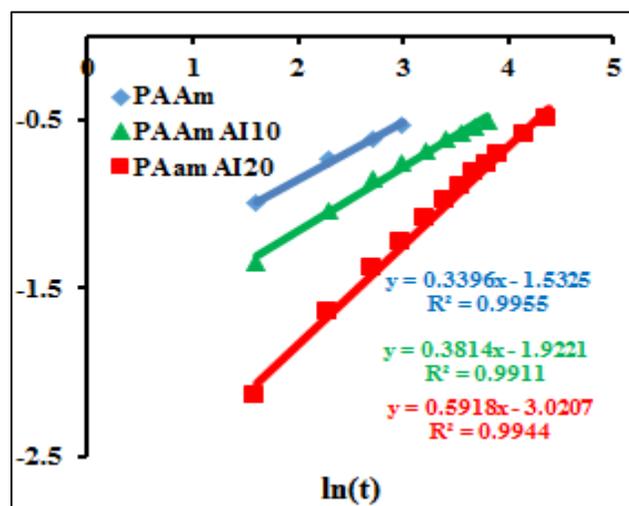


Figura 57. Evaluación de la ecuación de la ley de la potencia para los hidrogeles convencionales.

En la tabla 19 se presentan los valores obtenidos para el coeficiente de difusión n que rige el modo de transporte del agua. En el caso de los hidrogeles homopolímeros de poli(acrilamida) y copolímeros de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (90/10 AAm/AI) se obtuvieron valores para el coeficiente de difusión n menores a 0,5 ($n < 0,5$); muy pocas publicaciones han reportado valores del coeficiente de difusión menores que 0,5

(Mullarney *et al.*, 2006; González *et al.*, 2012). La difusión Fickiana se refiere a sistemas donde la rapidez de la penetración de agua (o de cualquier otro fluido) es inferior a la rapidez de relajación de las cadenas del polímero, por lo tanto un valor de $n= 0,5$ indica un proceso Fickiano perfecto. Sin embargo, cuando la rapidez de penetración del agua es mucho más baja que la rapidez de relajación de las cadenas es posible obtener valores de $n<0,5$ aunque el proceso sigue siendo Fickiano; tal comportamiento se conoce como “*less Fickian behavior*” (Gonzalez *et al.*, 2012). Los resultados obtenidos para los hidrogeles de poliacrilamida (PAAm) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (90/10, PAAmAI10) muestran el comportamiento “*less Fickian behavior*” para hinchamientos inferiores al 60% ($W/W_{\infty}<0,6$).

En el caso del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (80/20, PAAmAI20) se obtuvo un valor de exponente difusional $n\approx 0,6$ que es característico de un mecanismo de difusión de transporte anómalo o no-Fickiano, que se genera debido a que la rapidez de difusión del agua hacia el interior del hidrogel es similar a la rapidez de la relajación de las cadenas del polímero (aproximadamente iguales). Un resultado resaltante de la figura 57 es el tiempo que necesitan los hidrogeles para alcanzar el 60% de hinchamiento, el cual se incrementó con el contenido de ácido itacónico en los hidrogeles: fue de 20 minutos para el hidrogel de PAAm, de 45 minutos para el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (%AI=10) y de 80 minutos para el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (%AI=20). Estos resultados son consistentes con la tendencia mostrada por la constante cinética k en función del contenido de AI en los hidrogeles (tabla 17 y 18), a mayor contenido de ácido itacónico el hinchamiento de los polímeros es más lento.

Tabla 19 .Valores del exponente de difusión n para los hidrogeles convencionales

Hidrogel	n
PAAm	0,34
PAAmAI10	0,39
PAAmAI20	0,59

e. *Modelo cinético de Voigth.*

En la figura 58 se presenta la aplicación del modelo cinético de Voigth a los datos experimentales obtenidos. Se puede observar que la absorción de agua en la matriz polimérica no se ajusta en buena medida a este modelo. Las referencias encontradas (Fariba *et al.* 2010) emplean este modelo para el estudio de hidrogeles con tamaños de partículas en el orden de las micras (μm). Los hidrogeles sintetizados poseen forma cilíndrica y sus dimensiones no son micrométricas.

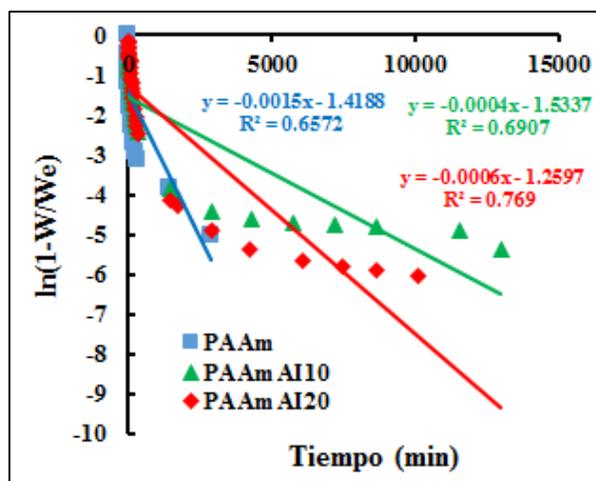


Figura 58. Aplicación del modelo cinético de Voigth a los datos experimentales.

Hidrogeles híbridos

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 59 se muestran las isothermas de hinchamiento para los híbridos de poliacrilamida/LR (a) y poliacrilamida/FeSiMn (b); en el caso de los híbridos de lodo rojo se aprecia que para bajos contenidos de la fase inorgánica (0,1% y 1%) los híbridos superan al hidrogel convencional, sin embargo cuando se utilizó el 10% de LR el índice de hinchamiento es similar (dentro del % de error) al del hidrogel convencional. En el caso de los híbridos de ferrosilicomanganeso se observa la misma tendencia: una disminución del índice de hinchamiento proporcional al incremento en la concentración de la fase inorgánica. Los resultados ponen de manifiesto el rol dual de las fases inorgánicas en este tipo de materiales, las cuales pueden aportar hidrofiliicidad mediante los grupos superficiales

(ejemplo el grupo silanol) que permiten una mayor absorción del fluido, pero del mismo modo a medida que se incrementa el contenido de la fase inorgánica, la hidrofiliidad se ve desplazada por su capacidad de formar entrecruzamientos físicos, mediante puentes de hidrógeno entre los hidrógenos del grupo amida de la poliacrilamida y el grupo silanol ionizado presente en el LR y los FeSiMn. Este tipo de interacción física se evidencia en los espectros FTIR mostrados en las figuras 34 y 36. Estos resultados están en concordancia con la estructura propuesta para los hidrogeles híbridos y el papel que desempeña la fase inorgánica en la misma. Este tipo de tendencia ha sido reportada en otros hidrogeles híbridos de poliacrilamida y montmorillonita (Mahdavinia *et al.*, 2010) y de poliacrilamida y laponita (Okay y Oppermann, 2007). Es de resaltar que las variaciones del índice de hinchamiento en función del contenido de la arcilla reportadas por estos autores, se encuentran dentro de un rango pequeño.

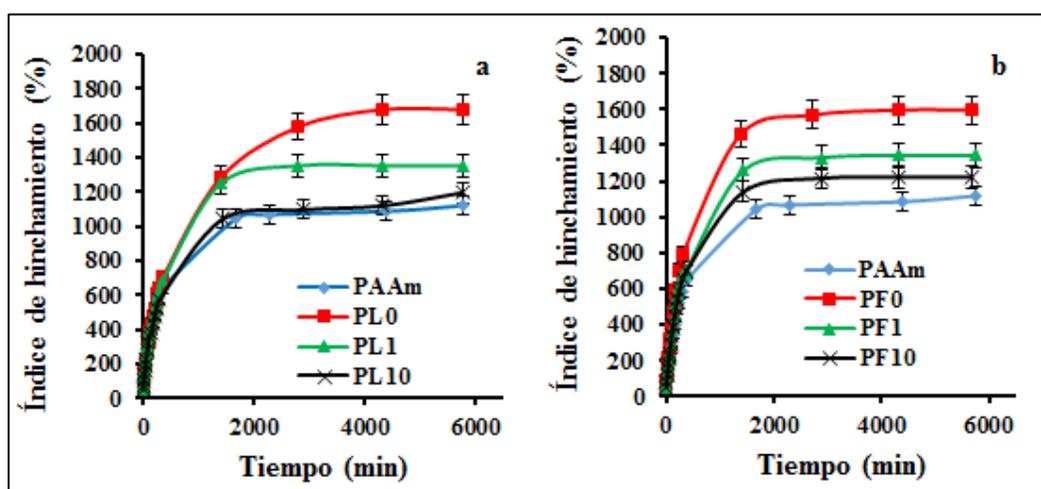


Figura 59. Efecto de la concentración de la fase inorgánica sobre el índice de hinchamiento de hidrogeles híbridos: a) poliacrilamida/LR, b) poliacrilamida/FeSiMn.

Con la finalidad de cuantificar el efecto entrecruzante de la fase inorgánica sobre la matriz de poliacrilamida en el rango de concentraciones estudiadas (0,1%-10%), se graficó el índice de hinchamiento versus el contenido de las fases inorgánicas en los hidrogeles híbridos, los resultados se muestran en la figura 60. Se observa que para los datos graficados en ambos tipos de hidrogeles híbridos, el índice de hinchamiento y el

porcentaje de la fase inorgánica se aproximan a una relación de dependencia logarítmica; las pendientes de las rectas mostradas en la figura 60 permiten cuantificar indirectamente la capacidad entrecruzante de cada fase inorgánica, que para el sistema poliacrilamida/LR se manifiesta en la disminución aproximadamente de 39 unidades del Hp por cada unidad de concentración de LR que se incorpora al material. Mientras que para el sistema poliacrilamida/FeSiMn ocurre una disminución de aproximadamente 30 unidades de Hp por cada unidad de concentración de FeSiMn incorporada. Los resultados sugieren que para concentraciones de la fase inorgánica, incluso inferiores al 0,1%, el Hp podría seguir aumentando ($\ln(x) \rightarrow -\infty$, si $x \rightarrow 0$), respecto al hidrogel convencional de poliacrilamida.

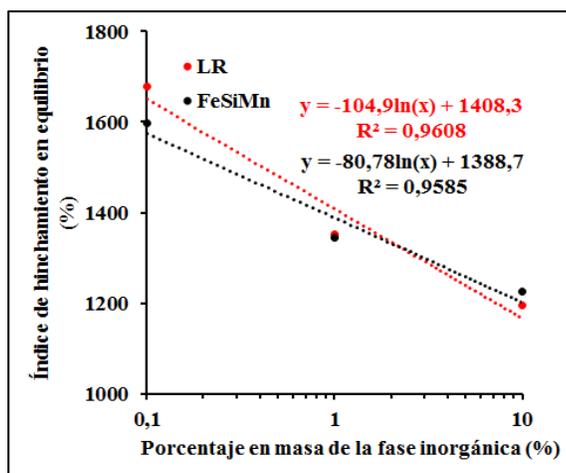


Figura 60. Dependencia entre el índice de hinchamiento y el contenido de la fase inorgánica en los hidrogeles híbridos.

En cuanto a la cinética de absorción, los materiales siguen una cinética de segundo orden descrita por la ecuación de Schott (Schott, 1992). En la tabla 20 se muestran los valores de las constantes de rapidez (k) que se obtuvieron en cada hidrogel a partir de los datos normalizados. Al comparar los valores de k de todos los hidrogeles híbridos versus el hidrogel convencional, se aprecia que están en el mismo orden de magnitud y con resultados muy cercanos, lo cual indica que la incorporación de la fase inorgánica en todos los casos no afecta significativamente la rapidez de absorción del fluido. En la

figura 61 se observa que todos los hidrogeles alcanzan el equilibrio en un tiempo muy parecido alrededor de 4320 min (72 h).

Tabla 20. Valores de k obtenidos mediante la ecuación de Schott para los hidrogeles híbridos.

	Poliacrilamida/LR			Poliacrilamida/FeSiMn			
	PAAm	PL0	PL1	PL10	PF0	PF1	PF10
$k \times 10^{-2} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	5	4,3	5,2	4,2	6,8	5,5	5,6

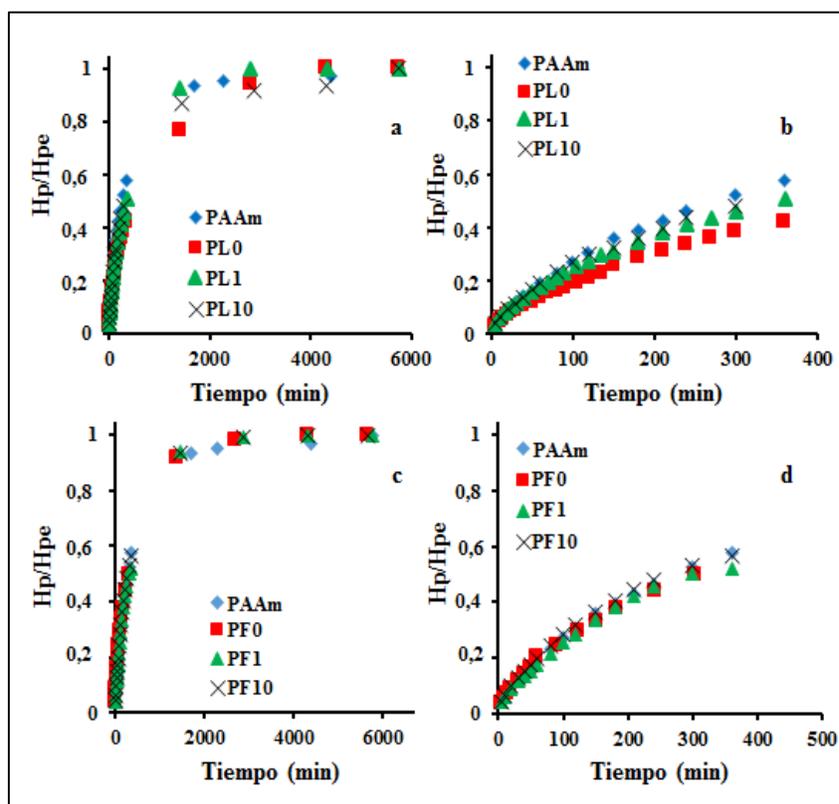


Figura 61. Efecto de la concentración de la fase inorgánica sobre el índice de hinchamiento normalizado de hidrogeles híbridos a diferentes tiempos de absorción: a) poliácridamida/LR absorción en equilibrio, b) poliácridamida/LR primeras 6 h c) poliácridamida/FeSiMn absorción en equilibrio, d) poliácridamida/FeSiMn primeras 6 h.

En los hidrogeles híbridos sintetizados a partir de las modificaciones realizadas tanto al lodo rojo como los finos de ferrosilicomanganeso también se observa la tendencia discutida previamente, donde un mayor porcentaje de la fase inorgánica genera una menor capacidad para absorber agua, la cual está asociada principalmente al entrecruzamiento físico generado por las interacciones entre las arcillas y la matriz

entrecruzada. En la figura 62 se presentan las isotermas de absorción de agua para los hidrogeles híbridos obtenidos a partir de diferentes porcentajes másicos del lodo rojo y los finos de ferrosilicomanganeso modificados con HCl, donde se refleja esto.

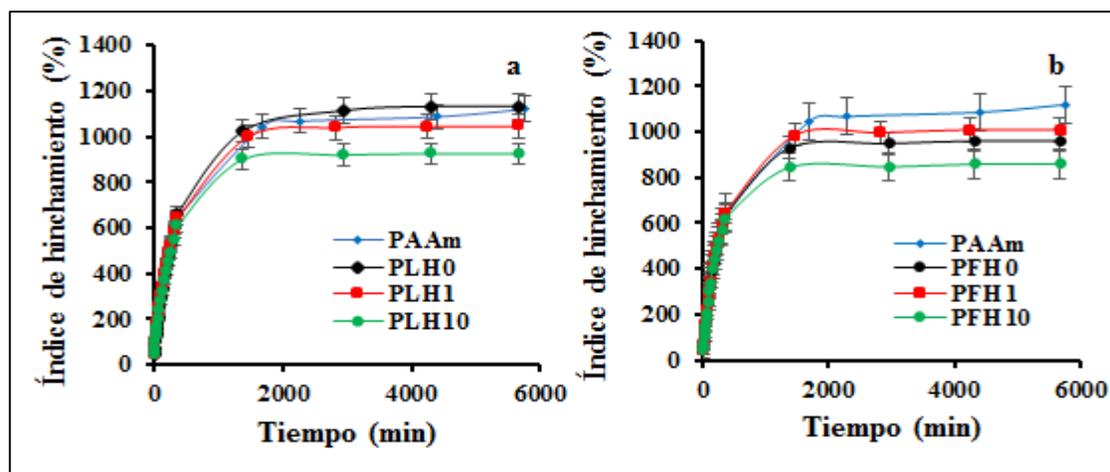


Figura 62. Índice de hinchamiento de los hidrogeles híbridos sintetizados a partir de las fases inorgánicas modificadas con HCl: a) lodo rojo y b) fino de ferrosilicomanganeso.

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 (ver figura 63). Esto refuerza la idea de que las modificaciones realizadas estarían generando nuevas interacciones dentro del material (que se detectaron mediante FTIR), 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 16, 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.

En la figura 64 se comparan los índices de hinchamiento en equilibrio de los hidrogeles híbridos sintetizados a partir del lodo rojo y finos de ferrosilicomanganeso con el hidrogel híbrido de montmorillonita. Tal como se aprecia los materiales sintetizados a

partir de las fases inorgánicas provenientes de la industria minera venezolana sin modificar presentaron los mayores índices de hinchamiento respecto al hidrogel que contiene montmorillonita, superándolo en el caso del lodo rojo aproximadamente en 10%, y en el caso de los finos de ferrosilicomanganeso, la diferencia se aproxima a 20%. Al comparar los materiales obtenidos a partir de las fases inorgánicas modificadas, se observa que en todos los casos presentan los menores índices de hinchamiento, comprobándose el efecto que tienen las modificaciones sobre el carácter hidrofílico del material.

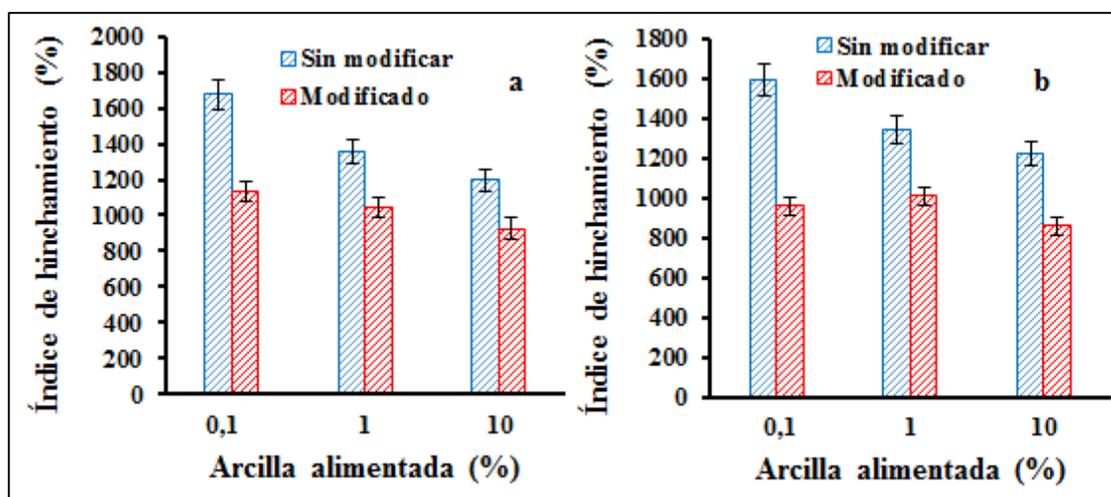


Figura 63. Comparación de los índices de hinchamiento en equilibrio de los hidrogeles híbridos sintetizados a partir de las fases inorgánicas sin modificar y modificadas con HCl: a) lodo rojo y b) fino de ferrosilicomanganeso.

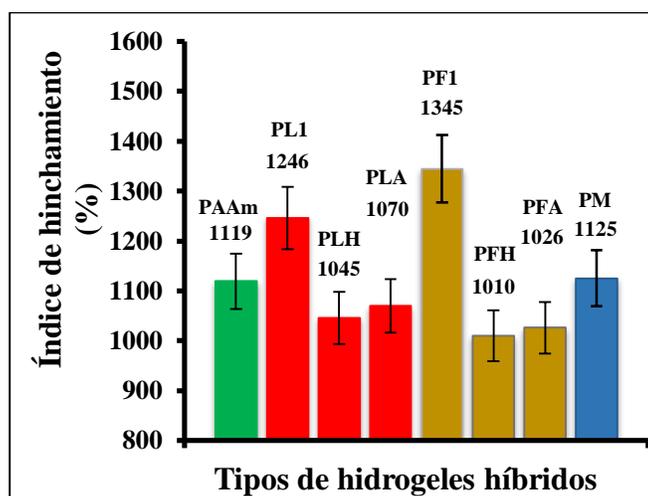


Figura 64. Comparación de los índices de hinchamiento en equilibrio de los hidrogeles híbridos sintetizados con 1% de fase inorgánica. PAAm: poliacrilamida, PL1: poliacrilamida/LR, PLH: poliacrilamida/LR modificado con HCl, PLA: poliacrilamida/LR modificado con agua de mar, PF1: poliacrilamida/FeSiMn, PFH: poliacrilamida/FeSiMn modificado con HCl, PFA: poliacrilamida/FeSiMn modificado con agua de mar, PM: poliacrilamida/MT

La rapidez de absorción del fluido para los hidrogeles híbridos obtenidos a partir de las fases inorgánicas modificadas también fue evaluada mediante la ecuación de Schott. Los resultados (tabla 21) muestran que las constantes cinéticas de los hidrogeles sintetizados con 1% de fase inorgánica (PLH1, PLA1, PFH1, PFA1) presentan valores similares, del mismo orden de magnitud que los reportados para los hidrogeles híbridos sin modificar (ver tabla 20).

Tabla 21. Valores de k , obtenidos mediante la ecuación de Schott para los hidrogeles híbridos modificados.

	Poliacrilamida/LR			Poliacrilamida/FeSiMn			
	PAAm	PL1	PLH1	PLA1	PF1	PFA1	PFH1
$k \times 10^{-2} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	5	5,2	4,2	5,4	5,5	6,5	6

Con la finalidad de verificar los efectos de los parámetros de la síntesis sobre la estructura y propiedades de los hidrogeles híbridos, se estudió el efecto de la concentración del iniciador (I) y agente entrecruzante (AE) sobre el índice de hinchamiento de los hidrogeles. En la figura 65 se presentan los resultados, los cuales sugieren que una mayor concentración de radicales libres primarios ($I = 3\%$ en masa) favorecen la participación en la propagación del agente entrecruzante, conduciendo a una mayor densidad de puntos de entrecruzamiento químico en la red tridimensional que forma el hidrogel.

En la figura 66 se presentan la isoterma de absorción del hidrogel híbrido poliacrilamida/LR sintetizado sin NNMBA (PL10SAE) y se compara con su homólogo obtenido con NNMBA (PL10), tal como se observa el hidrogel híbrido entrecruzado físicamente es un material superabsorbente que supera de manera clara a su homólogo químico, alcanzando durante las primeras 72 h (4320 min) un índice de hinchamiento de 13000% (absorbiendo una masa de agua de aproximadamente 21g), mientras que el hidrogel híbrido obtenido con NNMBA tiene durante el mismo periodo de tiempo un

índice de hinchamiento de 1118% (que contiene una masa de 1,27 g). Al alcanzar el equilibrio fisicoquímico el hidrogel PL10SAE tuvo un índice de hinchamiento de 27500% (conteniendo una masa de agua de 44,5 g). Los hidrogeles híbridos entrecruzados físicamente normalmente tienen una alta capacidad de absorción que se atribuye a su microestructura única, en donde las cadenas de polímero entre puntos de entrecruzamiento poseen una mayor longitud (masa molar), producto de reacciones de propagación que no se ven interrumpidas por la presencia del entrecruzante químico, así como también se ven favorecidas por reacciones de terminación de combinación de dos macrorradicales (Haraguchi y Takehisa, 2002). Esta estructura le permite al hidrogel una mayor capacidad de deformación pudiendo expandir su red para absorber una mayor cantidad de fluido. En la figura 66 también se incluyen las isotermas de absorción normalizadas, donde se aprecia que el hidrogel entrecruzado físicamente (sin NNMBA) alcanza su equilibrio fisicoquímico a menor rapidez.

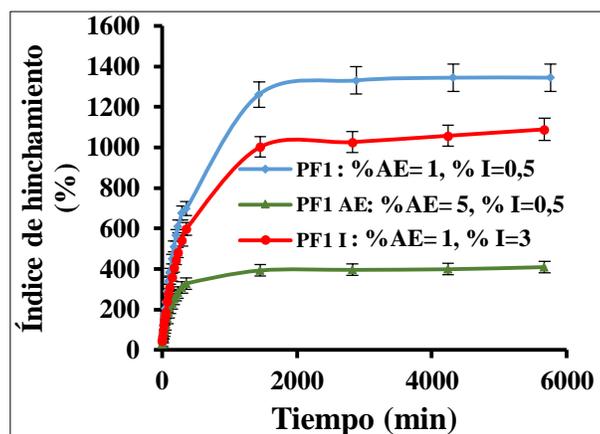


Figura 65. Efecto de la concentración de iniciador y agente entrecruzante sobre el índice de hinchamiento de hidrogeles híbridos de poliacrilamida/FeSiMn: PF1 es el hidrogel de referencia (I=0,5% en masa; AE=1% en masa), PF1I sintetizado con I=3% en masa; AE= 1% en masa y PF1AE sintetizado con I=0,5% en masa; AE= 5% en masa.

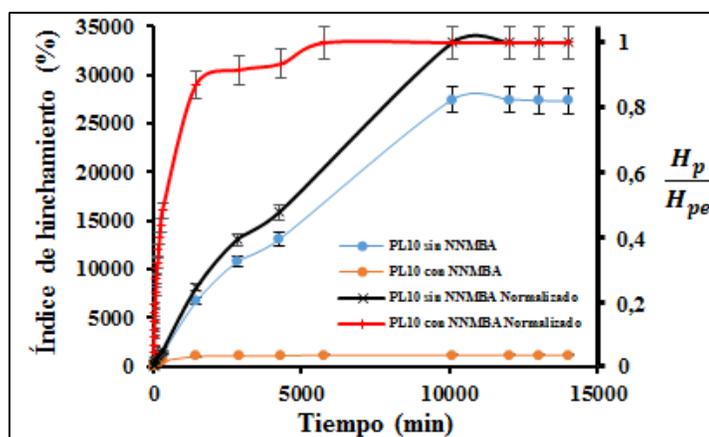


Figura 66. Comparación de los índices de hinchamiento de hidrogeles híbridos de PAAm/LR (%LR=10) sintetizados sin NNMBA y con NNMBA. Tipos de agua en los hidrogeles

Los estados del agua en los hidrogeles puede clasificarse de la siguiente forma (Moreno *et al.*, 2017): 1) *agua primaria o tipo I*, la cual está unida directamente a las cadenas del polímero y no exhibe transiciones térmicas entre -70°C y 0°C . 2) *agua secundaria o tipo II*, la cual interactúa débilmente con el agua tipo I y presenta transiciones térmicas a temperaturas inferiores a 0°C . 3) *agua terciaria o tipo III*, la cual, no está íntimamente unida a las cadenas de polímero y experimenta transiciones térmicas a temperaturas cercanas a los 0°C . Por simplicidad los tipos de agua también se clasifican en: agua enlazada/no cristalizable (W_b), compuesta por el agua tipo I y agua libre/agua cristalizable (W_f), compuesta por el agua tipo II y III. En la figura 67 se muestra un esquema donde se representan estos tipos de agua en la matriz entrecruzada de un hidrogel (Moreno *et al.*, 2017).

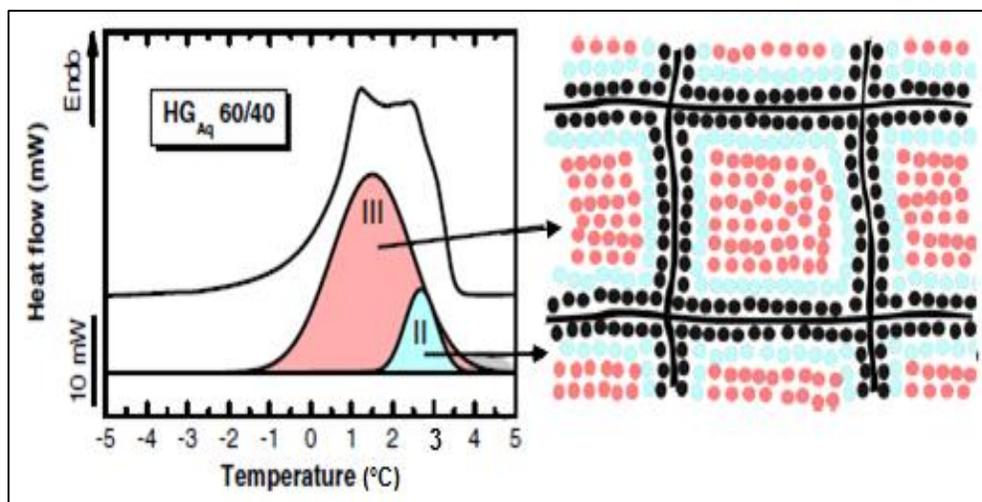


Figura 67. Determinación de los tipos de agua en un hidrogel de poli(acrilamida-co-metil metacrilato) mediante DSC (Moreno *et al.*, 2017).

Para determinar los tipos de agua en los hidrogeles estudiados las muestras en equilibrio fisicoquímico fueron analizadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC). El porcentaje de agua libre ($\%W_f$) se determinó mediante la ecuación:

$$\%W_f = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{H_2O}} \cdot 100 \quad \text{Ec. 30}$$

donde ΔH_f , es la entalpia de fusión del agua libre en el hidrogel y ΔH_{H_2O} , es la entalpia de fusión del agua (334 J/g). El porcentaje de agua enlazada ($\%W_b$) y el porcentaje de agua total en el hidrogel ($\%W_T$) se determinaron, mediante las siguientes ecuaciones:

$$\%W_b = \%W_T - \%W_f \quad \text{(Ec. 31)}$$

$$\%W_T = \frac{m_h - m_s}{m_h} \cdot 100 \quad \text{(Ec. 32)}$$

donde m_h es la masa del hidrogel en equilibrio y m_s es la masa del xerogel.

Los resultados para los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida)/FeSiMn se presentan en la tabla 22 y figura 68. Se observa que un pequeño porcentaje de FeSiMn causa una disminución significativa en el porcentaje de agua enlazada en el hidrogel. Este tipo de agua es la que se encuentra alrededor a grupos ionizados de las cadenas de polímero o

grupos formadores de puentes de hidrógeno, ejemplo el grupo amida. Esta disminución en el agua enlazada pone de manifiesto que el incremento en la capacidad de absorción de agua en los híbridos con este porcentaje de arcilla posiblemente está relacionado a la obtención de cadenas de polímeros de mayor peso molecular, las cuales se originan debido a la inhibición del iniciador producto de su interacción con la arcilla. Esto último; inhibición del iniciador y obtención de cadenas de polímeros de mayor peso molecular por la presencia de una arcilla ha sido reportado en hidrogeles híbridos por Strachota *et al.*, 2015.

Tabla 22. Contenido de agua en los hidrogeles, calculados a partir DSC.

Hidrogel	%W _f	%W _b	%W _T	T _f (°C)	ΔH _f (J/g)
PAAm	15,7	76,1	91,8	-0,23	52,4
PF0	46,4	47,7	94,1	4,02	155,1

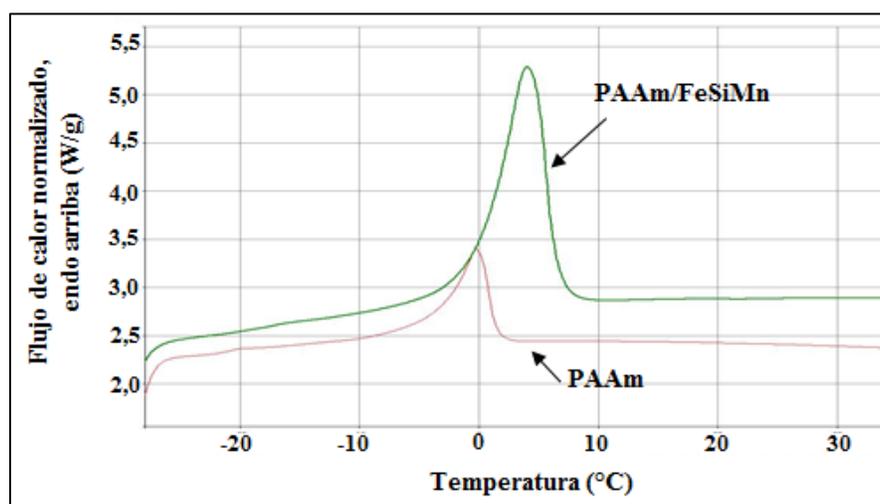


Figura 68. Termogramas DSC para el hidrogel de poliacrilamida (PAAm) y el hidrogel híbrido de poliacrilamida/FeSiMn (PAAm/FeSiMn) con 0,1% en masa de FeSiMn, hinchados en agua desionizada.

En la figura 69 se presentan los resultados obtenidos para los hidrogeles híbridos de poliacrilamida/LR, donde se aprecia que la ausencia de agua que pueda cristalizar en el

híbrido parece indicar que la adición del LR favoreció que el agua absorbida por el híbrido sea ahora de tipo I (Moreno *et al.*, 2017).

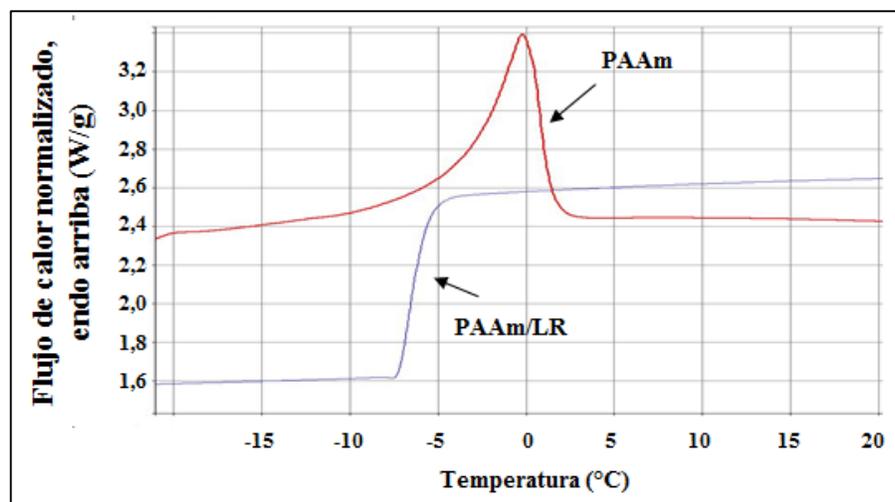


Figura 69. Termogramas DSC para el hidrogel de poliacrilamida (PAAm) y el hidrogel híbrido de poliacrilamida/LR (PAAm/LR) con 0,1% en masa de LR, hinchados en agua desionizada.

Evaluación de las propiedades mecánicas

Análisis por reología dinámica

En la figura 70 se muestran los resultados obtenidos del análisis reológico de los hidrogeles. Como puede observarse el módulo de elasticidad (G') se incrementa al aumentar el contenido de la fase inorgánica en los hidrogeles híbridos. El módulo de elasticidad es una medida de la rigidez del material. Los resultados indican que los hidrogeles con mayor contenido de lodo rojo son capaces de soportar mayores esfuerzos sin sufrir una deformación irreversible. Esta propiedad está directamente relacionada a la estructura de los hidrogeles y al papel de la fase inorgánica en la misma. Los resultados pueden explicarse en función de los planteamientos realizados y la estructura propuesta: El lodo rojo actúa como entrecruzante multifuncional mediante interacciones físicas tipo puentes de hidrógenos entre ambas fases y ocasionalmente interacciones químicas (estas últimas ocurren en menor medida). Otros autores también han reportado que un incremento en el contenido de la fase inorgánica conlleva a aumentar la tenacidad de los hidrogeles híbridos, esto debido a la formación de aglomerados y el incremento en

cantidad de interacciones presentes entre ambas fases, las cuales facilitan la disipación de la energía evitando que el material falle (Sriya *et al.*, 2013). De esta forma el lodo rojo podría contribuir no solo a incrementar la rigidez del material sino también su tenacidad.

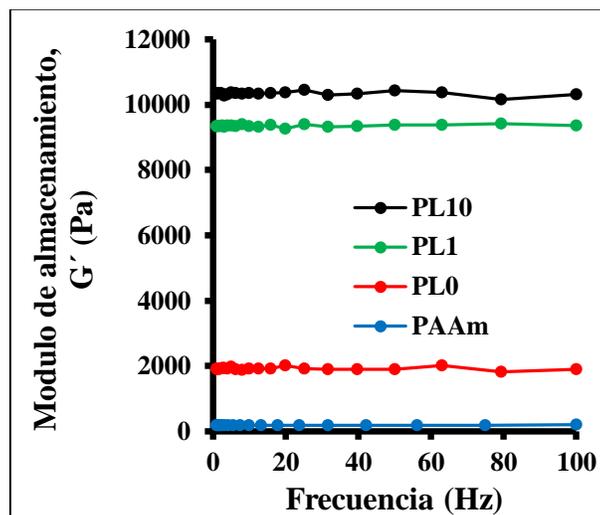


Figura 70. Barrido de frecuencia a deformación constante de 2% para los hidrogeles híbridos con diferente porcentaje en masa de lodo rojo.

El estudio de los parámetros de red de los hidrogeles y el efecto entrecruzante de las fases inorgánicas se evaluó mediante la teoría de elasticidad de cauchos (datos reológicos) y la teoría de Flory-Rehner (datos de absorción). La ecuación 33 deducida de la teoría de elasticidad de cauchos ha sido empleada por otros autores para analizar la presencia de “nanofillers” en matrices orgánicas que forman hidrogeles híbridos (Sriya *et al.*, 2013):

$$G' = N^*RT \quad (\text{Ec. 33})$$

donde N^* , es la concentración efectiva de cadenas elásticas en el gel (o número de sitios entrecruzados por unidad de volumen, densidad de entrecruzamiento efectiva); R es la constante universal de gases ideales y T , es la temperatura (K). La ecuación anterior asume que las cadenas elásticas se deforman de acuerdo al modelo de la “*affine network theory*”(ANT), donde los puntos de entrecruzamientos tienen posiciones fijas dentro de la red.

La ecuación de Flory-Rehner permitió estimar la masa molar promedio (\overline{M}_c) de las cadenas de polímero que se encuentran entre dos puntos entrecruzantes, mediante la ecuación 34 (Thakur *et al.*, 2011):

$$\frac{1}{\overline{M}_c} = \frac{\frac{\bar{v}}{V_1} [\ln(1-V_{2s}) + V_{2s} + \chi V_{2s}^2]}{V_{2s}^{1/3} - \frac{V_{2s}}{2}} \quad (Ec. 34)$$

Donde: \bar{v} , es el volumen específico del polímero (cm^3/g); V_1 es el volumen molar del solvente; χ es el parámetro de interacción de Flory-Huggins (0,495, tomado de Polymer Data Handbook para el sistema poliacrilamida/agua a 25°C , (Mark, 1999)) y V_{2s} es la fracción volumétrica del polímero hinchado. La fracción volumétrica del polímero hinchado se estimó mediante la siguiente ecuación 35 (Rapado y Peniche, 2015):

$$V_{2s} = \left[1 + \frac{\rho_p}{\rho_{H_2O}} \left(\frac{m_s}{m_0} \right) - \frac{\rho_p}{\rho_{H_2O}} \right]^{-1} \quad (Ec. 35)$$

Donde ρ_p , es la densidad del polímero ($1,44 \text{ g/cm}^3$; tomado de Polymer Data Handbook para la poliacrilamida (Mark, 1999)); ρ_{H_2O} es la densidad del solvente (g/cm^3); m_s es la masa del hidrogel en equilibrio (g) y m_0 es la masa del xerogel (g). La densidad de entrecruzamiento efectiva (N^*) se determinó mediante la ecuación 36 (Thakur *et al.*, 2011):

$$N^* = \frac{\rho_p}{\overline{M}_c} \quad (Ec. 36)$$

La distancia entre dos puntos secuenciales de entrecruzamiento (ξ), se determinó mediante la ecuación 37 (Fariba *et al.*, 2010):

$$\xi = V_{2s}^{-1/3} \cdot l \cdot \left(\frac{C_n \cdot 2\overline{M}_c}{M_r} \right)^{1/2} \quad (Ec. 37)$$

Donde l , es la longitud del enlace C-C ($0,154 \text{ nm}$); C_n es la relación característica de Flory ($3,6\text{Mw}^{0,18}$; tomado de Polymer Data Handbook para la poliacrilamida 2,72 (Mark, 1999; Rapado y Peniche, 2015); M_r : Masa molar de la unidad repetitiva (g/mol).

El grado de entrecruzamiento del gel (X) se determinó mediante la ecuación 38:

$$X = \frac{M_0}{2\overline{M}_c} \quad (\text{Ec. 38})$$

Donde M_0 es la masa molar de la unidad repetitiva (g/mol). Y debido a que el hidrogel contiene agente entrecruzante, M_0 se determinó mediante la siguiente ecuación 39 (Saraydın *et al.*, 2004):

$$M_0 = \frac{n_{mo} \cdot M_{mo} + n_{AE} \cdot M_{AE}}{n_{mo} + n_{AE}} \quad (\text{Ec. 39})$$

Donde n_{mo} son los moles del monómero, M_{mo} es la masa molar del monómero; n_{AE} son los moles del agente entrecruzante y M_{AE} es la masa molar del agente entrecruzante.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 23 para el hidrogel convencional de poliacrilamida y los hidrogeles híbridos de poliacrilamida/lodo rojo. En la misma se aprecia una disminución en los valores de la masa molar promedio entre puntos entrecruzados (M_c) y la distancia entre puntos de entrecruzamiento secuenciales (ζ), así como aumentos en la densidad de entrecruzamiento efectiva (N^*) y el grado de entrecruzamiento (X) calculadas por ambas teorías para los hidrogeles híbridos; estas tendencias se manifiestan a medida que se incrementó el contenido de la fase inorgánica en los hidrogeles. Los resultados muestran la capacidad entrecruzante que tiene el lodo rojo a través de interacciones físicas (puentes de hidrógeno) y en menor medida químicas (enlace Si-O-C) con la matriz orgánica entrecruzada. Estas interacciones le aportan una mayor rigidez y tenacidad a los hidrogeles. Se estimó (ver apéndice F) que en el caso del hidrogel híbrido PL0 la fase inorgánica aporta en 90% del entrecruzamiento total que tiene el hidrogel, mientras que para el hidrogel PL10 este porcentaje alcanza el 98%.

Comparando los valores calculados para los parámetros de red por ambas teorías se observan diferencias en cuanto a la magnitud de los mismos, por ejemplo los valores de \overline{M}_c obtenidos mediante la teoría de elasticidad de cauchos van desde 2 (PL1 y PL10) a 4 veces (PL0) los valores obtenidos por la teoría de Flory-Rehner. Otros autores (Rapado y Peniche, 2015) evaluando ambos métodos en hidrogeles tipo copolímeros de poliacrilamida, también encontraron diferencias entre sus resultados, las cuales fueron

explicadas por la gran influencia y sensibilidad que tiene el parámetro de interacción de Flory- Huggings sobre la determinación de los valores de M_c , el cual con una pequeña variación causa grandes cambios en los resultados. En general se considera que los resultados obtenidos por la ecuación de Flory-Rehner sirven para conocer la tendencia en cuanto a la variación de la masa molar entre puntos entrecruzados (M_c) producto de la composición del hidrogel, pero los valores obtenidos a partir de la teoría de elasticidad de cauchos son los más confiables.

Tabla 23. Parámetros de la red del hidrogel calculados a partir de datos de absorción y datos reológicos para hidrogeles de poliacrilamida/lodo rojo.

Tipo de hidrogel	V_{2s}	Obtenidos a partir de teoría de Flory-Rehner				Obtenidos a partir de teoría de elasticidad de cauchos			
		\overline{M}_c (g/mol) $\times 10^5$	N^* (mol/m ³)	X $\times 10^{-4}$	ξ (nm)	\overline{M}_c (g/mol) $\times 10^5$	N^* (mol/m ³)	X $\times 10^{-4}$	ξ (nm)
PAAm	0,058	1,34	10,77	2,7	40	187	0,077	0,019	473
PL0	0,04	3,86	3,73	0,93	77	18,5	0,78	0,19	169
PL1	0,049	2,19	6,58	1,6	54	3,79	3,796	0,94	72
PL10	0,055	1,60	9,02	2,2	45	3,43	4,199	1,04	66

Analizando los índices de hinchamiento de los hidrogeles, se observa que en el caso de los híbridos los resultados están en concordancia con los módulos de almacenamientos medidos y los valores de densidad de entrecruzamiento efectiva calculados (N^*) a partir de la teoría de elasticidad de cauchos: se observa una disminución en Hp y un aumento en N^* , a medida que se incrementó el % de la fase inorgánica. No obstante el hidrogel convencional de poliacrilamida de acuerdo a los planteamientos realizados al tener un menor valor de N^* (en comparación con los híbridos) su índice de hinchamiento debería superar a todos los híbridos, pero los resultados muestran lo contrario (ver figura 59, los híbridos PL0 y PL1 tienen mayor capacidad de absorción que el hidrogel convencional), en este caso pareciera prevalecer el carácter hidrofílico que aporta el lodo rojo sobre su capacidad para formar puntos de entrecruzamientos físicos. Cabe resaltar que esta tendencia: a bajas concentraciones de la fase inorgánica se observa un incremento en la absorción de los hidrogeles híbridos respecto al hidrogel convencional y a medida que se incrementa el porcentaje de fase inorgánica la capacidad de absorber agua sufre una

disminución, ha sido reportada en los hidrogeles híbridos por otros investigadores (Okay y Oppermann, 2007).

Esta aparente discrepancia en los resultados obtenidos puede explicarse también bajo los fundamentos de la nueva teoría de elasticidad de los hidrogeles propuesta recientemente por Zhong *et al.*, 2016 (*real elastic network theory, RENT*), la cual a diferencia de las teorías de la red afín (*affine network theory, ANT*) y red fantasma (*phantom network theory, PNT*), toma en cuenta la presencia de los defectos topológicos moleculares y su impacto sobre la elasticidad del material. La ecuación general analítica que relaciona el módulo de almacenamiento (G') con los defectos topológicos moleculares es la siguiente:

$$\frac{G'}{V_0 kT} = \frac{f-2}{f} \left(1 - A_f n_{1,f} - B_f n_{2,f} - \sum_{l=3}^{\infty} C_{l,f} n_{l,f} \right) \quad (Ec. 40)$$

Donde V_0 , es la densidad del número total de hebras de polímeros (con defectos y sin defectos), equivalente a la densidad de entrecruzamiento efectiva (N^*), kT es la energía térmica, f es la funcionalidad de las uniones en la red, $n_{l,f}$ es el número promedio de defectos por unión; $n_{1,f}$ y $n_{2,f}$ corresponden al número promedio de defectos primarios y secundarios por unión respectivamente. A_f , B_f y $C_{l,f}$, están dados por las siguientes ecuaciones:

$$A_f = \begin{cases} \frac{5}{2}, & \text{si } f = 3 \\ \frac{4}{3}, & \text{si } f = 4 \\ \frac{2}{f-2}, & \text{si } f \geq 5 \end{cases} \quad (Ec. 41)$$

$$B_f = \frac{4(f-1)}{f^2(f-2)} \quad (Ec. 42)$$

$$C_{l,f} = \frac{4}{f} \left[\frac{1}{(f-1)^{2l-2}+1} + \frac{1}{(f-1)^{2l-2}-1} \right] \quad (Ec. 43)$$

En la investigación realizada por Zhong *et al.* los resultados predichos mediante la *RENT* se ajustan de manera muy precisa a los resultados obtenidos experimentalmente, estos se muestran en la figura 71, donde también se incluye el comportamiento elástico

predicho por la *teoría de la red afín (ANT)* y la *teoría de la red fantasma (PNT)* (Zhong *et al.*, 2016).

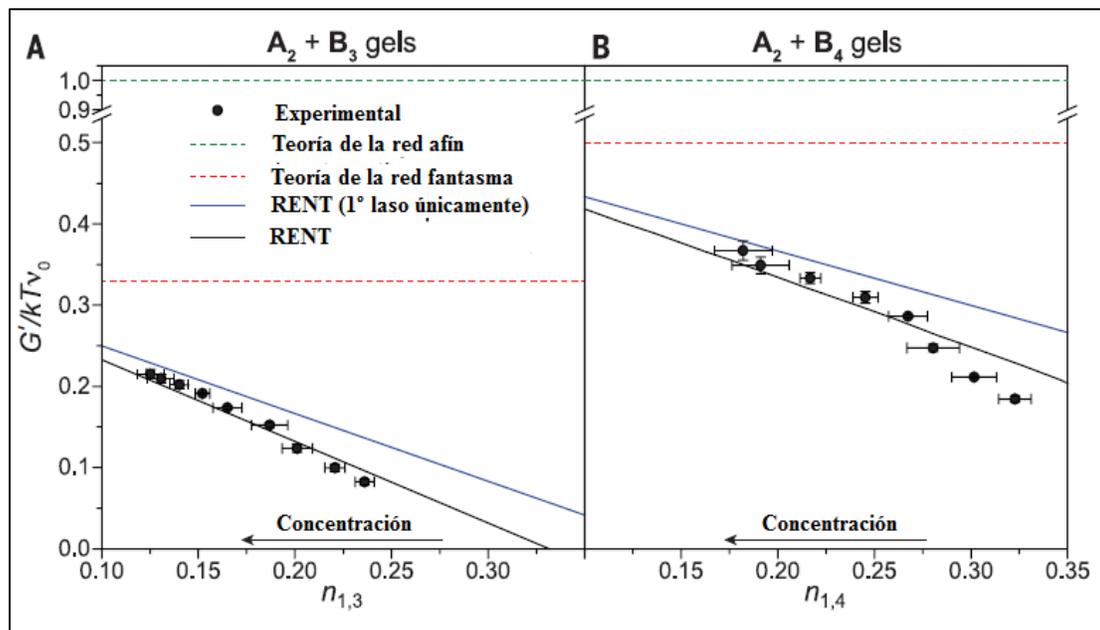


Figura 71. Módulo elástico predicho por la *RENT*. Comparación de los valores de G'/kTV_0 determinados experimentalmente (círculos negros), con los predichos por la teorías: red afín (línea punteada verde), red fantasma (línea punteada roja), *RENT* tomando en cuenta únicamente defectos primarios (línea azul), *RENT* tomando en cuenta los defectos primarios, secundarios y terciarios (línea negra). (a) red con $f=3$, (b) red con $f=4$. (Zhong *et al.*, 2016).

Con base en la *RENT* se observa que la presencia de defectos moleculares no tomadas en cuenta por la *ANT* y *PNT*, causa que los valores de densidad de entrecruzamiento efectiva (N^*), calculados por estas últimas teorías sean menores a los valores reales presentes en el material. Esto explica por qué el HG de poliacrilamida (PAAm) aunque posea un valor de $N^* = 0,077 \text{ mol/m}^3$ (calculado en base a la *ANT*) tiene un índice de hinchamiento inferior que los hidrogeles híbridos, por ejemplo PL0, que tiene $N^*=0,78 \text{ mol/m}^3$. Es decir la densidad de entrecruzamiento efectiva real en el hidrogel de poliacrilamida, es mayor a la calculada y reportada en la tabla 23.

Si se analizan los hidrogeles híbridos de poliacrilamida/LR en base a la *RENT*, resalta que un factor clave a considerar en el comportamiento elástico de estos hidrogeles es la

alta funcionalidad que tendría la fase inorgánica como agente entrecruzante, muy superior a la funcionalidad de la N,N´metilénbisacrilamida ($f=4$). Aunque no es posible aplicar directamente la *RENT* a los híbridos porque no se conoce con exactitud el número promedio de defectos primarios por unión (n_{1f}), a fin de estudiar el comportamiento elástico de geles formados con agentes entrecruzantes con una alta funcionalidad (como es el caso de los hidrogeles híbridos que contienen arcillas) se aplicó la ecuación 40 en el rango de valores de n_{1f} utilizado por Zhong *et al.*, tomando en cuenta únicamente el impacto de los defectos primarios sobre el módulo de elasticidad y variando la funcionalidad de la arcilla. Los resultados se muestran en la figura 72, se aprecia que a medida que aumenta la funcionalidad del agente entrecruzante el impacto de los defectos topológicos moleculares sobre el módulo de almacenamiento se va reduciendo, a tal punto que con funcionalidades de 300, 500 y 1000 (que podrían encontrarse en una arcilla) los valores predichos por la *RENT* son muy cercanos a los que predicen la ANT y PNT. De acuerdo a la *RENT* el número de defectos topológicos se va reduciendo proporcionalmente a la funcionalidad del agente entrecruzante y la concentración del mismo. Esto demuestra que a diferencia del valor calculado de N^* para el hidrogel convencional, los valores obtenidos para los hidrogeles híbridos (PL0, PL1 y PL10, tabla 23) se encuentran más cercanos de los valores que realmente poseen los materiales.

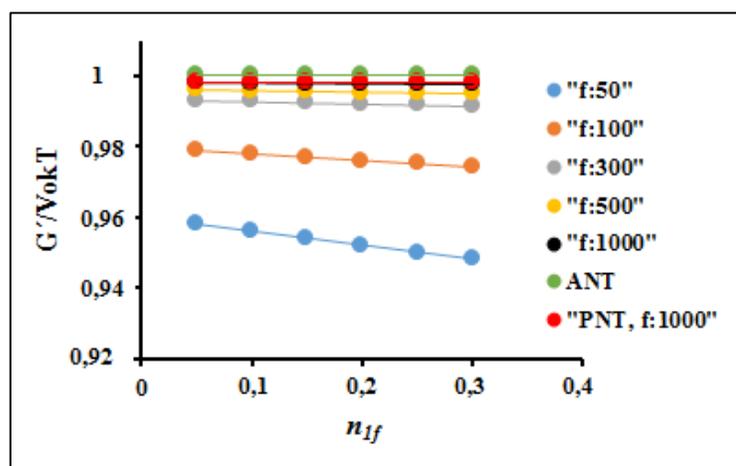


Figura 72. Comparación de los valores de G'/kTV_0 , obtenidos teóricamente para agentes entrecruzantes con alta funcionalidad, calculados considerando únicamente los

defectos topológicos primarios. Se incluyen los valores predichos por las teorías de la red afín (línea verde) y red fantasma (línea roja).

Análisis de microdureza

La dureza del material se define como la resistencia a la deformación de la superficie. En materiales polímeros se ha establecido una relación entre la dureza y otras propiedades como la temperatura de transición vítrea y el módulo de almacenamiento, debido a que estas propiedades dependen de la estructura del material y específicamente de las interacciones intramoleculares e intermoleculares (Zamfirova *et al.*, 2003).

Una estructura más compacta ofrece mayor resistencia a la deformación, y esta estructura más compacta pudiera estar asociada a un mayor número de enredos moleculares en el polímero o a una mayor cantidad de entrecruzamiento físico. Por lo expuesto previamente se conoce que al aumentar el contenido de la fase inorgánica también se incrementa la densidad de entrecruzamientos en los hidrogeles híbridos, lo cual, conduciría a una mayor microdureza en estos materiales, que se manifiesta de manera significativa cuando se compara en la figura 73 el hidrogel convencional de poliacrilamida (18 ± 2 MPa) con los híbridos que tienen 10 % de fase inorgánica (PL10 (30 ± 3 MPa); PLH10 (33 ± 4 MPa); PF10 (30 ± 5 MPa); PFH10 (26 ± 4 MPa)). También resalta que la microdureza del hidrogel híbrido sintetizado sin el agente entrecruzante químico presentó la mayor microdureza (44 ± 5 MPa).

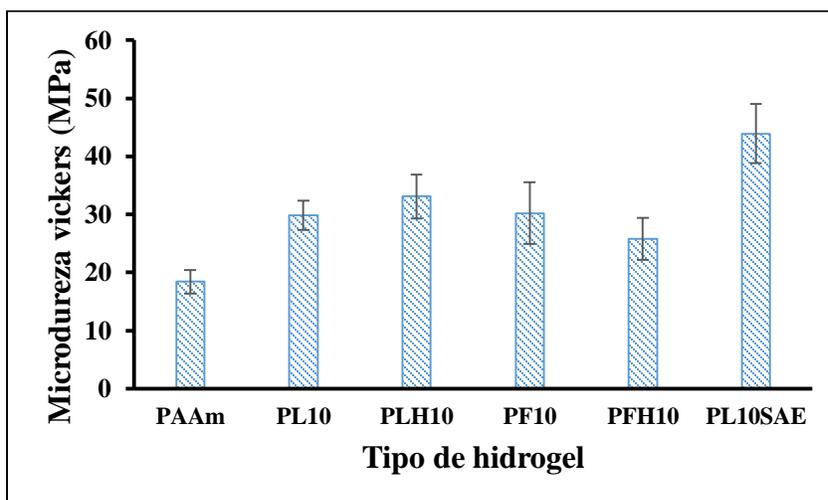


Figura 73. Microdureza Vickers de los hidrogeles híbridos modificados y sin modificar, con 10 % de arcilla.

Otros autores han obtenido una relación de proporcionalidad entre la microdureza y el contenido de arcilla en geles híbridos de montmorillonita (Urbano *et al.*, 2013). Así mismo se ha reportado en geles convencionales un incremento en la microdureza cuando se aumentó el entrecruzamiento físico en la red del gel semi-IPN de poli(acrilamida)/poli(ácido acrílico) (Simeonov *et al.*, 2016). En la figura 74 se presenta la microdureza de los hidrogeles híbridos en función del contenido de la fase inorgánica.

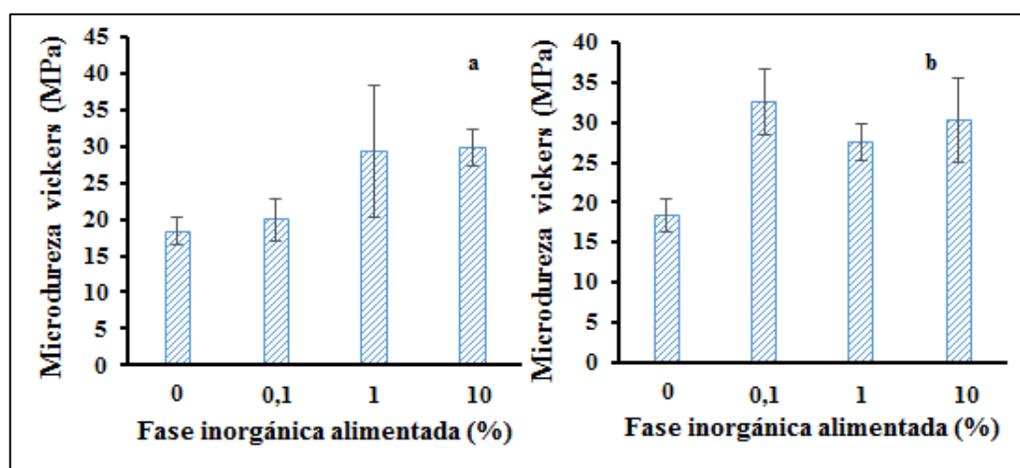


Figura 74. Microdureza Vickers de los hidrogeles híbridos en función del contenido de arcilla: a) hidrogeles híbridos de poli(acrilamida)/LR, b) hidrogeles híbridos de poli(acrilamida)/FeSiMn.

Ensayos cualitativos

En la figura 75 se presentan fotografías de una prueba cualitativa realizada para apreciar los cambios en las propiedades mecánicas de los hidrogeles sintetizados (los hidrogeles fueron previamente hinchados en agua por 48 h). Los HG se sometieron a compresión mediante discos con una masa de 1,3 kg cada uno. Durante la prueba se fue incrementando la cantidad de discos consecutivamente luego de 10 segundos de compresión. Se apreció que todos los hidrogeles soportaron la compresión de 3 discos sin daño visual aparente, sin embargo, al ser comprimidos por 4 discos, se observó que los hidrogeles de poli(acrilamida) (PAAm) y poli(acrilamida)/MT (PAAm/MT) fallaron,

mientras que los hidrogeles de poliacrilamida/lodo rojo (PAAm/LR) y poliacrilamida/finos de ferrosilicomanganeso (PAAm/FeSiMn), permanecieron intactos sin daño aparente. Las observaciones realizadas complementan los resultados reológicos obtenidos para los hidrogeles de PAAm/LR, y ambos indican que se logró una mejora en las propiedades mecánicas de los hidrogeles cuando se incorporaron las fases inorgánicas de el LR y los FeSiMn. En el caso de la adición de MT la pastilla del hidrogel falló en menor proporción que la de PAAm, pero fue menos eficiente que el LR y los FeSiMn.

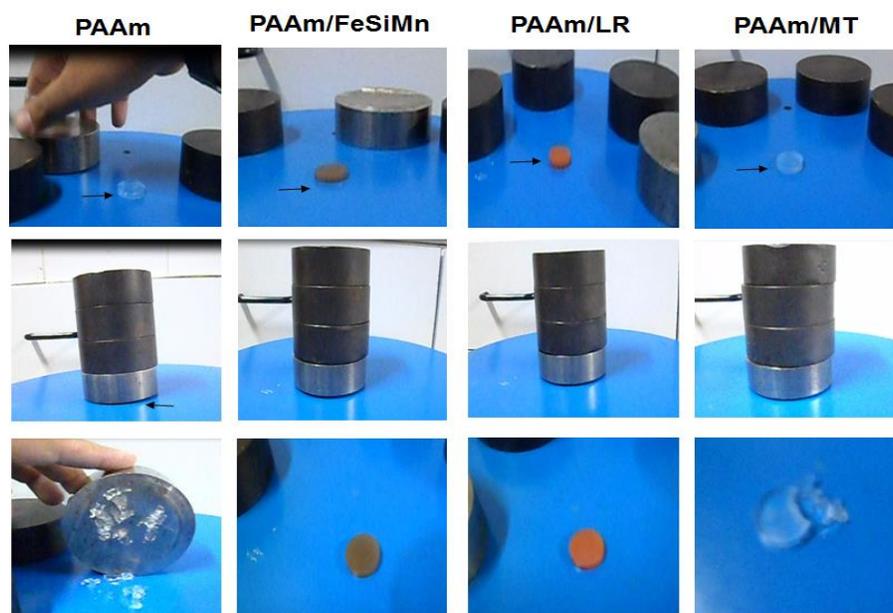


Figura 75. Fotografías de algunos de los hidrogeles sintetizados sometidos a compresión, cada disco tiene una masa de 1,3 kg.

Para estudiar si la mejora en las propiedades observadas se debía a un aumento en la concentración de sitios entrecruzados químicamente, se realizó el mismo ensayo para los hidrogeles híbridos sintetizados con una mayor concentración del agente entrecruzante (5% de NNMBA), las observaciones realizadas muestran que los hidrogeles que contienen una mayor densidad de reticulación química son quebradizos y frágiles, mostrando señales de daño inclusive al ser comprimidos por un solo disco, este fue el caso del hidrogel de poliacrilamida/FeSiMn (PF1 AE). Esto pone de manifiesto que las

mejoras en las propiedades mecánicas se alcanzan principalmente por la presencia de entrecruzamientos físicos entre ambas fases.

En la figura 76 se observa al hidrogel híbrido entrecruzado físicamente (PL10SAE), mostrando resistencia al corte por nylon igualmente recuperó su forma luego de ser comprimido varias veces.



Figura 76. Fotografías del hidrogel híbrido de poliacrilamida/lodo rojo (PL10SAE) mostrando resistencia al corte por nylon.

Durante la manipulación del hidrogel físico de poliacrilamida/LR se observó que el mismo luego de ser cortado podría ser unido libremente, mostrando buena adhesión hacia si mismo y hacia otras superficies de contacto. Debido a esto, se planteó evaluar cualitativamente las características autorreparables (self-healing) del material. Para lo cual, posterior al corte, las pastillas cilíndricas del material (5 pastillas) se volvieron a colocar en contacto durante 24 h a temperatura ambiente. Al transcurrir este tiempo, el material unido se colocó en agua desionizada. En la figura 77 se muestran las observaciones realizadas y a continuación se describen:

- *Inicial:* el hidrogel luego de unirse y sumergirse en agua desionizada no dió muestras de separación (el material fue agitado).
- *24 h en agua desionizada:* la longitud del material pasó desde 2,5 cm hasta 4,5 cm y tal como se aprecia en la figura 77c, en este tiempo el material fue sostenido sin

apoyo mediante un hilo, sin dar muestras de separación de las partes unidas; en la figura 77d se observa que el material unido muestra resistencia al corte

- *54 h en agua desionizada*: el material alcanza una longitud de 8,5 cm aproximadamente y una de sus partes empieza a dar muestras de separación (figura 77e), no obstante aún es capaz de resistir su propio peso sin separarse, cuando es sostenido sin apoyo (figura 77f).
- *96 h en agua desionizada*: de las 5 pastillas que se unieron inicialmente, 2 se separaron, mientras que las otras 3 permanecieron unidas sin dar muestra visual de separación, incluso es difícil distinguir las uniones entre ellas en el hidrogel hinchado estas se muestran en la figura 77f y 77h. En este tiempo las pastillas cilíndricas del hidrogel pasaron de un diámetro inicial de 0,74 cm a un diámetro final de 4,34 cm; aumentando sus dimensiones aproximadamente 6 veces.

Las observaciones realizadas indican que el hidrogel híbrido entrecruzado físicamente si posee características de material autorreparable, ya que luego de 96 h de ser manipulado y sometido a ensayos, los cortes iniciales realizados fueron parcialmente restaurados, soportando el proceso de absorción de agua que genera la expansión del hidrogel. Es de resaltar que en ocasiones las características autorreparables en hidrogeles son “activadas” por cambios en el ambiente como por ejemplo la temperatura (Sriya *et al.*, 2013) o el pH (Phadke *et al.*, 2012), en este caso la superficie de contacto se generó en condiciones ambientales. El mecanismo mediante el cual los hidrogeles son capaces de auto repararse está ligado a las características reversibles de los enlaces físicos que forman la red del material, principalmente tipo puentes de hidrógeno, no obstante pueden estar presentes otros tipos de enlaces físicos, como enlaces iónicos, enlaces generados por fuerzas de Van-der-Waals o por interacciones hidrofóbicas. No obstante otros investigadores en hidrogeles físicos de poliacrilamida con nanofillers, han propuesto que el mecanismo mediante el cual se autorreparan los hidrogeles es por la formación nuevamente de los enredos de las cadenas poliméricas sobre la superficie cortada, debido a la fisiosorción reversible de la poliacrilamida sobre las partículas del nanofiller (Sriya *et al.*, 2013).

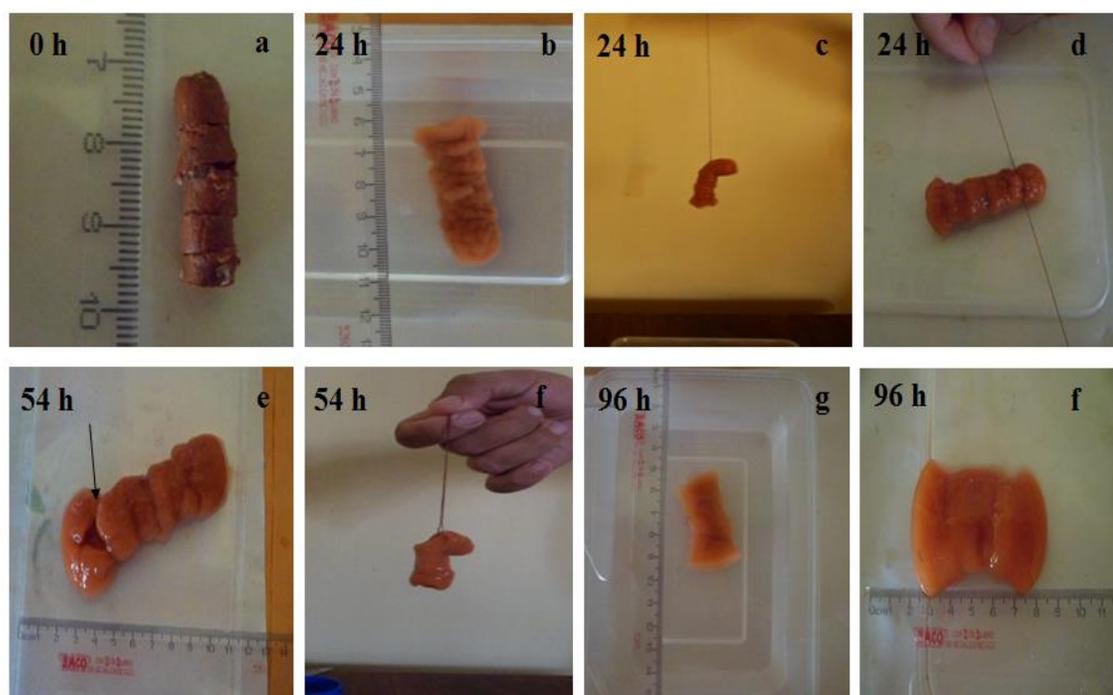


Figura 77. Fotografías del hidrogel híbrido de poli(acrilamida)/lodo rojo (PL10SAE): a) unión de 5 pastillas luego de ser cortado, b) hinchado en agua después de 24 h, c) manteniendo su consistencia al ser sostenido sin apoyo, luego de estar en contacto con agua 24 h, d) mostrando resistencia al corte luego de estar en contacto con agua 24 h, e) dando muestra de separación de una de las pastillas posterior a estar sumergido en agua desionizada por 54h, f) mantenido su consistencia al ser sostenido sin apoyo, luego de estar en contacto con agua 54 h, g) y h) hidrogel en contacto con agua desionizada por 96 h, 3 pastillas permanecen unidas.

Absorción de Iones en los Hidrogeles

Índice de hinchamiento en las soluciones iónicas

El proceso de absorción de iones en los hidrogeles se puede conducir o desarrollarse de dos formas, en una de ellas los iones absorbidos interactúan 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. 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 interactuar 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.

En la figura 78 se presenta el índice de hinchamiento de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en soluciones de iones Co^{2+} de diferentes concentraciones, tal como se observa existe una disminución del índice de hinchamiento a medida que aumenta la concentración de iones en la solución, lo cual es atribuido a la naturaleza ionizable de los grupos carboxílicos, los cuales generan especies aniónicas ($-\text{COO}^-$) que en ausencia de iones se repelen y contribuyen a la expansión de la red pero en presencia de cationes pueden interactuar electrostáticamente con estos formando entrecruzamientos iónicos en el material. Ya que el índice de hinchamiento del hidrogel de PAAm no se ve afectado significativamente por la presencia de iones en el medio, se demostró que la especies aniónicas que participan son las del comonomero ácido del AI.

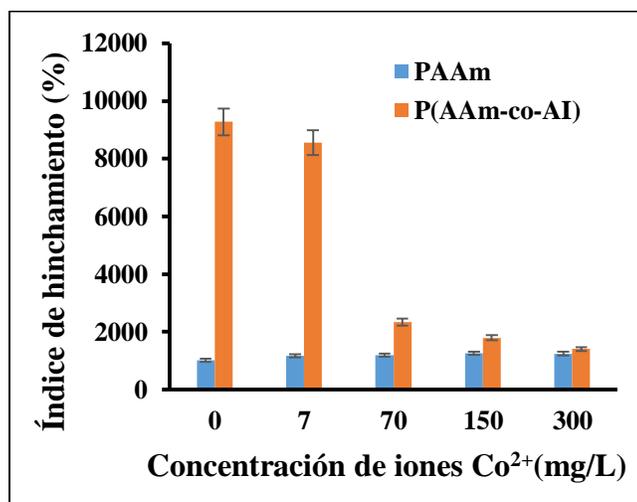


Figura 78. Índice de hinchamiento en soluciones de iones Co^{2+} de los hidrogeles convencionales de poliacrilamida y poli(acrilamida-co-ácido itacónico), %AI=10.

En la figura 79 se aprecia visualmente este efecto y la reducción que ocurre en las dimensiones del material cuando interactúa con cationes como el Co^{2+} (figura 79a) y el Fe^{2+} (figura 79b). La coloración de los hidrogeles evidencia la absorción del ion en el material.

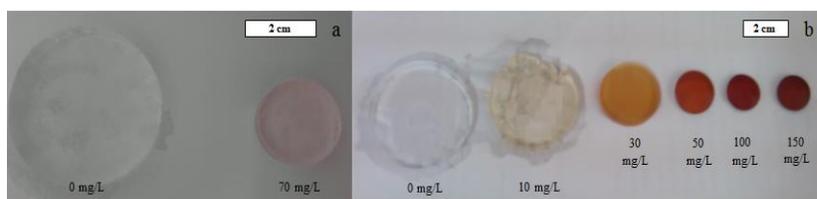


Figura 79. Fotografías del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (%AI=10), luego de alcanzar el equilibrio en soluciones iónicas de diferentes concentraciones: a) Soluciones de iones Co^{2+} y b) soluciones de iones Fe^{2+} .

En la figura 80 se presentan los resultados de absorción para los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico), esta vez en presencia de iones Ca^{2+} . A medida que se incrementó la concentración de iones Ca^{2+} el hinchamiento máximo de los copolímeros disminuyó, indicando el entrecruzamiento iónico que ocurre cuando interaccionan los iones Ca^{2+} y los grupos hidrófilos ácidos del hidrogel. Además está el efecto de apantallamiento que generan los cationes sobre los grupos carboxílicos del ácido itacónico COO^- . Rezanejade *et al.*, 2010. han reportado resultados similares, indicando que el entrecruzamiento iónico puede ocurrir entre cationes polivalentes y los grupos ionizados del hidrogel. Se nota que este efecto se magnificó en el copolímero con 20% de ácido itacónico. Es importante destacar en la figura 80 que nuevamente los resultados obtenidos para el hidrogel de poli(acrilamida) muestran que su capacidad de absorción de agua tampoco es afectada por la presencia de iones Ca^{2+} , lo cual corrobora que los iones Ca^{2+} interaccionan principalmente con los grupos ionizados del ácido itacónico.

Diversos trabajos han propuesto un mecanismo donde se indica la coordinación que podría existir entre iones metálicos divalentes y los grupos aniónicos de un hidrogel: por ejemplo entre el Cu^{+2} y un hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido maléico) (Rojas de Gascue *et al.*, 2007) y entre el Mg^{2+} y un hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido acrílico) (Rojas de Gascue *et al.*, 2010). Este mecanismo se puede utilizar para visualizar la formación del entrecruzamiento iónico producto de las interacciones de los cationes (Co^{2+} , Fe^{2+} y Ca^{2+}) y los grupos COO^- del ácido itacónico en los hidrogeles sintetizados.

La Figura 81 propone un esquema análogo para representar las interacciones de estos cationes con la estructura del hidrogel de poli(AAm-co-AI).

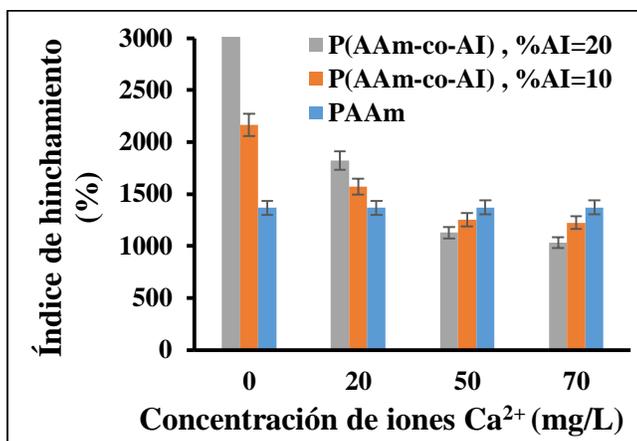


Figura 80. Índice de hinchamiento en soluciones de iones Ca²⁺ de los hidrogeles convencionales de poli(acrilamida) y poli(acrilamida-co-ácido itacónico).

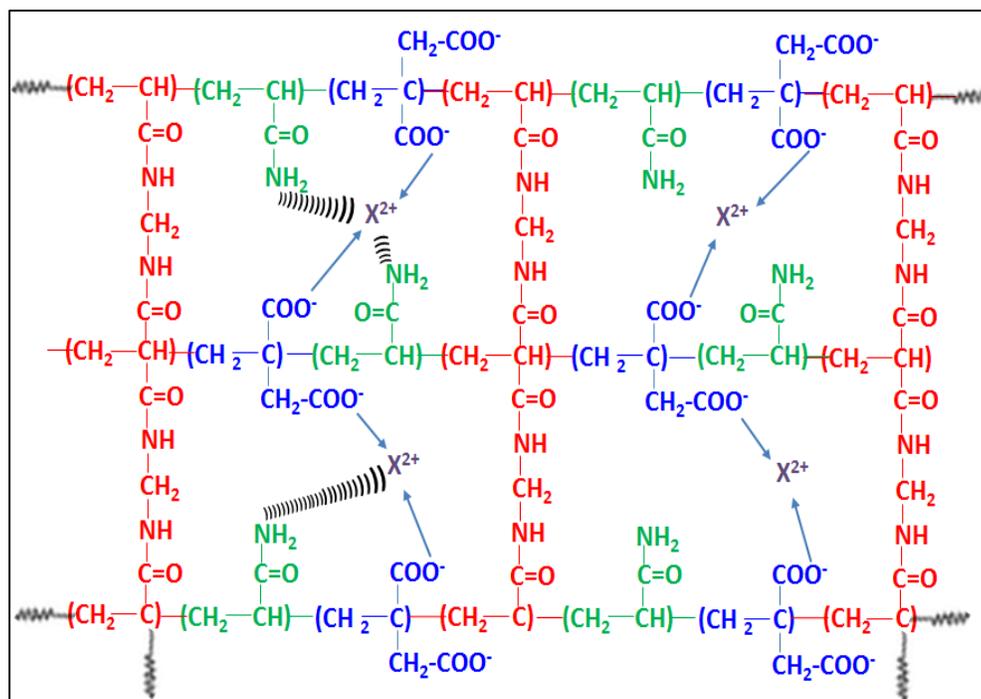


Figura 81. Representación de la estructura propuesta para el hidrogel de poli(AAm-co-AI) interaccionando con los cationes, X²⁺ representa a: Ca²⁺, Co²⁺ o Fe²⁺. Se evaluó el efecto de la concentración de iones Co²⁺ y Fe²⁺ en soluciones sobre la capacidad de absorción de agua de los hidrogeles híbridos sintetizados (poliAAm/LR,

poliAAm/FeSiMn y poliAAm/MT). En estos hidrogeles no se apreció una tendencia definida como la observada en el caso de los hidrogeles convencionales de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) (ver figura 82). Sus 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 hidrofiliidad 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 (Adeyemo *et al.*, 2015) y cationes de metales pesados como el Ni^{2+} (Adeodato *et al.*, 2016). Así mismo la característica adsorbente del lodo rojo también ha sido documentada en ese contexto (Milenkovic *et al.*, 2016; Pichinelli *et al.*, 2017). 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 (Santos *et al.*, 2016). 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.

Las interacciones entre los minerales presentes en los materiales arcillosos (ejemplo: Fe_2O_3 , Al_2O_3) y los átomos con alta densidad electrónica de la poli(acrilamida) (N y O),

generan un mayor grado de entrecruzamiento físico que se refleja como una disminución en el Hp de los hidrogeles híbridos modificados (figura 83), y que se obtiene independientemente del medio de estudio.

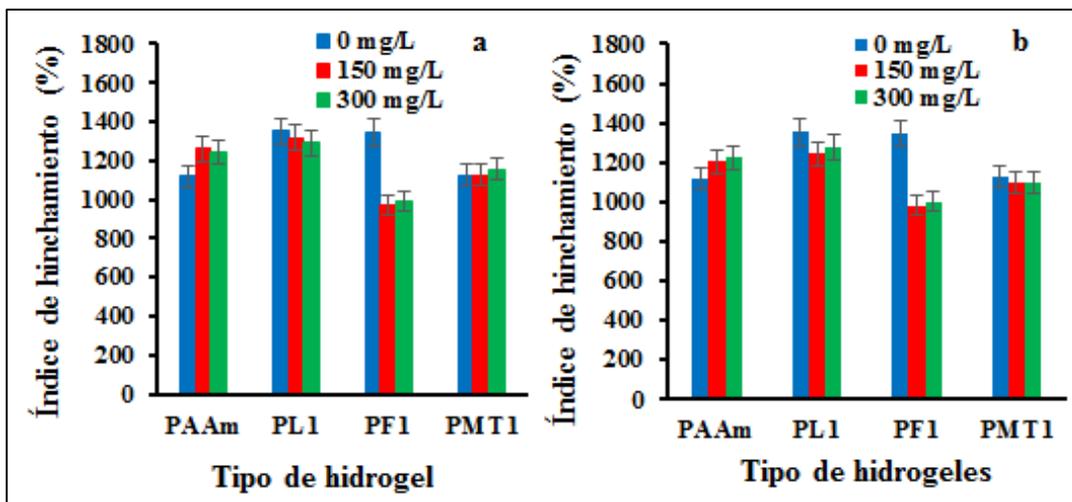


Figura 82. Efecto de la concentración de iones divalentes metálicos sobre el índice de hinchamiento de los diferentes hidrogeles híbridos: a) soluciones de iones Co^{2+} , b) soluciones de iones Fe^{2+} .

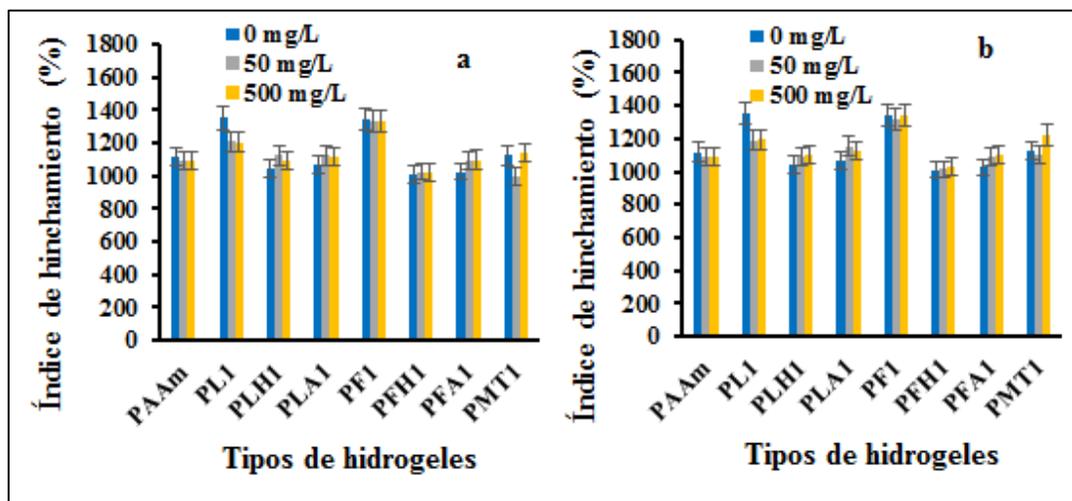


Figura 83. Efecto de la concentración de iones divalentes metálicos sobre el índice de hinchamiento de los hidrogeles híbridos modificados: a) soluciones de iones Co^{2+} , b) soluciones de iones Fe^{2+} .

Absorción de iones en los hidrogeles

Para la determinación de la cantidad de iones absorbida por el hidrogel se utilizó el método de elución, en el cual, la cantidad de iones absorbidos es eluida en una solución ácida (1 mol/L de HNO_3) mediante un intercambio catiónico. Se escogió esta metodología para minimizar el error asociado al cambio del volumen de la solución final (solución luego de estar en contacto con el hidrogel) que es generado por la cantidad de agua que absorbe el hidrogel, esta metodología ha sido reportada en hidrogel tipo copolímeros sintetizados a base de monómeros ácidos (Rodríguez y Katime, 2003).

En la figura 84 se presenta la absorción de iones Co^{2+} en el hidrogel de poli(AAm-co-AI) (%AI=10) en función de la concentración inicial de la solución, se observa que a medida que se incrementa la concentración de iones en el medio la cantidad absorbida por el polímero también aumenta; mientras más alta sea la concentración de iones mayor será el gradiente de concentración entre la solución y el polímero y esto facilita la difusión de los iones hacia el interior del hidrogel.

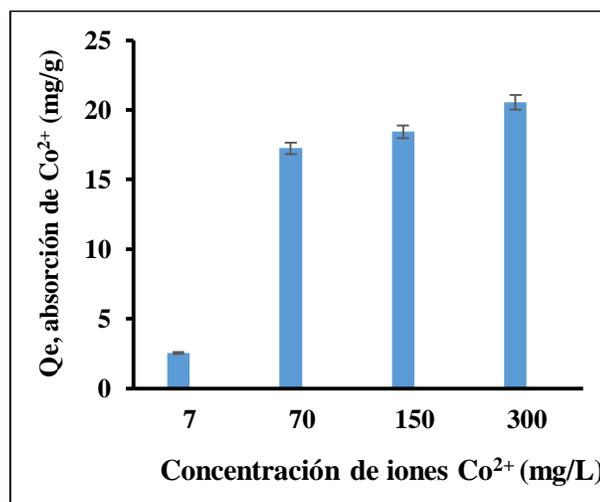


Figura 84. Absorción de iones Co^{2+} a diferentes concentraciones de la solución en el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico), %AI=10.

La capacidad de absorción de iones de los hidrogel híbridos de PAAm/LR y PAAm/FeSiMn también fue estudiada por elución con solución ácida, luego de permanecer en contacto 5 días con soluciones de iones Co^{2+} y Fe^{2+} de concentración 500 mg/L; sin embargo, se observó que posterior a la elución y la deshidratación los polímeros tenían el color característico de los iones que fueron absorbidos (figura 85),

indicando que el proceso de elución no fue completo, por esto se infiere que posiblemente los hidrogeles híbridos no poseen grupos ionizables libres como los encontrados en el ácido itacónico, debido a que los grupos que aporta la fase inorgánica se encuentran apantallados o interaccionando con las macromoléculas de poli(acrilamida), de algún modo esto afecta el proceso de elución de los iones absorbidos por el hidrogel. Al respecto se ha reportado el uso de diferentes agentes de regeneración para materiales híbridos tipo polímero arcilla, los cuales en algunos casos requieren de la aplicación de varios ciclos de regeneración para alcanzar una alta desorción, a continuación se mencionan (Unuabonah y Taubert, 2014): a) mezcla de NaOH y NaCl, b) HCl 0,1 mol/L, c) HNO₃ 0,1 mol/L, d) CH₃COONa, d) NaCO₃, e) NaHCO₃, f) agente de Fenton, g) reactivación térmica (entre 200-1000 °C), h) solventes orgánicos, entre otros. La eficacia del tratamiento aplicado para la regeneración dependerá de la naturaleza química tanto del híbrido como del catión.

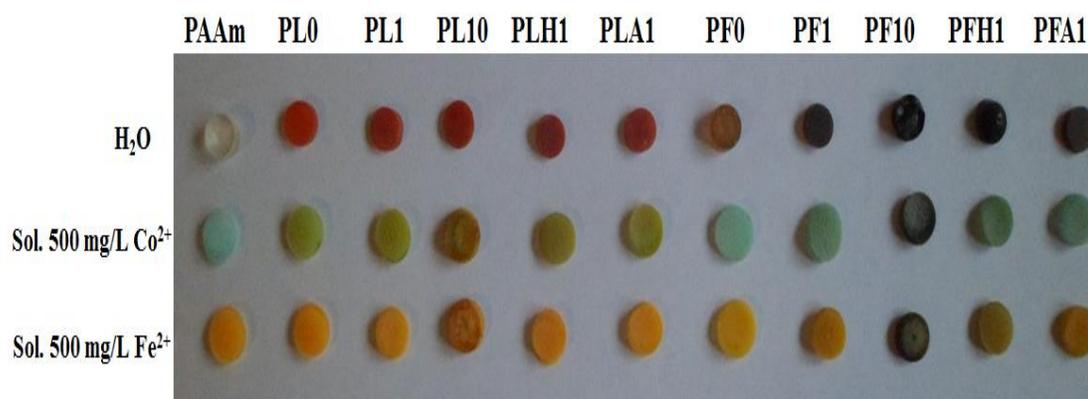


Figura 85. Fotografía tomada a los hidrogeles luego de estar en contacto con las soluciones de Co²⁺ y Fe²⁺ y posterior a su regeneración en 30 mL de solución de HNO₃ de concentración 1 mol/L por 2h (la primera fila corresponde a los xerogeles que no estuvieron en contacto con las soluciones de iones).

En la figura 86 se presenta la absorción de Co²⁺ en los hidrogeles estimada con base en los iones que fueron eluidos en las soluciones ácidas, en algunos casos la absorción supera los 5 mg/g. La poca absorción en algunos materiales (PL10 y PFA) se atribuye a que parte de los iones no se eluyeron en la solución ácida, quedando remanentes en el

material. De lo que se infiere que las interacciones que forman con el Co^{2+} son más fuertes

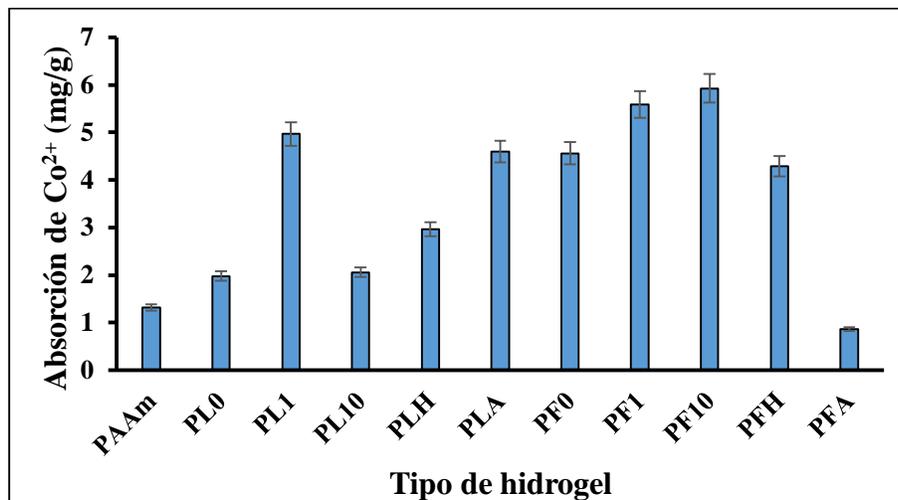


Figura 86. Absorción de Co^{2+} en los hidrogeles híbridos, estimada en base a la cantidad de ion eluida en la solución ácida de HNO_3 de concentración 1 mol/L.

Por lo expuesto anteriormente, 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 87 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 el mismo comportamiento que se observa en el hidrogel de P(AAm-co-AI), 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. Se resalta que para las concentraciones de 150 mg/L y 300 mg/L el valor de Q_e calculado

para cada hidrogel supera al valor obtenido mediante elución con solución de HNO_3 (figura 86), lo cual está en concordancia con lo expuesto sobre que la elución con HNO_3 no extrae todos los iones absorbidos por los hidrogeles híbridos. Es conocido que la presencia de grupos amidas en el material pueden interaccionar con los iones de metales pesados presentes en solución mediante enlaces de coordinación (Prasad *et al.*, 1998; Pourjavadi *et al.*, 2015), del mismo modo las fases inorgánicas utilizadas (lodo rojo y finos de ferrosilicomanganeso), están formadas por una variedad de minerales y óxidos metálicos, cada uno de los cuales puede presentar o no, afinidad química hacia cierto contaminante.

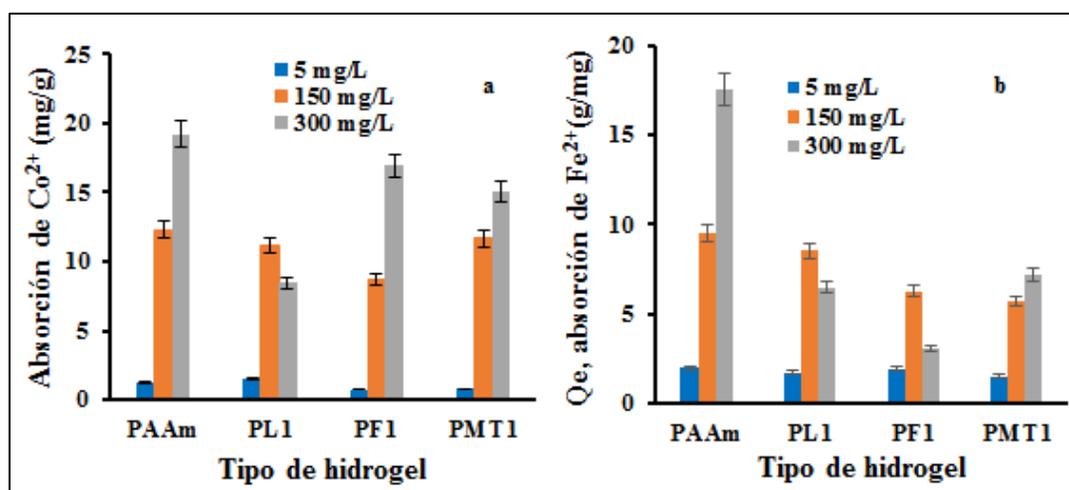


Figura 87. Absorción de iones en los hidrogeles híbridos en función de la concentración inicial de la solución: a) soluciones de iones Co^{2+} , b) soluciones de iones Fe^{2+} .

Los resultados presentados en la figura 88 corresponden a la absorción que tuvieron los hidrogeles híbridos de poliacrilamida/ FeSiMn en función del contenido de fase inorgánica utilizado en la síntesis. Comparando los valores de Q_e en los hidrogeles de poliacrilamida/ FeSiMn en absorción de Co^{2+} y Fe^{2+} , destaca la absorción de iones Fe^{2+} por parte del hidrogel PF10 y de iones Co^{2+} por parte del hidrogel PFH1.

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 (Collins *et al.* 2014). 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.

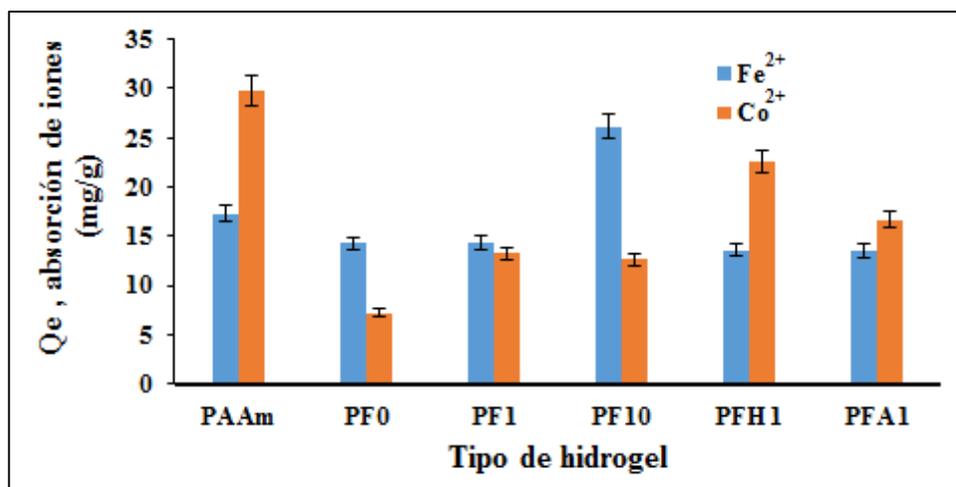


Figura 88. Absorción de iones Co^{2+} y Fe^{2+} en hidrogeles híbridos de PAAm/FeSiMn, en contacto con soluciones de concentración 500 mg/L del respectivo ion.

En esta sección se analizarán los datos obtenidos experimentalmente a partir de las isothermas de adsorción reportadas en la literatura, no obstante se hace la aclaratoria que de acuerdo a las características de los hidrogeles el término absorción es el más apropiado para describir el proceso de captación de iones desde un medio acuoso (la absorción es el proceso en el cual átomos, iones o moléculas de una sustancia entran en un material a través de todo su volumen, mientras que la adsorción es un fenómeno superficial que implica la acumulación de estas especies en la superficie del material. Aunque en muchos adsorbentes el adsorbato puede entrar en su interior pero el proceso sigue siendo “superficial” porque el tamaño de los poros lo permite). La utilización de las isothermas de adsorción permite obtener datos empíricos para describir y entender la naturaleza de este proceso, así como también los mecanismos involucrados. Cada uno de los modelos puede brindar información útil sobre este fenómeno. Por tal razón los datos experimentales tomados durante la absorción de iones Co^{2+} y Fe^{2+} fueron evaluados con base en las ecuaciones lineales de las isothermas de adsorción descritas en el apéndice E. En la tabla 24 se presentan los parámetros calculados para cada isoterma, así como el

coeficiente de correlación (R^2) obtenido en cada caso en la absorción de iones Co^{2+} . Como criterio de mejor ajuste se tomó el promedio de los coeficientes de correlación (R^2) de cada hidrogel, para cada una de las isothermas; R^2 promedio indica que el mejor modelo que describe el equilibrio de absorción de iones Co^{2+} sobre hidrogeles híbridos de PAAm/LR, PAAm/FeSiMn y PAAm/MT1, es el de Freundlich, ya que presentó los coeficientes de correlación más cercanos a 1 (PAAm= 0,9755; PL1= 0,8763; PF1= 0,9972; PMT1= 0,9888) en comparación con los otros modelos. En orden decreciente al promedio de R^2 calculado, le siguen los modelos de Halsey> Flory-Huggins> Harkins-Jura> Jovanovic> Redlich-Peterson> Temkin> Dubinin-Radushkevich >Lagmuir.

El modelo de Freundlich (ecuación E5), es posible que sea el que más se acerque a lo que sucede en los hidrogeles, ya que en este modelo la adsorción es no ideal y reversible, y no está restringido a la formación de una monocapa. Se ha reportado que el mismo puede ser utilizado para evaluar a través del factor de heterogeneidad (n) lo favorable del proceso de absorción. Se tiene establecido que valores de (n) comprendidos entre 1-10 indican que el proceso es favorable, en caso contrario es desfavorable (Ibrahim y Sani, 2014). Los valores de n obtenidos a partir de los datos experimentales se presentan en la tabla 24, y todos están en el rango entre 1-10, lo cual, evidencia que el proceso de absorción de iones Co^{2+} por los hidrogeles es favorable. También se tienen las siguientes condiciones: a) $1/n < 1$ indica una adsorción normal y b) $1/n > 1$ indica un proceso de adsorción cooperativa. En este sentido los resultados muestran un proceso de absorción normal, del mismo modo mientras más cercano a cero sea el valor de $1/n$, más heterogénea es la superficie (Shahbeig *et al.*, 2013).

El modelo de Halsey (ecuación E16) asume una adsorción multicapa del adsorbato sobre el adsorbente, y el ajuste de los datos experimentales a este modelo indica que el material adsorbente posee una porosidad heterogénea (Samarghandi *et al.*, 2009; Halsey, 1948).

Tabla 24. Parámetros de las isothermas obtenidas para los diferentes tipos de hidrogeles durante la absorción de Co^{2+} .

Isoterma	Parámetros (*)	Hidrogeles			
		PAAm	PL1	PF1	PMT1

Lagmuir	Q_{\max} (mg/g)	69,9	27,8	69,0	60,2
	K_L (L/mg)	0,001	0,003	0,001	0,001
	R^2	0,4442	0,3346	0,7122	0,7012

(*): ver apéndice E, para detalles de los parámetros característicos de cada modelo

Tabla 24. Parámetros de las isotermas obtenidas para los diferentes tipos de hidrogeles durante la absorción de Co^{2+} (continuación).

Isoterma	Parámetros (*)	Hidrogeles			
		PAAm	PL1	PF1	PMT1
Freundlich	N	1,27	1,65	1,16	1,16
	$K_f ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	0,20	0,40	0,11	0,12
	R^2	0,9755	0,8763	0,9972	0,9888
Temkin	b_T (J/ mol)	386,8	565,2	447,7	425,3
	K_T (L/mg)	0,08	0,10	0,07	0,07
	R^2	0,8086	0,5862	0,8255	0,8258
Dubinin– Radushkevich	B_D (mol^2/kJ^2)	-27,9	-16,1	-41,7	-43,8
	E (kJ/mol)	0,13	0,18	0,11	0,11
	Q_D (mg/g)	12,7	9,3	10,6	11,9
	R^2	0,6321	0,559	0,7076	0,7558
Harkins-Jura	$A_H ((\text{mg/g})^2)$	-2,8	-4,1	-1,1	-1,2
	$B_H (\text{mg}^2/\text{L})$	-2,4	-2,5	-2,4	-2,4
	R^2	0,8317	0,8817	0,7654	0,7431
Flory-Huggins	N	-17,1	-10,2	-35,1	-30,8
	K_{FH}	$1,8 \times 10^{-5}$	$8,8 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^{-6}$
	R^2	0,837	0,9126	0,9297	0,7219
Halsey	n_{HA}	1,3	1,7	1,2	1,2
	K_{HA} (mg/L)	0,13	0,22	0,08	0,09
	R^2	0,9755	0,8763	0,9972	0,9888
Radlich-Peterson	G	0,21	0,39	0,13	0,13
	K_R (L/g)	4,9	2,5	9,3	8,4
	R^2	0,7414	0,7506	0,8952	0,68
Jovanovic	K_j (L/g)	0,006	0,005	0,006	0,006
	Q_{\max} (mg/g)	2,34	2,37	1,79	2,04
	R^2	0,8119	0,7909	0,7807	0,734

(*): ver apéndice E, para detalles de los parámetros característicos de cada modelo

En el caso del proceso de absorción de iones Fe^{2+} (tabla 25) de acuerdo al criterio del valor de R^2 promedio, la isoterma que mejor representa los datos experimentales de los 4 hidrogeles es la de Radlich-Peterson, le siguen en orden decreciente las siguientes: Harkins-Jura> Flory-Huggins> Lagmuir> Freundlich> Hasley> Temkin> Dubinin-Radushkevich> Jovanovic. A continuación se analizan las principales isotermas.

La isoterma del modelo de Radlich-Peterson, incorpora características de la isoterma de Lagmuir y Freundlich en una sola ecuación, se tienen dos casos límites para el parámetro g del modelo: $g=1$, corresponde a la isoterma de Lagmuir y $g=0$, corresponde a la ley de Henry. Los valores de g obtenidos para los hidrogeles se encuentran dentro de este rango (PAAm=0,6; PL1=0,7; PF1=0,8; PM1=0,7), lo cual, indica un proceso de absorción favorable entre los iones Fe^{2+} y los hidrogeles (Sampranpiboon *et al.*, 2014).

La isoterma del modelo de Harkins-Jura, toma en cuenta un proceso de adsorción multicapa, y el ajuste de los datos experimentales a este modelo está asociado a una distribución de poro heterogénea en estos materiales, la cual fue observada por MEB y es característica de los hidrogeles.

Tabla 25. Parámetros de las isotermas obtenidos para los diferentes tipos de hidrogeles durante la absorción de Fe^{2+} .

Isoterma	Parámetros (*)	Hidrogeles			
		PAAm	PL1	PF1	PM1
Lagmuir	Q_{\max} (mg/g)	10,2	6,3	5,0	7,9
	K_L (L/mg)	0,035	0,087	0,056	0,025
	R^2	0,7488	0,9567	0,7017	0,9892
Freundlich	N	2,6	3,5	5,5	3,0
	$K_f ((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$	1,10	1,24	1,76	1,01
	R^2	0,7631	0,7916	0,6089	0,9974
Temkin	b_T (J/ mol)	1100,3	2317,4	3742,6	2008,9
	K_T (L/mg)	0,43	1,43	8,98	0,73
	R^2	0,5099	0,6094	0,4851	0,9678
Dubinin– Radushkevich	B_D (mol^2/kJ^2)	-3,4	-2,5	-0,7	-3,8
	E (kJ/mol)	0,38	0,45	0,85	0,36
	Q_D (mg/g)	8,08	5,57	4,61	5,81
	R^2	0,5226	0,6427	0,5444	0,8405
Harkins-Jura	$A_H ((\text{mg/g})^2)$	-8,1	-6,8	-10,7	-5,1
	$B_H (\text{mg}^2/\text{L})$	-2,5	-2,6	-3,0	-2,5
	R^2	0,957	0,94	0,8207	0,8949

Flory-Huggins	N	-5,1	-5,0	-3,3	-5,9
	K_{FH}	$2,8 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$	$4,6 \times 10^{-4}$	$2,2 \times 10^{-6}$
	R^2	0,8773	0,8688	0,8306	0,8994
Halsey	n_{HA}	2,6	3,5	5,5	3,0
	$K_{HA}(\text{mg/L})$	1,27	2,11	22,03	1,02
	R^2	0,7631	0,7916	0,6089	0,9974

(*): ver apéndice E, para detalles de los parámetros característicos de cada modelo

Tabla 25. Parámetros de las isotermas obtenidos para los diferentes tipos de hidrogeles durante la absorción de Fe^{2+} (continuación).

Isoterma	Parámetros (*)	Hidrogeles			
		PAAm	PL1	PF1	PM1
Radlich-Peterson	G	0,61	0,71	0,82	0,67
	$K_R (\text{L/g})$	0,9	0,8	0,6	1,0
	R^2	0,8881	0,959	0,9689	0,9993
Jovanovic	$K_j(\text{L/g})$	0,004	0,002	0,002	0,003
	$Q_{\max} (\text{mg/g})$	3,07	2,77	2,73	2,46
	R^2	0,5483	0,4626	0,3801	0,7138

(*): ver apéndice E, para detalles de los parámetros característicos de cada modelo

Interacciones Hidrogel-Ion

En el siguiente apartado se discuten con base en los resultados obtenidos por microscopía electrónica de barrido (MEB) y por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), las interacciones que ocurren entre especies iónicas y los hidrogeles convencionales de poliacrilamida y poli(acrilamida-co-ácido itacónico).

Análisis por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Se empleó el análisis por espectroscopía infrarroja para analizar las posibles interacciones de los iones metálicos como el Co^{2+} y el Ni^{2+} con los hidrogeles convencionales (cargados en soluciones del catión metálico). Las principales señales y el número de onda correspondiente se muestran en la tabla 26, también se incluyen las señales registradas en los hidrogeles convencionales originales. En el caso del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) las señales más afectadas involucran al grupo amida, resalta la aparición tanto en el hidrogel cargado con Co^{2+} como el cargado con Ni^{2+} , de la banda asociada al movimiento de *wagging* del enlace C-NH₂, alrededor de 968 cm^{-1} , que no fue detectada en los polímeros antes de estar en contacto con los iones.

Así mismo, la deformación asimétrica del enlace CH₂ alrededor de 2920 cm⁻¹ se desplaza cuando el polímero es cargado con Co²⁺ (2925 cm⁻¹) y Ni²⁺ (2926 cm⁻¹), igualmente el estiramiento asimétrico alrededor de 1118 cm⁻¹ del enlace C-C, se desplaza hacia 1121cm⁻¹ (hidrogel cargado con Co²⁺) y 1107 cm⁻¹ (Ni²⁺). El desplazamiento de otras señales fue más evidente cuando los geles se cargaron con Ni²⁺ (permaneciendo casi inalterable en presencia de Co²⁺): deformación del enlace δN-H, estiramiento del enlace νC-O.

En el caso del hidrogel convencional de poliacrilamida, también se observaron desplazamientos en las señales cuando el gel se cargó tanto con iones Co²⁺ como con iones Ni²⁺, lo cual de forma general, permite corroborar la existencia de interacciones químicas entre los materiales y las especies catiónicas presentes en el medio. En el apéndice E se muestran los espectros infrarrojos de los hidrogeles convencionales cargados con los iones señalados.

Tabla 26. Señales detectadas mediante FTIR-ATR en los hidrogeles convencionales cargados con iones Co²⁺ y Ni²⁺.

Movimiento vibracional	Número de Onda (cm ⁻¹) de señales en hidrogeles					
	PAAm			P(AAm-co-AI)		
	Libre de iones	Co ²⁺	Ni ²⁺	Libre de iones	Co ²⁺	Ni ²⁺
ωC-NH ₂	-	968	966	-	967	968
ν _a C-C	1118	1121	1123	1118	1121	1107
νC-N	1415	1416	1416	1416	1415	1418
δCH ₂	1451	1450	1449	1449	1450	1450
δN-H	1603	1605	1603	1603	1602	1605
νC-O	1649	1650	1646	1648	1647	1651
ν _a CH ₂	2923	2925	2929	2920	2926	2925
ν _s NH ₂	3186	3188	3185	3191	3190	3192
ν _a NH ₂	3331	3335	3334	3337	3336	3335

Análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB)

En esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) de los hidrogeles convencionales de poli(AAm-co-AI), antes y después de estar en contacto con las soluciones de Ca²⁺. Estos resultados pretenden

complementar la discusión sobre el efecto de la concentración de la solución sobre el índice de hinchamiento de los hidrogeles, donde se encontró previamente que la presencia de iones Ca^{2+} disminuían la capacidad del hidrogel para absorber agua, vale resaltar que esta tendencia no se observó en el hidrogel homopolimero de poli(acrilamida).

La figura 89 muestra las micrografías MEB obtenidas en los hidrogeles de poli(AAm-co-AI) cuando se hincharon hasta alcanzar el equilibrio en tres medios: (a) en agua desionizada y (b) en solución de 20 mg/L Ca^{2+} (c) en solución de 50 mg/L Ca^{2+} . Cuando la concentración de Ca^{2+} se elevó hasta 50 mg/L se observó claramente la reducción en el tamaño de los poros del HG después del contacto con los iones Ca^{2+} . Los histogramas obtenidos (a partir de realizar 100 medidas en las diferentes micrografías MEB de cada hidrogel), revelaron que cuando el HG estaba sumergido en agua desionizada alcanzaba tamaños de poros comprendidos entre los 14 μm y los 38 μm , siendo el tamaño de mayor frecuencia (45%) entre 26 μm y 30 μm . Mientras que cuando el HG era sumergido en la solución de calcio de 50 mg/L, alcanzó tamaños menores (entre 4 μm y 13 μm). Los resultados presentados en la figura 89 están en concordancia tanto con el hinchamiento como con la cinética de absorción que mostraron estos hidrogeles.

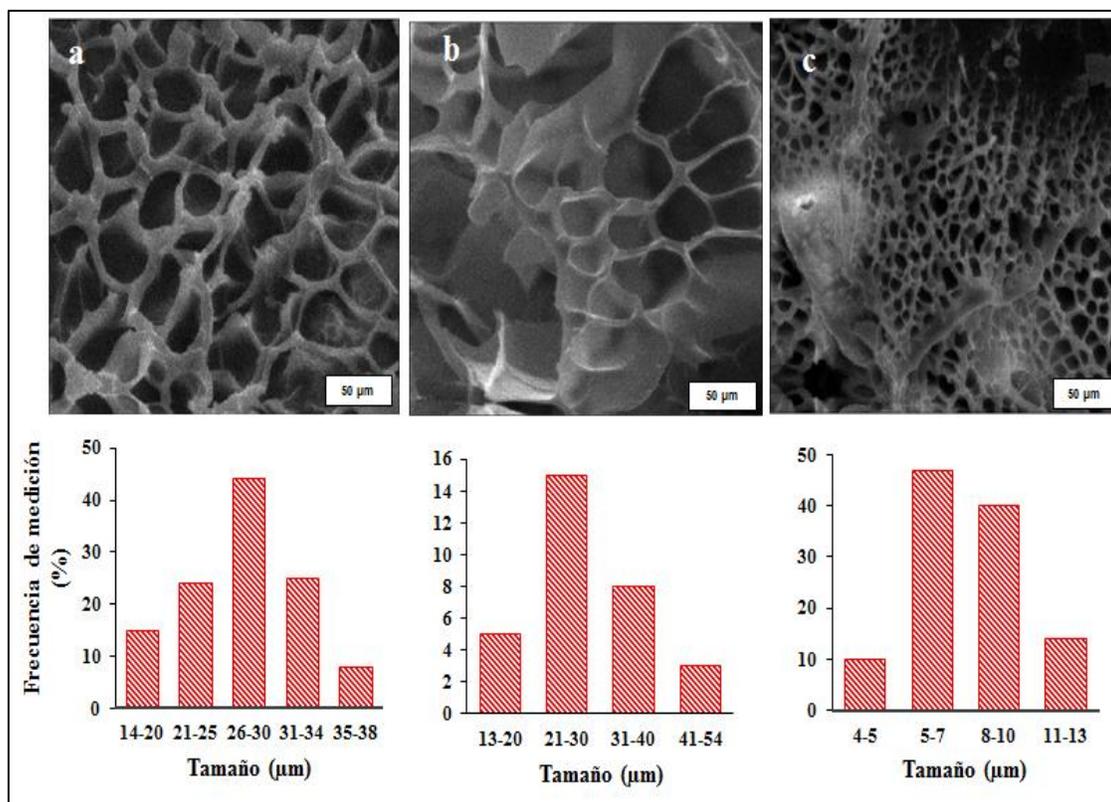


Figura 89. Micrografías MEB de los hidrogeles de poli(AAm-co-AI): a) en agua desionizada; b) en solución de Ca²⁺ de concentración 20 mg/L, c) en solución de Ca²⁺ de concentración 50 mg/L.

Estos resultados apuntan a una contracción de la red producto de los entrecruzamientos iónicos entre los iones Ca²⁺ y los grupos ionizados del HG, donde cada ion de Ca²⁺ puede potencialmente entrecruzar 2 grupos COO⁻, auspiciando la contracción y evitando la completa expansión de la red (figura 90), lo cual se traduce en tamaños de poros más pequeños, ya que cuando el HG está en agua la repulsión electrostática de los grupos COO⁻ ionizados favorece la completa expansión del gel. Los resultados obtenidos evidencian los cambios microestructurales y morfológicos en el HG que ocurren al absorber los iones de calcio y que permiten predecir el comportamiento macroscópico del copolímero (Ramírez *et al.*, 2013). Otros autores han reportado recientemente, en hidrogeles obtenidos a partir de alginato y acrilamida, resultados análogos en presencia de iones de calcio, mas no en cuanto a poros más pequeños. Pero reportan que un incremento en la concentración de calcio generó un hidrogel más elástico y resistente,

por lo que ellos también postulan la formación de complejos del metal con el hidrogel (Omidian *et al.*, 2006). No obstante, la participación del calcio en la estructura hace que los autores hablen de estos hidrogeles como materiales “híbridos” (Chaterji *et al.*, 2007). A fin de verificar la presencia de calcio en los hidrogeles estudiados en el MEB, se realizó un análisis químico puntual mediante el equipo de dispersión de energía de rayos-X (EDS) y el resultado se observa en la figura 91.

Trabajos previos (Rojas de Gáscue *et al.*, 2007; Rojas de Gáscue *et al.*, 2010) han reportado la absorción de iones metálicos en hidrogeles de características similares, así como un mecanismo para explicar la formación de complejos metálicos y entrecruzamiento iónico entre los grupos ionizados del HG y los iones presentes en solución. La figura 90 es una simplificación del mismo, donde se postula mediante una representación el efecto de las interacciones iónicas sobre la expansión de la red del hidrogel.

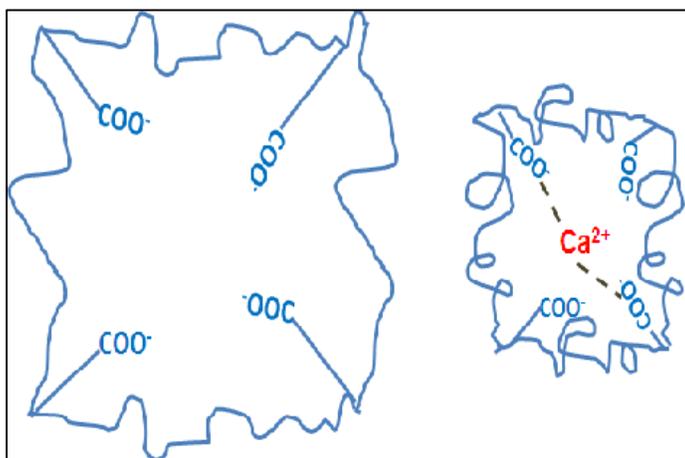


Figura 90. Esquema del comportamiento de una porción de la red del copolímero en los casos de estudio.

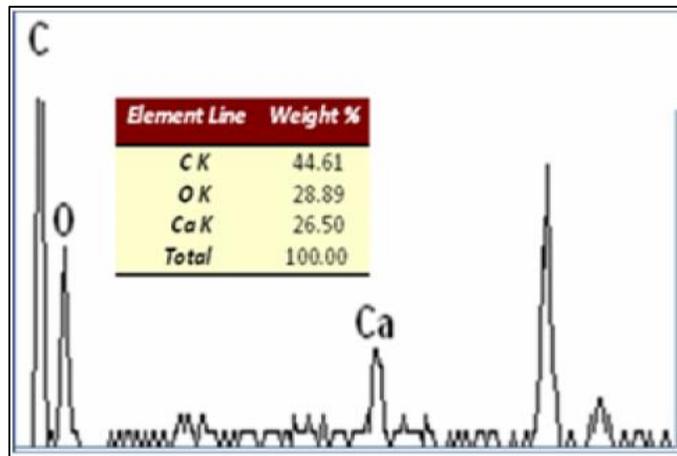


Figura 91. Análisis EDX-MEB para el Hidrogel de poli(AAm-co-AI) sumergido en la solución de Ca^{2+} .

CONCLUSIONES

Sobre las fases inorgánicas se determinó lo siguiente: aproximadamente el 45% en masa del lodo rojo está formado por agregados de partículas con tamaño inferiores a los 150 μm , el pH (≈ 12) que presenta el LR favorece la capacidad que tiene el mismo para intercambiar cationes con el medio, los principales cationes que intercambia son de Ca^{2+} ($10,82 \pm 0,03$ meq/100 g) y Fe^{2+} ($0,02 \pm 0,0$ meq/100 g), aunque fueron evaluados otros cationes tóxicos los mismos no se detectaron en el análisis. Los resultados sobre la composición química obtenidos mediante ICP-OES muestran que el elemento mayoritario del lodo rojo es el Fe ($\approx 27\%$ m/m), seguido del Ca ($\approx 2\%$ m/m), Mg ($\approx 0,12\%$ m/m) y Ti ($\approx 0,1\%$ m/m). Se obtuvieron trazas de otros metales como el Cr, V, Cu, Ni. Sobre la composición química de los finos de ferrosilicomanganeso, los resultados muestran como elemento mayoritario el manganeso (71 % en masa), seguido de orden decreciente de $\text{Zn} > \text{Ca} > \text{Fe}$. El espectro infrarrojo del LR reveló la presencia de grupos oxidrilos (-OH) estos grupos generalmente se encuentran ionizados en la superficie de los materiales arcillosos y cumplen un rol importante en la formación del híbrido.

En cuanto a la morfología de las fases inorgánicas, se encontró que los finos de ferrosilicomanganeso presentaron una morfología más uniforme, formada por partículas circulares de tamaño nanométrico, aproximadamente 50% entre 200 nm - 300 nm. De allí que su dispersión en la matriz orgánica entrecruzada fuera más efectiva. El lodo rojo por su parte presenta una morfología variada de figuras geométricas, algunas formando aglomerados con tamaños de partículas entre 2 μm - 5 μm (aproximadamente el 50% de ellas).

Los tratamientos aplicados tanto con solución ácida de HCl como con agua de mar sintética modificaron ambas fases inorgánicas tal como se reflejó de los resultados por FTIR y DRX. Entre la evidencia más resaltante se encuentra la aparición de un pico nuevo en el espectro FTIR del LR a 1016 cm^{-1} , originado posiblemente por la disolución de minerales como la sodalita y cancrinita mediante el HCl, lo cual conlleva a la formación de sustancias tipo $\text{Si}(\text{OH})_4$, esta nueva señal se asigna a un enlace Si-O.

También en el caso del lodo rojo se observó desplazamiento y una disminución en las intensidades de las señales asignadas a los enlaces Si-O y O-H en ambas modificaciones. En el caso de los finos de ferrosilicomanganeso las intensidades de las señales asignadas a los enlaces Si-O y O-H aumentaron en ambas modificaciones. Los resultados mediante DRX también evidencian los cambios estructurales de las fases inorgánicas por los tratamientos aplicados.

En la síntesis de los hidrogeles híbridos se determinó que siendo la homogeneidad del material final el principal requerimiento a cumplir, se debe dar especial atención a las interacciones que ocurren entre los monómeros y la fase inorgánica en la suspensión presíntesis y que conducen a la estabilización del sistema. En este sentido una propiedad importante de las fases inorgánicas es el punto de carga cero (pHz), el cual sirve de parámetro para establecer el tipo de carga superficial que presenta el material arcilloso. Se determinaron mediante FTIR las interacciones presentes entre ambas fases, proponiendo que debido al pH básico del LR y los FeSiMn la utilización de monómeros como la acrilamida genera puentes de hidrógenos entre los átomos de hidrógeno del grupo amida y los átomos de oxígenos ionizados en la superficie de la arcilla. Estas interacciones contribuyen a estabilizar las suspensiones presíntesis y a obtener un material homogéneo. Se propone con base en los resultados obtenidos un mecanismo de formación que toma en cuenta las reacciones que sufren individualmente las fases inorgánicas y el monómero en el medio antes de iniciar la polimerización. El mecanismo propuesto explica cómo se generan entrecruzamientos físicos y químicos (en menor medida) entre ambas fases y relaciona la microestructura del híbrido con las propiedades que exhiben.

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 (lodo rojo, finos de ferrosilicomanganeso o montmorillonita), el cual se atribuye 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 previamente 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 .

El índice de hinchamiento de los hidrogeles híbridos a bajas concentraciones de la fase inorgánica (0,1%; 1%) supera al hidrogel convencional, sin embargo presenta una tendencia a disminuir a medida que aumenta la concentración de la fase inorgánica, estos resultados se atribuyen al rol dual que desempeñan los materiales arcillosos: aportan hidrofiliidad al material mediante los grupos superficiales tipo silanol (Si-OH), pero a medida que su concentración aumenta la hidrofiliidad se ve desplazada por su capacidad de formar entrecruzamientos físicos en la red, que conducen a la disminución progresiva del índice de hinchamiento. Se encontró que el índice de hinchamiento en los híbridos y la concentración de las fases inorgánicas utilizadas se aproximan a una tendencia tipo logarítmica y se estimó que el Hp disminuye en 39 unidades por cada unidad de concentración de LR y 30 unidades por cada unidad de concentración de FeSiMn que se incorpora en la síntesis. Esta relación es importante porque permite ajustar con cierta precisión el Hp que tendrá el material final.

Los tratamientos aplicados a las fases inorgánicas con el agua de mar sintética y HCl modificaron las mismas, tal como se refleja en los espectros FTIR y los difractogramas tomados. 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. A futuro sería interesante calcinar los materiales arcillosos para incrementar la cantidad de óxidos en los mismos y maximizar las interacciones con la poliacrilamida.

Los análisis por reología dinámica mostraron un incremento en el módulo de almacenamiento (G') de los hidrogeles híbridos en comparación con el hidrogel convencional. G' para el hidrogel con 10% de lodo rojo fue 50 veces superior al G' del

hidrogel de poliacrilamida, este incremento se atribuye principalmente a las interacciones físicas que están presentes entre la arcilla y el polímero, las cuales, al formar puntos de entrecruzamiento reversibles, actúan como disipadores de la energía cuando el material es sometido a un esfuerzo, evitando de esta forma que falle.

Con la síntesis del hidrogel híbrido entrecruzado físicamente de poliacrilamida/LR se pone de manifiesto la intensidad de las fuerzas que se presentan entre la arcilla y el polímero, las cuales tienen la suficiente magnitud para evitar el colapso (la disolución) del gel cuando absorbe agua. Este tipo de hidrogel presentó características de material autoreparable.

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, FeSiMn y MT), 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, tal como se describe en el capítulo anterior. 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.

La concentración de iones en la solución afecta principalmente a los hidrogeles convencionales de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) reduciendo su capacidad para absorber agua de manera proporcional a la concentración de iones, esto pone de manifiesto la participación del grupo carboxílico (COO^-) en la absorción de los iones. Este comportamiento no se observó en la poliacrilamida ni en los híbridos de poliacrilamida/fases inorgánicas, los cuales mantienen su índice de hinchamiento aun en la presencia de los iones en la solución.

El análisis a través de las diferentes isothermas de los datos obtenidos durante la absorción de Co^{2+} , arrojó que los hidrogeles estudiados pueden ser descritos mediante el

modelo de Freundlich, el cual asume una absorción de tipo físico, que se caracteriza por la existencias de fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno.

Mediante el análisis por FTIR de los hidrogeles de poliacrilamida y poli(acrilamida-co-ácido itacónico) se observaron desplazamientos en las señales asociadas al grupo amida, por lo que se demostró su participación en la interacción con los iones. En cuanto al efecto de los iones sobre la morfología superficial de los hidrogeles, los resultados obtenidos muestran los cambios estructurales y morfológicos que sufre el hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) al absorber los iones de calcio. Los mismos constituyen una evidencia a favor de la explicación para la disminución del índice de hinchamiento de estos materiales basados en la formación de entrecruzamientos iónicos facilitados por el Ca^{2+} .

BIBLIOGRAFÍA

Abdel-Halim E.S. y Al-Deyab S. 2014. "Preparation of poly(acrylic acid)/starch hydrogel and its application for cadmium ion removal from aqueous solutions". *React. Funct. Polym.*, 75:1-8.

Abdurrahmanoglu S., Can V. y Okay O. 2008. "Equilibrium Swelling Behavior and Elastic Properties of Polymer–Clay Nanocomposite Hydrogels". *J. Appl. Polym. Sci.*, 109: 3714-3724.

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.

Adeyemo A., Adeoye I. y Bello O. 2017. "Adsorption of dyes using different types of clay: a review". *Appl Water Sci.*, 7(2):543-568.

Al E., Guclu G., BanuIyim T., Emik S. y Ozgumus S. 2008. "Synthesis and Properties of Starch-Graft-Acrylic Acid/Na-Montmorillonite Superabsorbent Nanocomposite Hydrogels". *J. Appl. Polym. Sci.*, 109:16-22.

Almeida C., Debacher N., Downs A., Cotteta L. y Mello C. 2009. "Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay". *J. Colloid Interface Sci.*, 332:46-53.

Amin A., Kandil H. y Ismail M. 2013. "The Effect of Presence of Glycopolymer Grafts in Poly N-Isopropylacrylamide/Clay Nanocomposite Hydrogels". *Polymer-Plastics Technology and Engineering.*, 52: 1034-1042.

Anwar J., Shafique U., Waheed-uz-Zaman, Salman M., Dar A., Anwar S. 2010. "Removal of Pb(II) and Cd(II) from water by adsorption on peels of banana". *Bioresource Technology*, 101:1752-1755.

Appel C., Ma L., Rhue R. y Kennelley E. 2003. "Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility". *Geoderma*.113:77-93.

Aydinoğlu D., Akgül O., Bayram V. y Şen S. 2014. "Polymer Nanocomposite Hydrogels with Improved Metal Adsorption Capacity and Swelling Behavior: Influence of Spirulina Immobilization onto Montmorillonite Clay". *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53: 1706-1722.

Bai H., Zhang Q., He T., Zheng G., Zhang G., Zhenga L. y Ma S. 2016. "Adsorption dynamics, diffusion and isotherm models of poly(NIPAm/LMSH) nanocomposite

hydrogels for the removal of anionic dye Amaranth from an aqueous solution”. *Appl. Clay Sci.*, 124-125: 157-166.

Bakhtiari N., Azizian S., Alshehri S., Torad N., Malgras V. y Yamauchi Y. 2015. “Study on Adsorption of Copper Ion from Aqueous Solution by MOF-Derived Nanoporous Carbon”. *Microporous and Mesoporous Materials*, 217:173-177.

Balan E, Lazzeri M, Morin G, Mauri F. 2006. “First-principles study of the OH-stretching modes of gibbsite”. *American Mineralogist.*, 91:115-119.

Bao Y., Ma J. y Li N. 2011. “Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly(AA-co-AM-co-AMPS) / MMT superabsorbent hydrogel”. *Carbohydr. Polym.* 84: 76-82

Bardajee G., Hooshyar Z., Asli M., Shahidi F. y Dianatnejad N. 2014. “Synthesis of a novel supermagnetic iron oxide nanocomposite hidrogel based on graft copolymerization of poly((2-dimethylamino)ethyl methacrylate) onto salep for controlled release of drug”. *Mater. Sci. Eng. C.*, 36: 277-286.

Basel Convention-BC.1989. *Basel Convention on the control of transboundary movements of hazardous wastes and their disposal* fue adoptada el 22 de marzo de 1989, evaluada el 6 de noviembre del 2011.

Bentouami A. y Ouali M.S. 2006. “Cadmium removal from aqueous solutions by hydroxy-8 quinoleine intercalated bentonite”. *J. Colloid Interface Sci.*, 293: 270-277.

Bertocchi A., Ghiani M., Peretti R. y Zucca A., 2006. “Red mud and fly ash for remediation of mine sites contaminated with As, Cd, Cu, Pb and Zn”. *J. Hazard. Mater.B.*, 134:112-119.

Bhat A. , Khalil H., Bhat I. y Banthia A. **2012**. “Dielectric and Material Properties of Poly (Vinyl Alcohol): Based Modified Red Mud Polymer Nanocomposites”. *J. polym. environ.*, 20(2): 395-403.

Bhattacharyya S., Guillo S., Dabboue H., Tranchant J. y Salvetat J. 2008. “Carbon Nanotubes as Structural Nanofibers for Hyaluronic Acid Hydrogel Scaffolds”. *Biomacromolecules*, 9: 505-509.

Bucarito J, Fuentes M, Prin J, Garcia A, Rojas L, Barrios E, Rojas de Gáscue B. 2014. *Rev. Iberoame. Polim.* 15: 7-20.

Buitriago José. 2012. “Diseño de un Sistema de reinsertión de los finos del collector del polvo al proceso productivo de HEVENSA”. Universidad nacional experimental de Guayana. Tesis de grado.

- Burdick J. y Prestwich G. 2011. "Hyaluronic Acid Hydrogels for Biomedical Applications". *Adv. Mater.*, 23:H41-H56.
- Burke I., Mayes W., Peacock C., Brown P., Jarvis A. y Grui K. **2012** .“Speciation of Arsenic, Chromium, and Vanadium in Red Mud Samples from the Ajka Spill Site, Hungary”. *Environ. Sci. Technol.*, 46(6): 3085-3092.
- Caykara T., Ören S., Kantoglu Ö. y Güven O. 2000. “The Effect of Gel Composition on the Uranyl Ions Adsorption Capacity of Poly(N-vinyl 2-pyrrolidone-g-citric acid) Hydrogels Prepared by Gamma Rays”. *J. Appl. Polym. Sci.*, 77:1037-1043.
- Cechinel M., Ulson de Souza S. y Ulson de Souza A. 2014. “Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone”. *J. Cleaner Prod.*, 65: 342-349.
- Chang S., Ryan M. y Gupta R.1993. “The effect of pH, ionic strength, and temperature on the rheology and stability of aqueous clay suspensions”. *Rheologica Acta*, 32:263-269.
- Chaterji S, Kwonb I.K., Park K. 2007. “Smart polymeric gels: Redefining the limits of biomedical devices” *Prog. Polym. Sci.*, 32: 1083-1122.
- Chen Y., Tsou P., Lo J., Tsai H., Wang Y. y Hsiue G. 2013a. “Poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels with interpenetrating multiwalled carbon nanotubes for cell sheet engineering”. *Biomaterials*, 34:7328-7334.
- Chen P., Xu S., Wu R., Wang J., Gu R. y Du J. 2013b. “A transparent Laponite polymer nanocomposite hydrogel synthesis via in-situ copolymerization of two ionic monomers”. *Appl. Clay Sci.*, 72: 196-200.
- Chen Y., Tsou P., Lo J., Tsai H., Wang Y. y Hsiue G. 2013b. “Poly(N-isopropylacrylamide) hydrogels with interpenetrating multiwalled carbon nanotubes for cell sheet engineering”. *Biomaterials*, 34:7328-7334.
- Chen X. 2015. “Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data”. *Information*, 6: 14-22.
- Chowdhury S., Mishra R., Saha S. y Kushwaha P.2011. “Adsorption thermodynamics, kinetics and isosteric heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk”. *Desalination* 265:159-168
- Çöle G., Gök M. y Güçlü G. 2013. “Removal of Basic Dye from Aqueous Solutions Using a Novel Nanocomposite Hydrogel: N-Vinyl 2-Pyrrolidone/Itaconic Acid/Organo Clay”. *Water Air Soil Pollut.*, 224:1760-1775.

Collins R., Clark M. y 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.

Couperthwaite S., Johnstone D., Mullett M., Taylor K., y Millar G.J. 2014. "Minimization of bauxite residue neutralization products using nanofiltered Seawater". *Ind. Eng. Chem. Res.* 53(10): 3787-3794.

Dada A., Olalekan A., Olatunya, A. y Dada O. 2012. "Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk". *J. Appl. Chem.*, 3(1): 38-45.

Dadkhah D., Navarchian A. y Aref L. 2014. "Application of Taguchi Method to Investigate the Drug Release Behavior of Poly(Acrylamide-co-Maleic Acid)/Montmorillonite Nanocomposite Hydrogels". *Adv. Polym. Tech.*, 33(4): 21426-21436.

Dai H. y Huang H. 2016. "Modified pineapple peel cellulose hydrogels embedded with sepia ink for effective removal of methylene blue". *Carbohydr. Polym.*, 148: 1-10.

Dalaran M., Emik S., Guclu G., Iyim T. y Ozgumus S. 2009. "Removal of acidic dye from aqueous solutions using poly(DMAEMA–AMPS–HEMA) terpolymer / MMT nanocomposite hydrogels". *Polym. Bull.*, 63:159-171.

Deng Y., Dixon J., White G., Loeppert R. y Juo A. 2006. "Bonding between polyacrylamide and smectite". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 281: 82-91.

Diaz L., Arevalo J., Plaza E. y Atencio R. 2011. "Caracterización por microscopía electrónica de barrido de micro y nanoesferas de carbono obtenidas a partir de naftaleno empleando la técnica de deposición química en fase de vapor". *Acta Microscópica*, 20(1):54-59.

Dinesh Mohan D. y Singh K. 2002. "Single- and multi-component adsorption of cadmium and zinc using activated carbon derived from bagasse an agricultural waste" *Water Research.*, 36: 2304-2318.

Döker S., Malc S., Dögan M. y Salih B. 2005. "New poly(N-(hydroxymethyl)methacrylamide–1-allyl-2-thiourea) hydrogels prepared by radiation-induced polymerisation: Selective adsorption, recovery and pre-concentration of Pt(II) and Pd(II)". *Anal. Chim. Acta.*, 553:73-82.

Döker S., Çelikbıçak Ö., Dögan M. y Salih B. 2006. "Recovery and pre-concentration of gold onto poly((N-(Hydroxymethyl)methacrylamide)–1-allyl-2-thiourea) hydrogels synthesized by gamma radiation". *Microchem. J.*, 84:80–87.

EI-Awady A., Abd-EI-Nabey B. y Aziz S. 1992. "Kinetic-Thermodynamic and Adsorption Isotherms Analyses for the Inhibition of the Acid Corrosion of Steel by Cyclic and Open-Chain Amines". *J. Electrochem. Soc.*, 139 (8): 2149-2154.

EPA. United States Environmental Protection Agency. (2007). Method EPA 3051. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils. 1 febrero 2007.

EPA. United States Environmental Protection Agency (2010). Code of Federal Regulations (annual edition).The National Primary Drinking Water Regulations (NPDWR) .Table of Regulated Drinking Water Contaminants. 1 de julio 2010.

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.

Farhoudian S., Yadollahi M. y Namazi H. 2016. "Facile synthesis of antibacterial chitosan/CuO bio-nanocomposite hydrogel beads". *Int. J. Biol. Macromol.*, 82: 837-843.
Fariba G. 2010. "Theoretical Description of Hydrogel Swelling: A Review". *Iranian polymer journal.* 19(5):375-398.

Gamze G., Ebru A. y Serkan E. 2010. "Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ ions from aqueous solutions by starch-graft-acrylic acid/montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels". *Polym. Bull.*, 65: 333-346.

Gelencsér A., Kováts N., Turóczy B., RostásiA.,Hoffer A. y 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.

Ghasemzadeh H. y Ghanaat F. 2014. "Antimicrobial alginate/PVA silver nanocomposite hydrogel, synthesis and characterization". *J Polym Res.*, 21: 355-368.

Gök A, Omastová M, Prokes J. 2007. "Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: electrical properties and thermal stability". *European Polymer Journal.*, 43: 2471-2480

González N, Prin J, Benitez J, Ramirez A, García A, Ramirez M, Sabino M, Rojas de Gáscue B. 2012. "Estudio de la cinética de difusión en hidrogeles sintetizados a partir de acrilamida-co-ácido acrílico con turba y almidón vía calentamiento convencional y bajo radiación microondas". *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, 32(1): 136-144

Guibal E.,Van Vooren M., Dempsey B. y Roussy J. 2006. "A Review of the Use of Chitosan for the Removal of Particulate and Dissolved Contaminants". *Sep. Sci. Technol.*, 41:2487-2514.

Gulyuz U. y Okay O. 2014. "Self-Healing Poly(acrylic acid) Hydrogels with Shape Memory Behavior of High Mechanical Strength". *Macromol.*, 47(19): 6889-6899.

Güler M., Gök M., Figen A. y Özgümüş S. 2015. "Swelling, mechanical and mucoadhesion properties of Mt/starch-g-PMAA nanocomposite hydrogels". *Appl. Clay Sci.*, 112-113: 44-52.

Habashi F. 1995. "Bayer's Process for Alumina Production: A Historical Perspective". *Bull. Hist. Chem.*, 17/18:15-19.

Halsey G. 1948. "Physical Adsorption on NonUniform Surfaces". *J. Chem. Phys.*, 16:931.

Hanahan C., McConchie D. Pohl J., Creelman R., Clark M., y Stocksiek C. 2004. "Chemistry of Seawater Neutralization of Bauxite Refinery Residues (Red Mud)". *Environ. Eng. Sci.*, 21(2):125-138.

Haraguchi K. y Takehisa T. 2002. "Nanocomposito Hydrogels: A unique Organic-Inorganic Network Structure with Extraordinary Mechanical, Optical, and Swelling/Deswelling properties". *Adv. Mater.*, 14(16): 1120-1124.

Haraguchi K., Li H., Matsuda K., Takehisa T. y Elliott E. 2005. "Mechanism of Forming Organic/Inorganic Network Structures during In-situ Free-Radical Polymerization in PNIPA-Clay Nanocomposite Hydrogels". *Macromol.*, 38: 3482-3490.

Haraguchi K. 2007 "Nanocomposite hydrogels". *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 11:47-54.

Haraguchi K., Xu Y. y Li G. 2010. "Molecular Characteristics of Poly(N-isopropylacrylamide) Separated from Nanocomposite Gels by Removal of Clay from the Polymer/Clay Network". *Macromol. Rapid Commun.*, 31: 718-723.

Haraguchi K. y Varade D. 2014. "Platinumepolymereclay nanocomposite hydrogels via exfoliated clay-mediated in situ reduction". *Polymer*, 55: 2496-2500.

Harekrushna Sutar, Subash Mishra, Santosh Sahoo, Ananta Chakraverty y Himanshu Maharana. 2014. "Progress of Red Mud Utilization: An Overview". *Amen. Chem. Sci. J.*, 4(3): 255-279.

Hasine Kasgoz H. y Durmus A. 2008. "Dye removal by a novel hydrogel-clay nanocomposite with enhanced swelling properties". *Polym. Adv. Technol.*, 19: 838-845.

Heydari A. y Sheibani H. 2015. "Fabrication of poly (β -cyclodextrin-co-citric acid)/bentonite clay nanocomposite hydrogel: thermal and absorption properties". *RSC Adv.*, 100(5): 82438-82449.

Hezaveh H. y Muhamad I. 2014. "Impact of metal oxide nanoparticles on oral release properties of pH-sensitive hydrogel nanocomposites". *Int. J. Biol. Macromol.*, 50: 1334-1340.

Hosseinzadeh H. y Khoshnood N. 2015. "Removal of cationic dyes by poly(AA-co-AMPS)/ montmorillonite nanocomposite hydrogel". *Desalin. Water Treat.*, 57: 6372-6383.

Hosseinzadeh H. y Khoshnood N. 2016. "Removal of cationic dyes by poly(AA co-AMPS)/montmorillonite nanocomposite hydrogel". *Desalin. Water Treat.*, 57(14): 6372-6383.

Hülya-Genç H., Tjell J., McConchie D. y Schuiling . 2003. "Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud". *J. Colloid Interface Sci.*, 264:327–334.

Hülya-Genç H., Tjell J. y McConchie D. 2004. "Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol)"*J. Colloid Interface Sci.*, **271**: 313–320

Ibrahim M. y Sani S. 2014. "Comparative Isotherms Studies on Adsorptive Removal of Congo Red from Wastewater by Watermelon Rinds and Neem-Tree Leaves". *Open Journal of Physical Chemistry*, 4: 139-146.

Irani M., Ismail H. y Ahmad Z. 2014. "Hydrogel Composites Based on Linear Low-Density Polyethylene-g-Poly(acrylic acid)/Kaolin or Halloysite Nanotubes". *J. Appl. Polym. Sci.*, 131(8): 40101-40111.

<https://iupac.org/>

<http://www.hevensa.com/>

Jal P., Patel S. y Mishra B. 2004. "Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions" *Talanta*, 62:1005-1028.

Jayaramudu T., Raghavendra G., Varaprasad K., Sadiku R. y Raju K. 2013. "Development of novel biodegradable Au nanocomposite hydrogels based on wheat: For inactivation of bacteria". *Carbohydr. Polym.*, 92: 2193-2200.

Jing G., Wang L., Yu H., Amer W. y Zhang L. 2013. "Recent progress on study of hybrid hydrogels for water treatment". *Colloids Surf., A.*, 416: 86-94.

- Jinghong M., Zhang L, Li Z. y Liang B. 2008. "Preparation and Characterization of Porous Poly(N-isopropylacrylamide) /Clay Nanocomposite Hydrogels". *Polym. Bull.* 61: 593-602.
- Jollet V., Gissane C. y 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.
- Katime I, Katime O y Katime D. 2004. "Los materiales inteligentes de este milenio: Los hidrogeles macromoleculares. Síntesis, propiedades y aplicaciones". Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao España.
- Kazuaki K., Katsunari I., Masatoshi K. y Kohzo I. 2009. "Organic-Inorganic Hybrid Slide-Ring Gels: Polyrotaxanes Consisting of Poly(dimethylsiloxane) and γ -Cyclodextrin and Subsequent Topological Cross-Linking". *Macromol.*, 42(18): 7129-7136.
- Kheirabadi M., Bagheri R. y Kabiri K. 2015. "Structure, swelling and mechanical behavior of a cationic full-IPN hydrogel reinforced with modified nanoclay". *Iran Polym J.*, 24: 379-388.
- Kickelbick G. 2014. "Hybrid Materials - Past, Present and Future". *Hybrid Mater.*, 1: 39-51.
- Kokabi M., Sirousazar M. y Hassan Z. 2007. "PVA-clay nanocomposite hydrogels for wound dressing". *Eur. Polym. J.*, 43: 773-781.
- Kosmulsky M. 2009. "pH-dependent surface charging and points of zero charge. IV. Update and new approach". *Journal of Colloid and Interface Science.* 337:439-448.
- Kreysa G. (eds.), Encyclopedia of Applied Electrochemistry, Springer Science+Business Media New York 2014. DOI: 10.1007/978-1-4419-6996-5.
- Kurtoğlu S. y Ozun A. 2016. "Red Mud as an Efficient, Stable, and Cost-Free Catalyst for CO_x-Free Hydrogen Production from Ammonia". *Sci. Rep.* 6: 32279.
- Lee W. y Fu Y. 2003. "Effect of Montmorillonite on the Swelling Behavior and Drug-Release Behavior of Nanocomposite Hydrogels". *J. Appl. Polym. Sci.*, 89: 3652-3660.
- Liang W., Couperthwaite S., Kaur G., Yan C., Jhonstone D. y Millar G. 2014. "Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties". *J. Colloid Interface Sci.*, 423: 158-165.

- Liu W., Yang J. y Xiao B. 2009. "Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues". *Journal of Hazardous Materials*, 161: 474-478.
- Liu Y., Zheng Y. y Wang A. 2010. "Enhanced adsorption of Methylene Blue from aqueous solution by chitosan-g-poly (acrylic acid)/vermiculite hydrogel composites". *J. Environ. Sci.*, 22(4): 486-493.
- Liu Y., Naidu R. y Ming H. 2011. "Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases". *Geoderma*, 163:1-12.
- Liu R., Liang S., Tang X., Yan D., Li X. y Yu Z. 2012. "Tough and highly stretchable graphene oxide/polyacrylamide nanocomposite hydrogels". *J. Mater. Chem.*, 22: 14160-14167.
- Liu Y. y Naidu R. 2014. "Hidden values in bauxite residue (red mud): Recovery of metals". *Waste manage*, 34: 2662-2673.
- Liu Y., Meng H., Konst S., Sarmiento R., Rajachar R. y Lee B. 2014. "Injectable Dopamine-Modified Poly(ethylene glycol) Nanocomposite Hydrogel with Enhanced Adhesive Property and Bioactivity". *Appl. Mater. Interfaces*, 6:16982-16992.
- Longxiang Z., Peng L. y Aiqin W. 2014. "High Clay-Content Attapulgite/Poly(acrylic acid) Nanocomposite Hydrogel via Surface-Initiated Redox Radical Polymerization with Modified Attapulgite Nanorods as Initiator and CrossLinker". *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53: 2067-2071.
- López-Aleman A., Compañ V. y Refojo M. 2002. "Porous structure of Purevision™ versus Focus® Night&Day™ and conventional hydrogel contact lenses". *J. Biomed. Mater. Res. Part A.*, 63(3): 319-325.
- Lucic M., Milosavljevic N., Radetic M., Šaponjic Z, Radoicic M. y Krušic M. 2014. "The potential application of TiO₂/hydrogel nanocomposite for removal of various textile azo dyes". *Sep. Purif. Technol.*, 122: 206-216.
- Luo X., Lei X., Xie X., Yu B., Ning N. y Yu F. 2016. "Adsorptive removal of Lead from water by the effective and reusable magnetic cellulose nanocomposite beads entrapping activated bentonite". *Carbohydr. Polym.*, 151: 640-648.
- Madejova J. y Komadel P. 2001. "Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods". *Clays and Clay Minerals*, 49 (5): 410-432.
- Madejová J. 2003. "FTIR techniques in clay mineral studies". *Vibrational Spectroscopy*, 31: 1-10

Mahdavinia G., Marandi G., Pourjavadi A., Kiani G. 2010. "Semi-IPN carrageenan-based nanocomposite hydrogels: Synthesis and swelling behavior". *J. Appl. Polym. Sci.*, **118**: 2989-2997.

Mahdavinia G. y Massoudi A. 2012. "Novel carrageenan-based hydrogel nanocomposites containing laponite RD and their application to remove cationic dye". *Iran Polym J.* 21: 609-619.

Mahdavinia G. y Asgari A. 2013. "Synthesis of kappa-carrageenan-g-poly(acrylamide)/sepiolite nanocomposite hydrogels and adsorption of cationic dye". *Polym. Bull.*, 70: 2451-2470.

Maity M. y Maitra U. 2014. "An easily prepared palladium-hydrogel nanocomposite catalyst for C-C coupling reactions". *J. Mater. Chem. A.*, **2**:18952-18958.

Mallakpour S. y Dinari M. 2013. "Enhancement in thermal properties of poly(vinyl alcohol) nanocomposites reinforced with Al₂O₃ nanoparticles". *J. Reinf. Plast. Compos.*, 32(4): 217-224.

Mark J. 1999. *Polymer Data Handbook, Second Edition*, Oxford University Press, Inc., New York.

MARNR (1998). Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela n° 36395 13-02-1998. Normas sanitarias de calidad del agua potable. Ministerio del ambiente y de los recursos naturales renovables. 13 de febrero de 1998.

Merino S., Martin C., Kostarelos K., Prato M. y Vázquez E. 2015. "Nanocomposite Hydrogels: 3D Polymer_Nanoparticle Synergies for On-Demand Drug Delivery". *ACS Nano.*, 9(5): 4686-4697.

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.

Miyazaki S., Endo H., Karino T., Haraguchi K. Y Shibayama M. 2007. "Gelation Mechanism of Poly(N-isopropylacrylamide)-Clay Nanocomposite Gels". *Macromol.*, 40: 4287-4295.

Mohammadi Z., Sun S., Berkland C. y Liang J. 2017. "Chelator-mimetic multi-functionalized hydrogel: Highly efficient and reusable sorbent for Cd, Pb, and As removal from waste water". *Chem. Eng. J.*, 307: 496-502.

Moreno R., Penott-Chang E., Rojas de Gáscue B. y Müller A. 2017. "The effect of the solvent employed in the synthesis of hydrogels of poly (acrylamide-co-methyl

methacrylate) on their structure, properties and possible biomedical applications”. *European Polymer Journal*, 88: 148-160.

Mullarney M, Seery T, Weiss R. 2006. “Drug diffusion in hydrophobically modified N,N-dimethylacrylamide hydrogels”. *Polymer*, 47:3845-3855.

Natkański P., Kuśtrowski P., Białas A., Piwowarska Z. y Michalik M. 2013. “Thermal stability of montmorillonite polyacrylamide and polyacrylate nanocomposites and adsorption of Fe(III) ions”. *Applied Clay Science*, 75-76:153-157.

Nechifor G., Pascu D., Pascu M., Traistaru G. y Albu P. 2015. “Comparative study of temkin and floryhuggins isotherms for adsorption of phosphate anion on membranes”. *U.P.B. sci. bull., series b*, 77(2): 64-72.

Noori S., Kokabi M. y Hassan Z. 2015. “Nanoclay Enhanced the Mechanical Properties of Poly(Vinyl Alcohol) /Chitosan /Montmorillonite Nanocomposite Hydrogel as Wound Dressing”. *Procedia Mater. Sci.*, 11: 152-156.

Odian G. Principles of polymerization. cuarta edición. Editorial john wiley & sons, inc. john wiley & sons, inc. New Jersey 2004.

Okay O. y Oppermann W. 2007. “Polyacrylamide-Clay Nanocomposite Hydrogels: Rheological and Light Scattering Characterization”. *Macromol.* 40: 3378-3387.

Oliveira A., Costa D., Teixeira I. y Moura F. 2015. “Gold nanoparticles supported on modified red mud for biphasicoxidation of sulfur compounds: A synergistic effect”. *Appl. Catal. B.* 162:475-482.

Omidian H., Rocca J.G., Park K. 2006.“Elastic, superporous hydrogel hybrids of polyacrylamide and sodium alginate”. *Macromol. Biosci.*, 6: 703-710.

Ozkahraman B., Acar I. y Emik S. 2011. “Removal of Cu²⁺ and Pb²⁺ Ions Using CMC Based Thermoresponsive Nanocomposite Hydrogel” *Clean – Soil, Air, Water*, 39 (7): 658-664.

Palmer S. y Frost R. 2009. “Characterisation of bauxite and seawater neutralised bauxite residue using XRD and vibrational spectroscopic techniques”. *J Mater Sci* .,44:55–63.

Paul A. 2015. “Nanocomposite hydrogels: an emerging biomimetic platform for myocardial therapy and tissue engineering”. *Nanomedicine (Lond.)*, 10(9): 1371-1374.

Peng L., Liping J., Longxiang Z., Jinshan G. y Aiqin W. 2015. “Synthesis of covalently crosslinked attapulgit/poly (acrylic acid-co-acrylamide) nanocomposite hydrogels and their evaluation as adsorbent for heavy metal ions”. *J. Ind. Eng. Chem.*, 23:188-193.

Peppas N, Hilt Z., Khademhosseini A. y Langer R. 2006. "Hydrogels in Biology and Medicine: From Molecular Principles to Bionanotechnology". *Adv. Mater*, 18:1345-1360.

Phadke A., Zhang C., Arman B., Hsu C., Mashelkar R., Lele A., Tauber M., Arya G., y Varghese S. 2012. "Rapid self-healing hydrogels". *PNAS*, 109 (12): 4383-4388.

Pichinelli B., Da Silva M., Conceição F., Menegário A., Pereira M., Beltran G. y 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.

Pourjavadi A., Tehrani Z., Salimi H., Banazadeh A. y Abedini N. 2015. "Hydrogel nanocomposite based on chitosan-g-acrylic acid and modified nanosilica with high adsorption capacity for heavy metal ion removal". *Iran Polym J*, 24: 725-734.

Prakash S., Das B. y Venugopal R. 1999. "Surface properties of indian hematite and bauxite and their coating mechanism with colloidal magnetite". *Journal of scientific and industrial research*, 58:436-442.

Prasad P., Mark J., Kandil S. y Kafafi Z. 1998. "Science and Technology of Polymers and Advanced Materials Emerging technologies and Business Opportunities". *Proceedings of the Fourth International Conference on Frontiers of Polymers and Advanced Materials, held January 4-9, 1997, in Cairo, Egypt*. Springer Science+Business Media New York.

Quiñones I. y Guiochon G. 1996. "Derivation and Application of a Jovanovic-Freundlich Isotherm Model for Single-Component Adsorption on Heterogeneous Surfaces". *J. Colloid Interface Sci.*, 183: 57-67.

Rai S., Wasewar K., Lataye D., Mukhopadhyay J. y Yoo C. 2013. "Feasibility of red mud neutralization with seawater using Taguchi's methodology". *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 10: 305-314.

Ramirez A., Contreras D., Prin J.L. y Rojas de Gáscue B. 2013. "Entrecruzamientos iónicos en hidrogeles de poli(acrilamida-co- ácido itacónico) postulados a partir del análisis de su morfología y de su cinética de absorción". *Acta Microscopica*, 22(2): 205-209.

Ramírez A., Prin J.L., Gómez L., Rojas de Gáscue B., Müller A.J. 2014. "Efecto del Contenido de la Fase Inorgánica Sobre las Propiedades de Hinchamiento de Compósitos de Lodo Rojo y Poliacrilamida". *Rev. LatinAm. Metal. Mat.*, **S6**: 55-56.

Rao K, Nagappan S., Seo D. y Ha C. 2014. "pH sensitive halloysite-sodium hyaluronate/poly(hydroxyethyl methacrylate) nanocomposites for colon cancer drug delivery". *Appl. Clay Sci.*, 97-98: 33-42.

Rapado M. y Peniche C. 2015. "Synthesis and characterization of pH and temperature responsive poly(2-hydroxyethyl methacrylate-co-acrylamide) hydrogels". *Polímeros*, 25(6):547-555.

Rashidzadeh A., Olad A., Salari D. y Reyhanitabar A. 2014. "On the preparation and swelling properties of hydrogel nanocomposite based on Sodium alginate-g-Poly (acrylic acid-co acrylamide)/Clinoptilolite and its application as slow release fertilizer". *J Polym Res.*, 21: 344-3598.

Rashidzadeh A., Olad A. y Reyhanitabar A. 2015. "Hydrogel/clinoptilolite nanocomposite-coated fertilizer: swelling, water-retention and slow-release fertilizer properties". *Polym. Bull.*, 72(10): 2667-2684.

Rezanejad G., Pourjavadi A., Soleyman R. y Sheikh N. 2010. "Gamma Irradiation Mediated Synthesis of a New Superabsorbent Hydrogel Network Based on Poly(acrylic acid) Grafted onto Salep" *J. Iran. Chem. Soc.*, 7(3):652.

Rivas J., Gomez L., Ernañdes A., Alves A. y Romulo S. 2009. "Influencia del contenido de lodo rojo (residuo de bauxita) en las propiedades físico-mecánicas de materiales cerámicos conformados por extrusión" *Rev. Latinoam. metal. Mater.*, 29(2): 93-100.

Rodríguez E. y Katime I. 2003. "Behavior of Acrylic Acid-Itaconic Acid Hydrogels in Swelling, Shrinking, and Uptakes of Some Metal Ions from Aqueous Solution". *Journal of Applied Polymer Science*, 90:530-536.

Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Aguilera R, García A, Prin JL, Lias J, Torres C, y Katime I. 2007. "Hidrogeles obtenidos a partir de acrilamida, ácido maleico, ácido acrílico y monoitaconato de octilo: síntesis, capacidad absorbente y variaciones de pH en soluciones de sulfato de cobre" *Rev. Tec. Ing. Univ. Zulia*, 30:74.

Rojas de Gáscue B, Ramírez M, Prin JL, Torres C, Bejarano L, Villarroel H, Rojas L, Murillo M y Katime I. 2010. "Hidrogeles de acrilamida/ácido acrílico y de acrilamida/poli(ácido acrílico): estudio de su capacidad de remediación en efluentes industriales" *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 30:28.

RRUFF (2016). Database of Raman spectra, X-ray diffraction and chemistry data for minerals. Jacobsite [en línea]. <http://rruff.info/jacobsite/display=default/R060780>.

Ruyters S., Mertens J., Vassilieva E., Dehandschutter B., Poffijn A. y 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.

Saadi R., Saadi Z., Fazaeli R. y Fard N. 2015. “Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media”. *Korean J. Chem. Eng.*, 32(5):787-799.

Sahu C., Patel R. y Ray C. 2010. “Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle”. *J. Hazard. Mater.*, 179: 28-34.

Saini G, Leoni A, Franco S. 1971. “Solvent effects in radical copolymerization. I. Acrylamide”. *Die Makromolekulare Chemie*, I44:235-244.

Sakthivel M., Franklin D. y Guhanathan S. 2016. “pH-sensitive Itaconic acid based polymeric hydrogels for dye removal applications”. *Ecotoxicol Environ Saf.*, 134:427-432.

Salager J. y Forgiarini A. Fundamentos de la flotación. 2007. Cuaderno FIRP S335-A. Módulo de enseñanza de fenómenos interfaciales. Disponible en línea: <http://www.firp.ula.ve/site/es/cuadernos-firp-gratuitos>.

Salman M., Athar M., Shafique U., Imran M., Rehman R., Akram A. y Ali S. 2011. “Adsorption modeling of alizarin yellow on untreated and treated charcoal”. *Turkish J. Eng. Env. Sci.* 35:209 -216.

Samarghandi M., Hadi M., Moayedi S. y Askari F. “Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon”. *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.*, 6(4):285-294.

Sampranpiboon P., Charnkeitkong P. y Feng X. 2014. “Equilibrium Isotherm Models for Adsorption of Zinc (II) ion from Aqueous Solution on Pulp Waste”. *Wseas Transactions on Environment and Development*, 10: 35-47

San Román J., Gallardo A., Vásquez B. y López A. 2000. “Ingeniería de tejidos: contribución de los polímeros al desarrollo de los procesos de regeneración tisular”. *Anales de la real sociedad española de química*, Segunda época: 5-18

Sanchez C., Julian B., Belleville P y Popall M. 2005. “Hybrid materials: a very old history from Mother Nature to man-made materials”. *Journal of materials chemistry*, 15:35-36.

Sánchez A., Sibaja M., Vega-Baudrit J. y Rojas M. 2007. “Utilización de soportes de hidrogel de quitosano obtenidos a partir de desechos del camarón langostino (pleuroncodes planipes) para el crecimiento “in vitro” de fibroblastos humanos”. *Revista iberoamericana de Polímeros*, 8(5): 347-362. .

Santona L., Castaldi P. y Melis P. 2006. "Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals". *Journal of Hazardous Materials*, B136:324-329.

Santos S., Oliveira A. y Boaventura R. 2016. "Bentonitic clay as adsorbent for the decolourisation of dyehouse effluents". *Journal of Cleaner Production*, 126:1-10

Saraydın D., Karadag E., Işıkver Y., Şahiner N. y Güven O. 2004. "The influence of preparation methods on the swelling and network properties of acrylamide hydrogels with crosslinkers" *Journal of macromolecular science. Part A—Pure and Applied Chemistry*, A41(4): 419-431.

Schott H. 1992. "Kinetics of Swelling of Polymers and Their Gels". *Journal of Pharmaceutical Sciences*.81(5):467-470

Semprún L. "Remoción de H₂S utilizando arcillas naturales y sintéticas modificadas incorporando Cu, Fe, y Zn en su estructura". Universidad del Zulia. Tesis de grado. Octubre 2009.

Shahbeig H., Bagheri N., Ghorbanian S. , Hallajisani A. y Poorkarimi S. 2013. "New adsorption isotherm model of aqueous solutions on granular activated carbon".*World Journal of Modelling and Simulation*. 9 (4):243-254.

Shin H., Quinten P., Mikos AG. y Jansen JA.. 2003." In vivo bone and soft tissue response to injectable, biodegradable oligo(poly(ethylene glycol) fumarate) hydrogels". *Biomaterials*, 24(19): 3201-3211.

Shirsath S., Patil A., Patil R., Naik J., Gogate P., Shirish H. Sonawane S. 2013. "Removal of Brilliant green from wastewater using conventional and ultrasonically prepared Poly(acrylic acid) hydrogel loaded with Kaolin clay: A comparative study". *Ultrason. Sonochem.*, 20(3): 914-923.

Shirsath S., Patil A., Bhanvase B. y Sonawane S. 2015. "Ultrasonically prepared poly(acrylamide)-kaolin composite hidrogel for removal of crystal violet dye from wastewater". *J. Environ. Chem. Eng.*, 3(2): 1152-1162.

Simeonov M., Apostolov A. y Vassileva E. 2016. "In situ calcium phosphates deposition in hydrogels of poly(acrylic acid)-polyacrylamide interpenetrating polymer networks". *RSC Adv.*, 6: 16274-16284.

Sirousazar M. 2013. "Mechanism of gentamicin sulphate release in nanocomposite hydrogel drug delivery systems". *J. Drug Del. Sci Tech.*, 23(6): 619-621.

- Smiciklas S., Smiljanic A., Peric-Grujic M., Šljivic-Ivanovic M. y Mitric D. 2014. "Effect of acid treatment on red mud properties with implications". *Chem. Eng. J.*, 242: 27-35.
- Sotirelis N. y Chrysikopoulos C. 2015. "Interaction Between Graphene Oxide Nanoparticles and Quartz Sand". *Environ. Sci. Technol.*,49:13413-13421
- Sriya D. 2013. "Rheology and Morphology of Pristine Graphene/Polyacrylamide Gels". *Acs appl. mater. Interfaces*, 5: 8633-8640.
- Stewart S., Backholm M., Burke N. y Stöver H. 2016. "Crosslinked Hydrogels formed through Diels-Alder coupling of Furan and Maleimide-modified Poly(methyl vinyl ether-alt-maleic acid)". *Langmuir*, 32 (7):1863-1870.
- Strachota B., Matějka L., Zhigunov A., Konefał R., Spěvaček J., Dybal J. y Puffr R. 2015. "Poly(N-isopropylacrylamide)-clay based hydrogels controlled by the initiating conditions: evolution of structure and gel formation". *Soft Matter.*, 11(48): 9291-9306.
- Sugahara Y., Satokawa S., Kuroda K. y Kato C. 1990. "Preparation of a kaolinite polyacrylamide intercalation compound". *Clays and Clay Minerals*, 38(2): 137-143.
- Sushil S. y Batra V. 2008. "Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review". *Appl. Catal. B.* 81:64-77.
- Tadashi M. "Thermodynamics" cap 16. Publisher InTech 2011.
- Tan I.A., Ahmad A.L. y Hameed B.H. 2008. "Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies". *J. Hazard. Mater.*, 154:337-346.
- Tang Q., Lin J., Wu J., Xu Y. y Zhang C. 2007. "Preparation and Water Absorbency of a Novel Poly(acrylate-co-acrylamide)/Vermiculite Superabsorbent Composite". *J. Appl. Polym. Sci.*, 104: 735-739.
- Thakur. A., Wanchoo R. y Singh P. 2011. "Structural Parameters and Swelling Behavior of pH Sensitive Poly(acrylamide-co-acrylic acid) Hydrogels" *Chem. Biochem. Eng. Q.*, 25 (2):181-194.
- Tominaga T., Tirumala V., Lee S., Lin E., Ping Gong J. y Wu W. 2008. "Thermodynamic Interactions in Double-Network Hydrogels". *J. Phys. Chem. B.*, 112: 3903-3909.
- Ubowska A. 2010. "Montmorillonite as Polyurethane Foams Flame Retardant". *Arch. Combust.*, 30(4): 459-462.

- Unuabonah E. y Taubert A. 2014. "Clay-polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment". *Appl. Clay Sci.*, 99: 83-92.
- Urbano F. y Rivas B. 2013. "Synthesis, characterization, and sorption properties of water-insoluble poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid)-montmorillonite composite". *Polym. Bull.*, 70:1143-1162.
- Uyanik N. y C. Erbil C. 2000. "Monomer reactivity ratios of itaconic acid and acrylamide copolymers determined by using potentiometric titration method" *European Polymer Journal*, 36: 2651-2654
- Velez J., Arce R., Alburquenque D., Gautier J., Zuñiga C. y Herrera F. 2013. "Simple steps for synthesis of silicon oxide mesoporous materials used as template". *J. Chil. Chem. Soc.*, 8(4):1998-2000.
- Wang S., Y. Boyjoo Y., Choueib A. y Zhu Z. 2005. "Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud". *Water Research*, 39: 129-138.
- Wang S., Ang H., Tadé M. 2008. "Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes". *Chemosphere*, 72: 1621-1635
- Wang X., Liu B., Ren J., Liu C., Wang X., Wu J, y Sun R. 2010. "Preparation and characterization of new quaternized carboxymethyl chitosan/rectorite nanocomposite". *Compos. Sci. Technol.*, 70:1161-1167.
- Wang Y., Wang W. y Wang A. 2013. "Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay". *Chem. Eng. J.*, 228:132-139.
- Wang X., Yang L., Zhang J., Wang C. y Li Q. 2014. "Preparation and Characterization of Chitosan-Poly(Vinyl Alcohol)/Bentonite Nanocomposites for Adsorption of Hg(II) Ions". *Chem. Eng. J.*, 251: 404-412.
- Web of Science v.5.23. THOMSON REUTERS 2017.
- Wu F., Liu B., Wu K. y Tseng R. 2010. "A new linear form analysis of Redlich-Peterson isotherm equation for the adsorptions of dyes". *Chem. Eng. J.*, 162: 21-27.
- Wu Y., Xia M., Fan Q., Zhang Y., Yu H. y Zhu M. 2011. "Noncovalent binding interactions of polyacrylamide and clay in nanocomposite hydrogels". *Part B: Polymer Physics*, 49: 263-266.

- 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.
- Yang L., Ma X., Guo N. y Zhang Y. 2014. "Preparation and characteristics of sodium alginate/Na⁺rectorite-g-itaconic acid/acrylamide hydrogel films". *Carbohydr. Polym.*, 105: 351-358.
- Yang X., Zhao J., Li H., Zhao P. y Chen Q. 2017. "Recycling red mud from the production of aluminium as a red cement-based mortar". *Waste Manag. & Res.*35(5): 500-507.
- Yavuz O., Altunkaynak Y. y Guzel F. 2003."Removal of copper, nickel, cobalt and manganese from aqueous solution by kaolinite". *Water Research*, 37:948-952
- 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.
- Ye J., Cong X., Zhanga P., Hoffmann E., Zenga G., Liua Y., Fanga W., Wua Y. y Zhang H. 2015. "Interaction between phosphate and acid-activated neutralized red mud during adsorption process". *Appl. Surf. Sci.*, 356: 128-134.
- Yu Y., Liu Y., Jia F., Li S., Kong Y. y Zhang E. 2013. "Synthesis and Characterization of Temperature-Sensitive Poly(N-isopropylacrylamide-co-acrylamide) / Montmorillonite Nanocomposite Hydrogels". *Int. J. Polym. Mater.*, 62: 34-38.
- Yuzhakova T., Rédey A., Kovác Z., Utasi A., Ráduly I., Dióssy L., Ráduly L. y Fazakas J. 2013. "Red mud waste storage problems, solution and utilization alternatives". *Global Journal on Advances in Pure & Applied Sciences*, 1: 1051-1057.
- Zaharia A., Sarbu A., Radu A., Jankova K., Daugaard A., Hvilsted S., Perrin F., Teodorescu M., Munteanu C. y Fruth-Oprisan V. 2015. "Preparation and characterization of polyacrylamide modified kaolinite containing poly [acrylic acid-co-methylene bisacrylamide] nanocomposite hydrogels". *Appl. Clay Sci.*, 103: 46-54.
- Zamfirova G., Lorenzo V., Benevente R. y Pereña J. 2003. "On the relationship between modulus of elasticity and microhardness". *Journal of Applied Polymer Science*, 88:1794-1798.
- Zhang S., Liu C., Luan Z., Peng X., Ren X. y Wang J. 2008. "Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud". *J. Hazard. Mater.*, 152: 486-492.
- Zhao L., Zhou C., Wang J., Tong D., Yu W. y Wang H. 2015. "Recent Advances in Clay Mineral-Containing Nanocomposite Hydrogels". *Soft Matter.*, 11: 9229-9246.

Zheng H., Liu D., Zheng Y., Liang S. y Liu Z. 2009. "Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite". *J. Hazard. Mater.*, 167: 141-147.

Zhong M., Wang R., Kawamoto K., Olsen B., Johnson J. 2016. "Quantifying the impact of molecular defects on polymer network elasticity". *Polymer Science*, 353(6305):1264-1268.

APÉNDICES

APÉNDICE A. Data de índices de hinchamiento.

Para determinar el índice de hinchamiento o porcentaje de hidratación se utilizó la siguiente ecuación (Katime *et al.*, 2004):

$$Hp(\%) = \left(\frac{m - m_0}{m_0} \right) \times 100 \quad (\text{Ec. A1})$$

donde m es la masa del hidrogel a un tiempo t y m_0 es la masa del hidrogel seco (xerogel).

Tabla A1. Datos experimentales tomados durante la absorción de agua desionizada del hidrogel de poli(acrilamida) (PAAm) utilizados para determinar el índice de hinchamiento.

Tiempo (min)	M1 (g)	M2 (g)	M3 (g)	Hp1 (%)	Hp2 (%)	Hp3 (%)	Hp_{pro} (%)	SD
0	0,0962	0,0973	0,0969	-	-	-	-	-
5	0,1411	0,1434	0,1415	46,7	47,4	46,0	46,7	±0,55
10	0,168	0,169	0,1667	74,6	73,7	72,0	73,5	±1,08
20	0,1992	0,201	0,1965	107,1	106,6	102,8	105,5	±1,91
30	0,227	0,2281	0,2241	136,0	134,4	131,3	133,9	±1,96
40	0,2543	0,2552	0,2507	164,3	162,3	158,7	161,8	±2,32
50	0,2698	0,2712	0,2771	180,5	178,7	186,0	181,7	±3,09
60	0,3012	0,3029	0,3088	213,1	211,3	218,7	214,4	±3,14
80	0,3448	0,3456	0,3482	258,4	255,2	259,3	257,7	±1,78
100	0,3877	0,3884	0,3903	303,0	299,2	302,8	301,7	±1,76
119	0,4291	0,4298	0,4332	346,0	341,7	347,1	344,9	±2,31
150	0,4816	0,4829	0,4869	400,6	396,3	402,5	399,8	±2,59
180	0,516	0,521	0,5236	436,4	435,5	440,4	437,4	±2,12
210	0,5597	0,5616	0,5626	481,8	477,2	480,6	479,9	±1,96
240	0,5961	0,5972	0,601	519,6	513,8	520,2	517,9	±2,92
300	0,662	0,6641	0,665	588,1	582,5	586,3	585,6	±2,34
360	0,7208	0,7223	0,7217	649,3	642,3	644,8	645,5	±2,87
1680	1,1094	1,1172	1,0968	1053,2	1048,2	1031,9	1044,4	±9,11
2280	1,1285	1,1311	1,1304	1073,1	1062,5	1066,6	1067,3	±4,36
4400	1,1489	1,1701	1,1274	1094,3	1102,6	1063,5	1086,8	±16,82
5760	1,1819	1,1887	1,17	1128,6	1121,7	1107,4	1119,2	±8,81
7200	1,1819	1,1887	1,17	1128,6	1121,7	1107,4	1119,2	±8,81

* El estudio se realizó por triplicado. En la tabla se muestran los valores promedio obtenidos de Hp y su desviación estándar (SD).

Tabla A2. Índice de hinchamiento promedio de los hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) en agua desionizada a diferentes intervalos de tiempos.

P(AAm-co-AI), %AI=10			P(AAm-co-AI), %AI=20		
Tiempo (min)	H _p pro (%)	SD	Tiempo (min)	H _p pro (%)	SD
0	-	-	0	-	-
5	33,4	±3,1	5	13,3	±2,5
10	51,7	±2,5	10	23,8	±1,3
20	82,6	±3,8	20	41,0	±0,8
25	95,0	±3,5	25	50,2	±0,0
30	107,5	±4,2	30	59,4	±0,6
35	117,9	±5,4	35	68,5	±0,8
40	128,7	±5,2	40	78,9	±0,4
45	139,1	±6,8	45	86,8	±1,1
60	169,1	±7,7	50	96,7	±1,9
75	195,2	±8,2	65	123,6	±5,7
90	226,1	±10,5	80	157,5	±8,3
105	264,3	±8,7	95	191,0	±14,9
120	297,2	±9,6	110	226,9	±18,5
135	328,5	±14,4	125	269,0	±23,2
150	362,3	±12,0	140	309,0	±26,4
180	421,3	±14,9	155	372,6	±45,7
210	477,8	±13,9	185	442,1	±49,6
240	528,2	±16,7	215	537,7	±48,2
270	583,9	±15,7	245	644,1	±54,7
300	627,3	±15,3	275	737,8	±66,0
360	710,8	±18,9	305	838,8	±68,4
1440	1573,5	±27,6	365	1043,9	±80,4
1740	1690,1	±39,9	1440	4641,0	±218,7
2880	1855,3	±60,7	1740	5302,7	±224,5
4320	1930,4	±73,0	2880	8102,2	±296,7
5760	1968,9	±77,0	4260	10392,4	±113,6
7200	1986,7	±75,6	6060	11905,2	±192,4
8640	2007,2	±73,0	7470	12569,9	±389,6
11520	2040,8	±65,8	8640	13128,9	±536,5
12960	2167,1	±81,8	10080	13626,2	±478,4
20000	2430,0	±128,0	12960	14786,3	±698,4
-	-	-	20000	20442,9	±207,9

* El estudio se realizó por triplicado. En la tabla se muestran los valores promedio obtenidos de H_p y su desviación estándar (SD).

Tabla A3. Índices de hinchamiento promedio de los hidrogeles híbridos de poli(acrilamida)/lodo rojo en agua desionizada a diferentes intervalos de tiempos.

Tiempo (min)	PL0		PL1		PL10	
	Hp _{pro} (%)	SD	Hp _{pro} (%)	SD	Hp _{pro} (%)	SD
0	-	-	-	-	-	-
5	48,8	0,0	49,9	±6,1	49,9	0,0
10	80,3	0,0	81,0	±7,4	74,7	±1,3
15	100,1	±1,6	104,4	±5,6	-	-
20	117,9	±0,6	125,5	±11,7	110,6	±1,7
25	135,0	±1,9	142,4	±13,4	-	-
30	150,3	±2,5	157,0	±12,4	137,0	±2,5
40	178,5	±3,4	185,1	±13,4	165,8	±3,9
50	203,8	±4,2	214,0	±12,2	198,1	±1,2
60	231,5	±5,7	241,4	±17,4	227,2	±7,4
70	256,8	±4,6	264,3	±18,0	-	-
80	269,6	±17,4	288,7	±25,0	276,1	±3,8
90	291,7	±18,9	309,2	±22,4	-	-
105	322,0	±23,2	342,6	±32,2	322,8	±3,1
120	353,8	±26,0	368,1	±26,7	361,4	±5,4
135	384,6	±25,7	398,5	±24,8	-	-
150	428,7	±13,3	421,5	±11,8	383,6	±16,8
180	477,9	±14,4	468,6	±17,5	430,9	±23,2
210	520,8	±17,4	512,5	±18,8	474,9	±19,3
240	567,6	±21,6	553,7	±22,7	520,7	±16,1
270	605,9	±23,7	591,7	±25,8	-	-
300	643,5	±28,4	624,1	±29,2	576,0	±27,1
360	704,3	±29,8	685,2	±44,5	-	-
1403	1282,5	±121,6	1247,9	±53,9	1041,6	±7,0
2808	1559,8	±17,2	1351,6	±41,0	1095,2	±12,0
4320	1650,2	±28,0	1351,6	±41,0	1118,2	±8,3
5760	1650,2	±28,0	1351,6	±41,0	1195,4	±2,5
10000	1650,2	±28,0	1351,6	±41,0	1195,4	±2,5

* El estudio se realizó por triplicado. En la tabla se muestran los valores promedio obtenidos de Hp y su desviación estándar (SD).

Tabla A4. Índices de hinchamiento promedio de los hidrogeles de poli(acrilamida)/finos de ferrosilico manganeso en agua desionizada a diferentes intervalos de tiempos.

Tiempo (min)	PF0		PF1		PF10	
	H_ppro (%)	SD	H_ppro (%)	SD	H_ppro (%)	SD
0	-	-	-	-	-	-
5	60,2	±0,7	54,0	±1,0	54,1	±7,2
10	88,5	±1,8	81,7	±6,7	80,2	±2,7
15	111,7	±1,2	119,7	±11,6	120,9	±3,0
20	136,4	±2,6	154,8	±7,2	157,0	±2,1
30	182,5	±3,0	181,2	±11,4	183,9	±10,0
40	220,8	±3,8	206,9	±15,9	214,0	±18,0
50	259,3	±7,8	235,9	±14,4	242,9	±13,1
60	324,8	±43,1	289,7	±5,6	296,7	±13,9
90	386,4	±7,5	342,1	±18,3	346,2	±16,4
123	470,1	±9,6	384,2	±18,1	387,0	±25,0
153	531,2	±12,1	449,4	±11,8	446,3	±33,2
183	596,7	±15,0	511,8	±106,3	496,4	±34,0
243	703,5	±14,9	566,0	±19,5	543,7	±30,5
303	793,6	±7,7	611,1	±25,3	589,8	±43,7
1387	1463,0	±17,5	76,9	±1,5	653,2	±47,2
2707	1569,5	±14,1	697,6	±20,8	695,5	±35,0
4320	1597,0	±30,8	1262,3	±28,8	1142,9	±73,6
5670	1597,0	±30,8	1331,4	±27,7	1216,4	±84,2

* El estudio se realizó por triplicado. En la tabla se muestran los valores promedio obtenidos de H_p y su desviación estándar (SD).

APENDICE B. Datos obtenidos durante los análisis de difracción de rayos X de ángulo grande de las fases inorgánica y los hidrogeles híbridos.

Tabla B1. Resultados obtenidos durante el análisis por difracción de rayos X de ángulo grande de los finos de ferrosilicomanganeso

Ángulo (2θ)	Valor d (angstrom)	Intensidad (%)	Intensidad (count)
29.718	3.00377	100.0	15.7
30.837	2.89719	98.3	15.4
43.365	2.08486	39.5	6.19
56.542	1.62628	42.7	6.70
34.980	2.56302	72.3	11.3

Tabla B2. Resultados obtenidos durante el análisis por difracción de rayos X de ángulo grande de los finos de ferrosilicomanganeso modificados con agua de mar.

Ángulo (2θ)	Valor d (angstrom)	Intensidad (%)	Intensidad (count)
31.672	2.82271	100.0	298 C
45.406	1.99579	36.1	108
28.282	3.15294	31.4	93.7
40.505	2.22524	12.3	36.7
75.234	1.26197	9.9	29.5
36.116	2.48494	8.5	25.4
56.470	1.62819	8.0	24.0
29.401	3.03542	7.6	22.7
83.951	1.15171	7.3	21.7
66.281	1.40898	5.8	17.4
18.085	4.90092	4.1	12.2

Tabla B3. Resultados obtenidos durante el análisis por difracción de rayos X de ángulo grande de los finos de ferrosilicomanganeso modificados HCl.

Ángulo (2θ)	Valor d (angstrom)	Intensidad (%)	Intensidad (count)
35.090	2.55524	100.0	28.1
36.085	2.48699	99.4	27.9
26.656	3.34146	61.5	17.3
59.932	1.54214	24.9	7.00
56.231	1.63454	18.9	5.30
68.188	1.37415	16.8	4.71

Tabla B4. Resultados obtenidos durante el análisis por difracción de rayos X de ángulo grande del lodo rojo.

Ángulo (2θ)	Valor d (angstrom)	Intensidad (%)	Intensidad (count)
26.666	3.34024	100.0	230
33.222	2.69445	31.3	71.7
21.480	4.13346	27.2	62.5
18.305	4.84260	26.8	61.5
35.754	2.50926	24.0	55.1
20.316	4.36751	23.6	54.1
54.115	1.69334	20.8	47.8
24.268	3.66459	20.2	46.3
29.429	3.03253	14.6	33.5
37.231	2.41307	14.4	32.9
60.005	1.54044	13.3	30.5
36.655	2.44963	11.3	25.9
13.952	6.34211	10.6	24.3
40.966	2.20127	9.5	21.7
62.582	1.48306	8.9	20.5
64.166	1.45022	8.8	20.3
49.562	1.83772	8.4	19.3
45.366	1.99744	7.6	17.4
25.312	3.51572	6.9	15.8
39.448	2.28239	6.8	15.5
8.884	9.94543	6.7	15.3
50.290	1.81281	6.5	15.0
47.575	1.90971	4.7	10.8

Tabla B5. Resultados obtenidos durante el análisis por difracción de rayos X de ángulo grande del lodo rojo modificado con HCl.

Ángulo (2θ)	Valor d (angstrom)	Intensidad (%)	Intensidad (count)
21.001	4.22671	100.0	127
33.298	2.68855	54.9	69.8
39.630	2.27232	52.9	67.2
26.776	3.32666	51.4	65.3
18.360	4.82827	47.2	60.0
21.581	4.11439	41.9	53.2
35.834	2.50385	40.3	51.3
54.199	1.69092	33.5	42.6
37.329	2.40694	24.5	31.2
24.319	3.65701	19.1	24.3
41.036	2.19765	17.7	22.5
49.662	1.83424	17.6	22.4
62.662	1.48136	17.4	22.1
64.308	1.44736	17.1	21.7
37.806	2.37766	14.9	19.0
12.919	6.84674	12.3	15.6
25.389	3.50518	12.2	15.6
75.803	1.25391	10.4	13.2
41.829	2.15780	9.4	11.9
45.582	1.98850	8.5	10.8
50.703	1.79900	6.5	8.27
44.325	2.04192	6.3	8.01
48.077	1.89096	5.8	7.42
52.345	1.74638	5.8	7.32
28.124	3.17026	5.7	7.24
47.552	1.91061	5.1	6.48

Tabla B6. Resultados obtenidos durante el análisis por difracción de rayos X de ángulo grande de la montmorillonita.

Ángulo (2θ)	Valor d (angstrom)	Intensidad (%)	Intensidad (count)
5.613	15.73156	100.0	133
19.613	4.52259	91.3	122
21.504	4.12883	86.3	115
35.009	2.56092	30.0	39.9
61.886	1.49805	29.8	39.7
28.965	3.08006	20.5	27.2
53.711	1.70513	10.2	13.6
26.456	3.36616	11.0	14.6

Tabla B7. Resultados obtenidos durante el análisis por difracción de rayos X de ángulo grande del hidrogel híbrido de poliacrilamida/lodo rojo, %LR=10%.

Ángulo (2θ)	Valor d (angstrom)	Intensidad (%)	Intensidad (count)
26.236	3.39395	100.0	26.9
53.838	1.70140	54.5	14.7
33.037	2.70912	51.9	14.0
18.145	4.88485	45.1	12.1
35.230	2.54537	44.1	11.8
21.102	4.20667	44.0	11.8
62.279	1.48955	31.6	8.48
63.762	1.45844	25.8	6.94
41.592	2.16953	17.1	4.60

Tabla B8. Resultados obtenidos durante el análisis por difracción de rayos X de ángulo grande del hidrogel híbrido de poliacrilamida/montmorillonita, %MT=1%.

Ángulo (2θ)	Valor d (angstrom)	Intensidad (%)	Intensidad (count)
15.860	5.58321	100.0	38.9
13.008	6.80048	51.9	20.2
37.425	2.40097	45.2	17.6
45.412	1.99552	32.6	12.7
47.352	1.91820	30.4	11.8

APENDICES C. Datos obtenidos durante los análisis de reología dinámica de los hidrogeles híbridos de poliacrilamida/LR.

Tabla C1. Resultados obtenidos durante el análisis reológico del hidrogel híbrido de poliacrilamida/lodo rojo con 0,1% de lodo rojo barrido de frecuencia a deformación constante.

T (°C)	W (rad/s)	G' (Pa)	G'' (Pa)	G* (Pa)	Torque (g-cm)	tan(d)	d (°)	g (%)	tiempo (s)
23,46	1	1923,26	-12,2080	1923,3	0.06017	-0,0063	-0.364	1	8
23,46	1	1910,2	-0,8154	1910,2	0.05975	-4,27E-04	-0.024	1	21
23,47	2	1910,58	-12,0100	1910,61	0.05977	-0,0063	-0.360	1	32
23,42	2	1912,4	-15,7270	1912,47	0.05980	-0,0082	-0.471	1	41
23,39	3	1932,83	16,2834	1932,9	0.06047	0,00842	0.483	1	50
23,34	3	1933,07	-9,9060	1933,09	0.06050	-0,0051	-0.294	1	60
23,33	4	1911,78	-20,5300	1911,89	0.05982	-0,0107	-0.615	1	66
23,32	5	1983	38,5659	1983,38	0.06207	0,01945	1.114	1	71
23,3	6	1899,54	-13,6620	1899,59	0.05945	-0,0072	-0.412	1	79
23,33	8	1882,5	4,6263	1882,5	0.05892	0,00246	0.141	1	84
23,29	10	1913,06	-70,8600	1914,37	0.05995	-0,037	-2.121	1	91
23,28	13	1914,64	-11,3760	1914,68	0.05996	-0,0059	-0.340	1	99
23,27	16	1914,67	-21,4410	1914,79	0.05998	-0,0112	-0.642	1	106
23,23	20	2019,86	27,0689	2020,04	0.06332	0,0134	0.768	1	113
23,28	25	1920,07	-13,9060	1920,12	0.06019	-0,0072	-0.415	1	119
23,24	32	1910,28	13,4237	1910,32	0.05988	0,00703	0.403	1	124
23,28	40	1910,11	50,9060	1910,79	0.05988	0,02665	1.527	1	129
23,25	50	1911,4	-39,9780	1911,82	0.05994	-0,0209	-1.198	1	133
23,27	63	2013,14	-5,5784	2013,14	0.06309	-0,0028	-0.159	1	136
23,27	79	1829,38	-19,7410	1829,48	0.05728	-0,0108	-0.618	1	139
23,27	100	1894,93	33,7339	1895,23	0.05916	0,0178	1.020	0,998	142

Tabla C2. Resultados obtenidos durante el análisis reológico del hidrogel híbrido de poliacrilamida/lodo rojo con 1% de lodo rojo, barrido de frecuencia a deformación constante

T (°C)	W (rad/s)	G' (Pa)	G'' (Pa)	G* (Pa)	Torque (g-cm)	tan(d)	d (°)	g (%)	tiempo (s)
23,16	1	9330,48	15,9465	9330,49	0.29133	0,00171	0.098	0,99903	8
23,16	1	9338,54	39,9001	9338,62	0.29154	0,00427	0.245	0,99889	21
23,11	2	9332,64	27,9134	9332,68	0.29131	0,00299	0.171	0,99873	33
23,12	2	9338,56	20,5225	9338,58	0.29148	0,0022	0.126	0,9987	42
23,12	3	9359,46	-24,5590	9359,49	0.29224	-0,0026	-0.150	0,99908	50
23,08	3	9316	24,4581	9316,03	0.29089	0,00263	0.150	0,99908	57
23,09	4	9356,59	11,4344	9356,6	0.29225	0,00122	0.070	0,99941	65
23,09	5	9360,19	-13,6910	9360,2	0.29243	-0,0015	-0.084	0,99965	73
23,08	6	9337,39	12,5701	9337,39	0.29160	0,00135	0.077	0,99924	83
23,11	8	9393,66	-20,5900	9393,68	0.29320	-0,0022	-0.126	0,9987	88
23,08	10	9337,4	55,9325	9337,57	0.29178	0,00599	0.343	0,99982	93
23,12	13	9315,08	23,4383	9315,11	0.29114	0,00252	0.144	100	100
23,09	16	9373,66	-6,6629	9373,66	0.29301	-7,11E-01	-0.041	100	105
23,09	20	9259,55	13,3197	9259,56	0.28947	0,00144	0.082	100	110
23,13	25	9406,72	34,9574	9406,78	0.29418	0,00372	0.213	100	116
23,13	32	9324,11	-29,9250	9324,16	0.29154	-0,0032	-0.184	100	122
23,08	40	9337,7	45,7328	9337,81	0.29191	0,0049	0.281	100	127
23,08	50	9372,93	39,7829	9373,01	0.29316	0,00424	0.243	100	131
23,09	63	9377,15	148,5960	9378,33	0.29311	0,01585	0.908	100	134
23,11	79	9425,61	18,3194	9425,63	0.29442	0,00194	0.111	0,99946	137
23,09	100	9352,95	-91,8370	9353,4	0.29186	-0,0098	-0.563	0,9984	139

Tabla C3. Resultados obtenidos durante el análisis reológico del hidrogel híbrido de poliacrilamida/lodo rojo con 10% de lodo rojo, barrido de frecuencia a deformación constante.

T (°C)	W (rad/s)	G' (Pa)	G'' (Pa)	G* (Pa)	Torque (g-cm)	tan(d)	d (°)	g (%)	tiempo (s)
23,08	1	10347,4	-5,0517	10347.4	0.32307	-4,88E-01	-0.028	0.99900	8
23,03	1	10334,7	-0,0381	10334.7	0.32255	-3,69E-03	-0.000	0.99862	23
23	2	10344,3	10,7353	10344.3	0.32285	0.00104	0.059	0.99862	33
22,96	2	10350,2	17,6916	10350.2	0.32296	0.00171	0.098	0.99840	43
22,99	3	10323,6	11,9771	10323.6	0.32235	0.00116	0.066	0.99910	50
23,02	3	10275,6	17,5688	10275.6	0.32088	0.00171	0.098	0.99917	58
23,03	4	10309,3	23,9236	10309.4	0.32187	0.00232	0.133	0.99899	64
23	5	10365,2	-70,2040	10365.4	0.32362	-0.0068	-0.388	0.99899	69
23,02	6	10350,7	-6,2854	10350.7	0.32328	-6,07E-01	-0.035	0.99935	76
22,96	8	10338,9	7,8600	10338.9	0.32281	7,60E+00	0.044	0.99903	82
22,99	10	10353,5	-2,4471	10353.5	0.32335	-2,36E-01	-0.014	0.99928	87
23	13	10338,2	5,1758	10338.2	0.32297	5,01E+00	0.029	0.99958	93
22,98	16	10355,2	9,6831	10355.2	0.32347	9,35E+00	0.054	0.99949	99
23	20	10369,7	25,6376	10369.7	0.32409	0.00247	0.142	100.002	103
22,99	25	10457,7	61,7853	10457.9	0.32691	0.00591	0.339	100.020	110
23	32	10303,1	49,2284	10303.2	0.32217	0.00478	0.274	100.051	115
23	40	10324,4	107,1470	10324.9	0.32275	0.01038	0.595	100.021	120
23	50	10427,3	-97,4200	10427.7	0.32616	-0.0093	-0.535	100.081	124
23,03	63	10377,1	-29,7250	10377.2	0.32445	-0.0029	-0.164	100.040	127
23	79	10164,3	-57,8040	10164.5	0.31735	-0.0057	-0.326	0.99897	130
22,98	100	10321,9	48,3869	10322.0	0.32174	0.00469	0.269	0.99734	133

Tabla C4. Resultados obtenidos durante el análisis reológico del hidrogel convencional de poliacrilamida, barrido de frecuencia a deformación constante.

T (°C)	W (rad/s)	G' (Pa)	G'' (Pa)
25	1	187,60	3,77
25	1	187,73	3,92
25	2	188,01	3,94
25	2	188,36	3,92
25	3	188,65	3,88
25	4	188,89	3,93
25	6	189,81	3,90
25	7	190,21	3,88
25	10	190,56	3,89
25	13	191,01	3,86
25	18	191,44	3,96
25	24	191,77	4,08
25	32	192,55	4,20
25	42	193,58	4,14
25	56	194,96	4,20
25	75	197,53	4,17
25	100	200,45	4,39

Tabla C5. Resultados obtenidos durante el análisis reológico del hidrogel convencional de poliacrilamida, barrido de deformación a frecuencia constante

Deformación (%)	Frecuencia angular (rad/s)	Módulo de almacenamiento (Pa)	Módulo de pérdida (Pa)	Shear Stress (Pa)	Frecuencia (Hz)	T (°C)
0,10012252	10	198,2	0	0,198	1,59	25
0,14662219	10	195,21	0,549327566	0,286	1,59	25
0,21539839	10	195,05	0,861553799	0,42	1,59	25
0,31615813	10	194,35	0,965014159	0,614	1,59	25
0,46428975	10	193,28	0,992213674	0,897	1,59	25
0,68119849	10	192,57	1,358977079	1,31	1,59	25
0,99993697	10	191,05	1,555168842	1,91	1,59	25
1,4678215	10	189,65	2,453690399	2,78	1,59	25
2,1542838	10	187,14	3,787328563	4,03	1,59	25
3,1624474	10	183,46	5,888566662	5,8	1,59	25
4,6417069	10	177,9	8,759066891	8,27	1,59	25
6,8132431	10	170,73	12,34208862	11,7	1,59	25
10,000733	10	161,1	17,43012765	16,2	1,59	25
14,632558	10	145,71	27,03682369	21,7	1,59	25
21,543806	10	129,52	40,04998045	29,2	1,59	25
31,624584	10	108,08	54,00449272	38,2	1,59	25
46,417825	10	82,182	62,78764939	48	1,59	25
68,143623	10	57,389	60,64913424	56,9	1,59	25
100,06181	10	36,103	49,34965912	61,2	1,59	25

APENDICE D. Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis mediante EDX para las fases inorgánicas lodo rojo y finos de ferrosilicomanganeso.

Las fases inorgánicas fueron analizadas mediante el microscopio electrónico de emisión de campo analítico modelo S-800 FE marca Hitachi operado a 30Kev, las micrografías obtenidas se estudiaron con el software TpsDig2. La muestra también fue analizada en un equipo de dispersión de energía de rayos-X (EDX) acoplado al MEB, a fin de obtener la composición química puntual de la muestra.

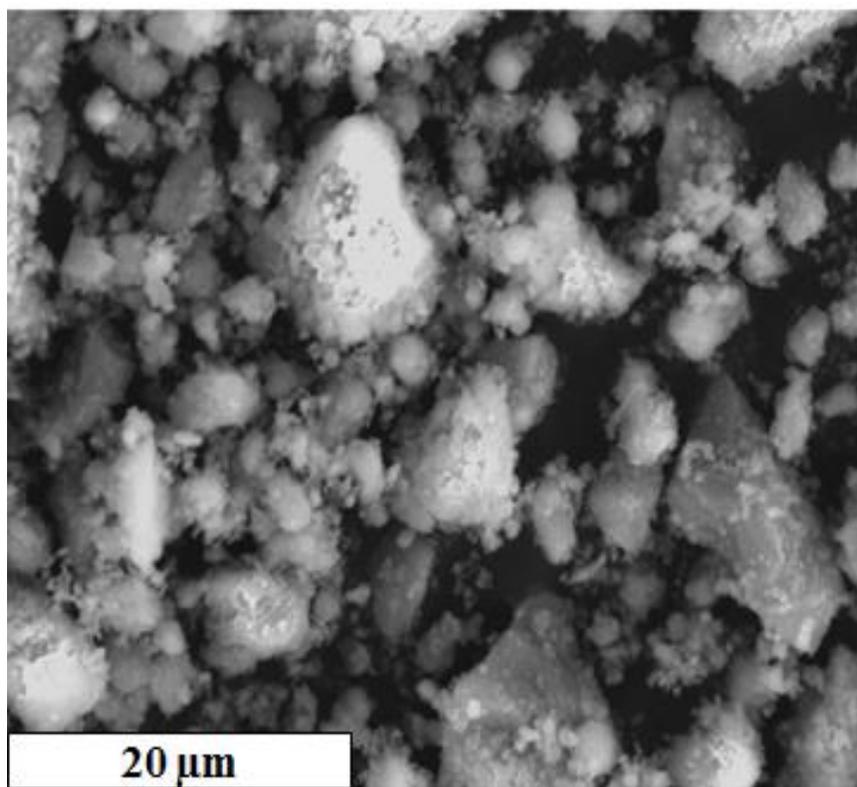


Figura D1. Micrografía MEB obtenida para el lodo rojo.

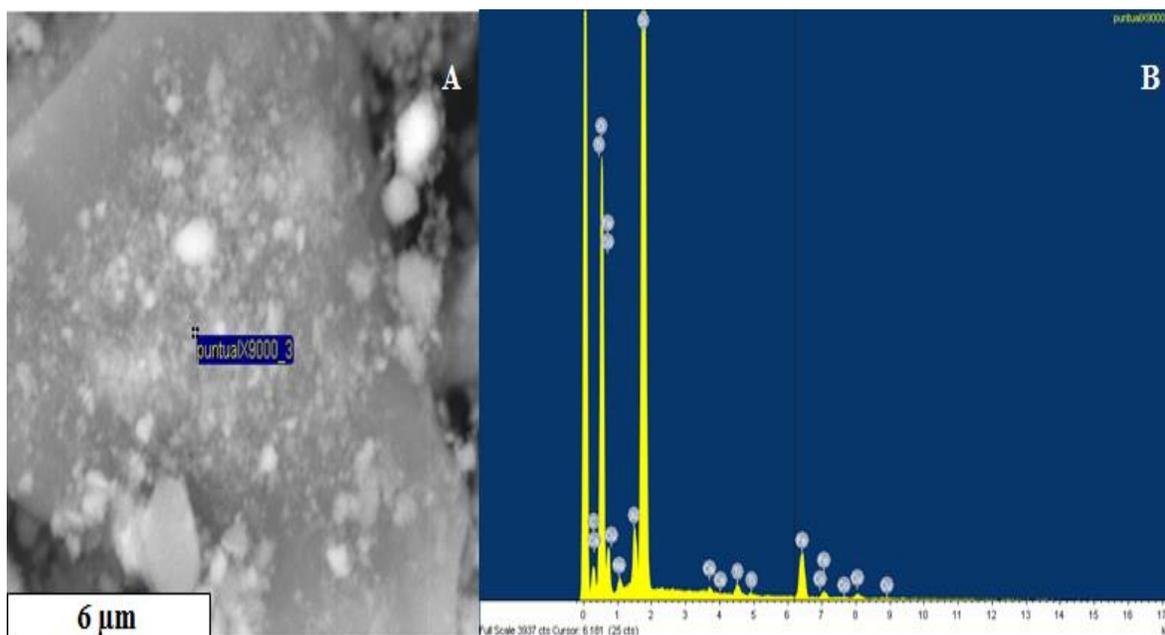


Figura D2. Micrografía obtenida por MEB y un análisis químico puntual mediante EDS a partícula de LR.

Tabla D1. Porcentaje atómico obtenido mediante MEB-EDS durante el análisis puntual mostrado en la figura D2.

Elemento	O	Na	Al	Si	Ca	Ti	Fe	Cu
% masa	56,3	0,8	1,8	33,6	0,2	0,7	5,6	1

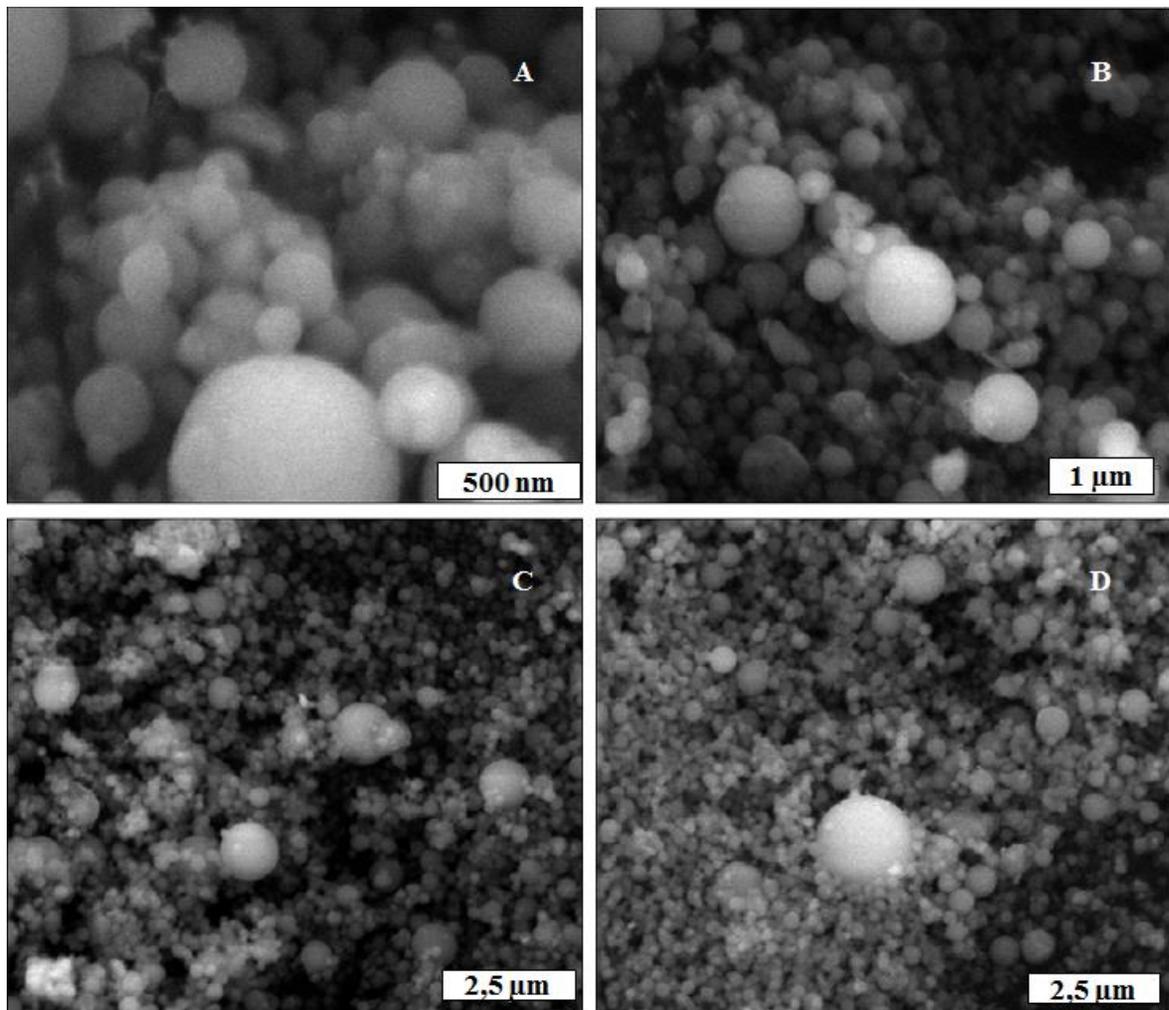


Figura D3. Micrografías MEB obtenidas para los finos de ferrosilicomanganeso.

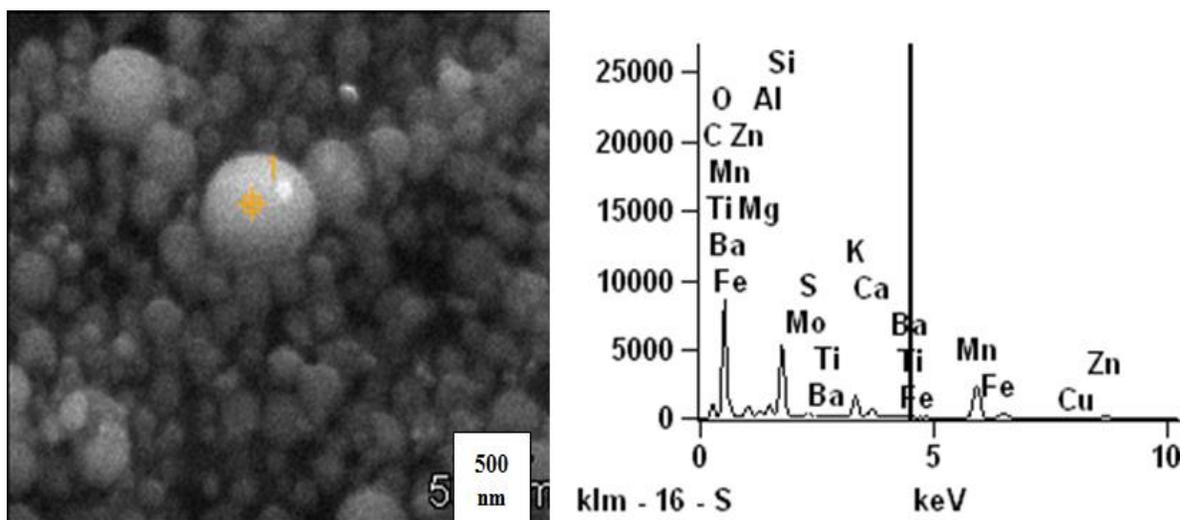


Figura D4. Micrografía obtenida por MEB y un análisis químico puntual mediante EDS a partículas de FeSiMn.

Tabla D2. Porcentaje atómico obtenido mediante MEB-EDS durante el análisis puntual mostrado en la figura D4.

Elemento	O	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	Ti	In	Ba	S
% masa	41,1	1,6	3	21,5	5,9	2,4	18,9	0,8	0,8	1,9	0,1	1	0,6	0,6

Las fases inorgánicas fueron estudiadas mediante descriptores de forma y tamaño como lo son la esfericidad (S), circularidad (C) y relación de aspecto (AR), mediante el software *digimizer*, el cual permite estimar el área (A), perímetro (P) y longitud de cada partícula (L), en función de estos datos es posible determinar los siguientes descriptores de tamaño y forma (Díaz *et al.*, 2011):

$$S = \frac{4\pi A}{P^2} \quad (\text{Ecu. D1})$$

$$C = \frac{4A}{\pi L^2} \quad (\text{Ecu. D2})$$

$$AR = \frac{L^2}{A} \quad (\text{Ecu. D3})$$

En las siguientes figuras D5 y D6, se presenta la esfericidad y circularidad para cada fase inorgánica en función de la longitud de cada partícula.

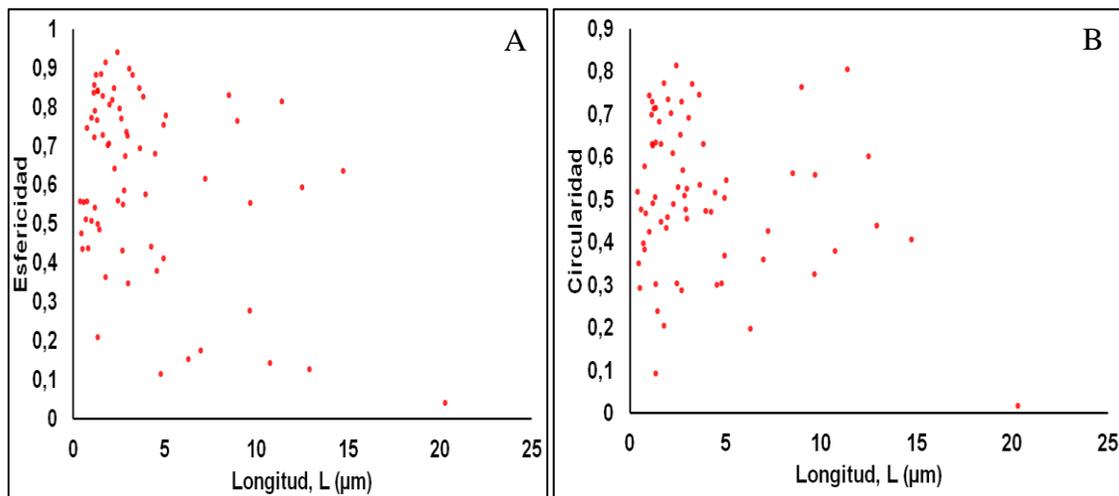


Figura D5. a) Esfericidad y b) circularidad, determinada por análisis de imágenes para las partículas de lodo rojo.

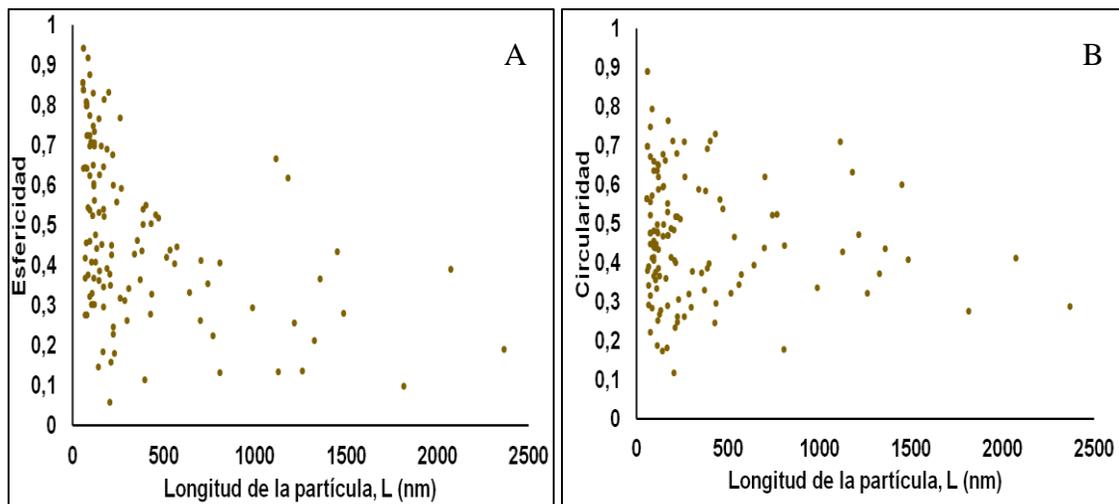


Figura D6. a) Esfericidad y b) circularidad, determinada por análisis de imágenes para las partículas de finos de ferrosilico manganese

APENDICE E. Datos relacionados a la absorción de iones en los hidrogeles.

E.1 Modelos de adsorción

1. Modelo Langmuir

Este modelo supone que la máxima adsorción corresponde a una monocapa saturada de moléculas de soluto sobre la superficie del adsorbente, la relación de Langmuir se representa en la siguiente ecuación (Dada *et al.*, 2013; Bai *et al.*, 2016):

$$Q_e = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (Ec. E1)$$

La forma lineal de la ecuación anterior es:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max} \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (Ec. E2)$$

donde C_e y Q_e son la concentración del ion en la fase acuosa en equilibrio (mg/L) y la cantidad adsorbida del ión en equilibrio (mg/g) respectivamente, Q_{max} representa la capacidad máxima de adsorción (mg/g) y K_L es una constante relacionada con la capacidad y energía de adsorción. El modelo de Langmuir permite caracterizar el proceso de adsorción mediante la constante adimensional R_L (Zheng *et al.*, 2009), conocida como factor de separación, la cual se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (Ec. E3)$$

donde C_0 es la concentración inicial del adsorbato (mg/L). Hay cuatro posibilidades para el valor de R_L : a) $0 < R_L < 1$, muestra una adsorción favorable; b) $R_L > 1$, muestra una adsorción desfavorable; c) $R_L = 1$, indica una adsorción lineal y d) $R_L = 0$, representa una adsorción irreversible.

2. Modelo de Freundlich

El modelo de Freundlich es uno de los primeros postulados, utilizados para superficies heterogéneas, a continuación se presenta la ecuación que lo describe (Bai *et al.*, 2016; Chen, 2015):

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Ec. E4})$$

La forma lineal de la ecuación anterior es la siguiente:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{\ln C_e}{n} \quad (\text{Ec. E5})$$

donde K_f es la constante de adsorción en equilibrio $((\text{mg/g})(\text{L/mg})^{1/n})$, n es el factor de heterogeneidad.

3. Modelo de Temkin

Es uno de los primeros modelos reportados al igual que el modelo de Freundlich asume que el calor de adsorción disminuye linealmente al aumentar el cubrimiento del adsorbente. El modelo de Temkin se expresa mediante la siguiente ecuación (Sampranpiboon *et al.*, 2014; Nechifor *et al.*, 2015):

$$Q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (\text{Ec. E6})$$

Linealizando la ecuación anterior se tiene:

$$Q_e = \frac{R \cdot T}{b_T} \ln K_T + \frac{R \cdot T}{b_T} \ln C_e \quad (\text{Ec. E7})$$

donde R es la constante universal de gases ideales (J/k mol), T es la temperatura (k), b_T es una constante relacionada con el calor de adsorción (J/mol) y K_T es la constante de la isoterma de Temkin (l/g).

4. Modelo de Dubinin–Radushkevich

Este es otro modelo empírico que fue formulado inicialmente, para procesos de adsorción, que siguen un mecanismo de llenado de poro. El modelo de Dubinin–Radushkevich se representa en forma lineal mediante la siguiente ecuación (Sampranpiboon *et al.*, 2014; Bai *et al.*, 2016) :

$$\ln Q_e = \ln Q_D - B_D \varepsilon^2 \quad (\text{Ec. E8})$$

donde Q_D es la capacidad de adsorción máxima (mg/g) y B_D es la constante de Dubinin-Radushkevich (mol^2/kJ^2), relacionada con la energía de adsorción y ε es la energía libre promedio de adsorción (kJ/mol), calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{Ec. E9})$$

La constante B_D puede ser utilizada para calcular el valor promedio de la energía de adsorción (E , kJ/mol), mediante la siguiente ecuación (Zheng *et al.*, 2009):

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2 \cdot B_D}} \quad (\text{Ec. E10})$$

5. Modelo de Harkins-Jura

La relación de Harkins-Jura se expresa de la siguiente forma (Sampranpiboon *et al.*, 2014; Ibrahim y Sani, 2014):

$$Q_e = \sqrt{\frac{A_H}{B_H + \log C_e}} \quad (\text{Ec. E11})$$

La forma lineal de la ecuación anterior es:

$$\frac{1}{Q_e^2} = \frac{B_H}{A_H} - \frac{1}{A_H} \log C_e \quad (\text{Ec. E12})$$

donde A_H (g^2/l) y B_H (mg^2/l) son dos parámetros característicos de la adsorción en equilibrio.

6. Modelo de Flory-Huggins

La forma linealizada de la isoterma de Flory-Huggins es la siguiente (Nechifor *et al.*, 2015; EI-Awady *et al.*, 1992):

$$\log \frac{\Theta}{C_0} = \log K_{FH} + n \cdot \log(1 - \Theta) \quad (\text{Ec. E13})$$

donde n es el número de iones que ocupan los sitios de adsorción, K_{FH} es la constante de equilibrio del modelo, C_0 es la concentración inicial de iones (mg/L) y Θ es el grado de superficie cubierta del adsorbente, que se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$\Theta = 1 - \frac{C_e}{C_0} \quad (\text{Ec. E14})$$

7. Modelo de Halsey

La relación de Halsey se expresa de la siguiente forma (Sampranpiboon *et al.*, 2014):

$$Q_e = \exp\left(\frac{\ln K_{HA} - \ln C_e}{n_{HA}}\right) \quad (\text{Ec. E15})$$

La forma lineal de la ecuación anterior es:

$$\ln Q_e = \frac{\ln K_{HA}}{n_{HA}} - \frac{\ln C_e}{n_{HA}} \quad (\text{Ec. E16})$$

donde K_{HA} (mg/L) y n_{HA} son las constantes de la isoterma de Halsey.

8. Modelo de Radlich-Peterson

Este modelo combina en una sola ecuación los modelos de Lagmuir y Freundlich, se expresa de la siguiente forma (Sampranpiboon *et al.*, 2014; Wu *et al.*, 2010):

$$Q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^g} \quad (\text{Ec. E17})$$

Al linealizar la ecuación anterior se tiene:

$$\ln \frac{C_e}{Q_e} = g \cdot \ln C_e - \ln K_R \quad (\text{Ec. E18})$$

donde K_R (l/g) y a_R (l/mg) son las constantes de Radlich-Peterson y g es un exponente entre 0 y 1. Hay dos casos límites $g=1$ (forma de Lagmuir) y $g=0$ (ley de Henry).

9. Modelo de Jovanovic

El modelo de Jovanovic puede expresarse mediante la siguiente relación (Sampranpiboon *et al.*, 2014; Quiñones y Guiochon, 1996):

$$Q_e = Q_{max}(1 - e^{K_j \cdot C_e}) \quad (\text{Ec. E19})$$

La cual de forma linealizada queda:

$$\ln Q_e = \ln Q_{max} - K_j \cdot C_e \quad (\text{Ec. E20})$$

donde K_j es un parámetro (l/g) y Q_{max} es la máxima adsorción de adsorbato (mg/g).

E.2. Ajuste de los datos experimentales a los modelos de absorción.

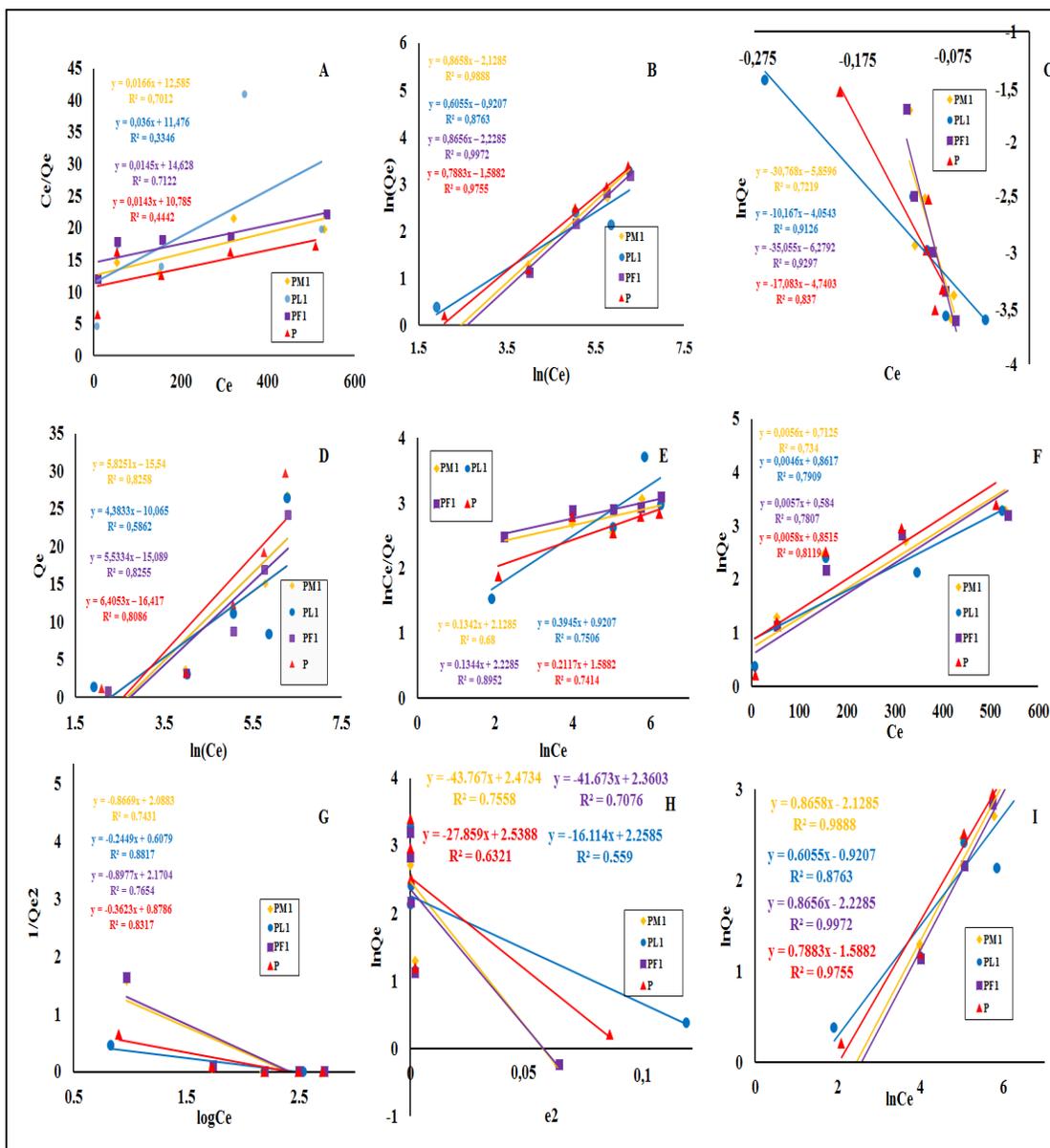


Figura E1. Ajuste de los datos experimentales obtenidos durante la absorción de Co^{2+} , a los diferentes modelos de isotermas de adsorción: a) Langmuir, b) Freundlich, c) Flory-Huggins, d) Temkin, e) Radlich-Peterson, f) Jovanovic, g) Harkins-Jura, h) Dubinin-Radushkevich, i) Halsey.

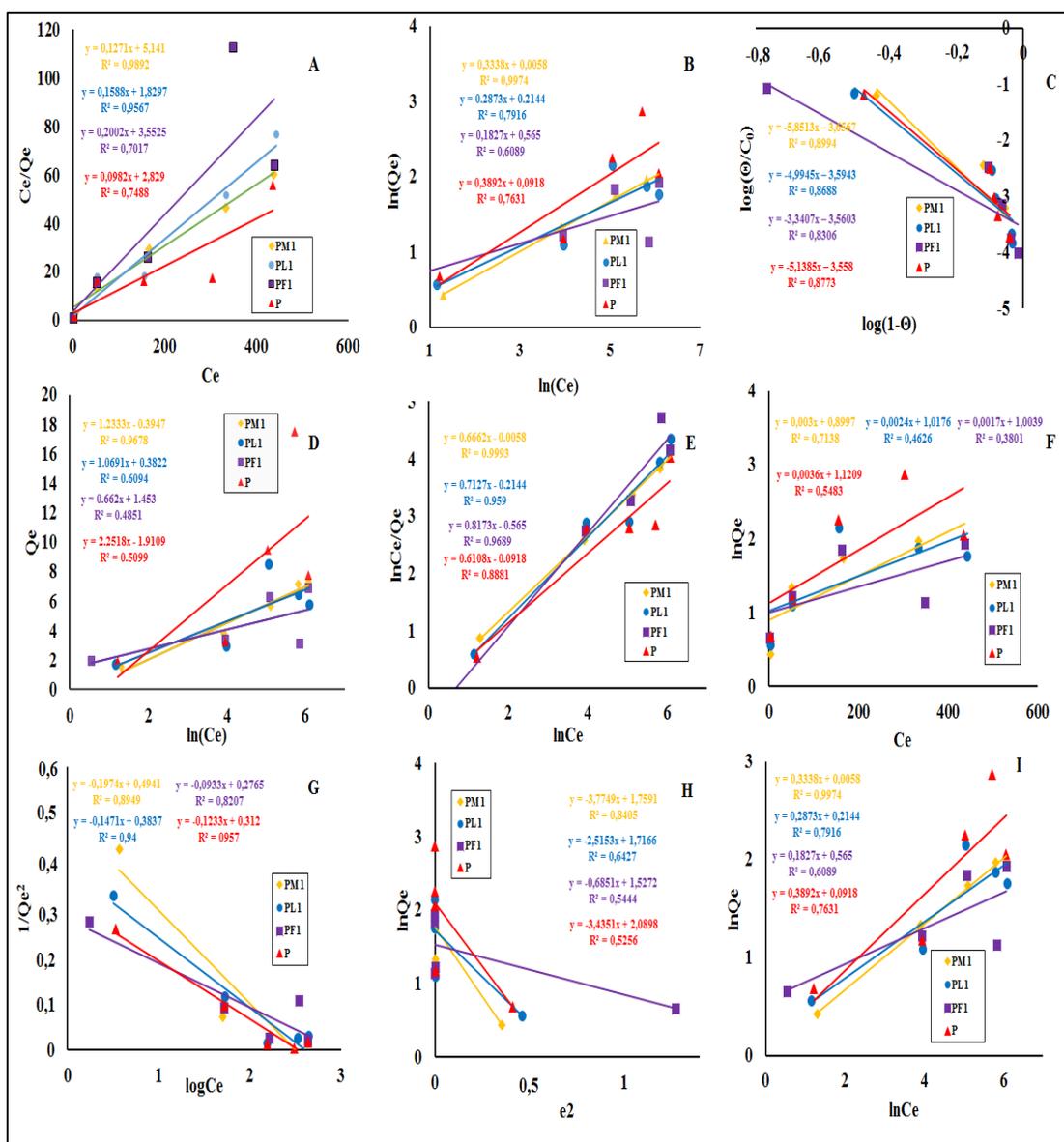


Figura E2. Ajuste de los datos experimentales obtenidos durante la absorción de Fe^{2+} , a los diferentes modelos de isotermas de absorción: a) Langmuir, b) Freundlich, c) Flory-Huggins, d) Temkin, e) Radlich-Peterson, f) Jovanovic, g) Harkins-Jura, h) Dubinin-Radushkevich, i) Halsey.

E.3. Espectros FTIR-ATR de los hidrogeles convencionales cargados con iones Co^{2+} y Ni^{2+} .

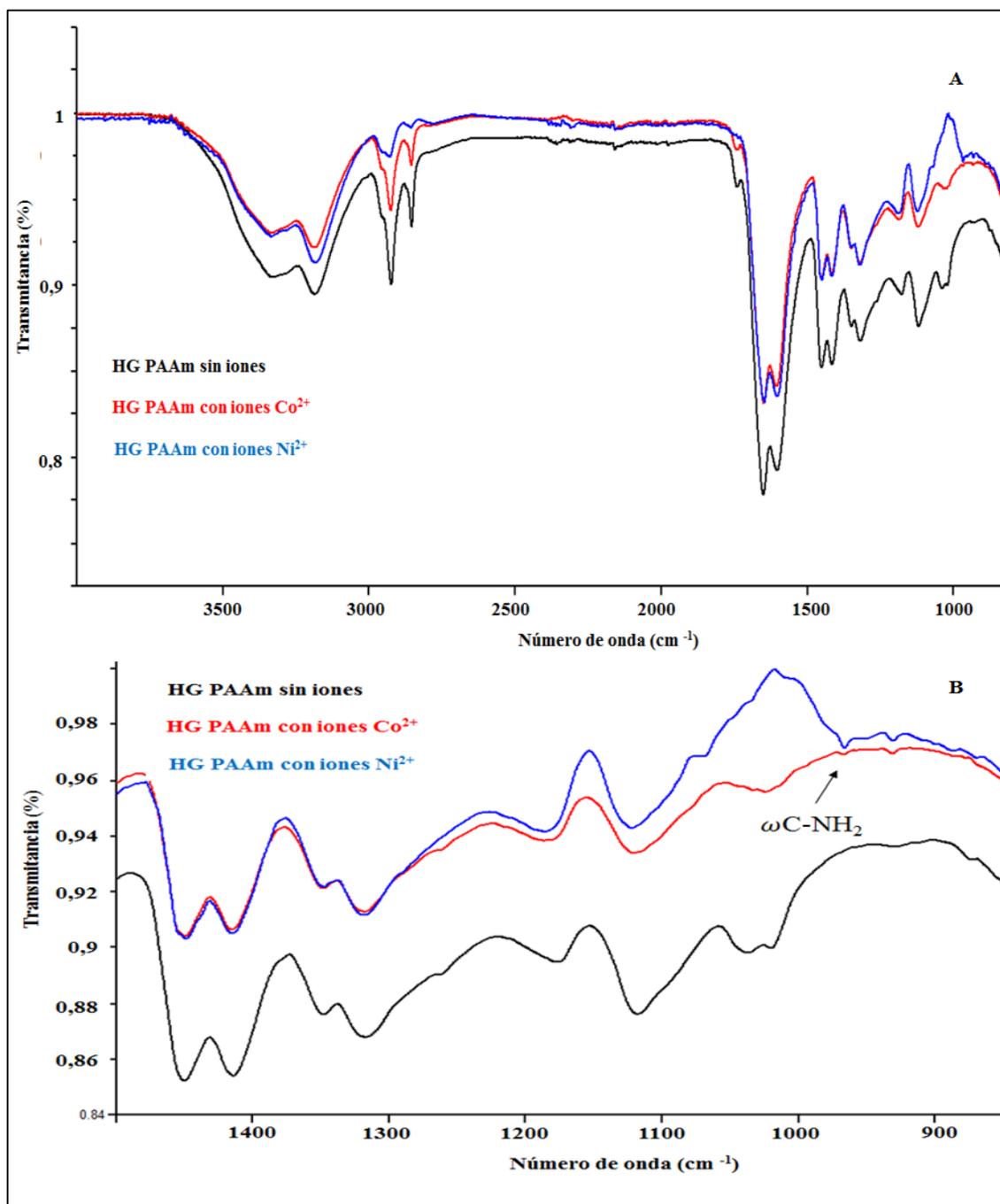


Figura E3. Espectro FTIR-ATR del hidrogel de poliacrilamida sin iones (línea negra), cargado con iones Co^{2+} (línea roja) y cargado con iones Ni^{2+} (línea azul). a) completo y b) ampliación de la señal correspondiente al movimiento de *waggin* del enlace C-NH_2

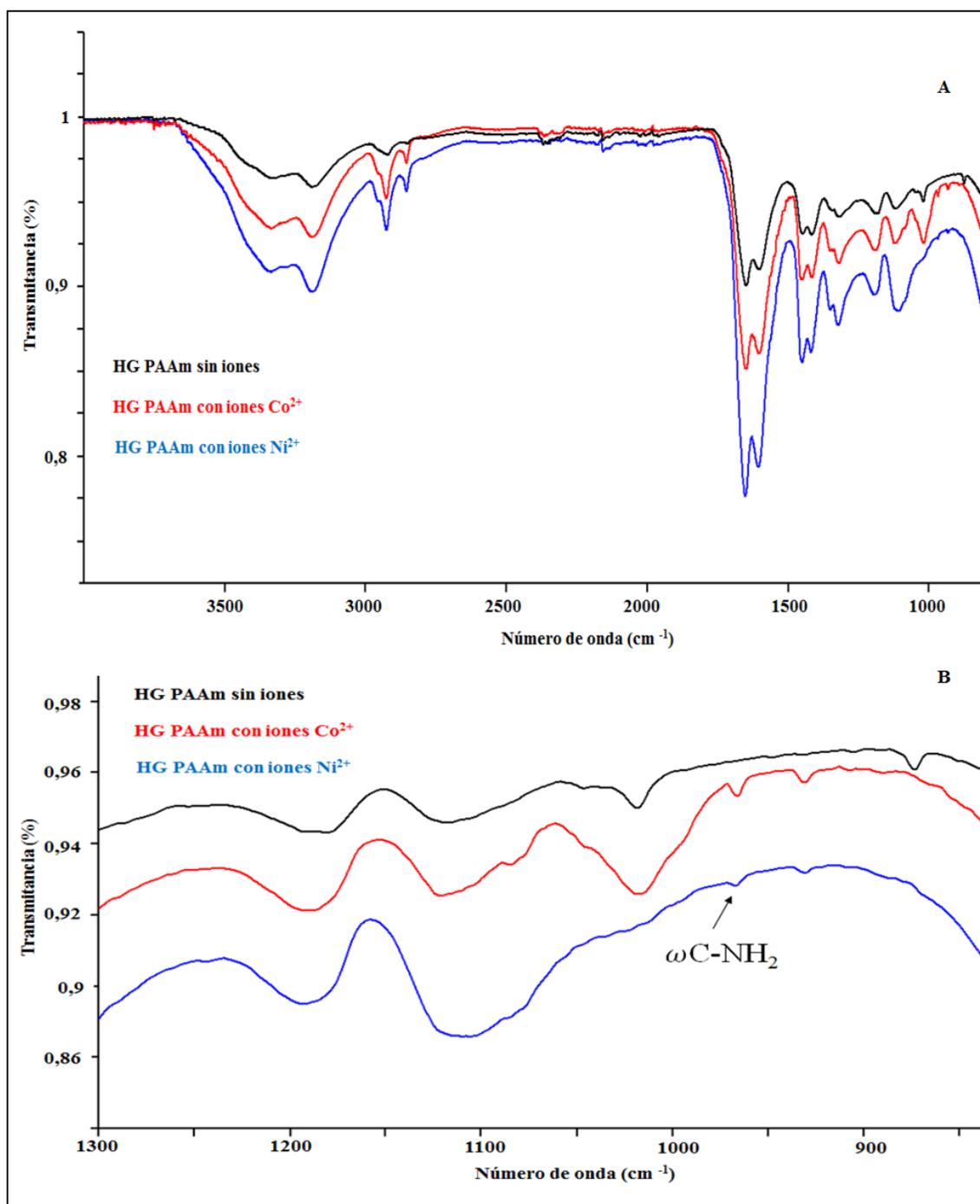


Figura E4. Espectro FTIR-ATR del hidrogel de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) sin iones (línea negra), cargado con iones Co²⁺ (línea roja) y cargado con iones Ni²⁺ (línea azul). a) completo y b) ampliación de la señal correspondiente al movimiento de *waggin* del enlace C-NH₂

APENDICE F. Estimación porcentual del entrecruzamiento que genera el lodo rojo en los hidrogeles híbridos.

Partiendo de los datos del módulo de almacenamiento (G') y los valores calculados a partir de la teoría de elasticidad de cauchos y la densidad de entrecruzamiento efectiva (N^*), ambos presentados en la tabla 23, se calculó el porcentaje de puntos de entrecruzamiento que aporta el agente entrecruzante químico ($\%E_q$) y el porcentaje de puntos de entrecruzamiento que aporta el lodo rojo ($\%E_a$) en los hidrogeles híbridos. Para esto se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\%E_q = \frac{N_{NMBA}^*}{N_T^*} \cdot 100 \quad (Ec. F1)$$

$$\%E_a = 100 - \%E_q \quad (Ec. F2)$$

donde N_{NMBA}^* , es la densidad de entrecruzamiento efectivo que genera el agente entrecruzante químico N N-metilenbisacrilamida y N_T^* en la densidad de entrecruzamiento efectivo total que genera el agente entrecruzante químico N N-metilenbisacrilamida mas el lodo rojo.

Para el hidrogel con 0,1% de lodo rojo (PL0) se tiene:

$$\%E_q = \frac{0,077 \text{ mol/m}^3}{0,78 \text{ mol/m}^3} \cdot 100 = 90,1\%$$

$$\%E_a = 100 - 90,1 = 9,9\%$$

El mismo procedimiento se siguió para los demás hidrogeles y los resultados se muestran en la tabla F1.

Tabla F1. Porcentaje de puntos de entrecruzamiento que aporta el lodo rojo ($\%E_a$) en los hidrogeles híbridos.

<i>Tipo de Hidrogel</i>	<i>G' promedio (Pa)</i>	<i>N* (mol/m³)</i>	<i>%E_a</i>	<i>%E_q</i>
PAAm	191,34	0,077	0	100
PL0	1921,5	0,78	90,1	9,9
PL1	9349,8	3,796	98,0	2,0
PL10	10339,6	4,199	98,2	1,8

APENDICE G. Estimación teórica de la composición química de los hidrogeles tipo copolímeros en función de la conversión.

En 1946 Skeist desarrollo un método para estudiar la composición en copolímeros en función del grado de conversión de los monómeros, la utilización del mismo se realiza mediante la ecuación G1 (O dian 2009):

$$1 - \frac{M}{M_0} = 1 - \left[\frac{f_1}{(f_1)_0} \right]^\alpha \left[\frac{f_2}{(f_2)_0} \right]^\beta \left[\frac{(f_1)_0 - \delta}{f_1 - \delta} \right]^\gamma \quad (\text{Ec. G1})$$

Donde $1-M/M_0$ se define como el grado de conversión (M es el número total de moles de los monómeros en un tiempo determinado y M_0 es el número total de moles iniciales de los monómeros), f_1 y f_2 son las fracciones molares del monómero 1 y 2 respectivamente en la alimentación para un grado de conversión dado. $(f_1)_0$ y $(f_2)_0$ son las fracciones molares iniciales del monómero 1 y 2 respectivamente. α , β , γ y δ son variables que dependen de las reactividades de los monómeros (r_1 y r_2) y se definen a continuación:

$$\alpha = \frac{r_2}{(1 - r_2)} \quad (\text{Ec. G2})$$

$$\beta = \frac{r_1}{(1 - r_1)} \quad (\text{Ec. G3})$$

$$\gamma = \frac{1 - r_1 \cdot r_2}{(1 - r_1)(1 - r_2)} \quad (\text{Ec. G4})$$

$$\delta = \frac{1 - r_2}{(2 - r_1 - r_2)} \quad (\text{Ec. G5})$$

En la tabla G1 se muestra cómo cambia la composición de la alimentación y de los hidrogeles a medida que avanza la polimerización y en la figura G1 se aprecia visualmente este efecto.

Tabla G1. Variación en la composición de la alimentación y el copolímero en función del grado de conversión. Para una alimentación inicial de 80% AAm (M1) y 20 % AI (M2).

Grado de conversión	f_1	f_2	% masa monómeros en la alimentación		% masa monómeros en los copolímeros		Relación molar de los monómeros en la alimentación (x)	Relación molar de los monómeros en el copolímero (n)
			%M1	%M2	%M1	%M2	7,33	5,61
0	0,88	0,12	80	20	75	25	8,09	6,19
0,28	0,89	0,11	82	18	77	23	9	6,89
0,50	0,9	0,1	83	17	79	21	10,11	7,74
0,66	0,91	0,09	85	15	81	19	11,50	8,81
0,78	0,92	0,08	86	14	83	17	13,29	10,19
0,86	0,93	0,07	88	12	85	15	15,67	12,02
0,92	0,94	0,06	90	10	87	13	19	14,59
0,96	0,95	0,05	91	9	89	11	24	18,44
0,98	0,96	0,04	93	7	91	9	32,33	24,85
0,99	0,97	0,03	95	5	93	7	7,33	5,61

(*)Masas molares de los monómeros: AAm= 71,08 g/mol, AI=130,1 g/mol, $r_1=0,77$; $r_2=1,36$; iniciador: persulfato de amonio, temperatura: 50 °C, medio: solución acuosa (Uyanik y Erbil, 2000).

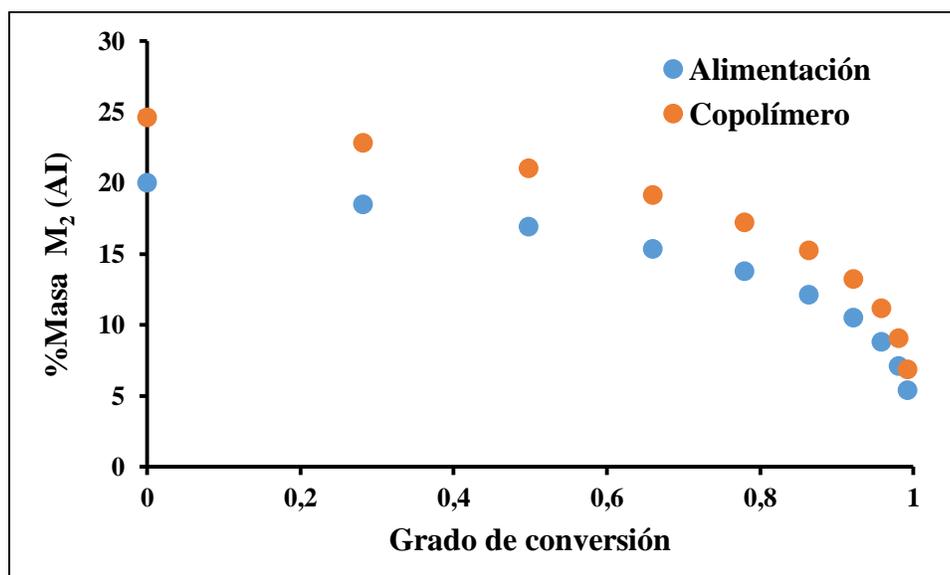


Figura G1. Variación en la composición de la alimentación y el copolímero en función del grado de conversión. Para una alimentación inicial de 80% AAm (M1) y 20 % AI (M2)

APENDICE H. Publicaciones realizadas y trabajos presentados en eventos científicos.

H.1 Publicaciones realizadas

1. Arnaldo Ramírez, Blanca Rojas de Gáscue, J.L. Benítez, D. Contreras, P. Guzmán. “INTERACCIONES DE HIDROGELES DE POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ITACÓNICO) ESTUDIADAS EN SOLUCIONES DE NITRATO DE CALCIO”. *Rev. Iberoam. Polim.*, 2011; 12(6): 308-316.

2. Arnaldo. Ramírez, Henry Astudillo, José L. Prin, Blanca Rojas de Gáscue. “APLICACIÓN DE HIDROGELES DE ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ITACÓNICO EN UNA PLANTA DE TRATAMIENTO DE AGUAS POTABILIZADAS MEDIANTE DISMINUCIÓN DE IONES Fe^{2+} ”. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2012, S5: 32-35.

3. Arnaldo Ramírez, José Luis Prin, Leonir Gómez, Blanca Rojas de Gáscue, Alejandro J. Müller “SÍNTESIS Y PROPIEDADES DE HINCHAMIENTO DE UN COMPOSITE DE ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ITACÓNICO Y LODO ROJO”. *Proceedings. XIII Simposio Latinoamericano de Polímeros SLAP 2012*, realizado del 23 a 26 de septiembre de 2012 en Bogota- Colombia. Primera edición. Universidad Nacional de Colombia. ISBN: 978-958-761-312-4.

4. Arnaldo Ramírez, Daniel Contreras, Jose Luis Prin, Blanca Rojas de Gáscue. “ENTRECRUZAMIENTOS IÓNICOS EN HIDROGELES DE POLI(ACRILAMIDA-CO-ÁCIDO ITACÓNICO) POSTULADOS A PARTIR DEL ANÁLISIS DE SU MORFOLOGÍA Y CINÉTICA DE ABSORCIÓN”. *Acta Microscópica.* 2013; 22 (2): 205-209.

5. Arnaldo Ramírez, José Luis Prin, Leonir Gómez, Blanca Rojas de Gáscue, Alejandro J. Müller. “EFECTO DEL CONTENIDO DE LA FASE INORGÁNICA SOBRE LAS PROPIEDADES DE HINCHAMIENTO DE COMPÓSITOS DE LODO ROJO Y POLIACRILAMIDA”. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2014; S6: 55-56.

6. Arnaldo Ramirez, José Luis Benítez, Luisa Rojas de Astudillo y Blanca Rojas de Gáscue. “MATERIALES POLIMEROS DE TIPO HIDROGELES: REVISIÓN SOBRE SU CARACTERIZACIÓN MEDIANTE FTIR, DSC, MEB, MET”. *Rev. LatinAm. Metal. Mat.* 2016; 36 (2): 108-130.

H2. Trabajos presentados en eventos científicos

1. **Título:** “Estudio de la influencia de la fuerza Iónica en la capacidad de absorción de hidrogeles con potenciales aplicaciones en biomateriales” Evento: LX CONVENCION ANUAL ASOVAC (Noviembre-2010). **Autores:** Arnaldo Ramírez, B. Rojas, J.L. Prin, D. Contreras, A. García.

- 2. Título:** “Interacciones de Hidrogeles de Poli(acrilamida-co-Ácido Itacónico) estudiadas en soluciones de nitrato de calcio”. Evento: I Jornadas de Análisis Térmico, VII Escuela Internacional de Polímeros y X Curso de Aplicación en Polímeros (Diciembre- 2010). **Autores:** Arnaldo Ramírez, Blanca Rojas de Gáscue, J.L. Benítez, D. Contreras, P. Guzmán. (*) **trabajo publicado inextenso.**
- 3. Título:** “Cinética de hinchamiento en hidrogeles biocompatibles tipo semi-IPN de acrilamida y quitosano” Evento: LXI convención anual ASOVAC (Noviembre-2011). **Autores:** A. Ramírez, J.L Prin, D. Contreras, P. Guzmán y B. Rojas de Gáscue.
- 4. Título:** “Aplicación de hidrogeles de acrilamida-co-ácido itacónico en una planta de tratamiento de aguas potabilizadas mediante disminución de iones Fe^{2+} ” Evento: III Taller de Biodegradación «Biomateriales y Nuevas Tendencias (Marzo-2012). **Autores:** Arnaldo. Ramírez, Henry Astudillo, José L. Prin, Blanca Rojas de Gáscue. (*) **trabajo publicado inextenso.**
- 5. Título:** “Estudio Morfológico de Hidrogeles de Poli(acrilamida-co-ácido itacónico) cargados con iones de Calcio (Ca^{2+})”. Evento: XV Congreso Venezolano de Microscopía Y Microanálisis. Santa Ana de Coro, 2012. (Julio-2012). **Autores:** Arnaldo Ramírez, Daniel Contreras, Henry Astudillo, José L. Prin, Blanca Rojas de Gáscue.
- 6. Título:** “Estudio de hidrogeles de acrilamida/quitosano nacional con potenciales aplicaciones en odontología”. Evento: I Congreso Venezolano de Ciencia, Tecnología e Innovación en el Marco de la LOCTI y del PEII (Septiembre-2012). **Autores:** A. Ramírez, J. Benítez, J.L Prin, D. Contreras, M.G. De Souza, M. Colina, C. Rodríguez, G. Velazco, Y. Figueroa y B. Rojas de Gáscue
- 7. Título:** “Síntesis y Propiedades de Hinchamiento de un Composite de Acrilamida-co-Ácido Itacónico y Lodo Rojo”.Evento: XIII Simposio Latinoamericano de Polímeros y XI Congreso Iberoamericano de Polímeros (SLAP 2012) (Septiembre-2012). **Autores:** Arnaldo Ramírez, José Luis Prin, Leonir Gómez, Blanca Rojas de Gáscue, Alejandro J. Müller (*) **Trabajo publicado inextenso.**
8. Título: “Absorción de hierro y calcio mediante un hidrogel híbrido de acrilamida-co-ácido itacónico y lodo rojo”. Evento: IX Congreso Científico de la Universidad de Oriente 2012 (Noviembre-2012). Autores: Ramírez, Arnaldo^{1,2}; Gómez³, Leonir ; Müller Alejandro; Murillo Miguel; Rojas de Astudillo Luisa ; Astudillo Henry y Rojas de Gáscue, Blanca.
- 9. Título:** “Caracterización de lodo rojo producido por CVG BAUXILUM y su potencial aplicación en la síntesis de hidrogeles híbridos basados en acrilamida.”. **Evento:** XXV Edición de las Jornadas Científicas, Tecnológicas y Educativas de Guayana (Marzo-2013). **Autores:** Arnaldo Ramírez, José Luis Prin, Leonir Gómez, Blanca Rojas de Gáscue, Alejandro J. Müller.
- 10. Título:** “Evaluación de la absorción de agua en hidrogeles de poli(acrilamida-co-ácido itacónico) con modelos cinéticos de diferente orden ”. **Evento:** III Jornadas de

intercambio de saberes. (**Mayo-2013**). **Autores:** Arnaldo Ramírez, Daniel Contreras y Blanca Rojas de Gáscue.

11. Título: “Efecto del contenido de la fase inorgánica sobre las propiedades de hinchamiento de compósitos de lodo rojo y poliacrilamida”. **Evento:** XV Coloquio Venezolano de Polímeros. (Julio 2013) **Autores:** Arnaldo Ramírez, José Luis Prin, Leonir Gómez, Blanca Rojas de Gáscue, Alejandro J. Müller.

12. Título: “Hidrogeles en biomedicina”. **Evento:** I Jornadas IIBCAUDO y Servicio de traumatología del HUAPA. (**Agosto-2013**). **Autores:** Arnaldo Ramírez.

13. Título: “Compósitos de hidrogeles de poliacrilamida con bajos contenidos de lodo rojo: cinética de absorción”. **Evento:** Segundo congreso venezolano de ciencia, tecnología e innovación en el marco de la LOCTI y del PEII. (**Noviembre 2013**). **Autores:** Arnaldo Ramírez, José Luis Prin, Leonir Gómez, Blanca Rojas de Gáscue, Alejandro J. Müller

14. Título: “Absorción de iones hierro (Fe^{2+}) mediante hidrogeles tipo semi-IPN de poliacrilamida y quitosano”. **Evento:** Segundo congreso venezolano de ciencia, tecnología e innovación en el marco de la LOCTI y del PEII. (**Noviembre 2013**). **Autores:** Arnaldo Ramírez, José Luis Prin, Daniel Contreras, María Zerpa, Blanca Rojas de Gáscue.

15. Título: “El lodo rojo: un pasivo ambiental producido por CVG-Bauxilum. Determinación de su capacidad de intercambio catiónico”. **Evento:** Nano taller coloides 2014. (Marzo 2014). **Autores:** Arnaldo Ramírez, José Luis Prin, Leonir Gomez, Wilmer Sánchez, Blanca Rojas de Gáscue.

16. Título: “Propiedades de absorción en hidrogeles híbridos sintetizados a partir de acrilamida y finos de ferrosiliciomanganeso”. **Evento:** X congreso UDO 2014. (Noviembre 2014). **Autores:** Arnaldo Ramírez, José Luis Prin, , Leonir Gomez, Alejandro J. Müller, Blanca Rojas de Gáscue.

17. Título: “Síntesis y caracterización de un hidrogel híbrido de poliacrilamida y finos de ferrosilicomanganeso: estructura e hinchamiento”. **Evento:** XIII INTERAMERICAN MICROSCOPY CONGRESS (**Julio 2015**). **Autores:** Arnaldo Ramírez , José Luis Prin, Leonir Gómez, Blanca Rojas de Gáscue, Alejandro J. Müller

18. Título: “Síntesis y caracterización de hidrogeles híbridos con potenciales aplicaciones en el tratamiento de gas natural”. **Evento:** *II jornadas universitarias de petróleo y gas* (**septiembre 2015**). **Autores:** Arnaldo Ramírez, José Luis Prin, María Gabriela de Souza, Astudillo Henry , Leonir Gómez, Blanca Rojas de Gáscue.

19. Título: “Caracterización por microscopía electrónica de barrido de hidrogeles de poliacrilamida/montmorillonita”. **Evento:** XVII Congreso Venezolano de Microscopía y Microanálisis (CONVEMI 2016) (**Octubre 2016**). **Autores:** Arnaldo Ramírez, Luis Errico, Caribay Urbina de Navarro, Juan Chirinos, Leonir Gómez, Alejandro J. Müller, Blanca Rojas de Gáscue.

20. Título: “Relación estructura-propiedades de hidrogeles híbridos basados en poliacrilamida y arcillas provenientes de la industria minera (finos y lodo rojo)”.

Evento: I Jornadas del Doctorado en Ciencia de los Materiales 2017- IIBCAUDO.

Autores: A. Ramírez, J.L. Prin, L. Gómez, A. J. Müller, B. Rojas de Gáscue.

HOJAS DE METADATOS

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

Título	“SÍNTESIS DE NUEVOS HIDROGELES HÍBRIDOS BASADOS EN ACRILAMIDA Y ÁCIDOS ITACÓNICO QUE INCORPORAN DESECHOS PROVENIENTES DE LA INDUSTRIA MINERA”
Subtítulo	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código CVLAC / e-mail	
Arnaldo Ramírez	CVLAC	15.288.043
	e-mail	arnaldoramirez@udo.edu.ve
	e-mail	arnaldoluisramirez@gmail.com
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Palabras o frases claves:

Hidrogeles híbridos
Lodo rojo
Finos de ferrosilicomanganeso
Montmorillonita
Propiedades mecánicas
Mecanismo de formación
Absorción de iones

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencia de los materiales	Polímeros

Resumen (abstract):

Resumen

El presente trabajo de investigación se sintetizaron hidrogeles híbridos basados en poliacrilamida y fases inorgánicas consideradas residuos provenientes de la industria minera, como lo son el lodo rojo (LR) y los finos de ferrosilicomanganeso (FeSiMn), también con fines comparativos se utilizó una arcilla comercial conocida como montmorillonita Tx-1 (MT). El estudio se dividió en tres etapas, la primera consistió en la caracterización y modificación de las fases inorgánicas, donde la morfología analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) y barrido (MEB), mostró que el LR presenta una morfología variada, con aglomerados, que tienen tamaños de partículas entre 2 y 5 μm (aproximadamente el 50%). La segunda etapa consistió en sintetizar y estudiar la estructura y propiedades de hidrogeles híbridos (HGH), formados por una matriz de poliacrilamida (PAAm) y los materiales arcillosos, determinando la importancia de las soluciones pre-síntesis empleadas, se propone un mecanismo de formación para los HGH que conlleva a microestructuras, donde están presentes interacciones físicas y químicas entre ambas fases. La incorporación de pequeños porcentajes (0,1% en masa) de las fases inorgánicas mejoran la capacidad de los materiales para absorber agua (índices de hinchamiento de 1678% y 1597% para los HGH de LR y FeSiMn respectivamente) en comparación con el hidrogel convencional de PAAm (1119%), igualmente se observó una mejora en la microdureza Vickers y el módulo de almacenamiento (G'): el hidrogel híbrido con 10% de LR presentó un G' , 50 veces superior al hidrogel convencional de PAAm. La tercera etapa consistió en estudiar la absorción de iones en los hidrogeles sintetizados: se evaluó la capacidad de los hidrogeles para absorber cationes Co^{2+} , Fe^{2+} y Ca^{2+} . El análisis a través de las diferentes isothermas de adsorción, arrojó que en el hidrogel convencional de poliacrilamida y sus híbridos predomina la absorción de tipo físico.

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Arnaldo Ramírez	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	15.288.043
	e-mail	arnaldoramirez@udo.edu.ve
	e-mail	arnaldoluisramirez@gmail.com
Blanca Rojas de Gáscue	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	blanca_gascue@yahoo.com
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	
	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	
	e-mail	
	e-mail	

Fecha de discusión y aprobación:

Año Mes Día

2017	07	07
-------------	-----------	-----------

Lenguaje: **SPA**

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6

Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
PG-ArnaldoR.doc	Application/word

Alcance:

Espacial: UNIVERSAL

Temporal: INTEMPORAL

Título o Grado asociado con el trabajo:

Doctor en Ciencia de los Materiales

Nivel Asociado con el Trabajo: Doctorado

Área de Estudio:

Ciencia de los materiales

Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/6



UNIVERSIDAD DE ORIENTE
CONSEJO UNIVERSITARIO
RECTORADO

CUN°0975

Cumaná, 04 AGO 2009

Ciudadano
Prof. JESÚS MARTÍNEZ YÉPEZ
Vicerrector Académico
Universidad de Oriente
Su Despacho

Estimado Profesor Martínez:

Cumplo en notificarle que el Consejo Universitario, en Reunión Ordinaria celebrada en Centro de Convenciones de Cantaura, los días 28 y 29 de julio de 2009, conoció el punto de agenda **"SOLICITUD DE AUTORIZACIÓN PARA PUBLICAR TODA LA PRODUCCIÓN INTELECTUAL DE LA UNIVERSIDAD DE ORIENTE EN EL REPOSITORIO INSTITUCIONAL DE LA UDO, SEGÚN VRAC N° 696/2009"**.

Leído el oficio SIBI – 139/2009 de fecha 09-07-2009, suscrita por el Dr. Abul K. Bashirullah, Director de Bibliotecas, este Cuerpo Colegiado decidió, por unanimidad, autorizar la publicación de toda la producción intelectual de la Universidad de Oriente en el Repositorio en cuestión.



Comunicación que hago a usted a los fines consiguientes.

Cordialmente,

JUAN A. BOLAÑOS CUNDELO
Secretario



C.C: Rectora, Vicerrectora Administrativa, Decanos de los Núcleos, Coordinador General de Administración, Director de Personal, Dirección de Finanzas, Dirección de Presupuesto, Contraloría Interna, Consultoría Jurídica, Director de Bibliotecas, Dirección de Publicaciones, Dirección de Computación, Coordinación de Teleinformática, Coordinación General de Postgrado.

JABC/YGC/manuja

Apartado Correos 094 / Telfs: 4008042 - 4008044 / 8008045 Telefax: 4008043 / Cumaná - Venezuela

Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 6/6

Artículo 41 del REGLAMENTO DE TRABAJO DE PREGRADO (vigente a partir del II Semestre 2009, según comunicación CU-034-2009): “Los trabajos de grados son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y solo podrá ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Concejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Concejo Universitario, para su autorización”.



Ing. Arnaldo Ramírez

AUTOR