

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



CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES DE DESECHO  
PRODUCIDOS EN LA INDUSTRIA MINERA Y SU POTENCIAL  
USO EN LA SÍNTESIS DE HIDROGELES HÍBRIDOS.

ARNALDO LUIS RAMÍREZ BOADA

TRABAJO DE ASCENSO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
ASCENDER A LA CATEGORÍA DE PROFESOR AGREGADO

CUMANÁ, ABRIL 2024

## ÍNDICE

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTOS .....	ii
LISTA DE TABLAS .....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	iv
RESUMEN .....	v
INTRODUCCIÓN.....	1
1. Marco teórico.....	1
1.1- Lodo Rojo. ....	1
1.2- Finos de Ferrosilicomanganeso. ....	9
1.3- Montmorillonita.....	11
1.4- Modificación de arcillas y su empleo en síntesis de hidrogeles híbridos. ....	13
2. Justificación.....	14
3. Objetivos. ....	15
3.1 Objetivo General. ....	15
3.2 Objetivos específicos.....	15
METODOLOGÍA .....	17
1. Reactivos .....	17
2. Métodos y técnicas .....	17
2.1.- Modificación de las fases inorgánicas.....	17
2.2.- Determinación de capacidad de intercambio catiónico de lodo rojo y finos. ....	19
2.3.- Granulometría de Lodo Rojo y Finos de Ferrosilicomanganeso. ....	19
2.4.- Análisis mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). 19	
2.5.- Análisis mediante difracción de rayos X. ....	20
2.6.- Análisis mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).....	20
2.7.- Análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	21
2.8.- Análisis mediante Microscopía electrónica de Transmisión (MET). ....	21
2.9.- Síntesis de hidrogeles híbridos. ....	21
2.10.- Índice de hinchamiento de los hidrogeles. ....	23

RESULTADOS .....	24
1. Determinación de capacidad de intercambio catiónico de lodo rojo y finos. ....	24
2. Granulometría de Lodo Rojo y Finos de Ferrosiliciomanganeso. ....	25
3. Análisis mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). ....	26
4. Análisis mediante difracción de rayos X. ....	31
5. Análisis mediante espectroscopía de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES). ....	34
6. Análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Transmisión (MET). ....	36
7. Síntesis e índice de hinchamiento de los hidrogeles híbridos. ....	42
CONCLUSIONES .....	45
BIBLIOGRAFÍA.....	47
HOJAS DE METADATOS .....	52

## **DEDICATORIA**

Dedicado a mí esposa Janina y mis hijos Samuel, Jesús, Abigail y Santiago 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 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 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.

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Ejemplos de arcillas modificadas utilizadas en la síntesis de hidrogeles híbridos....	13
<b>Tabla 2</b> Componentes del agua de mar sintética a una salinidad de 35g/kg.....	18
<b>Tabla 3.</b> Condiciones de operación del ICP-OES. ....	21
<b>Tabla 4.</b> Cantidades utilizadas en la síntesis y nomenclatura empleada en los productos....	22
<b>Tabla 5.</b> Composición del lodo rojo y los finos de ferrosilicomanganeso determinada por ICP-OES. ....	35

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Lagunas de lodo rojo producido en CVG-BAUXILUM, ubicadas en el estado Bolívar-Venezuela.....	2
<b>Figura 2.</b> Número de publicaciones anuales sobre el lodo los últimos años [5]. .....	3
<b>Figura 3.</b> Esquema de proceso para la neutralización del lodo rojo mediante pirolisis empleando un bioaceite [25].....	9
<b>Figura 4.</b> Esquema del proceso productivo de HEVENSA [26].....	10
<b>Figura 5.</b> A) Muestra de finos B) Apilado de los polvos finos del sistema colector. ....	11
<b>Figura 6.</b> Estructura de la Na-montmorillonita [33]. .....	12
<b>Figura 7.</b> Técnicas empleadas en la caracterización de las fases inorgánicas. ....	17
<b>Figura 8.</b> Granulometría para las fases inorgánicas: a) lodo rojo, b) finos de ferrosilicomanganeso.....	26
<b>Figura 9.</b> Espectro FTIR del lodo rojo.....	27
<b>Figura 10.</b> Comparación de los espectros FTIR del lodo rojo posterior a las modificaciones con agua de mar y solución de HCl. ....	28
<b>Figura 11.</b> Espectro FTIR de los finos de Ferrosilicomanganeso .....	29
<b>Figura 12.</b> Comparación de los espectros FTIR de los finos de ferrosilicomanganeso posterior a las modificaciones con agua de mar y solución de HCl.....	30
<b>Figura 13.</b> Espectro FTIR de la montmorillonita. ....	31
<b>Figura 14.</b> Difractogramas para el lodo rojo: a) sin modificación, b) modificado don HCl, c) modificado con agua marina. ....	32
<b>Figura 15.</b> Difractogramas para los finos de ferrosilicomanganeso: a) sin modificación, b) modificado don HCl, c) modificado con agua marina.....	33
<b>Figura 16.</b> Difractograma para la montmorillonita TX-1.....	34
<b>Figura 17.</b> Histogramas y micrografías obtenidas mediante MEB para las fases inorgánicas: a) lodo rojo, b) finos de ferrosilicomanganeso, c) Montmorillonita TX.....	37
<b>Figura 18.</b> Histogramas y micrografías obtenidas mediante MEB para el lodo rojo antes y posterior a las modificaciones. ....	39
<b>Figura 19.</b> Histogramas y micrografías obtenidas mediante MEB para los finos de ferrosilicomanganeso rojo antes y posterior a las modificaciones. ....	40
<b>Figura 20.</b> Micrografía mediante MET de lodo rojo. ....	41
<b>Figura 21.</b> Micrografía mediante MET de los finos de ferrosilicomanganeso.....	42
<b>Figura 22.</b> Imágenes de los hidrogeles sintetizados: a) HG híbrido PAAm/LR, b) HG híbrido PAAm/FeSiMn, c) HG convencional de PAAm. ....	43
<b>Figura 23.</b> Índice de hinchamiento en equilibrio de los hidrogeles sintetizados. ....	44

## RESUMEN

En el siguiente trabajo se estudió el lodo rojo (LR) y los finos de ferrosilicomanganeso (FeSiMn) ambos materiales arcillosos considerados desechos generados por empresas ubicadas en la región de Guayana (Venezuela), la caracterización se enfocó en estudiar el tamaño de partícula y la composición química, las cuales son dos variables claves para su aplicación en la síntesis de hidrogeles híbridos. La morfología analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) y barrido (MEB), mostró en el caso del LR que este posee tamaño y forma heterogénea, teniendo el 73 % de las partículas longitudes inferiores a 5  $\mu\text{m}$ . Por su parte, los FeSiMn tienen partículas con una morfología circular de tamaños nanométricas. Las modificaciones realizadas a las fases inorgánicas se verificaron por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). En el LR se detectó un desdoblamiento de la señal Si-O en dos picos a 969  $\text{cm}^{-1}$  y 1016  $\text{cm}^{-1}$ . Mediante difracción de rayos X, se detectó la formación de calcita ( $2\theta=29.4^\circ$ ;  $d=3.04 \text{ \AA}$ ), en los FeSiMn modificados con agua de mar. Se evaluaron también los cationes que intercambia el LR con el medio identificándose Ca y Fe como principales elementos intercambiables. En cuanto a la síntesis de hidrogeles híbridos se encontró que monómeros catiónicos como la acrilamida permiten obtener un material híbrido homogéneo, del mismo modo la incorporación de las fases inorgánicas sin modificar mejoró la capacidad de los hidrogeles para absorber agua, cuando las fases inorgánicas se modificaron se observó una disminución de la hidrofiliidad del material.

## INTRODUCCIÓN

### **1. Marco teórico.**

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 el tamaño de partícula: debe de estar en el rango nanométrico o micrométrico que facilite la buena dispersión en la matriz orgánica y garantice la homogeneidad del material, y la composición química, la cual es la responsable de las interacciones físicas y químicas que tienen lugar entre ambas fases, durante la formación del material y que determinan sus propiedades finales. En el trabajo de investigación 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.

#### ***1.1- Lodo Rojo.***

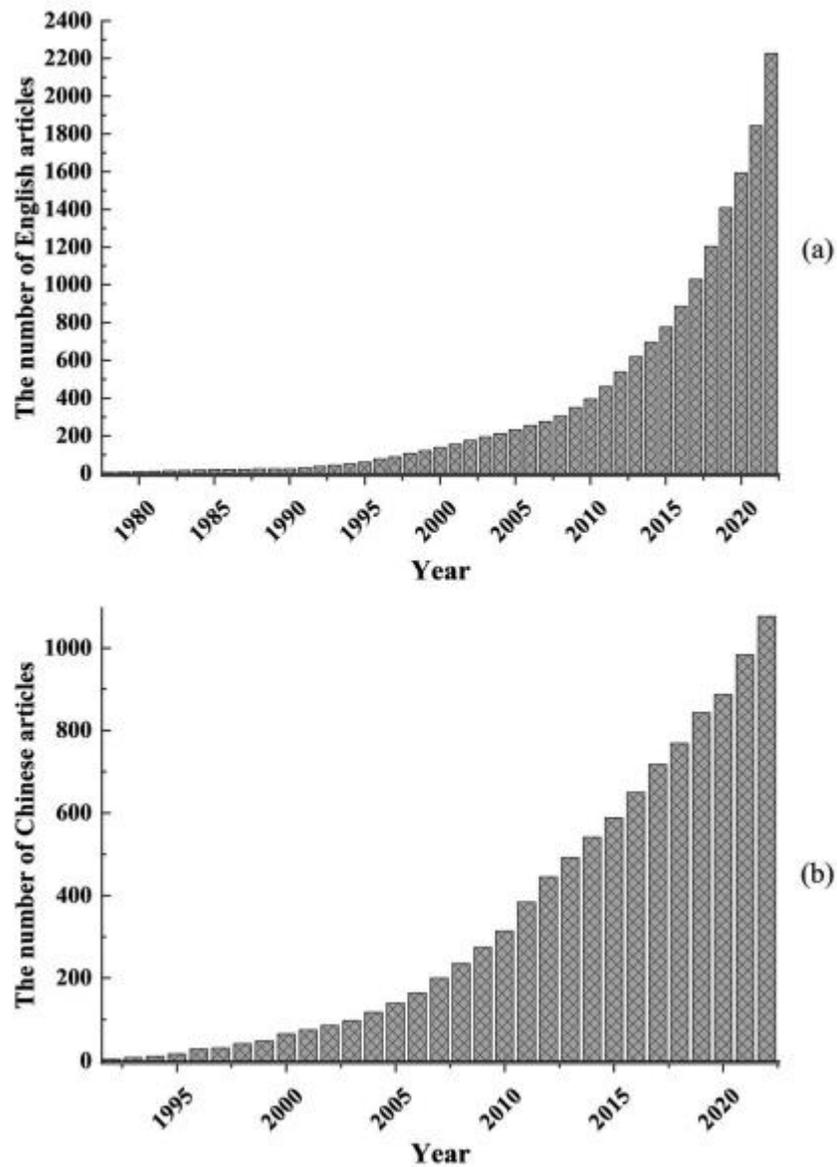
El lodo rojo es un residuo sólido que se genera del proceso de producción de la alúmina, bajo el esquema BAYER, es un pasivo ambiental principalmente por su alta alcalinidad ( $\text{pH} > 12$ ), la cual puede afectar al ecosistema local. En Venezuela la empresa CVG BAUXILUM, ubicada en el estado Bolívar produce la bauxita y genera aproximadamente 1,23 millones de ton/año de lodo rojo (para el año 2023 la producción mundial de lodo rojo fue aproximadamente 4000 millones de toneladas métricas [1]). 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  $\text{m}^3$  de lodo, afectando poblaciones y ecosistemas fluviales, aún se continua estudiando el impacto ambiental

del accidente [2-4]. En Venezuela estas lagunas están ubicadas a pocos metros del río Orinoco (ver figura 1).



**Figura 1.** 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 [5] (ver figura 2). Reportándose durante el 2022 más de 3300 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 [6].



**Figura 2.** Aumento del número de artículos de revistas relacionadas con el lodo rojo (a) en inglés de 1976 a 2022 y (b) en chino de 1990 a 2022 [5].

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 poder llevarlo a un valor de pH considerado seguro entre 8,5-8,9 [7]. 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 es su capacidad para atrapar iones metálicos presentes en suelos y medios acuosos [5].

El lodo rojo por su composición química y mineralógica posee características que lo hacen atractivo en diversas aplicaciones como lo son: catálisis donde es aprovechado su alto contenido en óxidos metálicos y su área superficial en reacciones de diferentes tipos [8,9], material de construcción donde puede combinarse con otros materiales como el cemento [10], producción de cerámica, remediación de suelos donde es utilizado para adsorber metales pesados [11], síntesis de materiales compuestos [12] y material absorbente 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 [13,14]. Sin embargo, de acuerdo a nuestra revisión bibliográfica no se ha reportado la utilización del lodo rojo en la síntesis de hidrogeles híbridos (compósitos).

### ***1.1.1- 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 deposición 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

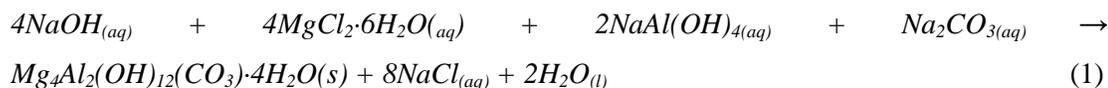
amplia, al colocar como límite un valor de  $\text{pH} < 11,5$  para clasificar el lodo rojo como material no peligroso [15, 16]. El traslado de este residuo tendría como objetivo desarrollar industrias que empleen el lodo rojo como materia prima en diferentes aplicaciones, tal como se describió previamente. 3) Mejorar las propiedades del lodo rojo, diversos investigadores han reportado la mejora de las propiedades, como el área superficial, y capacidad de adsorción de contaminantes, del lodo rojo 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 principalmente a 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:  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  o  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  [17]. Se han empleado diferentes métodos para la neutralización del lodo rojo, entre los más reportados se tienen:

*a) Neutralización con agua de Mar:*

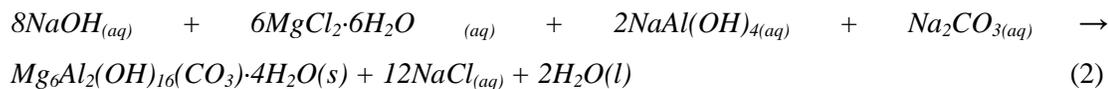
La neutralización mediante el agua de mar, por si misma, representa uno de los métodos más económicos para la neutralización del lodo rojo, no obstante, su principal limitante es que las plantas productoras de alúmina, se encuentran lejanas al mar. Este tipo de neutralización ocurre principalmente mediante la reacción de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$  (presentes en el agua de mar) con los iones oxidrilos ( $\text{OH}^-$ ) del lodo rojo. Esta reacción conlleva a la precipitación de los minerales tipo hidróxidos, carbonatos y/o hidroxicarbonatos [18]. Esta neutralización no elimina directamente los hidróxidos presentes 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 [7, 19]. En Australia actualmente se aplica este tipo de neutralización, 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  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ , 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 [17]:

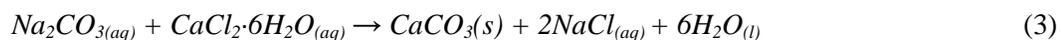
- Formación de hidrotalcita (2:1):



- Formación de hidrotalcita (3:1):



- Formación de  $\text{CaCO}_3$ (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 [13].

#### *b) Neutralización con ácidos:*

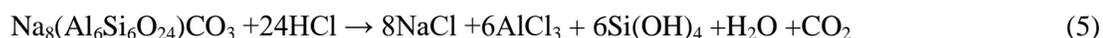
Mediante esta neutralización se han empleado con ácidos inorgánicos como el HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , también se han empleado para tal fin, residuos ácidos provenientes de otras industrias. Es la clásica reacción de neutralización entre un ácido y una 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, incrementan 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, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub>, han demostrado mejorar la capacidad para absorber aniones contaminantes del agua como los fluoruros [20] y los fosfatos [21], esto mediante la disolución de minerales como la sodalita y cancrinita, lo cual incrementa la cantidad de los 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 [20]:

- *Acidificación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:*



- *Acidificación con HCl:*



- *Acidificación con HNO<sub>3</sub>:*

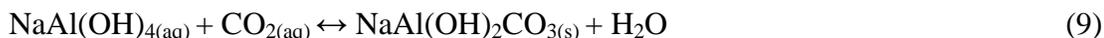


Del mismo modo, el tratamiento ácido del lodo rojo, produce una disminución en su pH, llevándolo por debajo del punto de carga cero (pH<sub>zc</sub> ≈ 8,3 [22]), donde ocurre un cambio en la carga superficial del mismo, favoreciendo la aparición de sitios de la forma ≡SOH<sub>2</sub><sup>+</sup>, que permiten una mejor absorción 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 absorbiendo Ni<sup>2+</sup>, 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 [23].

- c) *Neutralización con CO<sub>2</sub>.*

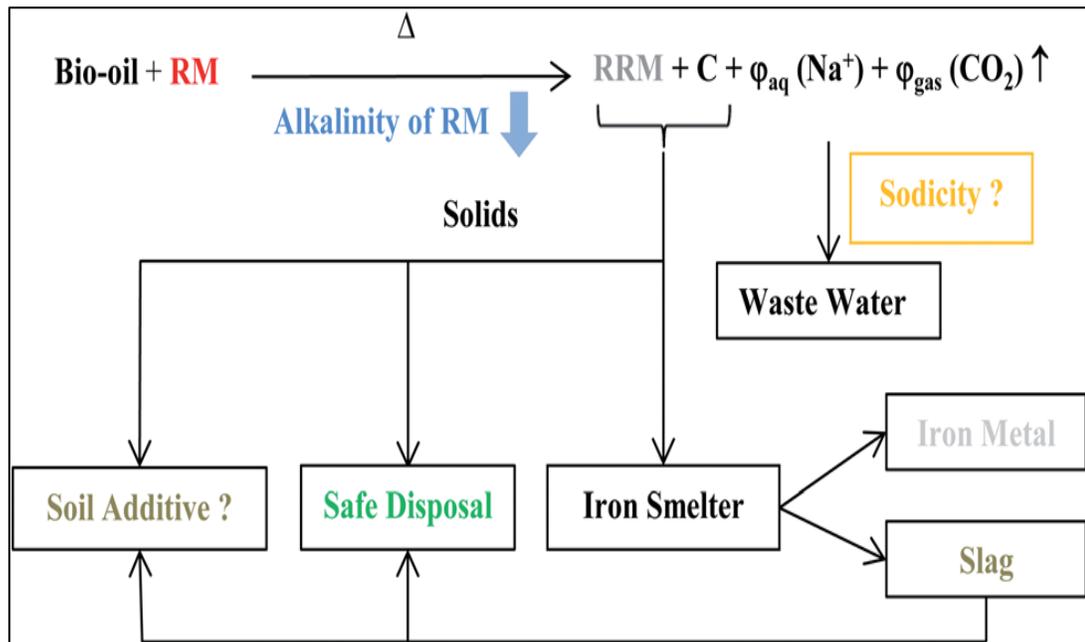
Este es otro de los mecanismos estudiados para la neutralización del lodo rojo, cuyo desarrollo se enfoca en resolver, la alta alcalinidad que presenta el lodo rojo,

empleando un gas cuya concentración y efecto en la atmosfera es cada vez mayor, como lo es el CO<sub>2</sub>. La limitación de esta neutralización es la reversibilidad de los cambios químicos implicados, la neutralización ocurre mediante reacciones de carbonación del CO<sub>2</sub> [24]:



*d) Pirolisis.*

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 figura 3 se muestra el esquema del proceso para esta neutralización, en el la referencia [25], se detallan las mejores condiciones obtenidas para su aplicación.



**Figura 3.** Esquema de proceso para la neutralización del lodo rojo mediante pirolisis empleando un bioaceite [25].

### 1.2- 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; 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

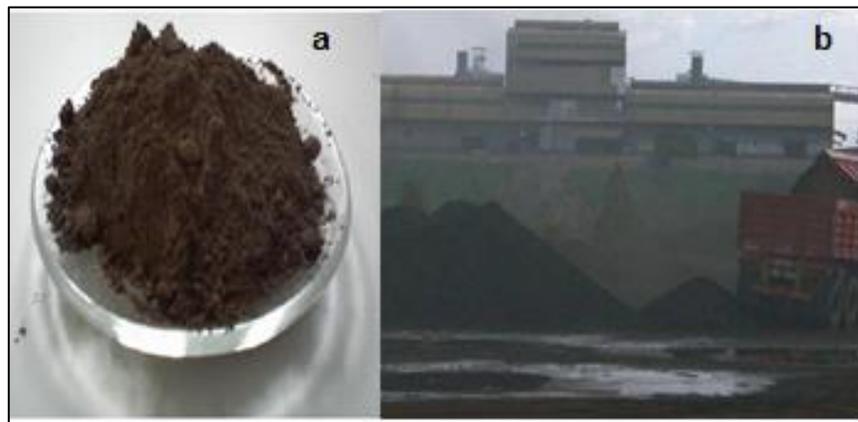
Ferrosilicomanganeso grado "B". En la figura 4 se muestra el esquema del proceso productivo de HEVENSA.



**Figura 4.** Esquema del proceso productivo de HEVENSA [26].

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 (ver figura 5). Este material debido al volumen generado (15 ton/día [27]), es de difícil manejo y su deposición 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. Investigaciones locales han estado enfocadas en su reinscripción al proceso de producción de ferroaleaciones [27].

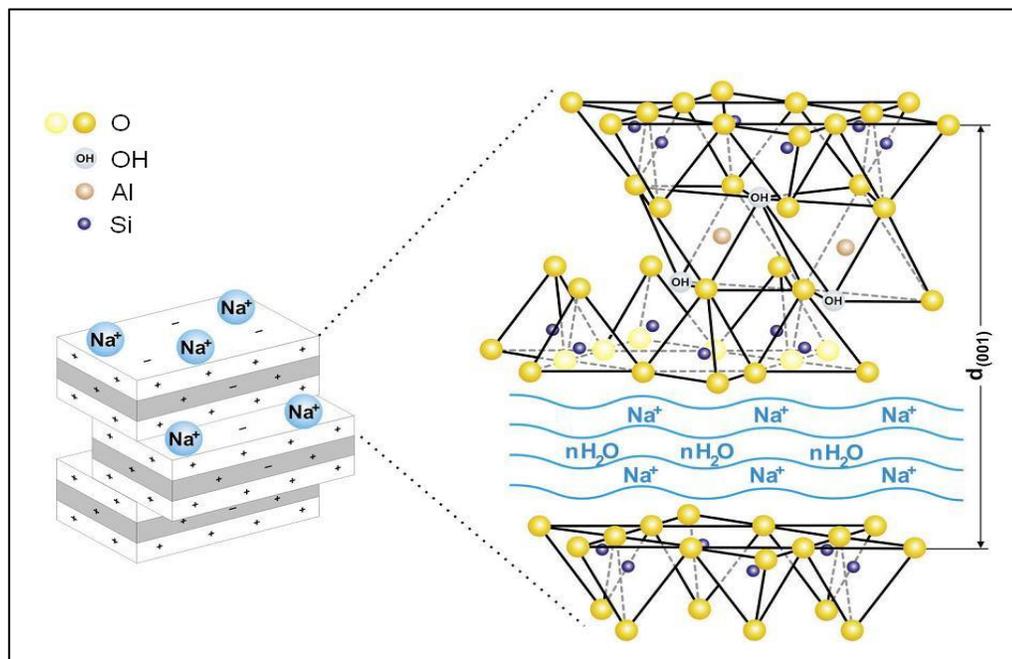


**Figura 5.** A) Muestra de finos B) Apilado de los polvos finos del sistema colector.

### ***1.3- 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 absorción de agua, así como también su CIC y su habilidad para transportar fármacos, ha sido ampliamente estudiada como material arcilloso, empleada en el mejoramiento de propiedades de los hidrogeles convencionales

mediante la síntesis de hidrogeles híbridos (nanocompuestos). Al respecto se ha verificado su efecto sobre las propiedades de absorción de contaminantes acuosos como colorantes [28], iones metálicos ( $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Pb}^{2+}$ ) [29]. Del mismo modo en biomedicina se ha verificado la mejora de las propiedades mucoadesivas para la liberación de fármacos [30]; así como también se ha reportado propiedades mecánicas superiores en el material híbrido final obtenido a partir de esta [31,32], las cuales son deseables para su utilización en muchas aplicaciones, por ejemplo como apósitos. En la figura 6 se presenta la estructura de la montmorillonita.



**Figura 6.** Estructura de la Na-montmorillonita [33].

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.

#### ***1.4- Modificación de arcillas y su empleo en síntesis de hidrogeles híbridos.***

En la síntesis de los hidrogeles híbridos, la modificación de las fases inorgánicas se orienta a facilitar la exfoliación en nanopartículas de la arcilla, aumentando de esta forma su área superficial y garantizando una buena dispersión en la matriz orgánica [34,35]. Esto se ha logrado incorporando a la arcilla moléculas orgánicas, injertadas física covalentemente a su superficie. La inserción de moléculas orgánicas a la superficie de la arcilla, le agregan afinidad química hacia ciertos componentes, lo cual, es aprovechado en función de la aplicación que se desarrolle para el hidrogeles híbrido, igualmente favorecen las interacciones polímero-arcilla mejorando la dispersión de la fase inorgánica en la matriz polimérica. Comúnmente este tipo de inserción se realiza mediante una reacción de intercambio catiónico, en donde las moléculas a ser injertadas reemplazan los cationes que se encuentran en el espacio interplanar de la arcilla [36]. En la tabla 1, se presentan ejemplos de arcillas modificadas, utilizadas en la síntesis de hidrogeles híbridos., reacción de intercambio de catión.

**Tabla 1.** Ejemplos de arcillas modificadas utilizadas en la síntesis de hidrogeles híbridos.

<b>Arcilla</b>	<b>Agente modificador</b>	<b>Matriz orgánica</b>	<b>Aplicación / propiedades mejoradas</b>	<b>Ref</b>
Montmorillonita	Octadecilamina	Poli(N-vini-2-pirrolidona-co-ácido itacónico)	Remoción de colorante (safranina T)	[37]
Cloisita	3-O-Metacriloil-1,2:5,6-di-O-isopropilidenea-D-Glucofuranose	Poli (N-isopropilacrilamida)	Mejoramiento de propiedades físicas	[38]
Laponita	Iones de pirofosfato	Poli(acrilamida)	Mejoramiento propiedades mecánicas	[39]
bentonita	Surfactante catiónico (MAPTAC)	Poliacrilamida/polietilenglicol	Mejoramiento propiedades mecánicas	[40]
montmorillonita	cetil trimetilamonio bromo (CTAB)	Poli(vinil alcohol)	apósitos	[41]

## **2. Justificación.**

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. 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:

- 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.
- 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.

### **3. Objetivos.**

#### ***3.1 Objetivo General.***

La investigación tiene el siguiente objetivo general:

Caracterizar materiales de desecho generados por la industria minera nacional para su utilización en la síntesis de hidrogeles híbridos.

#### ***3.2 Objetivos específicos.***

Los objetivos específicos son los siguientes:

1. Determinar la composición química de los materiales de desecho mediante espectroscopia de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).
2. Modificar los materiales de desecho mediante el tratamiento con agua de mar sintética y mediante el tratamiento con ácido clorhídrico.
3. Estudiar las modificaciones realizadas mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y difracción de rayos X (DRX).
4. Determinar la granulometría de los materiales de desecho con el uso de tamices.
5. Estudiar la morfología de los materiales de desecho mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia electrónica de transmisión (MET).

6. Sintetizar hidrogeles híbridos a partir de poliacrilamida y los materiales de desecho estudiados.
7. Determinar el índice de hinchamiento gravimétricamente de los hidrogeles sintetizados.

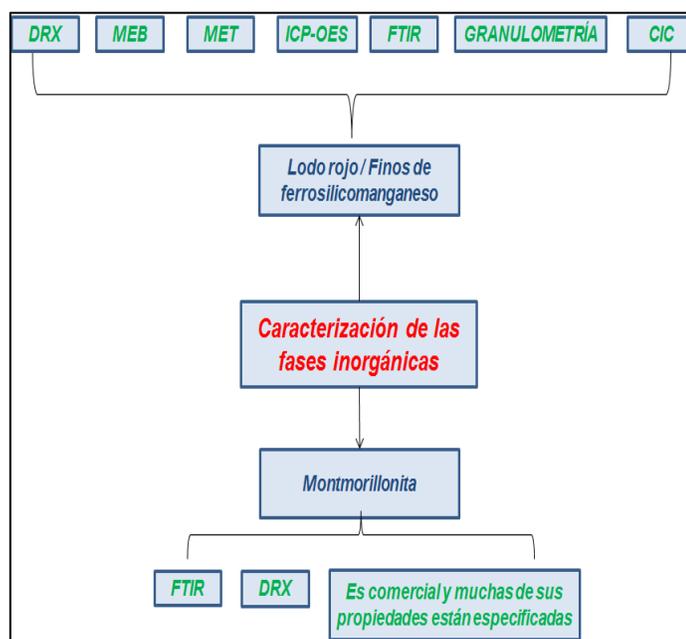
## METODOLOGÍA

### 1. Reactivos

Para todas las medidas se utilizó agua desionizada (17 M $\Omega$ , desionizador Barnstead–Nanopure), ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), bromuro de potasio (KBr), cloruro de sodio (NaCl), agua de mar sintética, peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), acrilamida (AAm), N,N- metilenbisacrilamida (MBA) y persulfato de amonio (PSA).

### 2. Métodos y técnicas

En la figura 7 se resume la metodología aplicada para la caracterización de las fases inorgánicas.



**Figura 7.** Técnicas empleadas en la caracterización de las fases inorgánicas.

#### 2.1.- 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:

**a) Neutralización con agua de mar sintética:** Se busca disminuir el pH de la fase inorgánica por debajo de 9 unidades. El agua de mar preparada fue obtenida del instituto oceanográfico de la universidad Núcleo Sucre, preparada mediante la mezcla de dos soluciones cuyas composiciones químicas se resumen en la tabla 2. El procedimiento para realizar la modificación consistió en mezclar 20 g de la fase inorgánica (lodo rojo o finos de FerroSilicoManganeso) con 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 en este tiempo hasta que alcanzó un valor aproximadamente de 8,5. Las muestras tratadas se filtraron y lavaron con agua destilada. Posteriormente se guardaron en estufa a 60°C por 1 semana.

**Tabla 2** Componentes del agua de mar sintética a una salinidad de 35g/kg.

<i>Solución A</i>		<i>Solución B</i>	
<i>Sales</i>	<i>Masa (g)</i>	<i>Sales</i>	<i>Masa (g)</i>
NaCl		Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O	
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	10,8300	NaHCO <sub>3</sub>	0,2000
CaCl <sub>2</sub> anhidro	1,1500	NaF	0,0003
SrCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	0,0042	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	0,0027
KCl	0,6820	Agua destilada	100 ml
KBr	0,0990		
Agua destilada	856 ml		

**b) Acidificación con HCl:** Se busca disminuir el pH de la fase inorgánica a valores entre 3 y 4 unidades. Se pesaron 10 g de las fases inorgánicas y se le agregó gradualmente bajo agitación una solución de HCl de concentración 0,1 mol/L, hasta alcanzar un pH=4. Las muestras neutralizadas se filtraron y lavaron con agua

destilada a fin de remover restos de HCl. Posteriormente se colocaron en una estufa a 60°C por 1 semana.

### ***2.2.- Determinación de capacidad de intercambio catiónico de lodo rojo y finos.***

La determinación de la capacidad de intercambio catiónico (CIC) del lodo rojo y los finos de ferrosilicomanganeso, se realizó por el método de acetato de amonio [42], en el cual el amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) desplaza o sustituye todos los cationes intercambiables del lodo rojo. Posteriormente se cuantifica el amonio presente en los sitios de intercambio y se expresa su concentración en miliequivalente/100g de lodo (meq/100g), la cual representa la CIC.

### ***2.3.- Granulometría de Lodo Rojo y Finos de Ferrosilicomanganeso.***

Para la granulometría se utilizaron tamices de los siguientes tamaños: 150  $\mu\text{m}$ , 75  $\mu\text{m}$ , 38  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ . Se parte del lodo rojo base seca el cual se trituro en un mortero, luego se colocó una muestra de 100 gramos en el tamiz con mayor tamaño de malla (150  $\mu\text{m}$ ) y 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  $\mu\text{m}$ , 38  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ .

### ***2.4.- Análisis mediante Espectroscopia 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 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. Las

pastillas se analizaron en el espectrofotómetro infrarrojo FTIR , modelo Frontier Óptica, marca Perkin Elmer, operando a 20 barridos a  $2\text{cm}^{-1}$ .

### ***2.5.- Análisis mediante difracción de rayos X.***

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 intervalos de  $5^\circ$  a  $90^\circ$  ( $2\theta$ ) a un paso de  $0,02^\circ$  ( $2\theta$ ).

### ***2.6.- 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 *PerkinElmer*. Dos métodos se emplearon para digerir las fases inorgánicas: una variante del método EPA 3052 [43], (utilizado en matrices con silicio, empleando la siguiente mezcla de ácidos: 7 ml de  $\text{HNO}_3$ , 1 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  y 2 ml de  $\text{HCl}$ ) y el método EPA 3051[44] (utilizado en muestras de suelo o sedimentos empleando 10 ml de  $\text{HNO}_3$ ). La digestión de la muestra si realizó en dos etapas de 10 minutos cada una, con una potencia de operación de 1000 w, en el método EPA 3052 se utilizó una temperatura de  $180^\circ\text{C}$ , mientras que el método 3051 la temperatura fue  $175^\circ\text{C}$ . Los elementos a determinar mediante estos métodos en el ICP-OES son Cadmio, Calcio, Cobalto, Cobre, Hierro, Magnesio, Níquel, Titanio, Molibdeno, Manganeso, Selenio, Fosforo, Vanadio, Plomo, Cromo, Zinc, Estaño y Litio. Las condiciones de operación del espectrómetro se muestran en la tabla.3.

### **2.7.- Análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).**

Para estimar un promedio en el tamaño de partícula, las muestras de LR y FeSiMn fueron observadas en el MEB de emisión decampo analítico modelo S-800 FE marca Hitachi operado a 30Kev, las micrografías obtenidas se estudiaron con el software TpsDig2.

### **2.8.- Análisis mediante Microscopía electrónica de Transmisión (MET).**

Se prepararon suspensiones de la respectiva fase inorgánica en etanol (0,005 g en 5ml) 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.

**Tabla 3.** Condiciones de operación del ICP-OES.

<b>Parámetro</b>	<b>Condición</b>
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
Modo de procesamiento	Área de pico
Replicas	3

### **2.9.- Síntesis de hidrogeles híbridos.**

Se sintetizaron hidrogeles híbridos de poliacrilamida (PAAm) con las fases inorgánicas modificadas y sin modificar. En todos los casos se aplicó el siguiente

procedimiento: Para las síntesis se utilizaron las fases inorgánicas en base seca, para lo cual se eliminó toda la humedad a la muestra, se pulverizó a fin de obtener tamaños de partículas uniformes. La cantidad necesaria de la fase inorgánica (1 % de la masa total del monómero) fue dispersado 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'-metilenbisacrilamida (NMBA)), colocándose durante 15 min en ultrasonido para homogenizar el sistema. Finalmente se agregó el iniciador, persulfato de amonio (PSA). Una vez homogenizada la mezcla se colocó bajo agitación por ultrasonido a 55 °C durante 3 horas. Al finalizar la síntesis los hidrogeles fueron purificados con lavados sucesivos de agua desionizada (se cambió el agua hasta obtener pH=7) y luego secados a condiciones ambientales. En la tabla 4 se muestra la nomenclatura asignada a cada producto y condiciones empleadas en la síntesis.

**Tabla 4.** Cantidades utilizadas en la síntesis y nomenclatura empleada en los productos.

Masa AAm (g)	Masa NMBA (g)	Masa PSA (g)	Tipo de fase inorgánica	Nomenclatura hidrogel
2	0,02	0,01	-	P
2	0,02	0,01	Lodo rojo	PL
2	0,02	0,01	Lodo rojo modificado con HCl	PLH
2	0,02	0,01	Lodo rojo modificado con agua de mar sintética	PLA
2	0,02	0,01	Finos de ferrosilicomanganeso	PF
2	0,02	0,01	Finos de ferrosilicomanganeso modificados con HCl	PFH
2	0,02	0,01	Finos de ferrosilicomanganeso modificados con agua de mar	PFA

**2.10.- Índice de hinchamiento de los hidrogeles.**

El índice de hinchamiento (Hp) se determinó gravimétricamente, para esto una se tomaron pastillas cilíndrica con una masa de 0,1 g. Estas pastillas se sumergieron en un volumen de agua y se midió la masa cuando alcanzó el equilibrio fisicoquímico (7 días). El Hp se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$\%Hp = \frac{m_t - m_0}{m_0} * 100 \quad (12)$$

Donde  $m_t$  es la masa del hidrogel a un tiempo  $t$  y  $m_0$  es la masa del xerogel.

## RESULTADOS

### 1. Determinación de capacidad de intercambio catiónico de lodo rojo y finos.

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  $18,09 \pm 0,79$  meq/100g. Se han reportado valores de 3,7 meq/100g para muestras de lodo rojo provenientes de Australia y neutralizadas con agua de mar, dicho valor se incrementó a 15,4 meq/100g posterior a la aplicación de un tratamiento químico para mejorar su capacidad para adsorber arsénico [45]. En este caso de estudio 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 ( $\text{H}^+$ ) 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.

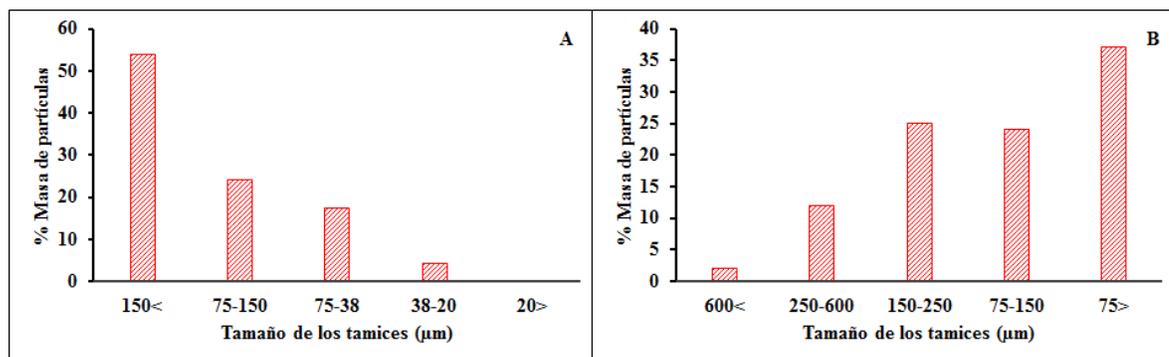
Una variable importante para establecer las posibles aplicaciones del material es conocer el tipo de componente que libera al ambiente, a fin de conocer su potencial tóxico y contaminante. En este sentido se determinaron los cationes que intercambia el lodo rojo con el medio. Los resultados muestran que el lodo rojo intercambia Fe ( $0,02 \pm 0,00$  meq/100 g) y Ca ( $10,82 \pm 0,03$  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, estos 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) [46] y las normas sanitarias de calidad del agua potable vigentes en Venezuela [47]. Otros autores han aplicado el método TCLP (*toxicity characteristic leaching procedure*), para caracterizar la toxicidad del lodo rojo, en base a la capacidad que tiene para liberar

contaminantes químicos [45]. 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. Obteniendo que 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) 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 [48].

## **2. Granulometría de Lodo Rojo y Finos de Ferrosilicomanganeso.**

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 del lodo rojo es importante, a partir de esta 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 compósitos. El análisis granulométrico reveló que el 50% en masa del lodo rojo tiene partículas con tamaño superiores a los 150  $\mu\text{m}$  y que solo el 0,15% tiene partículas inferiores a los 20  $\mu\text{m}$  generalmente se reportan tamaños de partículas para el lodo rojo inferiores a las 10  $\mu\text{m}$  para el 75% del lodo. Por su parte los finos de ferrosilicomanganeso exhiben una granulometría cuya mayor proporción (86%), se encuentra por debajo de 250  $\mu\text{m}$ . Pero con mayor tendencia hacia tamaños muchos menores mostrando un alto porcentaje de partículas por debajo de las 75  $\mu\text{m}$ , lo que da idea de su alta movilidad

en fluido como el aire o el agua. En la figura 8 se muestra la granulometría de las dos fases inorgánicas utilizadas.

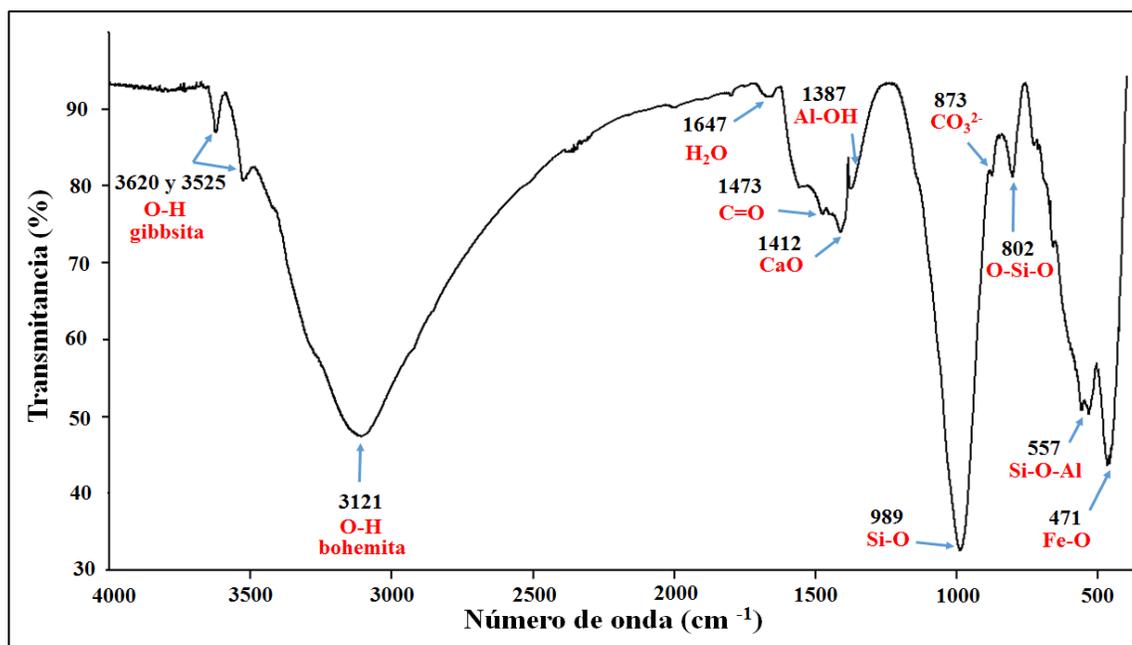


**Figura 8.** Granulometría para las fases inorgánicas: a) lodo rojo, b) finos de ferrosilicomanganeso.

### 3. Análisis mediante Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

En la figura 9 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  $471\text{ cm}^{-1}$ . 2) Un pico débil alrededor de los  $557\text{ cm}^{-1}$  se le ha atribuido a la vibración del enlace Si-O-Al. 3) Una banda pronunciada, característica de compuestos que contienen silicatos alrededor de  $989\text{ cm}^{-1}$ , atribuida al enlace Si-O, y alrededor de  $802\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a los enlaces O-Si-O. 4) Un pequeño pico alrededor de  $873\text{ cm}^{-1}$  relacionado con los movimientos de flexión fuera del plano de los iones  $\text{CO}_3^{2-}$  del mineral calcita [49]. 5) Un pico alrededor de  $1387\text{ cm}^{-1}$  que se ha atribuido al estiramiento del enlace Al-OH. [50]. 6) La banda alrededor de  $1412\text{ cm}^{-1}$  se debe a la presencia de CaO. 7) Una banda en la región de los  $1473\text{ cm}^{-1}$  de la vibración de estiramiento anti simétrico del enlace C=O, asociada a carbonatos, que forman el mineral aragonita. 8) Un pico ancho atribuido al agua molecular alrededor de  $1647\text{ cm}^{-1}$ [51]. 9) Una banda gruesa alrededor de  $3120\text{ cm}^{-1}$  que aparece en la región característica de la vibración del

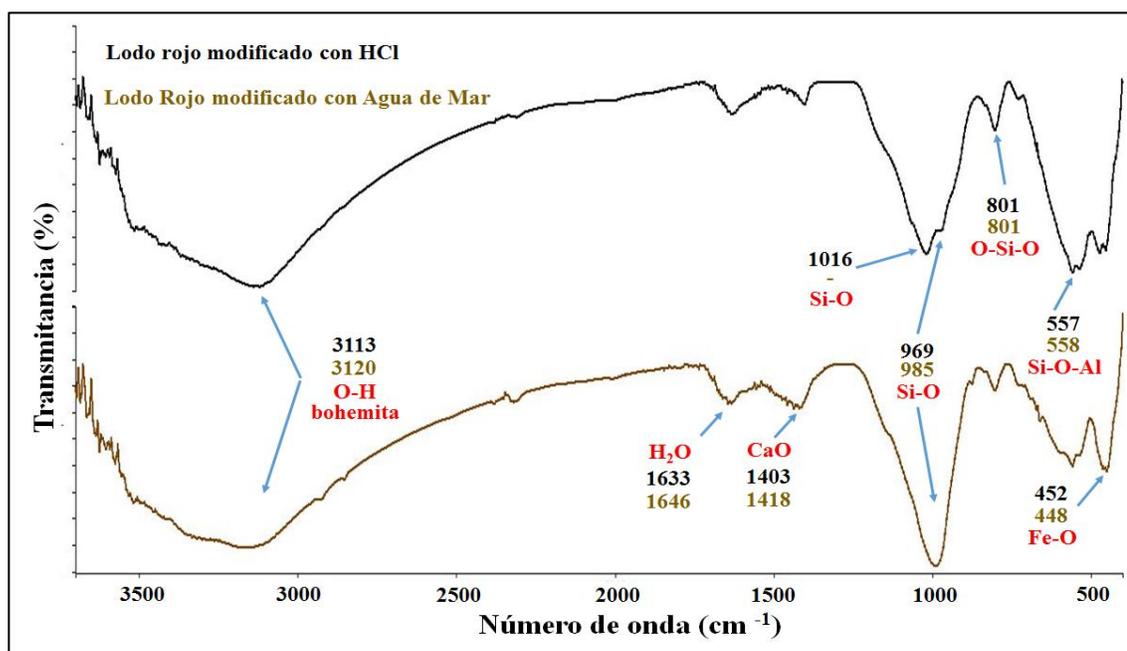
enlace O-H en la bohemita, mientras que los picos agudos alrededor de  $3620\text{ cm}^{-1}$  y  $3525\text{ cm}^{-1}$  se encuentran en la región donde aparecen las señales por los modos de estiramiento del enlace O-H de la gibbsita [20, 52]. Este tipo de bandas han sido reportadas también por Sahu *et. al* [24] 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 [53]. 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 por ejemplo 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 9.** Espectro FTIR del lodo rojo.

En la figura 10 se presentan los espectros infrarrojos del lodo rojo modificado con agua de mar y solución de HCl, los principales cambios observados son los

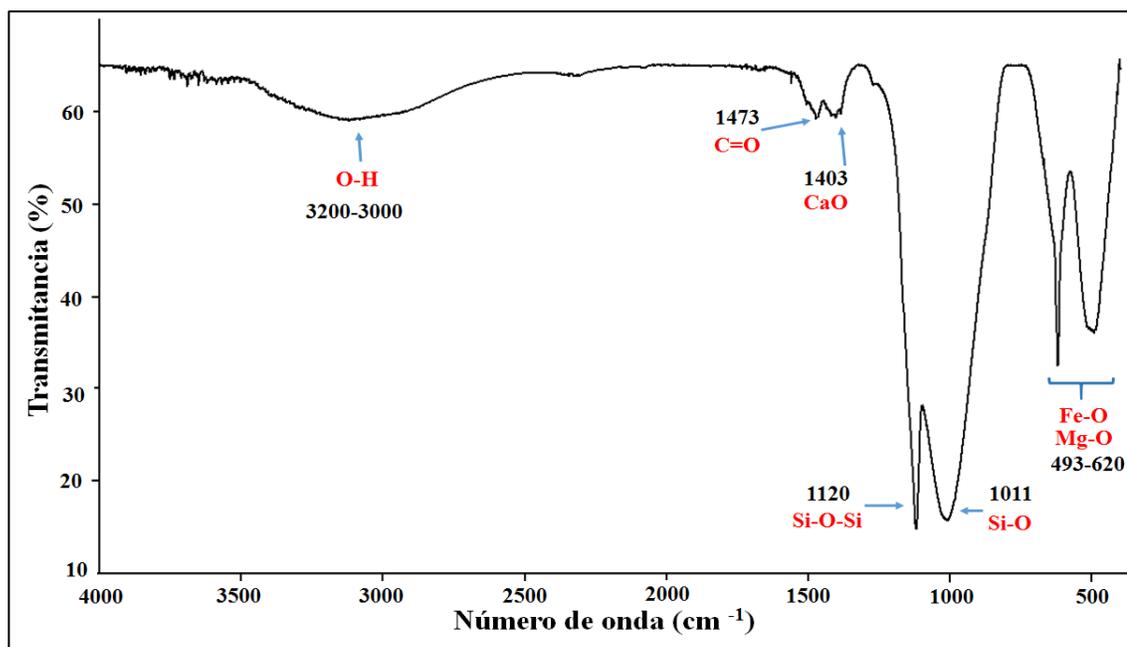
desplazamientos de las señales correspondientes a los enlaces: Si-O, en el caso de la modificación con HCl se observa un desdoblamiento de la señal en dos picos (969  $\text{cm}^{-1}$  y 1016  $\text{cm}^{-1}$ ), posiblemente a la disolución de minerales como la sodalita y cancrinita mediante el HCl, lo cual conlleva a la formación de sustancias tipo  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , que podrían generar esta nueva señal a 1016  $\text{cm}^{-1}$ . También se desplazaron las señales correspondientes a CaO, Fe-O. Otras señales no sufrieron modificaciones como son: O-Si-O y Si-O-Al. No se detectó la señal característica de C=O, asociada a la presencia de aragonita ( $\text{CaCO}_3$ ), la cual debería formarse por la neutralización con agua de mar.



**Figura 10.** Comparación de los espectros FTIR del lodo rojo posterior a las modificaciones con agua de mar y solución de HCl.

En la figura 11 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 espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier para la misma; por tal razón, la

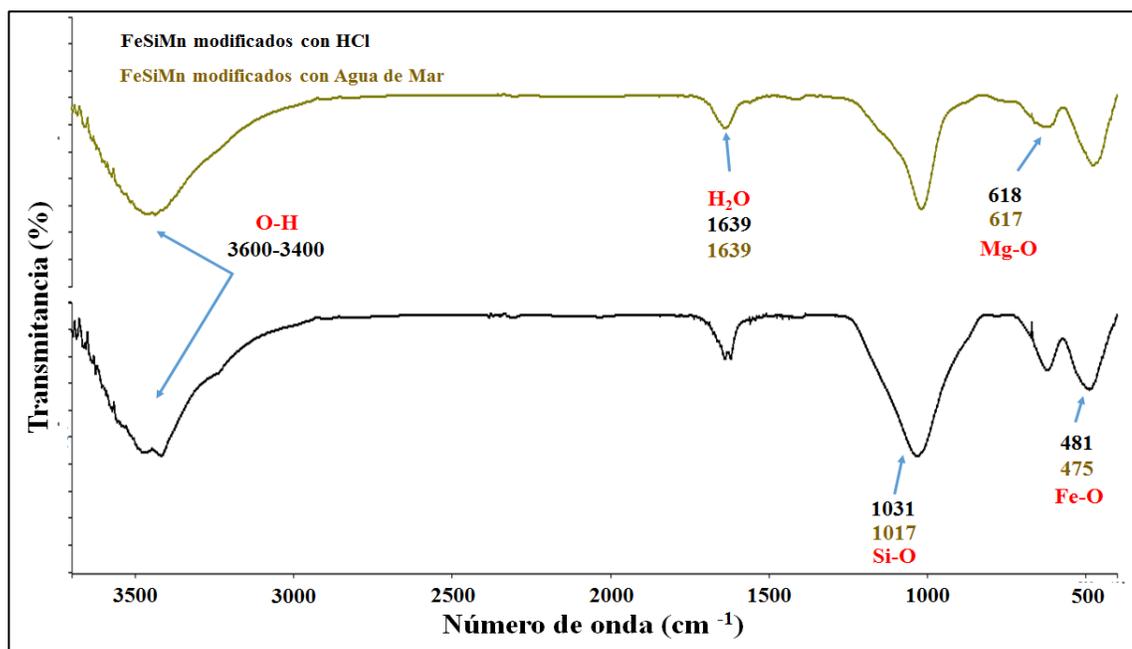
asignación de las bandas se realizó tomando como referencia las señales generales que se presentan en arcillas: La banda amplia que se observa entre  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $3200\text{ cm}^{-1}$ , es indicativa del enlace O-H, atribuida a la presencia de hidróxidos metálicos, así como también a grupos oxidrilos presentes en la superficie de las arcillas. La banda a  $1473\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al enlace C=O por la presencia de carbonatos; la señal a  $1403\text{ cm}^{-1}$ , podría corresponder a la presencia de óxido de calcio (CaO). La señal a  $1011\text{ cm}^{-1}$  es características 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  $1120\text{ cm}^{-1}$  a  $960\text{ cm}^{-1}$  [53], posiblemente la señal que se observa a  $1120\text{ cm}^{-1}$ , corresponda a la vibración del enlace Si-O-Si. Las señales a  $493\text{ cm}^{-1}$  y  $620\text{ cm}^{-1}$  aparecen en la zona correspondiente a enlaces tipo Fe-O, Ti-O, Al-O, Mg-O [53].



**Figura 11.** Espectro FTIR de los finos de Ferrosilicomanganeso

En la figura 12, 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

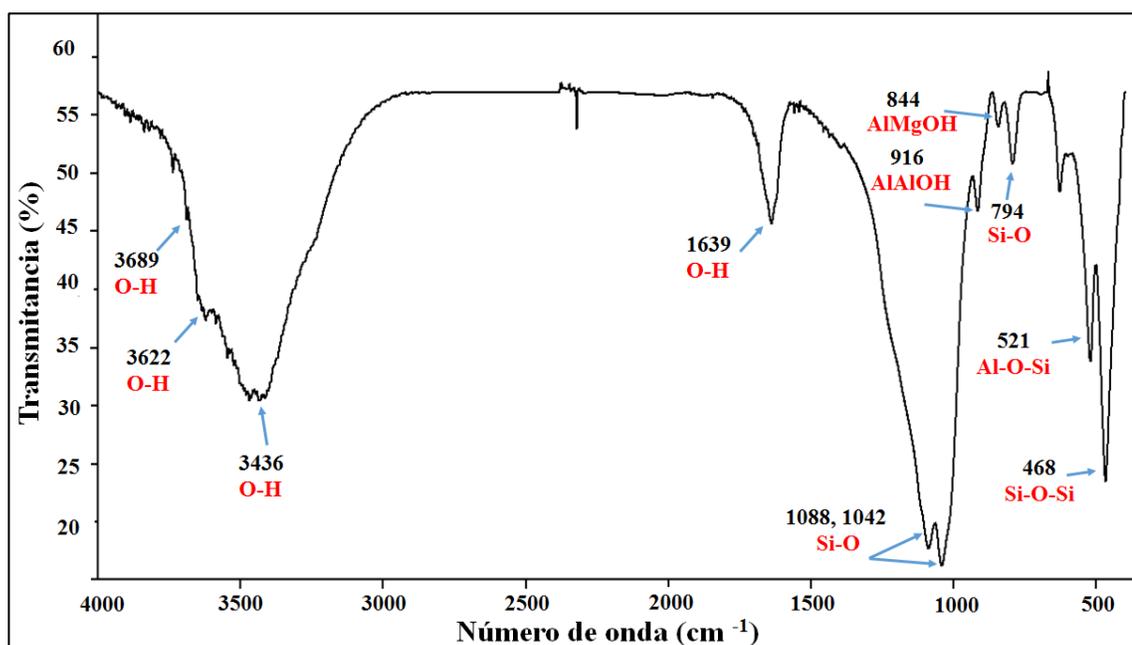
desaparece, mientras que la banda atribuida al enlace Si-O se desplazó significativamente. Otras señales como el enlace Mg-O ( $620\text{ cm}^{-1}$ ) y Fe-O ( $493\text{ cm}^{-1}$ ), se desplazaron ligeramente.



**Figura 12.** Comparación de los espectros FTIR de los finos de ferrosilicomanganeso posterior a las modificaciones con agua de mar y solución de HCl.

En la figura 13 se presenta el espectro infrarrojo obtenido de la montmorillonita STx-1, en la cual se identifican las siguientes bandas:  $3689\text{ cm}^{-1}$ , la vibración de estiramiento del grupo hidroxilo de a kaolinita,  $3622\text{ cm}^{-1}$ , también corresponde a la vibración de estiramiento del enlace OH, la señal a  $3436\text{ cm}^{-1}$  es característica de la presencia de agua; el pico que se observa a  $1639\text{ cm}^{-1}$  es asignado al movimiento de deformación del enlace O-H del agua. El pico a  $1088\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del enlace Si-O de la cristobalita, la señal  $1042\text{ cm}^{-1}$  también corresponde al enlace Si-O; la banda a  $916\text{ cm}^{-1}$  y  $844\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a la deformación de los enlaces AlAlOH y AlMgOH respectivamente. La señal a  $794\text{ cm}^{-1}$  representa el enlace Si-O (cristobalita) y la banda a  $628\text{ cm}^{-1}$  se asocia a los enlaces y

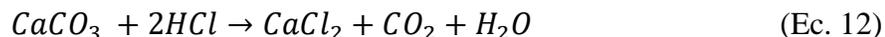
movimientos fuera de plano de la pareja Al-O y Si-O. Finalmente las señales observadas a  $521\text{ cm}^{-1}$  y  $468\text{ cm}^{-1}$  se asignan a la deformación de los enlaces Al-O-Si y Si-O-Si respectivamente [54].



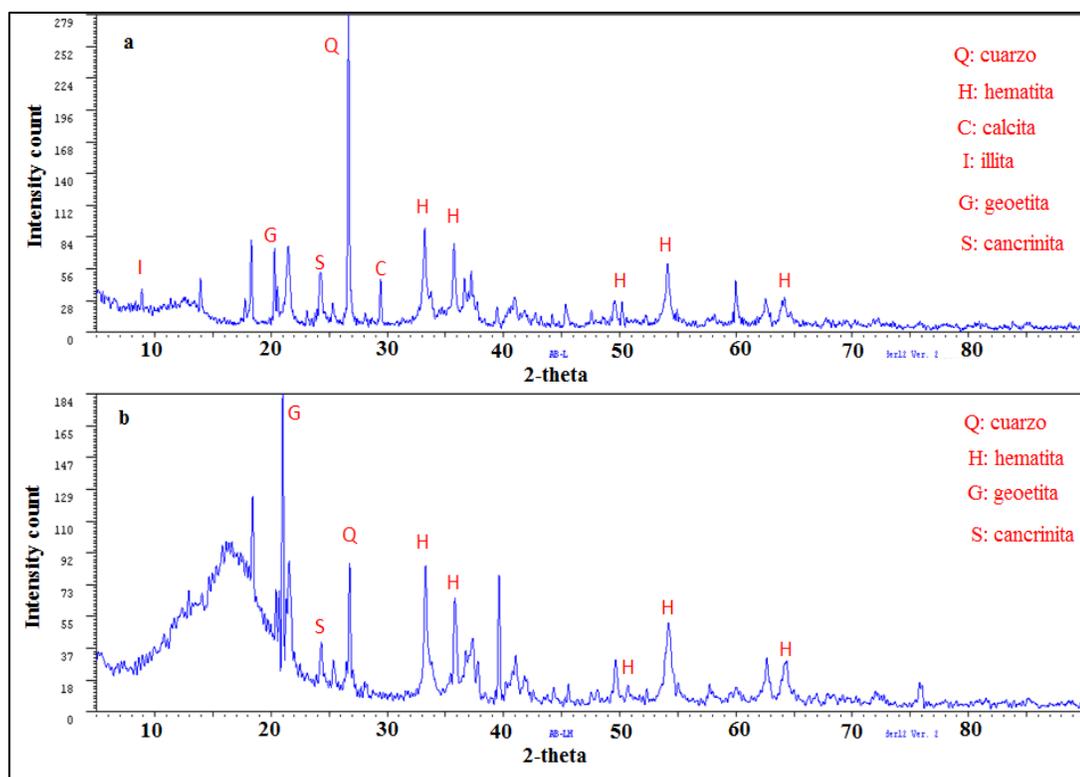
**Figura 13.** Espectro FTIR de la montmorillonita.

#### 4. Análisis mediante difracción de rayos X.

En la figura 14 se presentan los difractogramas del lodo rojo y sus modificaciones, pueden apreciarse diferencias significativas entre ellos. En el lodo rojo sin modificaciones (fig. 13a) se identifican como minerales mayoritarios la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) y el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), también aparece un pico de reflexión que se ha asignado a la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) ( $2\theta=29^\circ$ ,  $d=3,03\text{ \AA}$ ) [55], 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 ( $(\text{Na},\text{Ca})_8(\text{Al}_6\text{Si}_6)\text{O}_{24}(\text{CO}_3,\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) ( $2\theta=24,268^\circ$ ,  $d=3,665\text{ \AA}$ ) [56]. En cuanto al lodo rojo modificado con HCl el cambio que más resalta es la desaparición del pico correspondiente a la calcita, posiblemente ocurre la siguiente reacción:



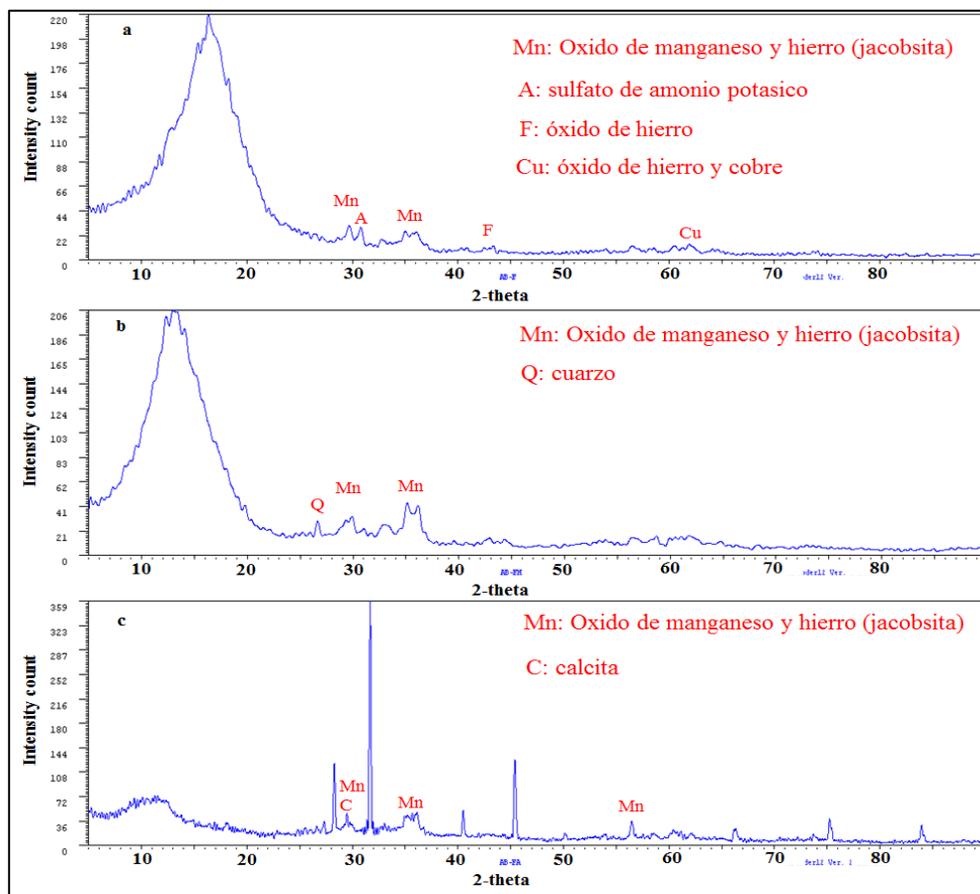
Del mismo modo se nota una disminución en la señal que identifica al cuarzo y un aumento en las intensidades de las señales de la hematita y goethita. Se ha reportado que estos cambios en las intensidades del difractograma pueden ocurrir por la afectación de dos parámetros en los minerales: cristalinidad o el tamaño de partícula [57], lo cual evidencia junto con otros resultados discutidos previamente la eficacia del HCl para modificar el lodo rojo.



**Figura 14.** Difractogramas para el lodo rojo: a) sin modificación, b) modificado con HCl, c) modificado con agua marina.

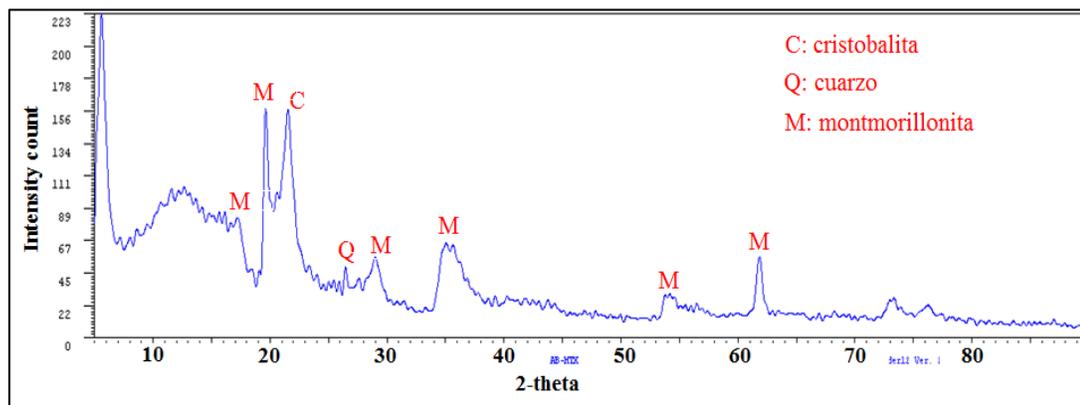
En la figura 15 se presentan los difractogramas de los finos de ferrosilicomanganeso y sus modificaciones, se observan dos señales características del óxido de manganeso y hierro del mineral jacobsita ( $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_4$ ) con las siguientes características:

$2\theta=29,718^\circ$ ;  $d=3,003\text{\AA}$  y  $2\theta=32,98^\circ$ ;  $d=2,563\text{\AA}$ . Este mineral posee un sistema cristalino cubico centrado en las caras [58]. Igualmente el pico cercano aproximadamente a  $2\theta=43,4^\circ$ ;  $d=2,08\text{\AA}$  podría corresponder al óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). El pico ubicado a  $2\theta=61^\circ$ ;  $d=1,5291\text{\AA}$ , se asigna al óxido de hierro y cobre ( $\text{CuFe}_5\text{O}_8$ ). 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 de los finos sin modificar, lo cual sugiere la eficacia de los tratamientos aplicados a este material. En la modificación con agua de mar (figura.15c) 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 15.** Difractogramas para los finos de ferrosilicomanganeso: a) sin modificación, b) modificado don HCl, c) modificado con agua marina.

En la figura 16 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 [59].



**Figura 16.** Difractograma para la montmorillonita TX-1.

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

La composición química del lodo rojo determinada por los métodos descritos se presenta en la tabla 5. De los elementos evaluados el Fe es el que se encuentra en mayor proporción (entre 24 y 27 % en masa), seguido de los elementos Ca, Mg, Ti. Respecto a los minerales que forman estos elementos se ha reportado en muestras de lodo rojo [60,11], como minerales mayoritarios la hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 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 ( $\text{CaO}$ ), la calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), 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 [14, 8]. Se han identificado también los óxidos de Magnesio ( $\text{MgO}$ ) y Titanio ( $\text{TiO}_2$ ) este último caso en la forma de rutilo y anatasa. El análisis químico revela trazas de elementos como el Co, Cu, Ni, Pb, V, Cr; que también han sido detectados en otras muestras de lodo rojo en formas de óxidos [60]. Los resultados obtenidos por ambos métodos presentan semejanzas y comparando los valores

obtenidos, se observa que algunas veces se encuentran dentro de la desviación estándar de la medida. Es de resaltar que mediante el método EPA 3052 mod se pudo detectar trazas del elemento estaño (Sn). La presencia de minerales como la hematita y goetita se le atribuye una buena capacidad de intercambio catiónico, lo cual genera 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 (71 % en masa), seguido de orden decreciente de Zn (3,5%)>Ca (2%)> Fe (1,2%), se detectaron trazas de otros elementos como el Cu, Ni Cd, V, y Pb.

**Tabla 5.** Composición del lodo rojo y los finos de ferrosilicomanganeso determinada por ICP-OES.

<i>Elemento</i>	<i>Longitud de onda (nm)</i>	<i>Lodo Rojo Concentración (mg/kg) Método EPA 3051</i>	<i>Finos de Ferrosilicomanganeso Concentración (mg/kg) Método EPA 3051</i>
Cu	327,393	4,48±0,68	168,55±3,15
Co	228,616	3,5±0,9	< LOD
Ni	231,604	2,2±0,4	127,1±1,79
Ti	334,94	1013,86±119	< LOD
Fe	238,204	237925±15328	12015±103
Li	670,784	< LOD	< LOD
Cd	214,44	7,0±0,14	71,1±0,98
Mg	285,213	1140±122,7	< LOD
Ca	213,933	18453±1568	20260±1060,5
Cr	267,716	7,73±1,87	13,05±1,19
Mn	257,61	134±28,6	710500±35115
Pb	220,353	37±2,83	488,3±4,4
Mo	202,031	< LOD	< LOD
P	213,617	15,6±4,6	3,25±0,85
Se	196,026	< LOD	71,1±5,34

Zn	213,857	11,28±8,5	35445±1959
Sn	189,927	< LOD	< LOD
V	290,88	81,23±4,5	32±091

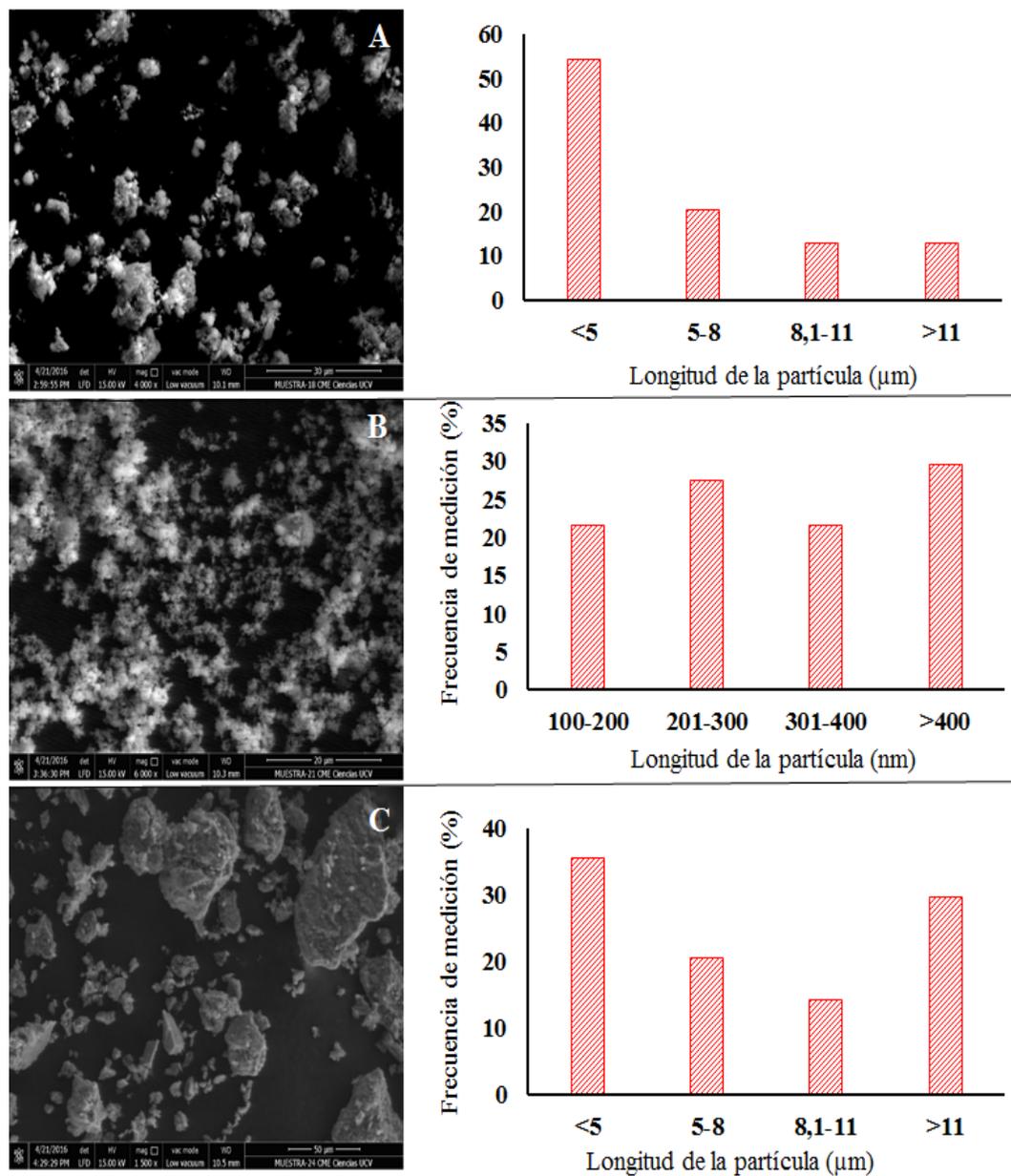
LOD: límite de detección

## 6. Análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Transmisión (MET).

En la figura 17a, se observan las micrografías MEB tomadas para el lodo rojo. Con la finalidad de estimar el tamaño promedio de las partículas de lodo rojo se analizaron las micrografías 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 5µm, para el 54 % de las partículas. Los histogramas obtenidos muestran longitudes comprendidas entre: 0,3 µm y 63 µm. Liu *et al.*, 2009; hacen referencia a valores típicos para el tamaño de partícula del LR <10µm; otros autores en distintas muestras de LR han reportado tamaños menores: a 75µm [9], y menores a 5 µm [13]. El mismo procedimiento se siguió con los finos de ferrosilicomanganeso y los resultados se presentan en la figura 17b, 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 nm 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 17c muestra la micrografía obtenida mediante MEB para la montmorillonita

Los resultados muestran que la MTx posee una morfología de polígonos irregulares y heterogénea, los histogramas realizados indican que el 70% de las partículas tiene

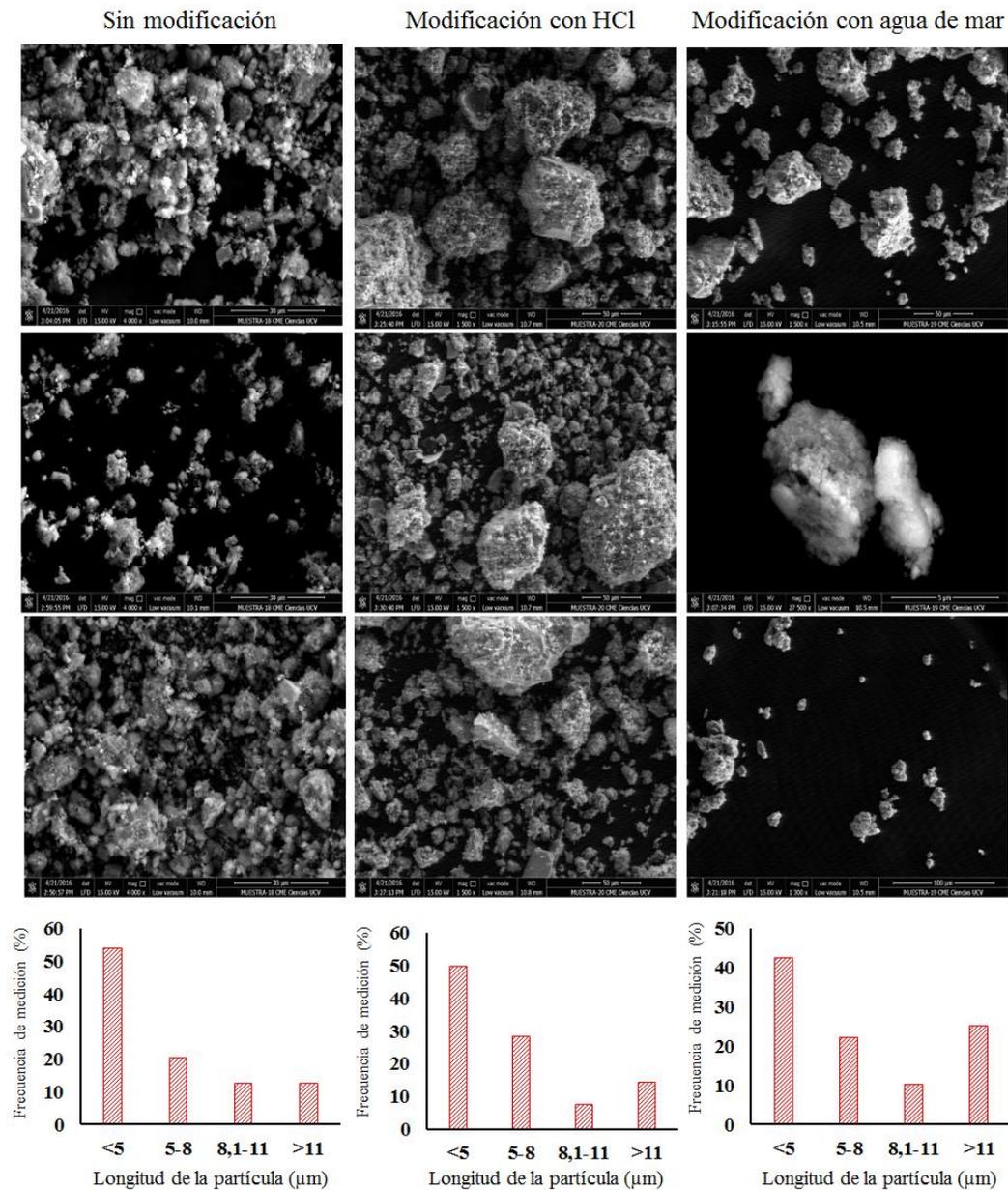
longitudes inferiores a las 11  $\mu\text{m}$ . El rango de longitudes estimado fue 1,7  $\mu\text{m}$  (mínimo)/94  $\mu\text{m}$  (máximo).



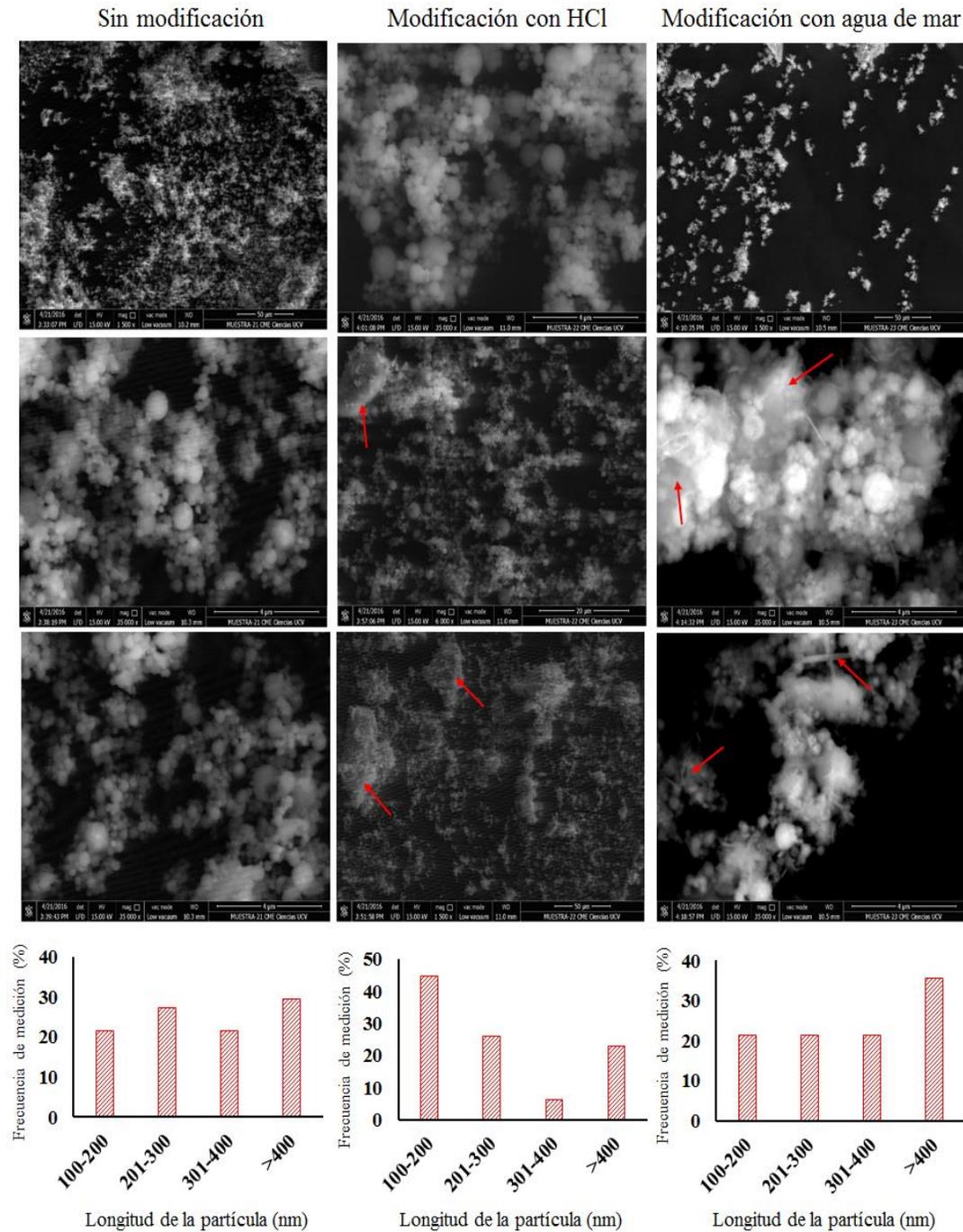
**Figura 17.** Histogramas y micrografías obtenidas mediante MEB para las fases inorgánicas: a) lodo rojo, b) finos de ferrosilicomanganese, c) Montmorillonite TX.

En la figura 18 (lodo rojo) y 19 (finos de ferrosilicomanganeso) se muestra 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 sin modificar con el lodo rojo modificado con agua de mar, se observa en el caso una disminución en la población de partículas con longitudes inferiores a los 5  $\mu\text{m}$ , desde 54% hasta 43%, igualmente las partículas con longitudes superiores a 11  $\mu\text{m}$  pasaron a representar el 25% del total cuando se sometieron al tratamiento con agua de mar (esta población representa en 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 ( $\text{pH}_z = 8,3$ ), cercano a este valor de pH las partículas tienden a aglomerarse debido a que la repulsión generada por la carga superficial de las mismas es mínima, por lo cual, es superada por las interacciones atractivas de tipo Van Der Waals presentes entre partículas [61]. Los histogramas realizados de las micrografías obtenidas del lodo rojo modificado con HCl muestra también muestran este tipo de tendencia pero en menor proporción. En el caso de los finos de ferrosilicomanganeso, que poseen una morfología en cuanto a forma bastante homogénea, permite identificar los posibles cambios introducidos por las modificaciones realizadas, se observaron partículas con forma no características de este material. 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 que caracteriza esta arcilla. En los FeSiMn modificados con HCl se observaron partículas con longitudes en escala micrométrica superior a los 10  $\mu\text{m}$  (incluso una cercana a los 50  $\mu\text{m}$ ), 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 19. 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).

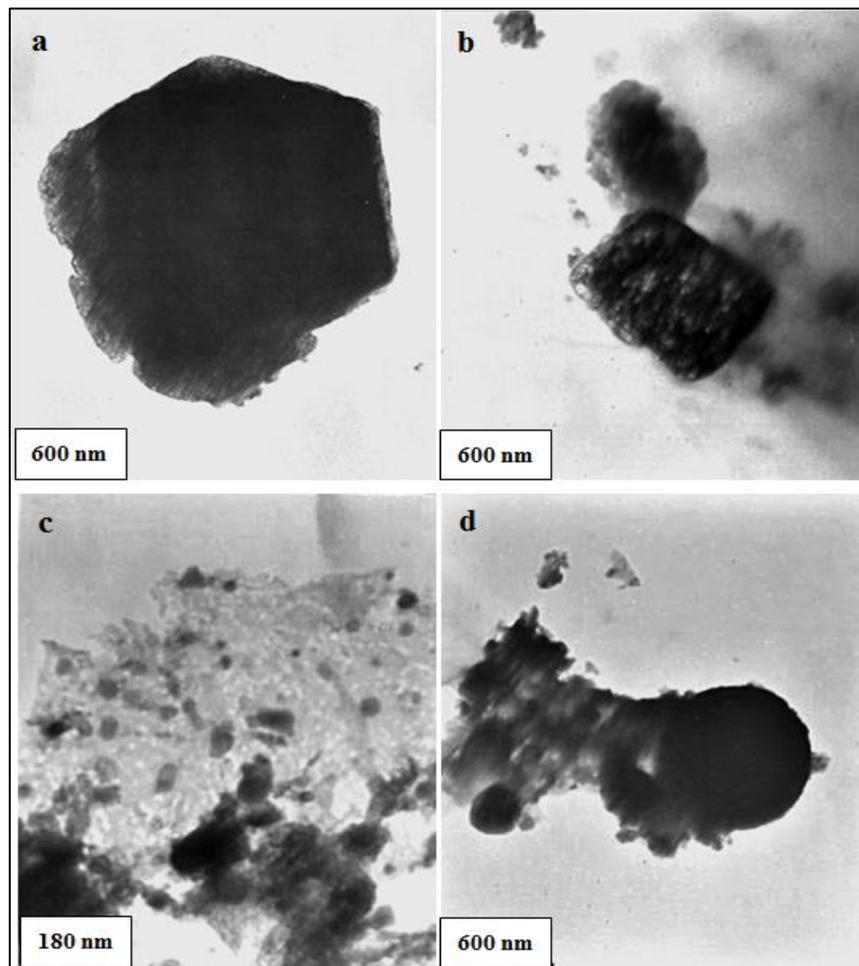


**Figura 18.** Histogramas y micrografías obtenidas mediante MEB para el lodo rojo antes y posterior a las modificaciones.



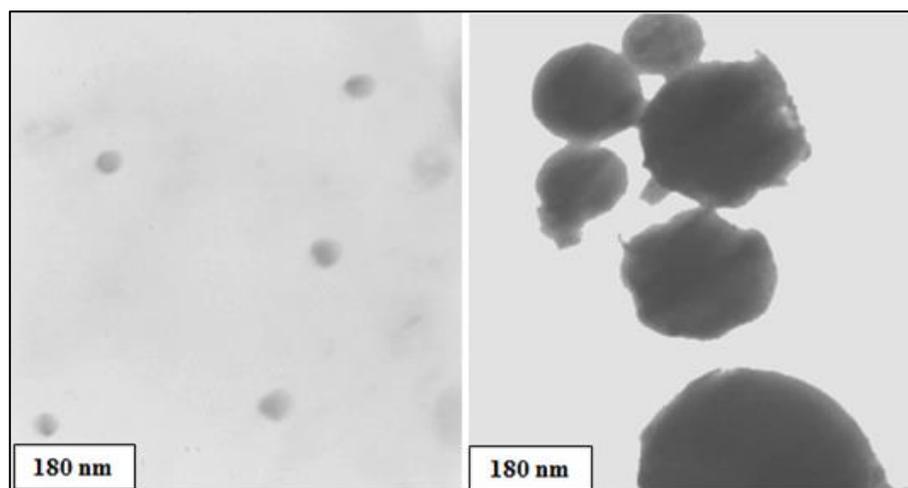
**Figura 19.** Histogramas y micrografías obtenidas mediante MEB para los finos de ferrosilicomanganese rojo antes y posterior a las modificaciones.

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



**Figura 20.** Micrografía mediante MET de lodo rojo.

En la figura 21 se presentan las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión, de los finos de ferrosilicomanganeso donde se aprecia su morfología esférica circular uniforme, de partículas nanométricas.



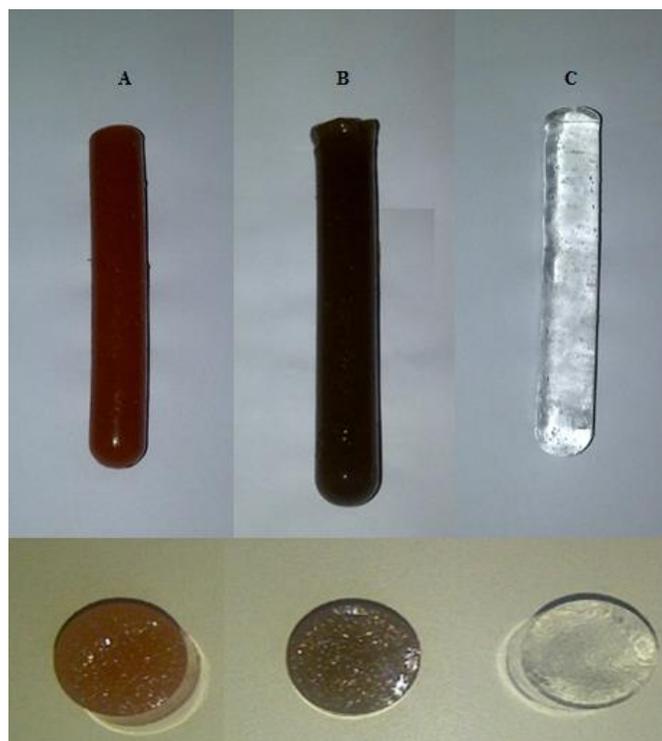
**Figura 21.** Micrografía mediante MET de los finos de ferrosilicomanganeso.

### **7. Síntesis e índice de hinchamiento de los hidrogeles híbridos.**

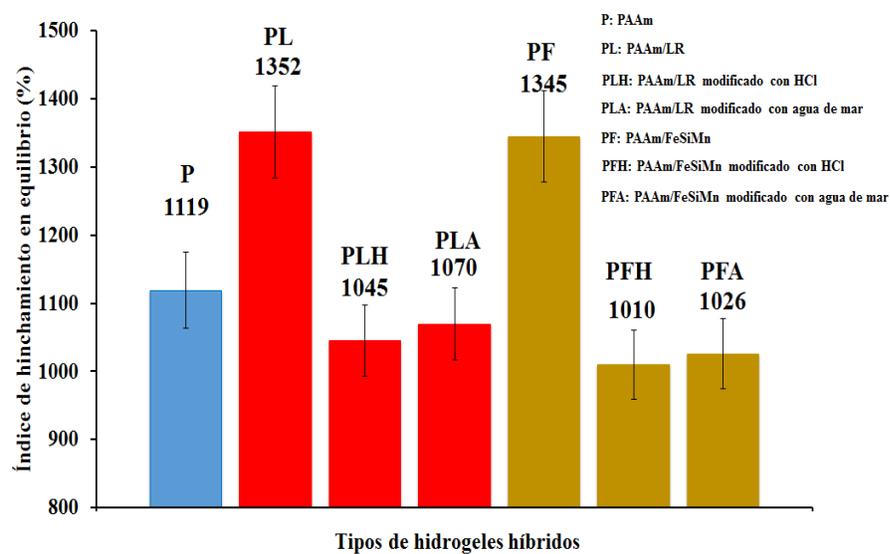
La síntesis se hizo mediante una polimerización por adición vía radicales libres, la formación de los hidrogeles híbridos se verificó por el cambio de apariencia en el material los cuales adquieren el color característico de la fase inorgánica empleada, mientras que los hidrogeles convencionales suelen ser completamente transparentes. Se observa que los materiales finales presentan una buena homogeneidad, lo cual es indicativo de una dispersión uniforme de la fase inorgánica en la matriz polimérica (figura 22).

En la figura 23 se muestran los resultados preliminares sobre la capacidad de absorción de los hidrogeles híbridos donde 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 convencional. Tal como se aprecia los materiales sintetizados a partir de las fases inorgánicas provenientes de la industria

minera venezolana presentaron un mayor índice de hinchamiento que el hidrogel convencional, superándolo en el caso del lodo rojo aproximadamente en 21 %, 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 las modificaciones afectaron la capacidad de absorción de los hidrogeles disminuyendo la hidrofiliidad de los mismos. Es posible que se hayan alterado las características superficiales de las arcillas, tal como lo evidencia la caracterización por FTIR y DRX presentadas.



**Figura 22.** Imágenes de los hidrogeles sintetizados: a) HG híbrido PAAm/LR, b) HG híbrido PAAm/FeSiMn, c) HG convencional de PAAm.



**Figura 23.** Índice de hinchamiento en equilibrio de los hidrogeles sintetizados.

## CONCLUSIONES

Se determinó que aproximadamente el 45% en masa del lodo rojo está formado por partículas con tamaño inferiores a los 150  $\mu\text{m}$ , el pH 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 ( $10,82 \pm 0,03$  meq/100 g) y Fe ( $0,02 \pm 0,0$  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. La composición química de los finos de ferrosilicomanganeso, los resultados muestran como elemento mayoritario el manganeso (71 % en masa), seguido de orden decreciente de Zn > Ca > 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 compósito. En el caso de los finos la granulometría indica que aproximadamente el 60% en masa corresponde a partículas con tamaños inferiores a los 150  $\mu\text{m}$ . y que los mismos tienen un alto porcentaje de Mn ( $\approx 70\%$  m/m).

En cuanto a la morfología de las fases inorgánicas, se tienen que los finos de ferrosilicomanganeso, presentaron una morfología más uniforme, formada por partículas de morfología circular de tamaño nanométrico, aproximadamente 50% entre 200 nm - 300 nm. Esto permite inferir que su dispersión en la matriz orgánica entrecruzada será más fácil. El lodo rojo por su parte presenta una morfología variada de figuras geométricas, algunas formando aglomerados, con tamaños de partículas para aproximadamente el 50% de ellas entre 2  $\mu\text{m}$  - 5  $\mu\text{m}$ .

Los tratamientos aplicados tanto con solución ácida de HCl como con agua marina sintética, modificaron ambas fases inorgánicas tal como se refleja de los resultados por FTIR y DRX, entre la evidencia más resaltante se encuentra la aparición de un pico nuevo a  $1016\text{ cm}^{-1}$  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 se 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 sufridos por las fases inorgánicas, por los tratamientos aplicados.

Los materiales considerados desechos provenientes de la industria minera nacional tienen el potencial para ser utilizados en la síntesis de hidrogeles híbridos que mejoren las propiedades de absorción de los hidrogeles convencionales.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1]. <https://international-aluminium.org/statistics/alumina-production/>
- [2]. AndrásGelencsér A., Kováts N., Turóczy B., RostásiA.,Hoffer A., Imre K. “The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Characterization and Potential Health Effects of Fugitive Dust”. *Environ. Sci. Technol.* 2011. 45 (4):1608-1615.
- [3]. Ruyters S., Mertens J., Vassilieva E., Dehandschutter B., Poffijn A., Smolders E. “The Red Mud Accident in Ajka (Hungary): Plant Toxicity and Trace Metal Bioavailability in Red Mud Contaminated Soil”. *Environ. Sci. Technol.* 2011. 45 (4):1616-1622
- [4]. Burke I., Mayes W., Peacock C., Brown P., Jarvis A., Grui K. “Speciation of Arsenic, Chromium, and Vanadium in Red Mud Samples from the Ajka Spill Site, Hungary”. *Environ. Sci. Technol.* **2012**.46(6).3085-3092.
- [5]. Niu A., Lin C., “Trends in research on characterization, treatment and valorization of hazardous red mud: A systematic review”. *J. Environ. Manage.* 2024. 351:119660.
- [6]. <http://redmud.org/>.
- [7]. Harekrushna Sutar, Subash Mishra, Santosh Sahoo, Ananta Chakraverty y Himanshu Maharana “Progress of Red Mud Utilization: An Overview”. *Amen. Chem. Sci. J.* 2014. 4(3): 255-279.
- [8]. Oliveira A., Costa D., Teixeira I., Moura F. “Gold nanoparticles supported on modified red mud for biphaseoxidation of sulfur compounds: A synergistic effect”. *Appl. Catal. B.* 2015. 162: 475-482.
- [9]. Sushil S. y Batra V. “Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review”. *Appl. Catal. B.* 2008. 81: 64-77.
- [10]. Ma S., Cao Z., Wei C., Shao Y., Wu P., Zhang Z., Liu X. “Red mud modified magnesium potassium phosphate cement used as rapid repair material: durability, bonding property, volume stability and environmental performance optimization”. *Constr. Build. Mater.* 2024. 415:135-144.
- [11]. Zhou Y., Cui Y., Yang J., Chen L., Qi J., Zhang L., Zhang J., Huang Q., Zhou T., Zhao Y., Liu Z., Li B. “Roles of red mud in remediation of contaminated soil in mining areas: Mechanisms, advances and perspectives”. *J. Environ. Manage.* 2024. 356:120608.
- [12]. Bhat A. , Khalil H., Bhat I., Banthia A., “Dielectric and Material Properties of Poly (Vinyl Alcohol): Based Modified Red Mud Polymer Nanocomposites”. *J. polym. environ.* 2012. 20(2):395-403.
- [13]. HülyaGença H., Tjell,a J., David McConchie D., Schuiling O. “Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud”. *J. Colloid Interface Sci.*2003. 264:327-334.
- [14]. Zhang S., Liu C., Luan Z., Peng X., Ren X, Wang J. “Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud”.*J. Hazard. Mater.*2008. 152:486-492.

- [15]. 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
- [16]. Yuzhakova, T., Rédey, A., Kovác, Z., Utasi, A., Ráduly, I., Dióssy, L., Ráduly, L. & Fazakas, J. Red mud waste storage problems, solution and utilization alternatives, *Global Journal on Advances in Pure & Applied Sciences* [Online]. 2013. 1: 1051-1057. Disponible en: <http://www.world-education-center.org/index.php/paas>.
- [17]. Couperthwaite S., Johnstone D., Mullett M., Taylor K., y Millar G.J. “Minimization of bauxite residue neutralization products using nanofiltered Seawater”. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014. 53(10): 3787-3794.
- [18]. S. Rai, K. L. Wasewar, D. H. Lataye, J. Mukhopadhyay, C. K. Yoo. “Feasibility of red mud neutralization with seawater using Taguchi’s methodology”. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2013. 10:305-314.
- [19]. Hanahan C., McConchie D. Pohl J., Creelman R., Clark M., y Stocksiek C. “Chemistry of Seawater Neutralization of Bauxite Refinery Residues (Red Mud)”. *Environ. Eng. Sci.* 2004. 21(2):125-138.
- [20]. Liang W, Couperthwaite S, Kaur G, Yan C, Jhonstone D, Millar G. “Effect of strong acids on red mud structural and fluoride adsorption properties”. *Journal of Colloid and Interface Science.* 2014. 423: 158-165.
- [21]. Ye J., Cong X., Zhanga P., Hoffmann E., Zenga G., Liua Y., Fanga W., Wua Y., Zhang H. “Interaction between phosphate and acid-activated neutralized red mud during adsorption process”. *Appl. Surf. Sci.* 2015.356: 128–134.
- [22]. Genç H, Tjell J, McConchie D, Schuiling O. *J. Colloid Interface Sci.* 2003; **264**: 327-334.
- [23]. I. Smićklas, S. Smiljanic, A. Perić-Grujić, M. Šljivić-Ivanović, M. Mitrić, D. Antonović. “Effect of acid treatment on red mud properties with implications”. *Chem. Eng. J.* 2014. 242: 27–35.
- [24]. Sahu C, Patel R, Ray C. “Neutralization of red mud using CO<sub>2</sub> sequestration cycle”. *J. Hazard. Mater.* 2010; 179: 28-34.
- [25]. Veronique Jollet, Christopher Gissane and Marcel Schlaf. “Optimization of the neutralization of Red Mud by pyrolysis bio-oil using a design of experiments approach”. *Energy Environ. Sci.*, 2014. 7:1125.
- [26]. <http://www.hevensa.com/>
- [27]. Buitriago José “Diseño de un Sistema de reinserción de los finos del colector del polvo al proceso productivo de hevensa”. Universidad nacional experimental de Guayana. Tesis de grado mayo 2012.
- [28]. Hossein Hosseinzadeh y Neda Khoshnood. “Removal of cationic dyes by poly(AA-co-AMPS)/ montmorillonite nanocomposite hydrogel”. *Desalination and Water Treatment.* 2015. 1-12.

- [29]. Bengi Özkahraman, Isıl Acar y Serkan Emik “Removal of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> Ions Using CMC Based Thermoresponsive Nanocomposite Hydrogel” *Clean - Soil, Air, Water*. 2011, 39 (7): 658-664.
- [30]. Mehmet Ali Güler, Mehmet Koray Gök, Aysel Kantürk Figen, Saadet Özgümüş. “Swelling, mechanical and mucoadhesion properties of Mt/starch-g-PMAA nanocomposite hydrogels”. *Appl. Clay Sci.* 2015.112–113:44-52.
- [31]. S. Noori, M. Kokabi, Z. M. Hassan. “Nanoclay Enhanced the Mechanical Properties of Poly(Vinyl Alcohol) /Chitosan /Montmorillonite Nanocomposite Hydrogel as Wound Dressing”. *Procedia Materials Science* 11 .2015 :152 - 156.
- [32]. Gamze Guclu, Ebru Al ,Serkan Emik. “Removal of Cu<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solutions by starch-graft-acrylic acid/montmorillonite superabsorbent nanocomposite hydrogels”. *Polym. Bull.* 2010: 65:333-346.
- [33]. Ubowska A. “Montmorillonite as a Polyurethane Foams Flame Retardant”. *Archivum Combustionis*. 30 (4). 2010.
- [34]. Zaharia A., Sarbu A., Radu A., Jankova K., Daugaard A., Hvilsted S., Perrin F., Teodorescu M., Munteanu C. y Fruth-Oprisan V. Preparation and characterization of polyacrylamide modified kaolinite containing poly [acrylic acid-co-methylene bisacrylamide] nanocomposite hydrogels. *Applied Clay Science I*. 2015.103: 46-54.
- [35]. Wang Y., Wang W. y Wang A. Efficient adsorption of methylene blue on an alginate-based nanocomposite hydrogel enhanced by organo-illite/smectite clay. *Chemical Engineering Journal*. 2013.
- [36]. Haraguchi, K. “Nanocomposite hydrogels”. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 11:47-54. 2007.
- [37]. Çöle G., Gök M. y Güçlü G. Removal of Basic Dye from Aqueous Solutions Using a Novel Nanocomposite Hydrogel: N-Vinyl 2-Pyrrolidone/Itaconic Acid/Organo Clay. *Water Air Soil Pollut* .2013. 224:1760.
- [38]. Amin A., Kandil H. y Ismail M. The Effect of Presence of Glycopolymer Grafts in Poly N-Isopropylacrylamide/Clay Nanocomposite Hydrogels. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2013. 52: 1034–1042.
- [39]. Okay O. y Oppermann W. “Polyacrylamide-Clay Nanocomposite Hydrogels: Rheological and Light Scattering Characterization”. *Macromolecules* 2007. 40:3378-3387.
- [40]. Kheirabadi M., Bagheri R. y Kabiri K.. Structure, swelling and mechanical behavior of a cationic full-IPN hydrogel reinforced with modified nanoclay. *Iran Polym J*. 2015. 24:379-388.
- [41]. Kokabi M., Sirousazar M. y Hassan Z. PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing. *European Polymer Journal*. 2007.43: 773-781.
- [42]. Vasquez A., López M., Kortaberria G., Martín L., Mondragon I. “Modification of montmorillonite with cationic surfactants. Thermal and chemical analysis including CEC determination”. *Applied Clay Science*. 2008.41(1-2).

- [43]. Method EPA 3052. Microwave Assisted Acid Digestion of Siliceous and Organically Based Matrices
- [44]. Method EPA 3051. Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils.
- [45]. Hülya Genç-Fuhrman, Jens Christian Tjell, and David McConchie. “Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol)” *J. Colloid Interface Sci.* 2004; **271**: 313–320.
- [46]. <http://water.epa.gov/drink/contaminants/>
- [47]. Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela n° 36395 13-02-1998.
- [48]. Wang S., Ang H., Tadó M. “Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes”. *Chemosphere* 72 (2008) 1621–1635
- [49]. Liu X, Zhang N, Sun H, Zhang J, Li L. “Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue-Red mud”. *Cement and Concrete Research.* 2011;41: 847-853.
- [50]. Ye N, Yang J, Ke X, Zhu J, Li Y, Xiang C, Wang H, Li L, Xiao B. “Synthesis and characterization of geopolymer from Bayer Red Mud with thermal pretreatment”. *J.Am. Ceram. Soc.* 2014; 97(5):1652-1660.
- [51]. Gök A, Omastová M, Prokes J. “Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: electrical properties and thermal stability”. *European Polymer Journal.* 2007; 43: 2471-2480.
- [52]. Balan E, Lazzeri M, Morin G, Mauri F. “First-principles study of the OH-stretching modes of gibbsite”. *American Mineralogist.* 2006; 91:115-119.
- [53]. Madejová J. *Vibrational Spectroscopy.* 2003; 31: 1–10.
- [54]. Madejova J. y Komadel P. “Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods”. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 49, No. 5, 410–432, 2001.
- [55]. Shaobin Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, Z.H. Zhu. “Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud”. *Water Research* 39. 2005: 129–138.
- [56]. Wanchao Liu, Jiakuan Yang, Bo Xiao. “Application of Bayer red mud for iron recovery and building material production from aluminosilicate residues”. *Journal of Hazardous Materials.* 2009. 161: 474–478.
- [57]. Sara J. Palmer & Ray L. Frost. “Characterisation of bauxite and seawater neutralised bauxite residue using XRD and vibrational spectroscopic techniques”. *J Mater Sci.* 2009. 44:55–63.
- [58]. <http://rruff.info/>
- [59]. Semprún Leiner. “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.
- [60]. Santona L., Castaldi P., Melis P. “Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals”. *Journal of Hazardous Materials.* 2006. B136. 324–329.

- [61]. G. Kreysa et al. (eds.), *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*, Springer Science+Business Media New York 2014. DOI: 10.1007/978-1-4419-6996-5.

## HOJAS DE METADATOS

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/6

<b>Título</b>	Caracterización de materiales de desecho producidos en la industria minera y su potencial uso en la síntesis de hidrogeles híbridos.
<b>Subtítulo</b>	

Autor(es)

Apellidos y Nombres	Código ORCID / e-mail	
<b>Ramírez Boada Arnaldo Luis</b>	<b>ORCID</b>	<b>15.288.043</b>
	<b>e-mail</b>	<b>arnaldoluisramirez@gmail.com</b>
	<b>e-mail</b>	
	<b>ORCID</b>	
	<b>e-mail</b>	
	<b>e-mail</b>	

Palabras o frases claves:

lodo rojo
finos de ferrosilicomanganeso
hidrogeles
híbridos

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/6

Área o Línea de investigación:

Área	Subáreas
Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas “Dra. Susan Tai”	Ciencia de los Materiales
Línea de Investigación:	

Resumen (abstract):

### Resumen

En el siguiente trabajo se estudió el lodo rojo (LR) y los finos de ferrosilicomanganeso (FeSiMn) ambos materiales arcillosos considerados desechos generados por empresas ubicadas en la región de Guayana (Venezuela), la caracterización se enfocó en estudiar el tamaño de partícula y la composición química, las cuales son dos variables claves para su aplicación en la síntesis de hidrogeles híbridos. La morfología analizada mediante microscopía electrónica de transmisión (MET) y barrido (MEB), mostró en el caso del LR que este posee tamaño y forma heterogénea, teniendo el 73 % de las partículas longitudes inferiores a 5  $\mu\text{m}$ . Por su parte, los FeSiMn tienen partículas con una morfología circular de tamaños nanométricas. Las modificaciones realizadas a las fases inorgánicas se verificaron por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR). En el LR se detectó un desdoblamiento de la señal Si-O en dos picos a 969  $\text{cm}^{-1}$  y 1016  $\text{cm}^{-1}$ . Mediante difracción de rayos X, se detectó la formación de calcita ( $2\theta=29.4^\circ$ ;  $d=3.04 \text{ \AA}$ ), en los FeSiMn modificados con agua de mar. Se evaluaron también los cationes que intercambia el LR con el medio identificándose Ca y Fe como principales elementos intercambiables. En cuanto a la síntesis de hidrogeles híbridos se encontró que monómeros catiónicos como la acrilamida permiten obtener un material híbrido homogéneo, del mismo modo la incorporación de las fases inorgánicas sin modificar mejoró la capacidad de los hidrogeles para absorber agua, cuando las fases inorgánicas se modificaron se observó una disminución de la hidrofiliidad del material.

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/6

Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código ORCID / e-mail									
	<b>ROL</b>									
		<b>CA</b>		<b>AS</b>	<b>X</b>	<b>TU</b>		<b>JU</b>		
	<b>ORCID</b>									
	<b>e-mail</b>									
	<b>e-mail</b>									
	<b>ROL</b>									
		<b>CA</b>		<b>AS</b>		<b>TU</b>		<b>JU</b>		
	<b>ORCID</b>									
	<b>e-mail</b>									
	<b>e-mail</b>									
	<b>ROL</b>									
		<b>CA</b>		<b>AS</b>		<b>TU</b>		<b>JU</b>		
	<b>ORCID</b>									
	<b>e-mail</b>									
	<b>e-mail</b>									

Fecha de discusión y aprobación:

**Año    Mes    Día**

--	--	--

Lenguaje: spa

**Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/6**

Archivo(s):

Nombre de archivo
NSUAGR_RBAL2024

Alcance:

Espacial: UNIVERSAL

Temporal: INTEMPORAL

**Título o Grado asociado con el trabajo:** Profesor Agregado**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 CUNELE**  
Secretario



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
SISTEMA DE BIBLIOTECA

RECIBIDO POR Martínez

FECHA 5/8/09 HORA 5:30

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/maruja

**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 Grado son de la exclusiva propiedad de la Universidad de Oriente, y sólo podrán ser utilizados para otros fines con el consentimiento del Consejo de Núcleo respectivo, quien deberá participarlo previamente al Consejo Universitario para su autorización”.

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Arnaldo Ramírez', written in a cursive style with a horizontal line underneath.

---

Dr. Arnaldo Ramírez  
**Autor**