

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



ESTUDIO SOBRE LA NEUTRALIZACIÓN DE LA FRACCIÓN SECA DE LODOS ROJOS, DERIVADAS DE LA BAUXITA DE LOS PIJIGUAOS, UTILIZANDO SALMUERAS MARINAS

Trabajo Especial de Grado presentado ante la ilustre Universidad Central de Venezuela por la **Br. Joyse Carolina Marcano Mota** como requisito para aprobar la asignatura Proyecto Geoquímico II y optar al título de Licenciada en Geoquímica.

Caracas, Octubre 2013

ACTA

Aprobado en nombre de la Universidad Central de Venezuela por los miembros del Jurado Examinador.

Prof. Santiago Marrero

Tutor

Prof. Williams Meléndez

Dr. José

Biomorgi

Jurado

Jurado

DEDICATORIA

A mis padres, por su inmenso amor, por ser mis guías y apoyo en todo momento. A mi hermano, por quererme a su manera.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco Dios por ponerme en el camino exacto, por no dejar que me venciera el miedo, por ser mi guía y mejor aliado en los momentos difíciles dandome la paz que necesitaba, por amarme tanto y recordarme que con él lo puedo todo: “Buen ánimo y sé constante, no temas ni desmayes porque Dios esta contigo a donde quiera que vayas” Josue 1:9-10.

A mi amada Universidad Central de Venezuela, por mostrarme los senderos del conocimiento, y por enseñarme cómo vivir; porque sigas venciendo las sombras.

A mi madre, por su amor, paciencia y dulzura, por cada desvelo, cada beso por la mañana y cada sueño que me ha ayudado cumplir, como otros este logro también es suyo. A mi padre porque para mí representa mucho: firmeza, solidaridad, carácter y sentido del humor, papito gracias. A ambos por inculcarme valores que ahora están escasos y darme la educación que tengo. A mi hermano, por dedicar una de tus cumbres a mí, esta meta también va por ti. A mis abuelitos. A ésta mi familia, mi tesoro, gracias.

A mi madrina Luisa por ser mi segunda madre, y ser uno de mis ejemplos a seguir. A mis tíos: Iris, Tabel, Miriam, Antonio, Olga y Josefina por su apoyo incondicional. A mi tío Ramón, que aunque no tuve la oportunidad de conocer, sus historias de dulce hermano me hicieron amarle. A mi padrino que desde el cielo siempre me cuida.

A mis primos Efrahim, Wladimir, Keily, Xavier, Javier, Cruz, Naryari, Mayra, Mari y Jessica, por darme lo más sencillo y bonito de la vida: risas.

A mis amigos, todos, los de la infancia, Barbára, Carla y Abigail, por su amistad que aún conservo. A Jennifer, porque no he conocido ser más transparente y honesto, como tu. Marianne, porque contigo ya no me sentí tan rara viendole el lado mágico a todo. A mis súper poderosas, Care, Made y Guio, por los trasnochos de estudio, y los de no estudio. A mis otras hermanas Liss y Mariana, por su cariño, consejos, sus palabras de aliento, por creer en mi y reir conmigo, sin ustedes no recordaría a la universidad con tanto amor.

A mi grupo de campo, Jesús, Yelis, Nino, Raúl, Dubra, y Rossina, por ser tan distintos, divertidos y medio locos; por su tiempo y apoyo, por ser acompañantes de este viaje y los que vendrán, literal y metafóricamente.

Al Prof. Carlos Barrios, por ser tan amigo, y al prof. Santiago Marrero, mi tutor y mi guía, por todo su apoyo y comportarse como un gran amigo y un padre.

Al ICT y todo su personal, técnico y administrativo.

A todas las personas, que se cruzaron en mi camino, porque de todos tienen algo bueno para dar.

A todos, gracias totales.

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la neutralización de la fracción seca de lodos rojos, derivada de la bauxita de los Pijiguaos, utilizando salmueras marinas. Para ello se tomaron dos muestras de lodos rojos secos, una de la laguna 3B y otra de la laguna 3C. Para la neutralización de los lodos rojos, se realizaron mezclas de lodos rojos/ salmueras marinas (LR/SM) en distintas proporciones: 5/25, 10/25, 15/25, 20/25, 25/25, 50/25 y 70/25 (g lodos rojos/ mL salmueras marinas), estas se mantuvieron en agitación constante las primeras 72 h de tratamiento, luego fueron trasvasadas y se les realizó un seguimiento hasta alcanzar el mes. Se obtuvo, que la disminución del pH de los lodos de valores tan elevados como 10,91 y 10,84 para las lagunas 3B y 3C respectivamente, disminuía hasta valores de pH 7,15 y 7,59 respectivamente, para las relaciones LR/SM 70/25. Se observó que la neutralización se genera en pocos minutos, lo que indicó una cinética de la reacción bastante rápida.

De igual forma se determinó, la variación mineralógica de los lodos rojos una vez estos fueron neutralizados, mostrando que poseen cierta similitud en la cantidad de señales obtenidas y que algunas señales sólo disminuyen su intensidad, esto se le atribuye a la disolución de algunos minerales en el momento de la neutralización, para llevar a cabo la formación de nuevos sólidos cristalinos responsables de la disminución del pH, como es el caso de la hidrotalcita ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16}\cdot 4H_2O(s)$), observada en el espectro de RX de los lodos neutralizados 3B.

Igualmente se realizaron análisis de estos sólidos neutralizados y sin neutralizar y en el líquido residual de la neutralización, para determinar la composición elemental de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ y K^+ , los resultados obtenidos

arrojaron que las concentraciones elementales de los cationes K^+ , Mg^{2+} y Na^+ , aumentan en la fracción sólida después de la neutralización, sin embargo la concentración de Ca^{2+} aumenta en el líquido residual después de la neutralización indicando que posee más afinidad esta fracción.

Palabras clave: *lodos rojos, neutralización, salmueras marinas, bauxita de Los Pijiguaos, Bauxita.*

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
Objetivo General.....	3
Objetivos Específicos	3
FUNDAMENTO TEÓRICO	4
Aluminio.....	4
Bauxita.....	4
Corporación Venezolana de Guayana Bauxilum C. A.	7
Proceso Bayer	7
Digestión:	8
Clarificación.....	9
Precipitación.....	9
Calcinación.....	9
Alúmina.....	10
Lodos rojos	11
Almacenamiento de los Lodos Rojos	13
Métodos de recuperación de lodos rojos	15
Salmueras marinas.....	16
ANTECEDENTES.....	18
METODOLOGÍA	23
Etapa de pre Campo:.....	23
Etapa de Campo:.....	23
Etapa de Laboratorio:	24
Tratamiento inicial de las muestras de lodos rojos.....	24
Caracterización de las muestras:	24
Neutralización de los lodos rojos con salmueras marinas:.....	25
Tessier Modificado:	26
Análisis de los sólidos mediante la técnica Difracción de Rayos X	28

Determinación de la concentración de los cationes: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en las fracciones líquidas provenientes del procedimiento Tessier:.....	29
Determinación de la concentración de los cationes: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en las salmueras marinas:	29
Etapa de Oficina:	29
Análisis estadístico de los datos:.....	29
PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	30
Neutralización de los lodos rojos	30
Parámetros físico- químicos y Composición de las salmueras marinas. ...	36
Variación de parámetros fisicoquímicos de los lodos rojos sin neutralizar y neutralizados diferentes al pH	38
Composición mineralógica de los lodos rojos de las lagunas 3B y 3C antes y después de su neutralización con salmueras marinas.....	39
Determinación de la Humedad y pérdida al rojo en las muestras tanto neutralizadas como no neutralizadas.	49
Ejecución de la metodología de Tessier 1979 modificada, en las muestras neutralizadas y sin neutralizar	51
Composición química de las soluciones extraídas por la metodología de Tessier 1979 modificada.....	51
Concentración de sodio:.....	51
Concentración de Potasio:	54
Concentración de Magnesio:.....	56
Concentración de Calcio:	59
Composición de los líquidos residuales luego de la neutralización.	61
Concentración de K, Na Ca y Mg:	61
Concentración de Ca:.....	67
CONCLUSIONES	69
RECOMENDACIONES	70
BIBLIOGRAFÍA	71
APÉNDICES	76

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Principales minerales en la Bauxita	5
Tabla 2. Reservas y Producción de Bauxita. Tomado de USSG, mineral commodity summaries 2012.	6
Tabla 3. Composición general de Lodos Rojos.....	12
Tabla 4. Composición Lodos Rojos en CVG Bauxilum.....	12
Tabla 5. pH final de las mezclas de lodos rojos/ salmueras marinas en distintas proporciones a los 30 días.....	36
Tabla 6. Parámetros fisicoquímicos de las salmueras marinas.....	37
Tabla 7. Variación de los parámetros fisicoquímicos de los lodos rojos.....	39
Tabla 8. Composición mineralógica de los lodos rojos de la laguna 3B y 3C neutralizados y no neutralizados.....	42
Tabla 9. Humedad y pérdida al rojo de los lodos rojos.....	49
Tabla 10. Composición elemental de las salmueras marinas y líquidos residuales obtenidos después del proceso de mezcla.....	62
Tabla 1A. Masa de lodos rojos 3B (LR3B) y salmueras marinas (SM) utilizadas para la neutralización.....	75
Tabla 1B. Masa de lodos rojos 3C (LR3C) y salmueras marinas (SM) utilizadas para la neutralización.	75
Tabla 2A. Variación del pH de los lodos rojos de la laguna 3B hasta las 72 h. (Periodo de agitación).....	76
Tabla 2B. Variación del pH de los lodos rojos de la laguna 3B desde los 3 a los 30 días (Periodo de no agitación).....	77
Tabla 2C. Variación del pH de los lodos rojos de la laguna 3C hasta las 72 h. (Periodo de agitación).....	78
Tabla2D. Variación del pH de los lodos rojos de la laguna 3C desde los 3 a los 30 días (Periodo de no agitación).....	79

Tabla 3A. Variación de los parámetros fisicoquímicos en las mezclas LR/SM de la laguna 3B.....	80
Tabla 3B. Variación de los parámetros fisicoquímicos en las mezclas LR/SM de la laguna 3B.....	80
Tabla 5A. Porcentaje de humedad en las muestras sin neutralizar 3B.....	87
Tabla 5B. Porcentaje de humedad en muestras neutralizadas 3B (70/25).....	87
Tabla 5C. Porcentaje de humedad en las muestras sin neutralizar 3C.....	88
Tabla 5D. Porcentaje de humedad en muestras neutralizadas 3C (70/25).....	88
Tabla 5E. Porcentaje de compuestos perdidos por ignición en las muestras sin neutralizar 3B.....	89
Tabla 5F. Porcentaje de compuestos perdidos por ignición en las muestras neutralizadas 3B (70/25).....	89
Tabla 5G. Porcentaje de compuestos perdidos por ignición en las muestras sin neutralizar 3C.....	90
Tabla 5H. Porcentaje de compuestos perdidos por ignición en las muestras neutralizadas 3C (70/25).....	90
Tabla 6A. Concentración de los elementos Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ y Na^+ en los lodos rojos.....	91
Tabla 7A. Curva 1 de calibración para Mg.....	95
Tabla 7B. Curva 2 de calibración para Mg.....	95
Tabla 7C. Curva de Calibración para Ca.....	95
Tabla 7D. Curva de calibración para K.....	95
Tabla 7E. Curva de calibración para Na.....	95
Tabla 8A. Curva de calibración para Mg.....	96
Tabla 8B. Curva de calibración para Ca.....	96
Tabla 8C. Curva de calibración para K.....	96
Tabla 8D. Curva de calibración para Na.....	96

Tabla 9A. Análisis estadístico de los datos para las soluciones obtenidas por la metodología de Tessier modificado.....	97
Tabla 10A. Análisis estadístico de los datos para las salmueras marinas y los líquidos residuales.....	10

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1. Esquema del Proceso Bayer	10
Fig. 2. Lagunas de Almacenamiento de Lodos Rojos.	14
Fig 3. Zona de estudio.....	22
Fig. 4. Diagrama descriptivo de la metodología experimental.	23
Fig. 5 CVG Bauxilum, laguna 3B y laguna 3C. Edo Bolívar.....	24
Fig 6. Esquema de Tessier 1979 Modificado	28
Fig. 7 Neutralización de lodos rojos, laguna 3B a las 72 horas de tratamiento.....	32
Fig. 8 Neutralización de lodos rojos, laguna 3C a las 72 horas de tratamiento.....	33
Fig. 9 Variación del pH de los lodos rojos de la laguna 3B durante todo el tratamiento.....	34
Fig. 10 Variación del pH de los lodos rojos de la laguna 3C durante todo el tratamiento.....	34
Fig. 11 Concentración inicial de las especies en las salmueras marinas.....	37
Fig. 12 Espectro de lodos rojos 3B sin neutralizar.....	40
Fig. 13 Espectro lodos rojos 3C sin neutraliza.....	41
Fig. 14 Superposición de los espectros de lodos rojos de la laguna 3B y 3C no neutralizado.....	43
Fig.15 Espectros de lodos rojos neutralizados 3B relación 70/25.....	45
Fig. 16 Espectro de Lodos rojos neutralizados 3C relación 70/25.....	46
Fig. 17 Superposición de los espectros de lodos rojos 3B neutralizados y no neutralizados.....	47

Fig. 18 Superposición de los espectros de lodos rojos 3C neutralizado y no neutralizado.....	48
Fig. 19 Variación de humedad y pérdida al rojo en muestras neutralizadas y sin neutralizar.....	49
Fig.20 Concentración de Na en los lodos rojos 3B sin neutralizar.....	52
Fig. 21 Concentración de Na en los lodos rojos 3C sin neutralizar.....	52
Fig. 22 Concentración de Na en los lodos rojos 3B neutralizados.....	53
Fig. 23 Concentración de Na en los lodos rojos 3C neutralizados.....	53
Fig. 24 Concentración de K en los lodos rojos 3B sin neutralizar.....	54
Fig. 25 Concentración de K en los lodos rojos 3C sin neutralizar.....	55
Fig. 26 Concentración de K en los lodos rojos 3B neutralizados.....	55
Fig. 27 Concentración de K en los lodos rojos 3C neutralizados.....	56
Fig. 28 Concentración de Mg en lodos rojos 3B sin neutralizar.....	57
Fig. 29 Concentración de Mg en lodos rojos 3C sin neutralizar.....	57
Fig. 30 Concentración de Mg en lodos rojos 3B neutralizados.....	58
Fig. 31 Concentración de Mg en lodos rojos 3C neutralizados.....	58
Fig. 32 Concentración de Ca en los lodos rojos 3B sin neutralizar.....	59
Fig. 33 Concentración de Ca en los lodos rojos 3C sin neutralizar.....	60
Fig. 34 Concentración de Ca en los lodos rojos 3B neutralizados.....	60
Fig.36 Evolución en la concentración de K en el líquido residual de las neutralizaciones de la laguna 3B.....	61
Fig. 37 Evolución en la concentración de K en el líquido residual de las neutralizaciones de la laguna 3C.....	61
Fig. 38 Evolución en la concentración de Mg en el líquido residual de las neutralizaciones a la laguna 3B.....	64
Fig. 39 Evolución en la concentración de Mg en el líquido residual de las neutralizaciones a la laguna 3C.....	65

Fig. 40 Evolución en la concentración de Na en el líquido residual de las neutralizaciones a la laguna 3B.....	66
Fig. 41 Evolución en la concentración de Na en el líquido residual de las neutralizaciones a la laguna 3C.....	66
Fig. 42 Evolución en la concentración de Ca en el líquido residual de las neutralizaciones a la laguna 3B.....	68
Fig. 43 Evolución en la concentración de Ca en el líquido residual de las neutralizaciones a la laguna 3C.....	68
Fig 44. Espectro de LR 3B1 neutralizado en relación 70/25.....	81
Fig 45. Espectro LR 3B2 neutralizado en relación 70/25.....	82
Fig 46. Espectro LR 3B3 neutralizado en relación 70/25.....	83
Fig 47. Espectro LR 3C1 neutralizado en relación 70/25.....	84
Fig 48. Espectro LR 3C2 neutralizado en relación 70/25.....	85
Fig 49. Espectro LR 3C3 neutralizado en relación 70/25.....	86

INTRODUCCIÓN

En 1808 el químico Humphry Davy comprobó la existencia de un nuevo metal, el aluminio, pero fue hasta 1825, que el físico alemán Hans Christian Oersted produjo pequeñas cantidades del metal. Este metal es el tercero más abundante en la corteza terrestre, y se haya en ella en aproximadamente 7% (Rubinos, 2008); la mena más utilizada de este elemento es la bauxita, con un contenido aproximado de 40% de aluminio en su composición (PDVSA Intevep, 1997).

En la bauxita el aluminio se encuentra en forma de óxidos hidratados $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, el valor de equis (X) depende del o los minerales presentes. Las impurezas principales en la bauxita son SiO_2 (óxido de Silicio) y Fe_2O_3 (óxido férrico), siendo necesario separar las impurezas del óxido de aluminio, para luego recuperar el metal (Brown, 2004). En 1889, el austriaco Karl Josef Bayer, hijo del fundador de la compañía Bayer, inventa el proceso Bayer para la obtención industrial a gran escala de alúmina a partir de la bauxita (Rubinos, 2008), este es un proceso hidrometalúrgico para purificar la bauxita, utilizando una disolución acuosa de $\text{Na}(\text{OH})$ (hidróxido de sodio) para digestar la mena, con temperaturas y presiones específicas (Brown, 2004).

Este procedimiento químico trae consigo el mayor problema ambiental en la industria del aluminio, los llamados lodos rojos, el inventario global del residuo ambiental generado por la bauxita almacenada en embalses se estima que es 2.7 billones de toneladas, con una tasa de crecimiento anual de 120 millones de toneladas. El manejo de estos residuos está aumentando la preocupación en materia ambiental. Los residuos de bauxita no se encuentran distribuidos de manera global, si no a nivel local, en lugares reservados sujetos a estrictas restricciones y normativas, sin embargo alteran el equilibrio ambiental, por lo que se requiere el desarrollo de soluciones tecnológicas para la disposición y almacenaje seguro de este pasivo en la industria del aluminio (Klauber, 2010)

En Venezuela, La mina de Los Pijiguaos cuenta con suficientes reservas de bauxita, que están siendo explotadas actualmente (PDVSA Intevep,1997), generando diariamente cantidades importantes de lodos rojos, que debido a su elevado pH (> 13) y concentraciones elevadas de hidróxido de sodio, es considerado un pasivo ambiental muy peligroso, contaminante y de difícil manipulación (Veras, 2011), por ello han sido almacenados en piscinas durante años. Se conocen hasta ahora tres tipos de materiales almacenados, el primero son los lodos rojos de inmediata descarga, seguido del licor cáustico, y por último la fracción de lodos rojos evaporados o fracción seca.

Diversos métodos de neutralización, han sido desarrollados para el tratamiento de los lodos rojos, como la neutralización con CO_2 (dióxido de carbono), yeso, drenaje de agua salina ácida, con ácidos y con agua de mar, siendo este último el método más aplicado en zonas costeras. Se ha encontrado que el efecto neutralizante del agua de mar sobre los lodos rojos se debe principalmente a la presencia de iones magnesio (Mg^{2+}), los cuales actúan como secuestrantes de iones hidroxilo (OH^-) por precipitación de compuestos complejos de magnesio, como hidrotalcitas. Para el caso venezolano, implica un problema el transporte de agua de mar, ya que la planta procesadora de bauxita se encuentra alejada de la zona costera, además este método aumenta el contenido de sodio en los residuos, lo que imposibilita su reutilización al mezclarlos con suelos (Fernandes, 2012).

Por dichas razones se propone experimentar un tipo de neutralización con salmueras marinas, que poseen elevadas concentraciones de magnesio y de esta manera determinar el efecto mineralógico, físico y químico que produce a la fracción seca de lodos rojos. Es de suponer, que, si la concentración de magnesio en las salmueras marinas es mayor que en el agua de mar, la neutralización de los lodos rojos será más efectiva, y se requerirá de una cantidad de salmuera mucho menor en comparación a la cantidad que se necesita de agua de mar.

Es así que son propuestos los siguientes objetivos para comprobar la hipótesis:

Objetivo General

- Estudiar, física, química y mineralógicamente los cambios ocurridos en la fracción seca de los lodos rojos, derivada del proceso Bayer producto del tratamiento de la bauxita de Los Pijiguaos, luego de su neutralización con salmueras marinas.

Objetivos Específicos

- Establecer y comparar las fases mineralógicas de la fracción seca de lodos rojos antes y después de la neutralización con salmueras marinas.
- Determinar parámetros químicos tales como pH, salinidad, O_2 disuelto y conductividad, de la fracción seca de lodos rojos antes y después de la neutralización con salmueras marinas.
- Medir las concentraciones elementales de Mg, Na, K, y Ca, en la fracción seca de lodos rojos antes y después de la neutralización con salmuera marina

FUNDAMENTO TEÓRICO

Aluminio

El aluminio es un metal blanco y duro con estructura interna de empaquetamiento compacto (Sharpe, 1993). Es un material de considerable importancia en la actualidad, ya que se le han dado múltiples usos, después del acero es el material más utilizado en diferentes campos. Desde los comienzos de su obtención, sus propiedades únicas lo hacen un material idóneo y ventajoso, desde el punto de vista económico, como:

Baja densidad; la densidad del aluminio se encuentra entre 2,6 y 2,8 g/cm³, esto es muy favorable en relación a los metales pesados; con esta baja densidad es útil en la construcción de transportes, como es el caso de aviones, transbordadores espaciales y barcos (Hufagel, 1992).

Elevada conductividad eléctrica; el valor elevado de conductividad eléctrica lo hace un material eficiente para la construcción de conductores eléctricos (Hufagel, 1992).

Bauxita

La bauxita es el producto de la meteorización y laterización de diferentes tipos de rocas o materiales preexistentes, ricos en aluminosilicatos, que bajo ciertas condiciones húmedas en ambientes tropicales a subtropicales sufre alteraciones formando así una mezcla de óxidos de aluminio hidratados, de composición no definida (ver tabla 1). En algunos casos la composición de la bauxita se acerca a la gibbsita (Al(OH)₃), pero normalmente es una mezcla de gibbsita, bohemita (γ -AlO(OH)) y diáspora (α -AlO(OH)) (Cornelis, 2003).

En la bauxita se encuentran en mayor proporción óxidos e hidróxidos de hierro y aluminio, pequeñas proporciones de arcillas, cuarzo, y óxidos de titanio (Gross, 1983, en Lo Mónaco, 1984)

Tabla 1. Principales minerales en la Bauxita. Tomado de Lo Mónaco 1984.

Mineral	Fórmula
Gibbsita	γ - Al(OH) ₃
Bohemita	γ - AlOOH
Diáspora	α - AlOOH
Goethita	α - FeOOH
Lepidocrocita	γ - FeOOH
Hematita	α - Fe ₂ O ₃
Caolinita	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄

La bauxita es la principal mena del aluminio, y para que se considere yacimiento debe contener 45% o más de Al₂O₃, hasta 20% de Fe₂O₃, y proporciones menores de 3% de SiO₂ reactiva (Lo Mónaco,1984), esta mena es abundante en tierras tropicales a subtropicales, como: Sudamérica, India, África, y Australia. Las reservas mundiales de bauxita se encuentran en elevada proporción en zonas tropicales (ver tabla 2), Venezuela se encuentra entre los primeros 15 países con más reservas de bauxita.

Por medio del tratamiento de la bauxita mediante el Proceso Bayer, se obtiene la alúmina, por cada tres toneladas de bauxita se obtiene una tonelada de alúmina, y luego esta puede ser tratada por el proceso Hall- Héroult y extraer el aluminio puro (Rubinos, 2008). Para 1992 el consumo mundial de bauxita era de 80 a 90 millones de toneladas anuales, y el 90% de los depósitos conocidos se encontraba en la región de los trópicos (Hufagel, 1992). En la siguiente tabla se muestran las reservas de bauxita a nivel mundial:

Tabla 2. Reservas y Producción de Bauxita. Tomado de USGS, mineral commodity summaries 2012.

País	Producción		Reservas	
	2010	2011 ^e	2010	2011 ^e
	Miles de Toneladas métricas		Miles de Toneladas métricas	
Estados Unidos	1726	1990	3200	3200
Australia	1930	1930	2050	2050
Bahrain	870	870	880	880
Brazil	1540	1410	1700	1700
Canada	2960	2970	3020	3020
China	16200	1800	23000	25000
Alemania	394	450	620	620
Islandia	780	790	790	790
India	1450	1700	1950	2310
Mozambique	557	560	570	570
Noruega	800	800	1230	1230
Qatar	190	390	585	585
Rusia	3950	4000	4400	4400
Sur Africa	807	800	900	900
Emiratos Árabes Unidos	1400	1800	1800	1800
Venezuela	335	380	590	590
Otros países	4900	5230	6180	6190
Total	40800	44100	53500	55900

2011^e: Estimado.

La Geological Survey of United States en el 2012 señala que las existencias mundiales de este metal aumentaron hasta finales de julio de 2010 alrededor de 2,6 millones de toneladas. La bauxita utilizada para la extracción del aluminio en Venezuela, proviene de la mina de Los Pijiguaos, cuyas reservas probadas hasta el 2006 según estudios, eran estimadas más de 200 millones de toneladas métricas, y para el 2006 existían lotes de la mina que no han sido cuantificados

(Venalum, 2006). La explotación de esta mina se encuentra a cargo de la Corporación Venezolana de Guayana Bauxilum C. A.

Corporación Venezolana de Guayana Bauxilum C. A.

CVG Bauxilum C. A., es el producto de la fusión entre CVG Bauxiven (Creada en 1979) y CVG Interálumina (Creada en 1977), en marzo de 1994, con 99% de capital nacional, representado por la Corporación Venezolana de Guayana y 1% de capital extranjero, representado por el consorcio Alusuisse Lonza Holding (Mendez, 2008). Para 1983 CVG Interálumina, explotaba la mina extrayendo inicialmente 1 millón de toneladas anuales del material, en 1992 la producción fue aumentada a 2 millones de toneladas anuales, en 1994 la planta CVG Bauxilum, fue creada e instalada con una capacidad de 6 millones de toneladas anuales (CGV Bauxilum, 2012).

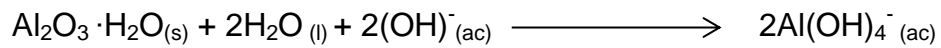
La mina de Los Pijiguaos es explotada a cielo abierto ya que la bauxita está localizada a sólo 0,5 m de la superficie, el material es extraído por medio de palas y cargadoras, estas son llevadas a la estación de molienda para luego ser transferida a través de un transportador de placas hasta el molino, que reduce aún más el mineral a una granulometría menor a 100 mm, una vez de este tamaño, es apiladas en forma de cerros para luego ser homogeneizada (Venalum, 2006). Posteriormente por medio del proceso Bayer es extraída la alúmina de la bauxita de Los Pijiguaos (CVG Bauxilum, 2012).

Proceso Bayer

La mayor parte de las bauxitas en el mundo son destinadas a la extracción de la alúmina, mediante el proceso Bayer, este es un proceso hidrometalúrgico de separación y extracción muy eficaz y selectivo (Coca, 2004).

Las impurezas principales en la bauxita son el SiO_2 (óxido de silicio) y el Fe_2O_3 (óxido férrico), por lo tanto lo primero a realizar es separar estos óxidos del Al_2O_3 (alúmina). Luego de que la mena se encuentra triturada y molida, se digiere en una

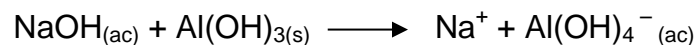
disolución acuosa concentrada de Na(OH), se disuelve el Al₂O₃, formando el ión complejo aluminato (Al(OH)₄⁻) (Brown,2004) .Proceso representado en la siguiente ecuación:



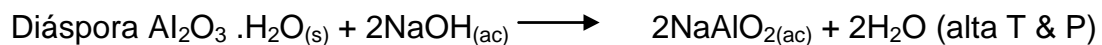
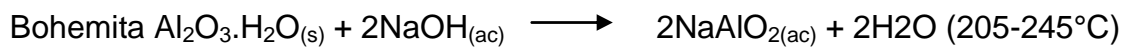
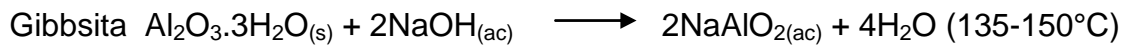
Ya que el aluminio es anfótero, se disuelve en medios fuertemente básicos, el líquido resultante es una solución de aluminato de sodio, y otros sólidos como óxidos de Silicio, Hierro y Titanio, que no son solubles en medio básico, y por consiguiente es posible separar por filtración los sólidos (Brown, 2004).

Dentro del proceso Bayer se pueden mencionar 4 procesos importantes: digestión, aclaración, precipitación y calcinación.

Digestión: Una vez molida y lavada la bauxita es conducida a un tanque digestor en contacto con hidróxido de sodio (Na(OH)), a elevadas temperaturas (entre 150 a 230°C) y presiones aproximadamente 30 atm (para evitar que la mezcla no ebulle). Las condiciones específicas de temperatura y presión dependen del tipo de bauxita que es extraída; el hidróxido de sodio reacciona con los oxihidróxidos de aluminio de la bauxita para formar una solución concentrada de aluminato de sodio con ciertas impurezas insolubles (lodos rojos), la reacción esquemática de este paso es la siguiente (Pontikes, 2005).

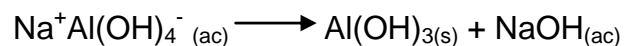


Las condiciones de la digestión se ven influenciadas por la naturaleza de la bauxita, especialmente la forma mineralógica de las fases de aluminio que ésta contiene (Paramgurú, 2005). Los parámetros presión y temperatura en la digestión varían según lo descrito en la siguiente forma:

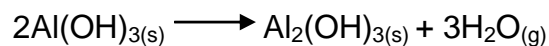


Clarificación: Después de la digestión, la mezcla es pasada a través de varios tanques para reducir la presión, luego de ello son separados los lodos rojos de la solución de aluminato de sodio, mediante una serie de filtros. Estos residuos son lavados y desechados. La solución resultante o clarificada es enfriada aumentando el grado de saturación de alúmina y se bombea a los precipitadores (Pontikes, 2005).

Precipitación: para la precipitación son añadidos cantidades considerables de cristales de hidróxido de aluminio para acelerar la precipitación, de esta manera formar aglomerados; los más gruesos son extraídos y los más finos se utilizan como cristales de precipitación. Los aglomerados de mayor tamaño son lavados para eliminar todo aquel residuo cáustico arrastrado (Pontikes, 2005).



Calcinación: Los aglomerados producto de la precipitación son introducidos a un horno rotatorio a temperaturas de 960°C, dejando la alúmina seca completamente (Pontikes, 2005).



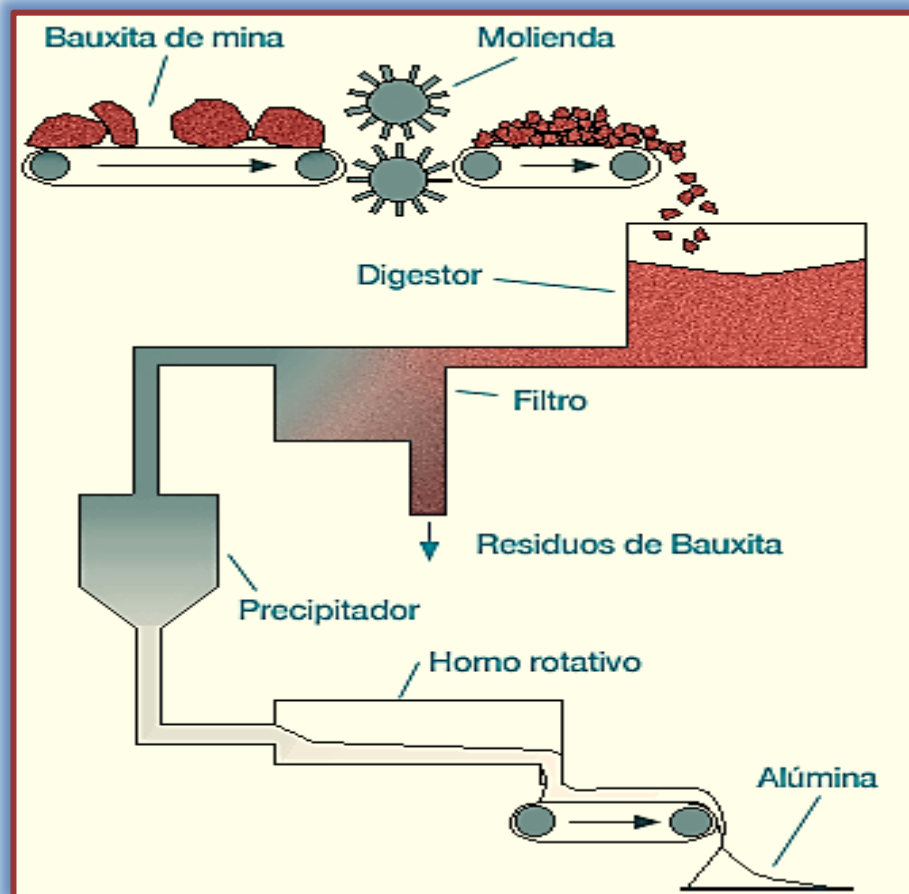


Figura 1. Esquema del Proceso Bayer. Tomado de <http://www.aluar.com.ar>.

Luego del proceso Bayer, se reduce el pH de la solución de aluminato, precipitando el hidróxido de aluminio, una vez precipitado, es calcinado para la electro-reducción a metal (Brown, 2004).

Alúmina

La alúmina es un óxido de aluminio, con la fórmula química Al_2O_3 , ésta se encuentra en la naturaleza en los feldespatos y aluminosilicatos, siempre

combinada, esto se debe a que el aluminio, es un elemento muy reactivo y debido a ello en la naturaleza no se encuentra de forma elemental, en el ambiente exógeno se encuentra formando óxidos, como los aluminosilicatos, también óxidos hidratados dentro de los cuales se encuentran, la gibbsita, la diáspora y bohemita, los constituyentes más representativos de la bauxita. La bauxita es la materia prima para la producción de alúmina y de su generación se producen lodos rojos (Rubinos, 2008).

Lodos rojos

Los residuos formados a partir de la extracción de la alúmina a partir de la Bauxita se denominan lodos rojos, estos residuos son muy abundantes ya que de cada 1 Kg de Bauxita tratada se generan 0,7Kg de lodos rojos aproximadamente (Castells, 2000).

Klauber (2010) señala que existen 2.7 billones de toneladas acumuladas de lodos rojos a nivel mundial, con una tasa de crecimiento anual de 120 millones de toneladas, al ser de difícil manejo, aumenta cada vez más la preocupación en materia ambiental. Los lodos rojos están constituidos por óxidos de hierro, aluminio y titanio, y en menor cantidad óxidos de sílice, calcio e hidróxido de sodio, adicionalmente en muy bajas concentraciones elementales se encuentran, el fósforo, vanadio, cromo, magnesio, manganeso, zinc, circonio y galio. Otra de las propiedades que dificultan su almacenamiento es su elevado pH, ($\text{pH} > 10$). (Rubinos, 2008). En Venezuela CVG Bauxilum C. A., los lodos rojos son diluidos con agua y bombeados a lagunas bordeadas con diques especiales para su almacenamiento (CVG Bauxilum, 2012).

Debido a los diferentes tipos de bauxita con porcentaje distinto de los minerales que la constituyen, la composición de sus residuos varían mucho de un lugar a otro (Liu, 2009), ver tabla 3, en el caso de CVG bauxilum la mineralogía varía de una laguna a otra, ver tabla 4, el análisis de los lodos rojos han arrojado

composiciones muy cercanas a la de las arcillas, encontrándose la siguiente mineralogía:

Tabla 3. Composición general de Lodos Rojos. Tomado y modificado de Stumm, 1992; Hanawa, 1998; Hu, 2003 y Sparks 2003 en Grafe, 2010.

Óxidos	Contenido en %		Fases minerales
	Mínimo	Máximo	
Al ₂ O ₃	20	26-60	Gibbsita
			Bohemita
Fe ₂ O ₃	0,5	10-35	Hematita
			Gohetita
TiO ₂	0,1	2-4	Anatasa
			Rutilo
			Ilmenita
SiO ₂	0,1	4-8	Caolinita
			Cuarzo

Tabla 4. Composición Lodos Rojos en CVG Bauxilum. Tomado de Díaz 2012.

Análisis (Difracción Rayos X) (%)	Laguna 3B	Laguna 3C	Lodo Bomba Geho
Fe ₂ O ₃	27,1	19,7	17,0
SiO ₂	18,5	29,6	27,2
CaO	3,6	1,6	2,3
TiO ₂	3,9	3,2	5,7
Na ₂ O	5,6	3,9	7,2
Al ₂ O ₃	27,1	28,7	29,2

Almacenamiento de los Lodos Rojos

El almacenaje y eliminación de los residuos de bauxita es un problema importante para las plantas de extracción de alúmina (Liu, 2009). Se ha realizado un esfuerzo para actualizar los métodos de almacenamiento y recuperación de los lodos rojos en los últimos años, por el aumento en la preocupación en los ámbitos de ambiente y conservación de la Tierra (Agrawal, 2004).

El proceso de almacenamiento, es realizado en húmedo, los lodos rojos son lavados en volúmenes grandes de agua (generalmente el contenido de sólido en la suspensión es menos del 50% en peso), de esta forma es posible conducir esta suspensión a través de ductos, bombeándolos hasta los lagos o piscinas con un sello de arcillas en la parte inferior para evitar fugas de estos licores cáusticos (Liu, 2009).

La empresa CVG Bauxilum C.A. produce anualmente dos (2) millones de toneladas de alúmina por año, generando un (1) millón de toneladas de lodos rojos, un cuarto ($\frac{1}{4}$) de millón de toneladas de arena roja y dos (2) millones de metros cúbicos de líquidos cáusticos resultantes del proceso de refinación de bauxita (Díaz, 2012). En CVG Bauxilum, están dispuestas lagunas para almacenar estos residuos. Una vez filtrada la alúmina en el proceso Bayer generando los lodos rojos son bombeados a través de la Bomba Geho, allí se dispone la primera laguna de depositación donde coexisten las fases de licor cáustico líquido y los lodos rojos (fracción de descarga inmediata); el licor cáustico proveniente de esta es trasladado a las lagunas 1,2, 3A y 3B y los lodos rojos son trasladados a las lagunas 3B y 3C (Díaz, 2012).



Fig. 2. Lagunas de Almacenamiento de Lodos Rojos. Tomado y modificado de Google earth, 2013.

Métodos de recuperación de lodos rojos

El almacenamiento de los lodos rojos realizado directamente en la tierra en lagunas dispuesta para su almacenamiento, es contaminante y perjudicial, e incluso este material seco, al ser sumamente fino podría ser llevado a través del aire provocando así contaminación atmosférica, sin contar la contaminación que podría provocar la lixiviación de estos residuos a suelos y ríos cercanos a la zona de almacenamiento de estos residuos. Como resultado la contaminación producida por los residuos de bauxita podría ser de impacto y alcance considerables (Liu, 2009).

Se han realizado diversos procedimientos para la reutilización y enmiendas de estos residuos, entre los cuales se encuentra el establecimiento de la vegetación sobre los residuos, sin embargo estudios muestrales de zonas de almacenamiento se ha detectado elevados valores de salinidad y alcalinidad, no teniendo éxito en los mismos (Wong, 1994).

Una de las propuestas para la recuperación de lodos rojos es la de elaborar diversos materiales para la construcción a partir de los residuos de bauxita. Se ha llevado a cabo la producción de cementos a partir de dichos residuos ya que poseen altas concentraciones de óxidos de calcio y silicio (CaO y SiO_2), Vale la pena señalar que, la primera planta de cemento fue construida por Shandong Aluminum Co. en China para 1965 con el fin de consumir residuos de bauxita, sin embargo el volumen consumido hasta los momentos es muy poco en comparación al almacenado a nivel mundial (Baidu, 2007), al igual que también es útil en la preparación de cerámicas de vidrio ya que posee compuestos favorables para ello como CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 por lo que la composición química de los lodos rojos es adecuada para la producción de cerámicas de vidrio, sin embargo se necesitan realizar ciertos procedimientos iniciales a los lodos rojos que podrían aumentar los costos por producción (Peng, 2005).

Han sido propuestos igualmente diversos métodos para neutralizar los residuos de bauxita, como la neutralización con agua de mar, con yeso, con CO₂, fosfoyeso (Fernandes, 2012) e incluso con cenizas provenientes de carbón y antracita (Khaitan, 2009).

El tratamiento de los lodos rojos con agua de mar se ha utilizado en varias refinерías cercanas a zonas costeras como es el caso de Queensland Alúmina, en Australia el procedimiento utilizado trata de utilizar volúmenes en exceso de agua de mar y precipitar los carbonatos e hidróxidos solubles y llevarlos a la forma de hidróxidos insolubles (Johnston, 2010). Sin embargo este procedimiento es conveniente sólo para plantas cercadas a sitios costeros, donde el costo por transporte de agua de mar no represente una mayor dificultad.

Salmueras marinas

Las salmueras son soluciones acuosas con alta concentración de iones, que se obtienen en los depósitos de salinas, mediante la evaporación de las aguas procedentes de los mares para la obtención de cloruro de sodio (NaCl). También existen en algunos casos salmueras en ambientes desérticos, producto de las aguas subterráneas que se saturan de cuerpos evaporíticos (Fernández, 2011). Estas salmueras son ampliamente estudiadas, con el fin de recuperar diferentes sales de interés comercial. Las características de las salmueras marinas son parecidas a las del agua de mar, aunque presentan una mayor concentración de iones lo que conduce a una mayor densidad (entre 1,34 – 1,35 g/cm³), son generalmente de color transparente, y de apariencia aceitosa, alta tensión superficial debido a la alta concentración de cloruros y sulfatos de magnesio, y una temperatura de ebullición de 120 a 188° C (Vargas 2003, tomado de Fernández, 2011).

Al aumentar la evaporación en agua de mar se producen dos tipos de salmueras de alta densidad y viscosidad; tipo Na-Cl y del tipo Mg-Cl-S, la primera posee

salinidades de 35%, luego las salmueras que son dominadas por Mg- Cl- SO₄, indican una eliminación del Na⁺ por la precipitación de halita. El proceso de evaporación de agua de mar comienza con la precipitación del primer mineral CaCO₃, usualmente como aragonito, esto comienza en aguas mesohalinas donde las salmueras alcanzan el doble de la concentración del agua de mar (40 a 60%) y adquiere una densidad de aproximadamente 1,10g/cm³. Al aumentar la evaporación la salmuera continúa concentrándose hasta obtener de 4 a 5 veces la concentración del agua de mar, al alcanzar de 130 a 160%, el yeso precipita, con densidades alrededor de 1,22g/cm³; en este punto ocurre la precipitación de halita. Después de la halita, sales de magnesio y potasio cristalizan desde aguas supersalinas a concentraciones mayores de 70-90 veces la concentración original de agua de mar (Warren, 2006).

ANTECEDENTES

Menzies et al, (2004). Indican que de las reacciones de neutralización de lodos rojos con agua de mar, resulta la precipitación continua de carbonatos e hidróxidos de aluminio, calcio y magnesio. En los ensayos realizados la neutralización comienza rápidamente en tiempos menores a 5 minutos, con la adición continua de agua de mar sigue la reducción del pH por varias semanas, llegando a valores de 8,5 a 8, para esta neutralización se realizaron mezclas de: 1:1, 1:2, 1:5, 1:10, 1:20 y 1:50, lodo rojo:agua de mar, encontraron que la neutralización 1:50 era más rápida llegando a un pH de 8,5, mientras que la relación 1:2 era más lenta llegando a un pH de 9. Luego de realizar estos ensayos realizaron ensayos añadiendo estas mezclas neutralizadas sobre suelos, para observar las implicaciones a la neutralización, obtuvieron como resultado que se mantiene la disminución del pH y se genera una adición sustancial de nutrientes como Ca, Mg y K al suelo, sin embargo, también existe un aumento en el contenido de Na y remanentes salinos que recomiendan deberán ser lixiviados con agua antes de la revegetación, ya que esto implica que no exista crecimiento adecuado de las plantas.

Paradis, et al. (2007). Efectuaron estudios sobre potencial de neutralización de lodos rojos con drenajes ácidos, en Canadá. El drenaje ácido proveniente de las minas constituye un problema ambiental, por lo que los autores proponen resolverlo realizando mezclas de los mismos con residuos de bauxita para su neutralización. En este trabajo fue conocida la neutralización con bauxita a corto plazo, pero a largo plazo era incierto, por ello realizaron pruebas añadiendo salmueras ricas en Ca y Mg, obteniendo como resultados que las condiciones de pH neutro se mantuvieron durante todo el análisis. El lodo rojo es un material útil para la neutralización de los drenajes ácidos provenientes de algunas minas, la adición de salmueras es lo que permite mantener el pH neutro a largo plazo.

Khaitan et al, (2009). Realizaron estudios de neutralización de residuos de bauxita con cenizas producto de antracita o carbón bituminoso, y evaluaron la el carácter neutralizante de estas cenizas y calificaron este proceso cinéticamente. Dos muestras de cenizas fueron utilizadas para los ensayos de neutralización de los residuos de bauxita, la primera con el nombre de FA#1 con un pH de 3,95, y la segunda con el nombre de FA#2 con un pH de 4,2; de acuerdo con la metodología los residuos de bauxita se suspendieron en una cantidad de agua destilada, y a esta suspensión fue agregada la ceniza y por último medir los tiempos de neutralización de dichas cenizas. Los resultados experimentales demostraron que ambos tipos de cenizas requieren una relación peso- peso ceniza/ lodos rojos entre 0,6 a 1 para bajar el pH de 12, inicialmente a 11 en 150 días. El equilibrio del modelo químico desarrollado de ceniza/ lodos rojos puede usarse para investigar las reacciones ácido base, y realizar estimaciones antes de neutralizar. Los resultados indican que se necesitan grandes dosis de cenizas ácidas para la neutralización de lodos rojos y que la velocidad de neutralización es lenta.

Chandra, et al. (2010). Realizaron ensayos de neutralización de lodo rojos con dióxido de carbono secuestrado, en el laboratorio Nalco, en Orissa, India. En donde el lodo rojo neutralizado, fue estudiado y caracterizado por las técnicas: difracción de rayos x, microscopía electrónica de barrido, espectroscopia infrarroja, y titulación automática. La caracterización por medio de difracción de rayos x permitió identificar las siguientes fases minerales: hematita, gohetita, gibbsita, calcita, rutilo, sodalita, entre otros. Fue observado un aumento en la intensidad de gibbsita, y una disminución de la intensidad de las otras fases minerales, además se confirmó la formación de ilmenita, probablemente debido a la disolución de algunos minerales durante la carbonatación con CO₂, con este método de neutralización, se lograron pH entre 6,8 y 7,1 desde pH iniciales de 11,8, ésta reducción se debe a la presencia de iones HCO₃⁻, este resultado es obtenido luego de cinco horas de carbonatación. Concluyen que el rebote del pH se

encuentra dentro de los límites permisibles por el medio ambiente, por lo tanto la utilización de este método podría reducir el problema ambiental de almacenaje de lodos rojos, sin embargo esto indicaría la fabricación de una planta de neutralización con CO₂ secuestrado, lo que se traduce en elevados costos.

Palmer et al, (2010). Analizaron e hicieron ensayos sobre minimizar la reversión de los residuos de bauxita una vez neutralizados, con agua de mar y cloruro de magnesio (MgCl₂); estos investigadores tomaron en cuenta que una vez neutralizado el residuo de bauxita aumentaba nuevamente su pH, fenómeno conocido como reversión, y encontraron que esta reversión era dependiente de la concentración de aluminato tricálcico hexahidratado, (Ca₃Al₂(OH)₁₂·6H₂O) uno de los compuestos sólidos formado como residuo en el proceso Bayer. A concentraciones mayores a 0.03 M de este compuesto se produce reversión (aumento del pH en 0,23 unidades).

Por su parte concentraciones menores a 0.05 M de aluminato tricálcico hexahidratado (TCA) hacen que el punto de neutralización disminuya, este compuesto sufre una ligera disolución, lo que aumenta la concentración de aluminio e hidroxilos solubles e induce una mayor precipitación de hidrotalcitas, siempre y cuando existan iones magnesio en solución; si no existe esta condición el proceso de reversión (aumento del pH) es significativo.

Tossiani et al, (2010). Realizó estudios de neutralización de lodos rojos provenientes de la planta de CVG Bauxilum C.A. mediante el uso de agua de mar para su posterior uso como sustrato para la vegetación. Para ello, se agitó durante 72 horas relaciones de lodos rojos (g)/ agua de mar (mL) de 0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1. Observaron que el calcio y el magnesio del agua de mar residual se encontraban en concentraciones menores a las iniciales y la atribuyeron a la reacción de estos cationes con los OH⁻, de los lodos rojos para formar diversas estructuras de hidroxí- carbonatos de calcio y magnesio. El pH inicial de los lodos

rojos era cercano a 12 debido a la gran cantidad de hidróxido de sodio remanente del proceso Bayer y con el tratamiento con agua de mar disminuyó hasta 9,8.

Santini et al, (2011a). Trabajaron sobre neutralización in situ de lixiviados de bauxita con CO₂, en Australia. Realizaron ensayos, de pre tratamiento con CO₂, en los que era observada una disminución de pH hasta 10,5, posteriormente, los residuos de bauxita se analizaron en columna de doble capa, lixiviados con el gas, y fue analizado el pH, conductividad, contenido de carbonato y bicarbonato, los residuos lixiviados con gas tenían un pH significativamente menor al de los lodos rojos sin lixiviar. También realizaron el secado de una fracción sin lixiviar y otra lixiviada, y se analizaron por rayos X. Llegando a la conclusión que la aplicación de lixiviación de doble capa en el campo, presenta una oportunidad de mejorar la calidad de los actuales depósitos de residuo.

Santini et al, (2011b). Realizaron estudios en Australia, sobre síntesis de hidrotalcitas, a partir de la neutralización de lodos rojos y aguas salinas ácidas residuales. Trabajaron con lodos rojos, producto de la bauxita de las minas de Alcoa, de la refinería Kwinana en Australia, y el agua ácida salina, proveniente de un estanque de evaporación, en la ciudad Beacon en Australia Occidental, con presencia de iones Al³⁺, Na⁺, Mg²⁺, H⁺, Cl⁻, y SO₄²⁻. Ambas soluciones fueron mezcladas en una proporción 1:5, lodos rojos: aguas salinas ácidas, para lograr un pH de 8,5, se realizaron estas mezclas por triplicado. El precipitado visible se generó rápidamente luego de mezclar las soluciones, posteriormente fueron separados filtrados y secados al aire para ser analizados por difracción de rayos x, encontrando las señales de hidrotalcita, según el Joint Committee on Powder Diffraction Standards (1983). La precipitación de hidrotalcitas es el principal mecanismo por el cual los cationes Al³⁺ y Mg²⁺, son retirados de la solución, y la cristalinidad de este precipitado aumenta al aumentar la proporción de lodos rojos: agua salina ácida.

Barrantes (2011). Realizó estudios de neutralización de lodos rojos con mezclas de yeso y arena, para luego lixiviar con agua desionizada, esta se hizo pasar a través de esos tres medios y luego fue determinada el grado de toxicidad mediante la germinación de la semilla del tomate, también determinó el pH, conductividad y concentración de cationes al lixiviado. Los ensayos de neutralización de este trabajo se realizaron en columnas de vidrio de 25 cm de alto y 2 cm de diámetro, en las que agregó 90% de arena y 10% de yeso + lodos rojos en las siguientes proporciones: 100%LR, 0% Y; 75%LR, 25% Y; 50% LR, 50% Y; 25% LR, 75% Y; 0% LR, 100%Y. Los lixiaviados de estas muestras fueron analizados por espectroscopia de emisión atómica para determinar los cationes de Na, Ca, K, y Mg. Fue observada una disminución del pH, a medida que se simula el proceso de pluviosidad mediante la lixiviación en columna, encontrando una disminución del pH hasta de 7,4.

Fernandes, C. (2012). Realizó diferentes tipos de neutralización con agua de mar, yeso y fosfoyeso de los lodos rojos provenientes de la planta de CVG Bauxilum C.A. y luego determinó como este material ya neutralizado podría afectar al suelo de sabana. La neutralización con agua de mar consistió en realizar relaciones sólido/ líquido 5:25, 10:25, 20:25, y 25:25, se observó una disminución progresiva de las concentraciones Ca y Mg en el agua de mar a medida que aumenta la relación sólido/líquido; la neutralización de lodos rojos con agua de mar genera posiblemente nuevas fases como oxihidroxidos insolubles, carbonatos o hidroxicarbonatos. La disminución del pH de los lodos rojos sin tratar a lodos rojos tratados fue de 11,25 a 9,48 una vez tratados con agua de mar en proporciones 5:25. Por su parte los lodos rojos enmendados con mezclas de fosfoyeso fueron mezclados con suelos ácidos de sabanas, con un pH de 5,69 que aumentó a 9,35 cuando se mezcló con los lodos rojos enmendados con 5% de fosfoyeso.

METODOLOGÍA

La metodología propuesta para la realización de este trabajo y cumplimiento de los objetivos del mismo, se dividió en cuatro etapas: pre – campo, campo, laboratorio y oficina como se observa en la figura 4. Estas serán descritas a continuación.

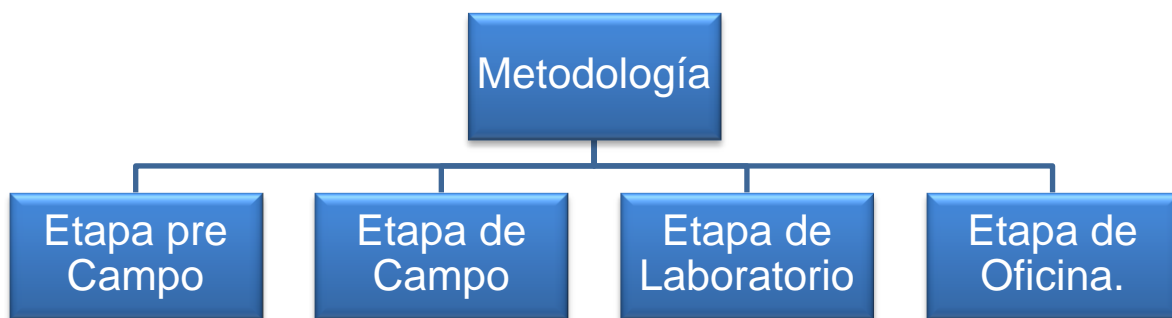


Fig. 4. Diagrama descriptivo de la metodología experimental.

Etapa de pre Campo:

Esta etapa consistió en la búsqueda de la bibliografía relacionada a el tema a desarrollar que incluye, todos los conceptos necesarios para la comprensión del proyecto para elaborar el planteamiento de la investigación, establecer los antecedentes del mismo, y la metodología a implementar para la neutralización de los lodos rojos.

Etapa de Campo:

La etapa de campo fue realizada en la planta CVG Bauxilum, Edo.Bolívar (figura 5) Esta consistió en la toma de dos muestras semi sólidas, la primera en la laguna 3B y la segunda en la laguna 3C. Dichas muestras fueron almacenadas en

recipientes de un galón, en los cuales fueron posteriormente trasladados al laboratorio. Este paso fue realizado por el personal de CVG Bauxilum.



Fig. 5 CVG Bauxilum, laguna 3B y laguna 3C. Edo Bolívar

Etapa de Laboratorio:

Tratamiento inicial de las muestras de lodos rojos

El material originalmente se encontraba húmedo, para el manejo y caracterización de las mismas, fueron sometidas a secado a temperatura ambiente, por un espacio de 3 días. Al transcurrir este tiempo las muestras casi secas se desfragmentaron y nuevamente se colocaron a secar, esta vez en estufa a una temperatura de 60°C. Una vez hecho esto, las muestras se pulverizaron en morteros de cerámica.

Caracterización de las muestras: Para la determinación de la humedad, o el contenido de agua adsorbida mediante fuerzas de Van der Waals, se aplicaron

técnicas de gravimetría, para ello se tomaron 2 gramos de lodos rojos, previamente secos y se introdujeron en crisoles de cerámica anteriormente llevados a peso constante, estos se sometieron a una temperatura 105 °C en una estufa por un espacio de 1 hora, para posteriormente ser introducidos en un desecador por 30 min, y luego pesar, este procedimiento fué realizado varias veces hasta que el peso de la muestra se mantuvo constante. Para establecer la reproducibilidad de los datos este procedimiento se realizó por triplicado para lodos de ambas lagunas. Este mismo procedimiento se realizó una vez los lodos rojos se encontraron neutralizado.

Neutralización de los lodos rojos con salmueras marinas: La neutralización de los rojos de ambas lagunas, consistió en la adición de salmueras marinas a los Lodos, se realizaron cinco relaciones para evaluar la capacidad neutralizante de las salmueras, estas relaciones fueron 5/20, 10/25, 15/25, 20/25, 25/25, 50/25 y 70/25 (g Lodos Rojos/ mL Salmueras Marinas). No se realizaron ensayos por encima de esta relación debido a limitaciones prácticas en el manejo de la suspensión formada, la cual es de una densidad tal que imposibilita la homogenización eficiente de la misma.

Para neutralizar los lodos rojos se pesaron alrededor de 5, 10, 15, 20 y 25 g, y les fueron añadidos 25mL de salmuera marina, una vez así fueron colocadas en una plancha de agitación con un agitador magnético, esta agitación se mantuvo constante durante 72 horas. Inicialmente se midió el pH en intervalos de 30 minutos, al cabo de dos horas, este rango aumentaba a cada hora, luego por lo menos 3 horas diarias por un espacio de 3 días, pasados estos tres días la neutralización se retira de la agitación continua y el pH de estas era medido cada día por espacio de 72 horas más, y por último fueron medidas ocasionalmente hasta alcanzar el mes. El pH de estas neutralizaciones osciló entre 6.6 y 6.8 unidades en el caso de los lodos rojos de la laguna 3B, al igual que para los lodos

de la laguna 3C, las masas tomadas para este procedimiento se observan en el apéndice 1.

Observando lo anterior se decidió realizar nuevas neutralizaciones con relación mayor 50/25 y 70/25, para mejorar la fluidez se añadieron además de los 25 mL de salmuera marina 25 mL de agua del río Orinoco. Para estas neutralizaciones se llevaron a cabo los mismos pasos de las neutralizaciones anteriores, se obtuvo que para la relación 70/25 (LR/SM) un pH menor a 8 para ambas lagunas, tomando como óptima esta neutralización, se realizó este procedimiento por triplicado.

Tessier Modificado:

Para estimar movilidad de los cationes en la muestra, se aplicó el método descrito por Tessier (1979) ligeramente modificado, como se observa en la figura 6.

Inicialmente se pesó dos veces entre 1 y 0,5 gramos de lodos rojos, en un beaker de vidrio, luego se añadieron 10 mL de agua destilada, esto se llevó a agitación magnética, por espacio de una hora, posteriormente esto fué filtrado y enrazado a 100 mL, de esta manera los cationes encontrados en esta fracción, son los cationes que se encuentran asociados a fases solubles.

El residuo de la filtración fue llevado a estufa a 100°C para eliminar el exceso de agua y se pesaba. Este material se colocó nuevamente en un beaker, uno de estos mezclado con cloruro de magnesio $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 1 M y acetato de sodio ($NaCH_3COO$) 1 M ambos se dejaron reaccionar por espacio de una hora, en agitación continua, este procedimiento se utiliza para determinar los cationes que se encuentran adsorbidos, conocidos como cationes intercambiables, se utilizaron dos reactivos ya que se medirían Mg y Na, por lo tanto no se podían medir en las soluciones en las que eran agregados reactivos con altos contenidos de estos cationes, así que en las mezclas a las que se les agregó cloruro de magnesio no

se mediría este catión ya en la que fue agregado acetato de sodio, si se mediría, igualmente para el sodio.

Estas mezclas fueron filtradas y enrazadas a 100 mL. luego de secar el material filtrado, este fue colocado en agitación continua con 10mL ácido clorhídrico 2 M, por espacio de una hora, esta mezcla se filtró y fue enrazada a 100ml, en este extracto se determinaron las concentraciones de los cationes asociados a carbonatos en las muestras.

Por último el residuo una vez seco y pesado, fue colocado en beaker de teflón para realizar una digestión total del mismo, con ácido nítrico (HNO_3), ácido clorhídrico (HCl) y ácido fluorhídrico (HF), todos concentrados, los beakers de teflón con la muestra fueron colocados en una manta de calentamiento, una vez estos ácidos disolvieron la muestra y haberse reducido a menos de un tercio del volumen inicial, fue añadido ácido bórico saturado, para poder eliminar cualquier residuo de ácido fluorhídrico incompatible con el material de vidrio. Esta solución se llevó a un balón de 100 mL, y en este extracto se determinaron las concentraciones de los cationes que se encuentran formado fases solidas no solubles en agua ni en HCl 2 M. Este procedimiento se realizó por triplicado, para cada tipo de muestra: Lodos rojos no neutralizados de la laguna 3B, Lodos rojos neutralizados de la laguna 3B 70/25, Lodos rojos no neutralizados de la laguna 3C y Lodos rojos neutralizados de la laguna 3C 70/25.

Las muestras neutralizadas, antes de realizar la metodología de Tessier, fueron llevadas a la estufa a una temperatura menor a 100 °C para eliminar todo el exceso de agua contenida, hasta llegar a peso constante.

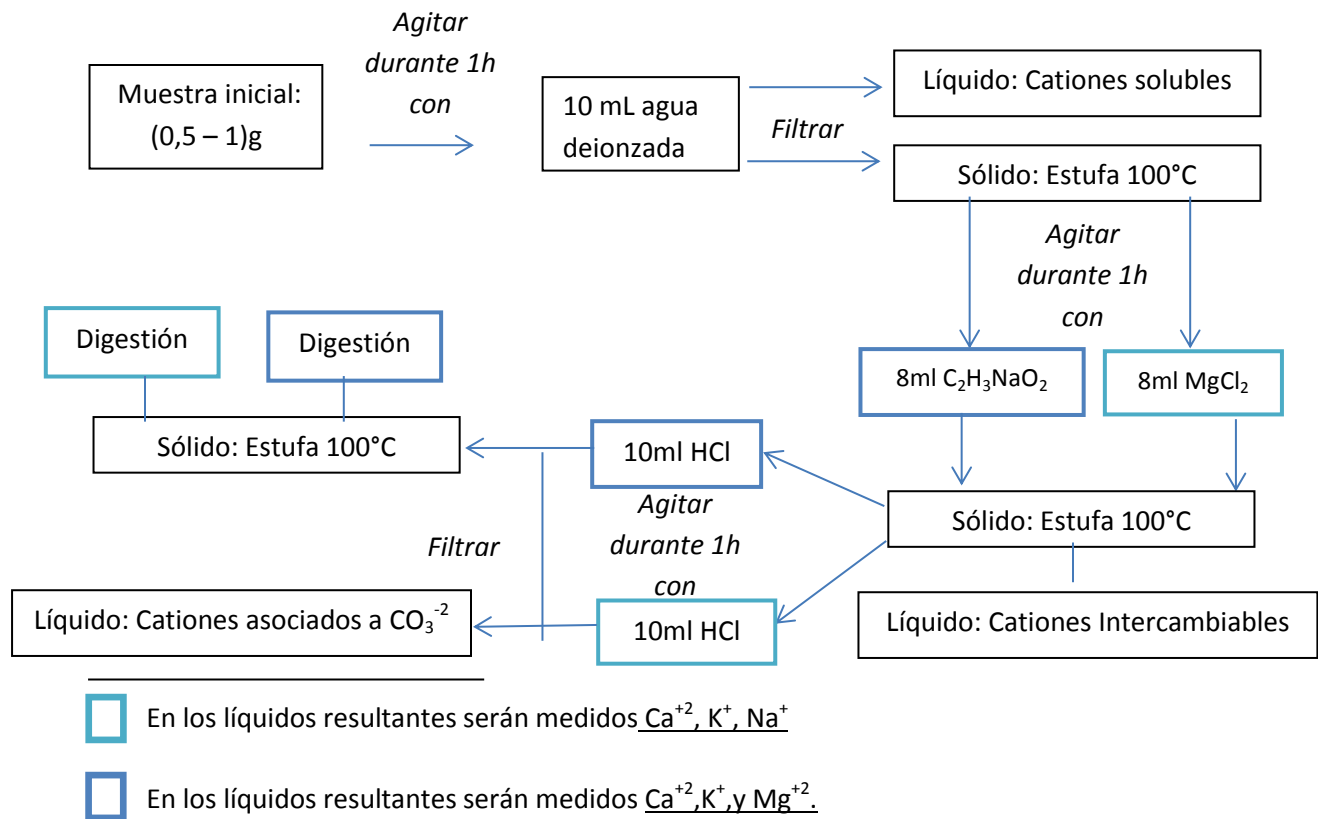


Fig 6. Esquema de Tessier 1979 Modificado

Análisis de los sólidos mediante la técnica Difracción de Rayos X: Para determinar las fases mineralógicas que se encuentran en los lodos rojos de las lagunas 3B y 3C, neutralizados y sin neutralizar se utilizó el equipo de difracción de rayos X, marca Buker AXS, modelo D8 Advance, equipado con tubo de cobre ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) y monocromador curvo de grafito trabajando a un voltaje de 35 Kv y una corriente de 25. Para poder realizar la identificación del análisis mineralógico, las muestras sólidas debieron ser pulverizadas y homogeneizadas previamente utilizando un mortero de ágata.

Determinación de la concentración de los cationes: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en las fracciones líquidas provenientes del procedimiento Tessier:

La técnica utilizada para la determinación de los cationes fue: espectrometría de Absorción Atómica, mediante un equipo marca Perkin Elmer, modelo 2000.

La calibración de este equipo se realizó con soluciones patrones, que fueron construidas a partir de patrones de referencia. Las curvas de calibración obtenidas se muestran en el Apéndice 7

Determinación de la concentración de los cationes: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} en las salmueras marinas:

La técnica utilizada para la determinación de los cationes en las salmueras marinas y en el líquido residual de la neutralización fue Absorción atómica. La calibración de este equipo se realizó con soluciones patrones, que fueron construidas a partir de patrones de referencia. Las curvas de calibración obtenidas se muestran en el Apéndice 8

Etapas de Oficina:

Análisis estadístico de los datos: para el tratamiento estadístico de los datos obtenidos se realizó el análisis por triplicado de una muestra para observar su reproducibilidad y determinar la precisión del método. Igualmente, con estas muestras una para lodos rojos (apéndice 9) y otra para salmuera marina (apéndice 10) se calculó la media, desviación estándar y coeficiente de variación, así evaluar la variabilidad de los datos obtenidos. Por último, para el análisis de cada uno de los elementos estudiados fue analizada una muestra de un patrón de referencia, con el objetivo de evaluar la exactitud de los métodos analíticos utilizados.

PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En el presente espacio serán presentados y discutidos los análisis fisicoquímicos, químicos y mineralógicos, de acuerdo al siguiente esquema:

- Neutralización de los lodos rojos de las lagunas 3B y 3C.
- Parámetros físico-químicos y composición de las salmueras marinas.
- Variación de parámetros físico químicos de los lodos rojos sin neutralizar y neutralizados diferentes al pH.
- Composición mineralógica de los lodos rojos de las lagunas 3B y 3C antes y después de su neutralización con salmueras marinas.
- Determinación de la humedad y pérdida al rojo en las muestras tanto neutralizadas como no neutralizadas.
- Ejecución de la metodología de Tessier 1979 modificada, en las muestras neutralizadas y sin neutralizar.
- Determinación de las especies Ca, Na, Mg, y K en las soluciones extraídas por la metodología de Tessier 1979 modificada.
- Composición química de los líquidos residuales luego de la neutralización.

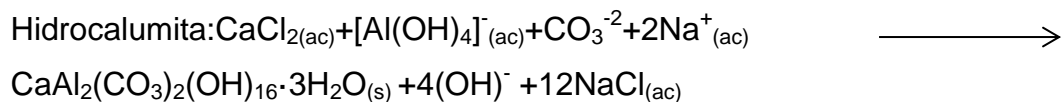
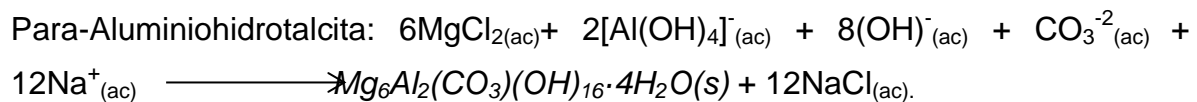
Neutralización de los lodos rojos

Algunas empresas procesadoras de aluminio han ensayado con éxito la neutralización de los lodos rojos con agua de mar, tal y como ha sido reportado en la literatura por Hanahan et al., (2004) y de Menzies et al., (2009) para casos en Australia. En Venezuela se han realizado trabajos de neutralización similares llevados a cabo por Tosiani (2010) y recientemente Fernandes (2012), ambos con lodos rojos de la empresa CVG Bauxilum y agua de mar de las costas del litoral central venezolano, obteniendo también buenos resultados desde el punto de vista de la neutralización de los lodos, de dichos trabajos se parte para iniciar el esquema de neutralización con salmueras marinas, en busca de un material que

permita utilizar menores volúmenes de agente neutralizante a fin de mejorar la factibilidad económica del proceso.

Para conocer el pH inicial de las lagunas 3B y 3C, se añadieron 5ml de agua destilada a un beaker con 1 gramo de lodos rojos, formando una suspensión en la que posteriormente, se midió el pH del agua, dando resultados de 10,91 y 10,84 respectivamente.

La reacción de neutralización con agua de mar consiste teóricamente, en la precipitación de hidróxidos y carbonatos antes solubles en forma de hidróxidos insolubles ($Mg_3(OH)_6$), Carbonatos ($CaCO_3$ y $MgCO_3$) y los hidroxi-carbonatos, esta reacción ocurre cuando son mezclados los lodos rojos con agua de mar en exceso; los cationes responsables de la neutralización son Mg y Ca, en presencia de sus cloruros son formadas la para- Aluminiohidrotalcita e Hidrocalumita así lo menciona Johnston (2010). En el momento de mezclar los lodos rojos y las salmueras marinas ocurre inmediatamente la reacción de neutralización, en el caso de las salmueras marinas enriquecidas en Mg y Ca pueden ocurrir las siguientes reacciones.



Las relaciones lodos rojos/salmueras marinas (en adelante LR/SM) empleadas en este trabajo fueron: 5/25, 10/25, 15/25, 20/25, 25/25, 50/25 y 70/25. La reacción de neutralización al mezclar los lodos rojos con las salmueras marinas es muy rápida, la disminución del pH es casi de inmediato, tal como ocurre con la neutralización con agua de mar, Menzies (2004) en su trabajo de neutralización de lodos rojos con agua de mar, describe que esta reacción ocurre en menos de un minuto, y

continúa por varias semanas. Resultados similares fueron obtenidos en esta investigación, una vez los lodos rojos son puestos en contacto con las salmueras el pH disminuye unas 4 unidades, encontrando en la laguna 3B, para la relación 5/25 el pH baja de 10,91 a 6,03 y para la laguna 3C con la misma relación LR/SM baja de 10,83 a 6,24; se observó que el pH aumenta unas centésimas al aumentar la relación LR/SM, esta tendencia se rompe al llegar a la relación 50/25 ya que el pH disminuye, esto se le puede atribuir a la menor fluidez de la mezcla, esto hace que sólo una pequeña parte del lodo rojo este inmediatamente en contacto con la salmuera, y sólo una porción este siendo neutralizada efectivamente.

Los primeros tres días de la neutralización se mantuvieron en agitación constante las mezclas LR/SM, el comportamiento de los lodos rojos al entrar en contacto con la salmuera se pueden observar en las figuras 7 y 8.

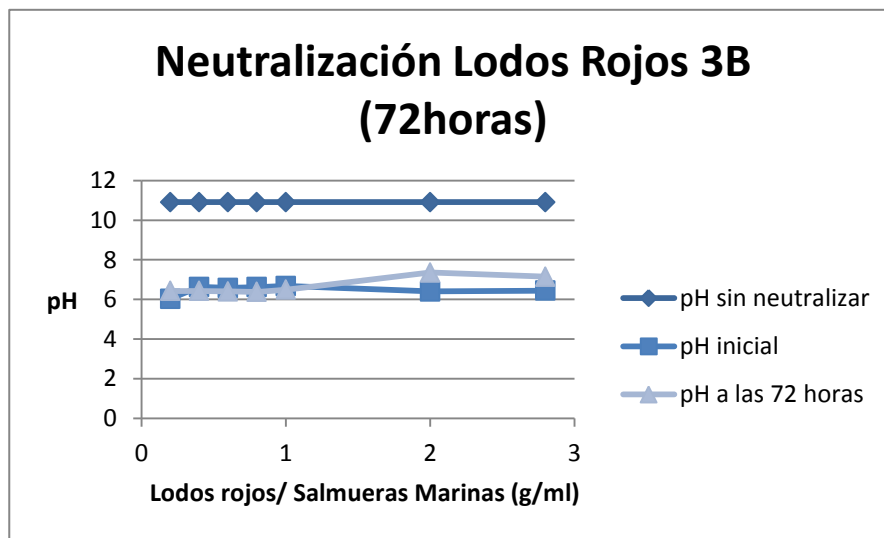


Fig. 7 Neutralización de lodos rojos, laguna 3B a las 72 horas de tratamiento

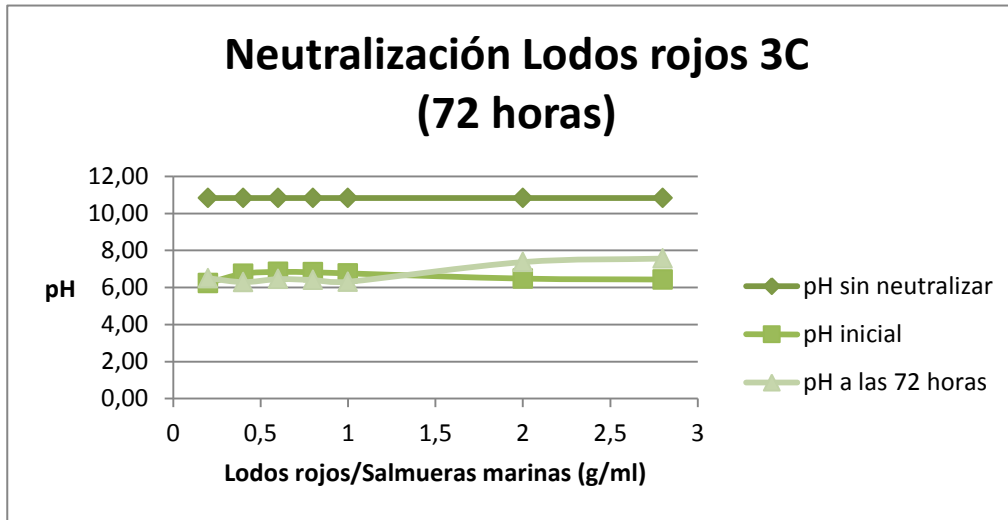


Fig. 8 Neutralización de lodos rojos, laguna 3C a las 72 horas de tratamiento

En las figuras anteriores se observa que el pH de ambas lagunas disminuye inmediatamente al contacto con las salmueras, para todas las relaciones LR/SM la disminución inicial es de unas 4 unidades, lo que sugiere una cinética de reacción bastante rápida y efectiva, en este punto inicial el pH se observó más o menos constante para todas las relaciones. Al aumentar el factor tiempo, después de 72 horas de tratamiento en agitación constante, es observable una disminución de unas centésimas de unidad para el caso de las relaciones menores a 25/25, en cuanto a las relaciones mayores a 25/25 LR/SM se observó un ligero aumento en el pH después de las 72 horas de tratamiento, para ambas lagunas. Esto indica que para las relaciones más bajas la reacción de neutralización continúa, sin embargo para relaciones mayores existe cierta reversibilidad en el proceso pero esta nunca supera las 0,5 unidades de pH.

Este aumento del pH a medida que aumenta la relación lodos rojos es debido a la disponibilidad de cationes Mg provenientes de las salmueras marinas, al aumentar la relación LR/SM estos cationes disminuyen su disponibilidad, convirtiéndose en el reactivo limitante de esta reacción de neutralización, tal como lo menciona

Tosiani (2010), es por ello que para relaciones más bajas el pH sigue disminuyendo después de las 72 horas de tratamiento. Luego de estas 72 horas de tratamiento, las muestras fueron trasladadas a envases de plástico tapados para evitar la evaporación y fue medido el pH hasta 30 días después, en las figuras 9 y 10 se puede observar el comportamiento de las muestras. El comportamiento del pH de las mezclas a lo largo de los 15 días se observa en el apéndice 2.

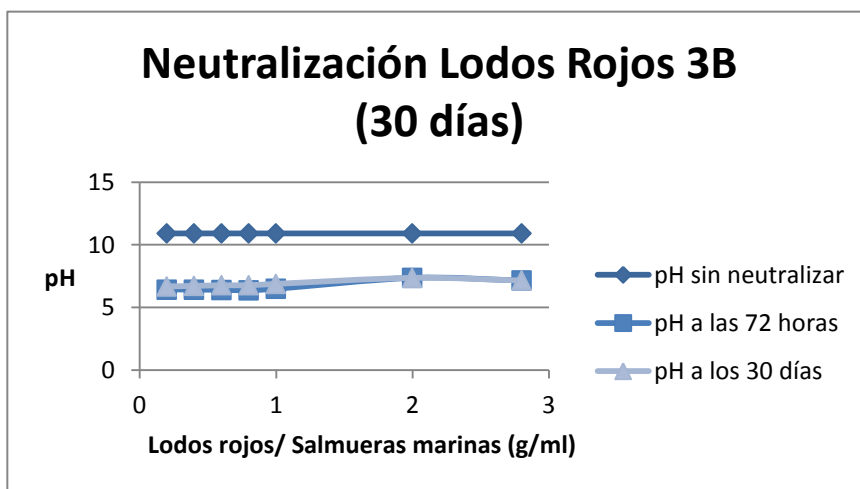


Fig. 9 Variación del pH de los lodos rojos de la laguna 3B durante todo el tratamiento

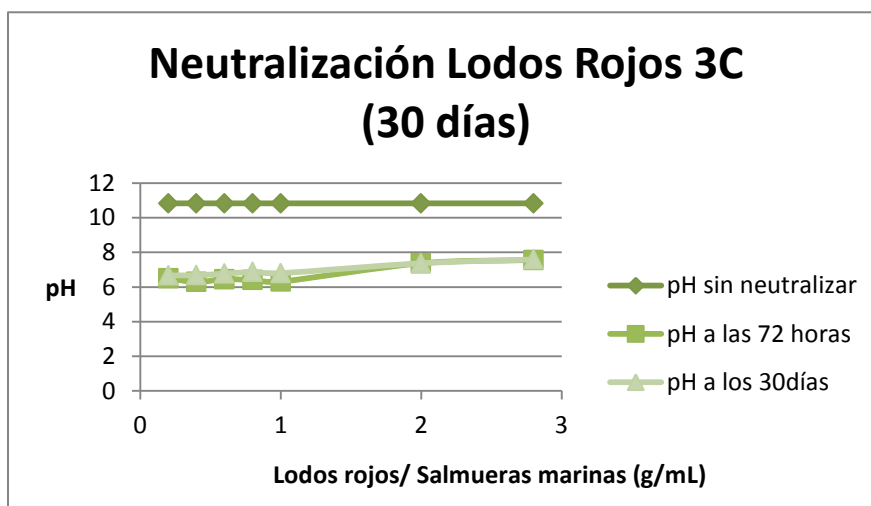


Fig. 10 Variación del pH de los lodos rojos de la laguna 3C durante todo el tratamiento

De las figuras anteriores se observa que una vez transcurridas las 72 horas de tratamiento en agitación constante, y trasvasar las muestras, el pH de ellas se mantiene bastante estable, con la tendencia a aumentar a medida que aumenta la relación LR/SM, a excepción de la relación 50/25 para la laguna 3B, esta excepción se puede explicar por posible heterogeneidad en la muestra, ya que, aunque fue homogeneizada manualmente, pudo haberse concentrado mayor cantidad de licor caustico en algunas partes de esta, y por ello la ruptura en la tendencia general respecto a los cambios de pH en esta muestra.

A lo largo de los 30 días de tratamiento se dieron oscilaciones en el pH de las muestras, esta variabilidad de pH parece indicar que luego de la rápida formación de fases solidas estables que inmovilizan tanto a aniones Cl^- como a aniones OH^- (hidrotalcitas), se siguen dando una serie de procesos adsorción- desorción fuera del equilibrio. Vale decir que incluso cuando ya es formada la hidrotalcita esta puede adsorber especies tal como lo señala Palmer (2010); de esta forma se podrían estar adsorbiendo y desorbiendo iones hidroxilos, responsables de la variación el pH en la mezcla.

Luego del estudio de neutralización de los lodos de las lagunas 3B y 3C durante un mes en distintas proporciones LR/SM (g/ml), se observó que el menor pH obtenido para la laguna 3B fue el de la relación 5:25 con un pH de 6,68; para el caso de la laguna 3C fue igualmente la relación 5:25 con un pH de 6,67; siendo esta la relación óptima para ambas lagunas desde el punto de vista de la obtención de la disminución de pH. Sin embargo, se realizaron los análisis posteriores con las relaciones 70/25 ya que con esta relación se obtuvieron valores menores a 8 unidades de pH para ambas lagunas (7,5 laguna 3B y 7,45 laguna 3C) los cuales son valores permitidos por la normativa ambiental para el depósito de desechos, y además, para fines industriales es conveniente porque es la relación que permite neutralizar mayor volumen de lodos rojos, además esta relación permite disminuir costos de adquisición de salmueras marinas y

transporte. El pH final obtenido para todas las mezclas se observa en la tabla 5, el comportamiento del pH de las mezclas a lo largo de los 30 días se observa en el apéndice 2.

Tabla 5. pH final de las mezclas de lodos rojos/ salmueras marinas en distintas proporciones a los 30 días

Relación lodo rojo/salmuera marina (g/ml)	pH (3B)	pH (3C)
5/25	6,68	6,67
10/25	6,72	6,68
15/25	6,77	6,77
20/25	6,77	6,86
25/25	6,88	6,80
50/25	7,36	7,37
70/25	7,15	7,59

Parámetros físico- químicos y Composición de las salmueras marinas.

Las neutralizaciones de los lodos rojos fueron realizadas con salmueras marinas provenientes del Edo Sucre, exactamente de las salinera Enasal, esta posee características específicas como su elevada salinidad (ver tabla 6). Esto conlleva a que los valores de salinidad del lodo rojo, aumentan una vez que son colocadas en contacto con las salmueras como se observa en la tabla 7.

Tabla 6. Parámetros fisicoquímicos de las salmueras marinas.

Parámetro	Valor
Temperatura	24,1°C
pH	6,56
Conductividad	173 $\mu\text{s}/\text{cm}$
O ₂ disuelto	1,20 mg/L
Salinidad	>9999 ppt

Por su parte se observa que inicialmente las salmueras poseen concentración de Ca inferior a la de los lodos rojos y elevados niveles de concentración de Na, K y Mg con respecto a los lodos rojos, siendo este último el más concentrado en las salmueras, como se observa en la figura 24, esto como se menciona Moreno 2011 según Mc Caffrey et al. 1987, con el proceso de evaporación del agua de mar y precipitación de la Halita (NaCl) el Mg en el líquido residual (salmueras marinas) aumenta unas 70 veces su concentración con respecto a la concentración en el agua de mar.

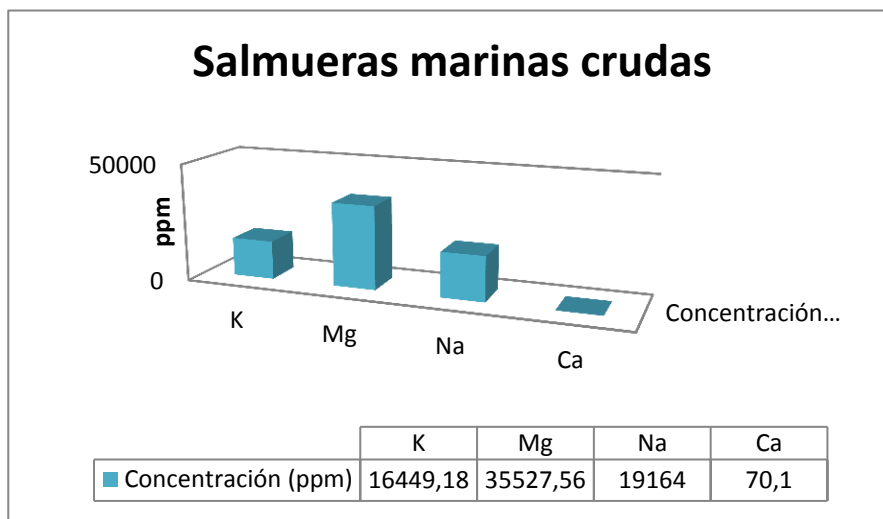


Fig. 11 Concentración inicial de las especies en las salmueras marinas

Variación de parámetros fisicoquímicos de los lodos rojos sin neutralizar y neutralizados diferentes al pH

En el proceso de neutralización de los lodos rojos además de medir el pH de las mezclas también se midieron parámetros fisicoquímicos, antes de la neutralización y a un tiempo de 30 días, de esta manera se pudo observar la variabilidad de los mismos una vez la muestra haya sido neutralizada. Los valores iniciales y finales medidos para estos parámetros se dan en la tabla 7, donde puede observarse que los parámetros fisicoquímicos distintos al pH, de las muestras neutralizadas aumentan en comparación a las muestras sin neutralizar, como la salinidad, y la conductividad eléctrica, esto es atribuido a la adición de las salmueras marinas, que presentan gran cantidad de especies disueltas lo que se refleja en alta conductividad y salinidad (observar tabla 6).

En el apéndice 3 se puede observar como es la variación de estos parámetros en función a las mezclas LR/SM en distintas proporciones, como allí se muestra no existe una variación proporcional de los valores de conductividad conforme al aumento de la relación LR/SM, esto puede deberse a procesos de sorción y desorción de los cationes, variando su disponibilidad en el medio; sin embargo cabe destacar que sí existe un aumento de la conductividad en la relación 5/25 a la 70/25 y de ambas en comparación a la inicial.

Tabla 7. Variación de los parámetros fisicoquímicos de los lodos rojos.

Parámetro	3B Sin neutralizar	3B Neutralizada	3C Sin neutralizar	3C Neutralizada
pH	10,91	7,15	10,83	7,59
Conductividad	69,6 $\mu\text{s/cm}$	165,0 $\mu\text{s/cm}$	73,7 $\mu\text{s/cm}$	176,4 $\mu\text{s/cm}$
Salinidad	110,5ppt	>9999ppt	87,5ppt	>9999ppt
O₂ disuelto	0,135% sat	2,3% sat	0,383% sat	1,8% sat
Temperatura	22,8	24,1	22,6	24,1

Composición mineralógica de los lodos rojos de las lagunas 3B y 3C antes y después de su neutralización con salmueras marinas

La composición mineralógica de los lodos rojos se deriva esencialmente de la bauxita procesada y de las condiciones de digestión a las que ha sido sometida (Palmer, 2008), en el caso de los lodos rojos de las lagunas 3B y 3C de CVG Bauxilum, como se muestra en la tabla 8 están constituidos principalmente por hematita (Fe_2O_3), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), cuarzo (SiO_2), y gohetita ($\text{FeO}(\text{OH})$) (figuras 12 y 13). Esta composición concuerda con la encontrada por Tosiani (2010) y Fernandes (2012) de lodos rojos derivados de CVG Bauxilum, al igual esta composición se asemeja a la encontrada por Atunes (2011), en su trabajo de caracterización de residuos de bauxita de la Ciudad de Aluminio en Sao Paulo, Brasil.

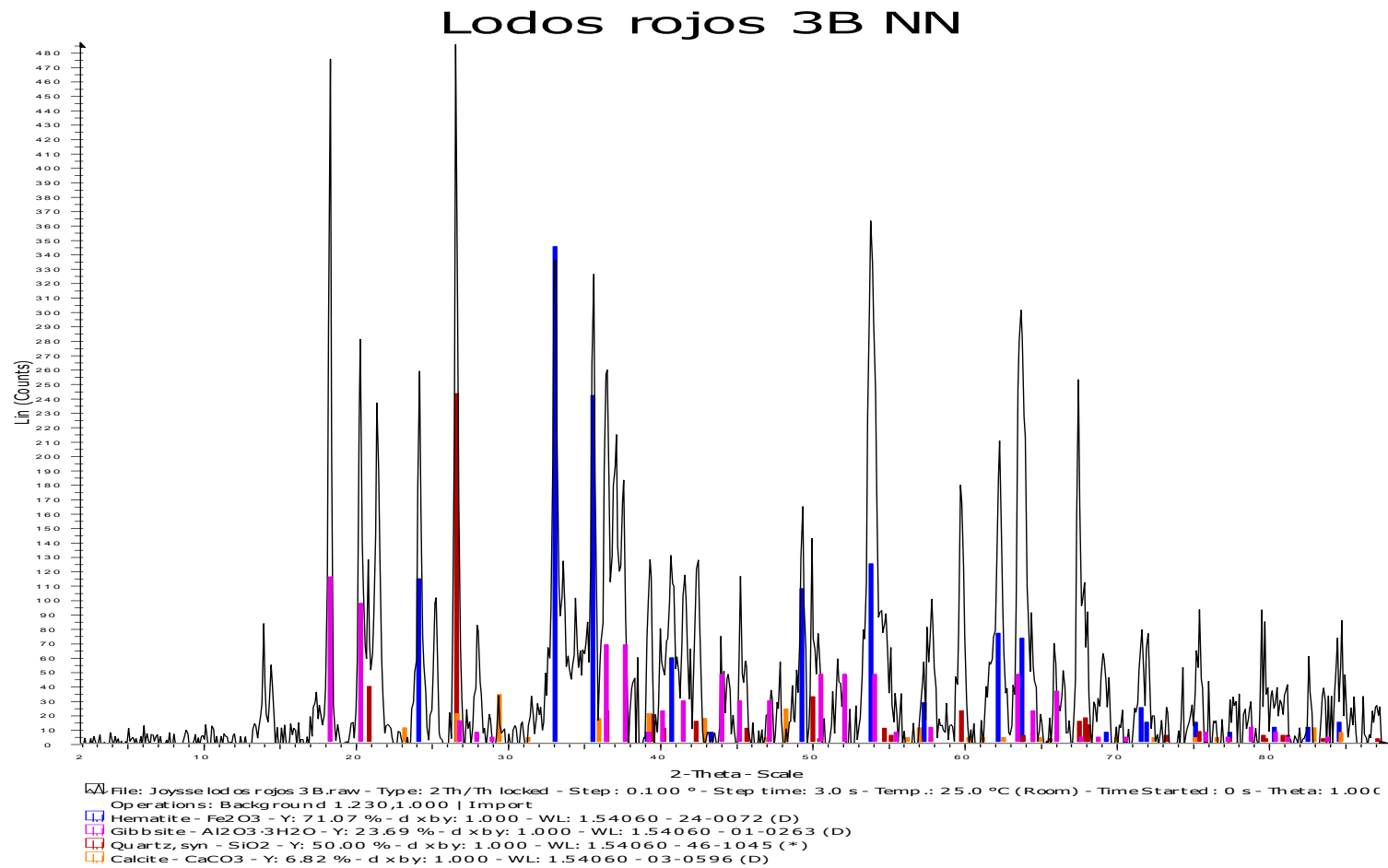


Fig. 12 Espectro de lodos rojos 3B sin neutralizar

Lodos rojos 3C NN

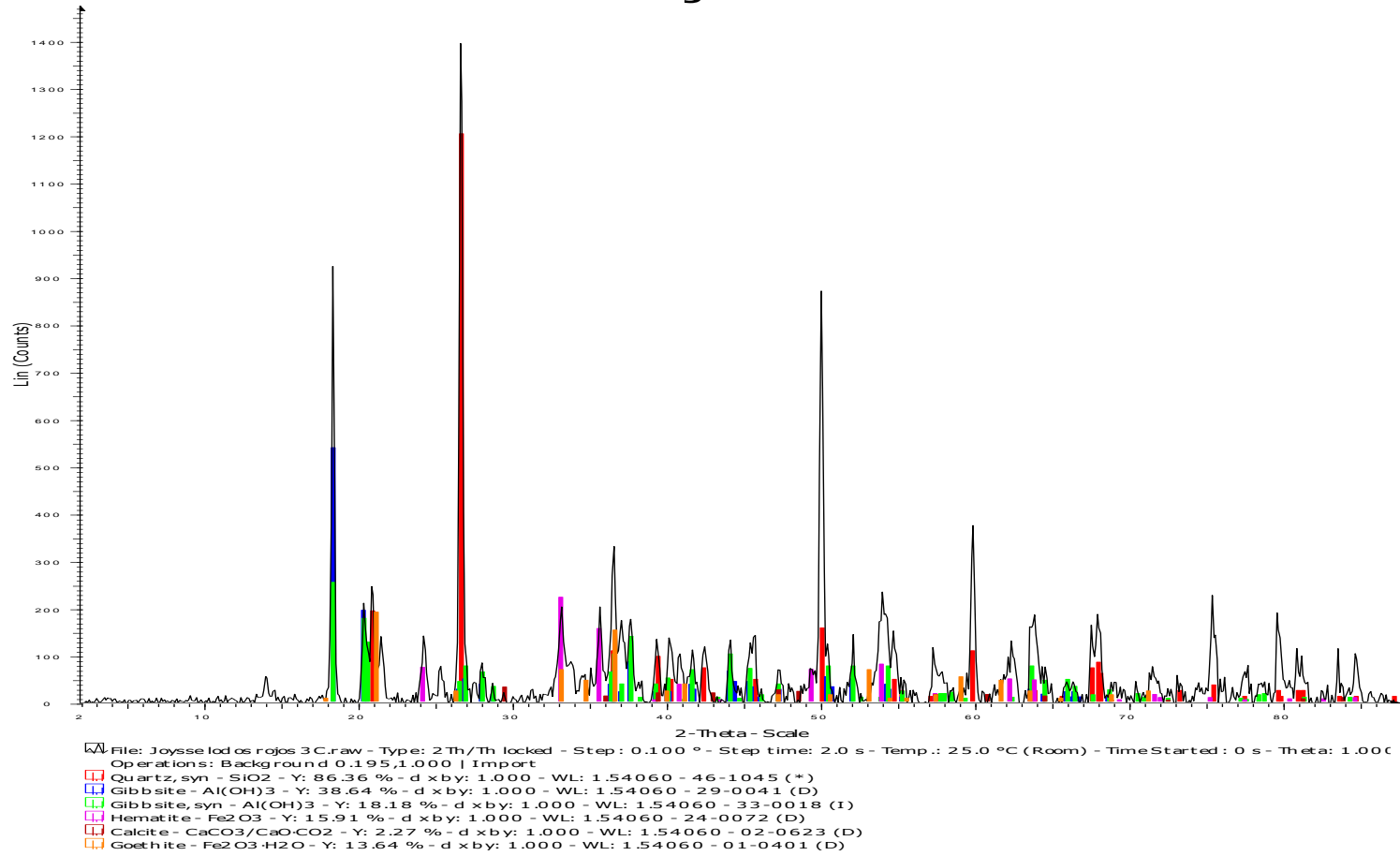


Fig. 13 Espectro lodos rojos 3C sin neutralizar.

Tabla 8. Composición mineralógica de los lodos rojos de la laguna 3B y 3C neutralizados y no neutralizados.

MINERALOGÍA LODOS ROJOS				
	3B neutralizado	3C neutralizado	3B sin neutralizar	3C sin neutralizar
Halita	√	√		
Hematita	√	√	√	√
Gibbsita	√	√	√	√
Cuarzo	√	√	√	√
Oxído de Calcio	√	√		
Espinela	√	√		
Periclasa	√	√		
Magnesioferrita		√		
Calcita	√	√	√	√
Goethita	√	√	√	√
Hidrotalcita	√	√		

Ambos lodos rojos, de las lagunas 3B y 3C al proceder de la misma bauxita poseen características similares, entre ellas su composición mineralógica, la diferencia más marcada entre ambas es la abundancia de estos componentes en la muestra, ya que como se observa en la figura 14, existe una variación en cuanto a la intensidad de la señal de gibbsita, ya que es más intensa en las muestras 3C, al igual ocurre con la señal de cuarzo, es mucho más intensa en los lodos rojos de la laguna 3C, por lo tanto es de inferir que en esta laguna exista una mayor abundancia de estos minerales.

Superposición Lodos rojos 3B y 3C NN

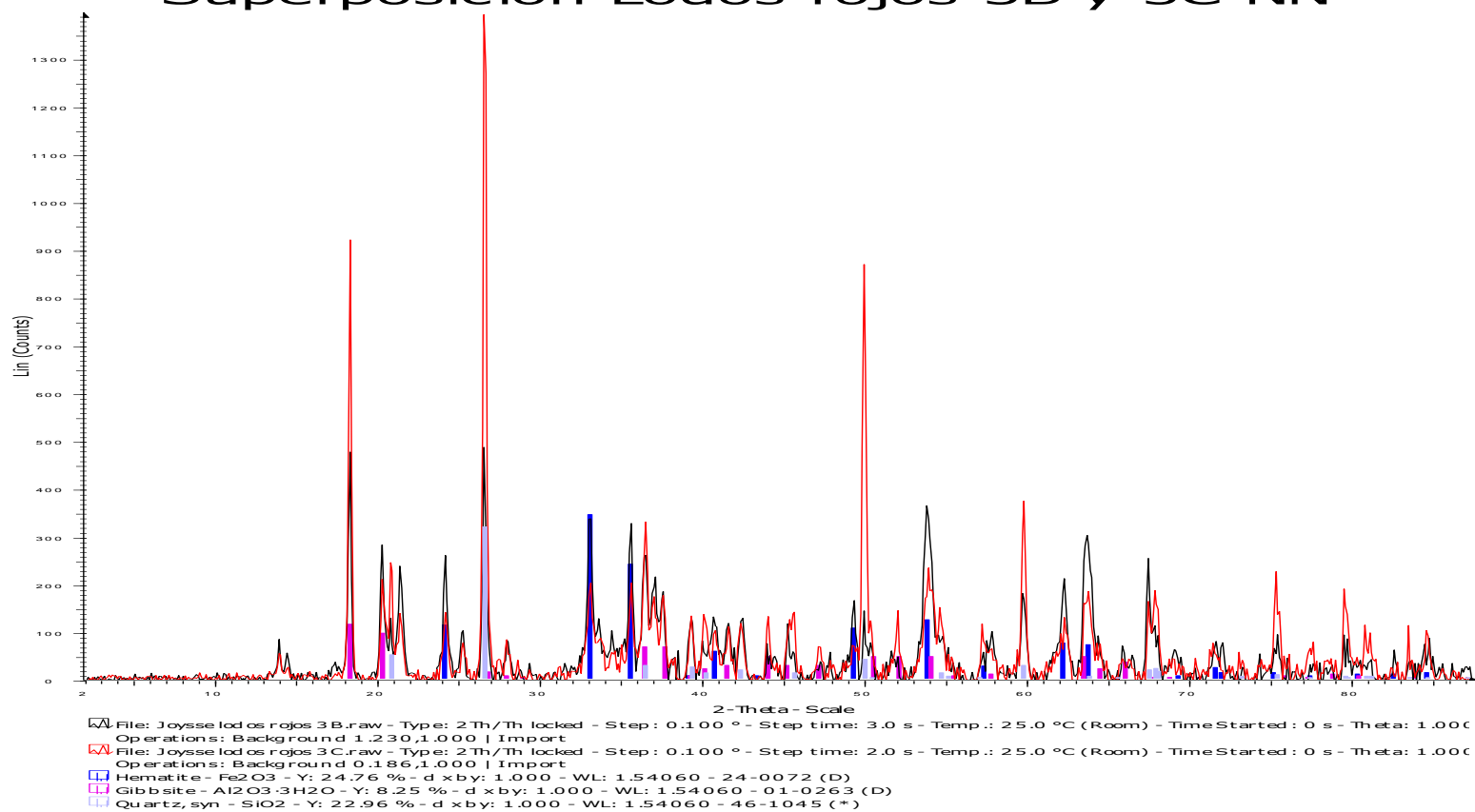


Fig. 14 Superposición de los espectros de lodos rojos de la laguna 3B y 3C no neutralizado.

Por su parte el espectro de difracción de los lodos rojos neutralizados arrojó, que estos poseen una mineralogía muy parecida a la de los lodos sin neutralizar, caracterizados por poseer señales similares en cuanto a algunos minerales, como es el caso de hematita (Fe_2O_3), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), cuarzo (SiO_2) y goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), sin embargo una vez neutralizados los lodos rojos se da la aparición de nuevos sólidos como la halita, espinela, periclasa, magnesioferrita, óxido de calcio, y una pequeña señal de hidrotalcita en el caso de la laguna 3B, como se observa en las figuras 14 y 15, (las réplicas de los espectros de los lodos rojos neutralizados elucidados se pueden observar en el apéndice 4). La mineralogía encontrada se asemeja en gran parte a la encontrada por Fernandes (2012) en sus estudios de neutralización de lodos rojos con agua de mar, con la diferencia de que en este estudio no se observó anatasa.

Como puede observarse en las figuras 16 y 17, los espectros obtenidos de la superposición de los lodos rojos neutralizados y los no neutralizados presentan similitud en el número de señales obtenidas, aunque varía su intensidad; esto se puede deber a la formación de nuevos sólidos cristalinos como es el caso de la hidrotalcita ($(\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{CaAl}_2, (\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4\cdot 3\text{H}_2\text{O})$) principalmente en el caso de la muestra 3B y halita (NaCl). En la muestra 3C no se observan señales correspondientes a hidrotalcitas, por lo que se infiere que su contenido en la muestra es un poco menor al 5%, y por ello no se puede detectar por medio de la técnica de difracción de rayos X, o que su señal pudiera estar siendo solapada por la señal más intensa de otro mineral como el cloruro de sodio.

Lodos rojos 3B 70/25 neutralizados

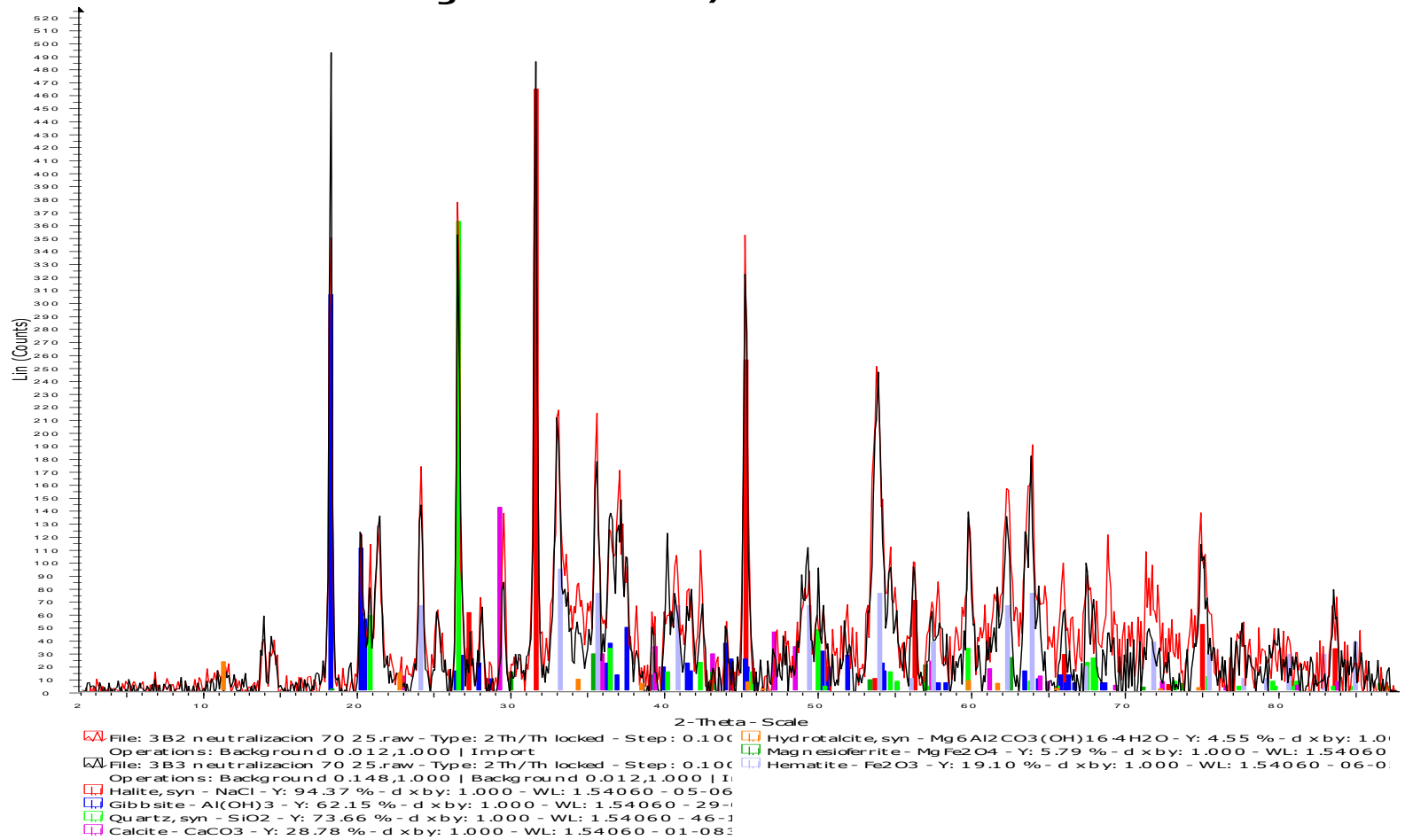


Fig.15 Espectros de lodos rojos neutralizados 3B relación 70/25

Lodos rojos 3C 70/25 Neutralizados

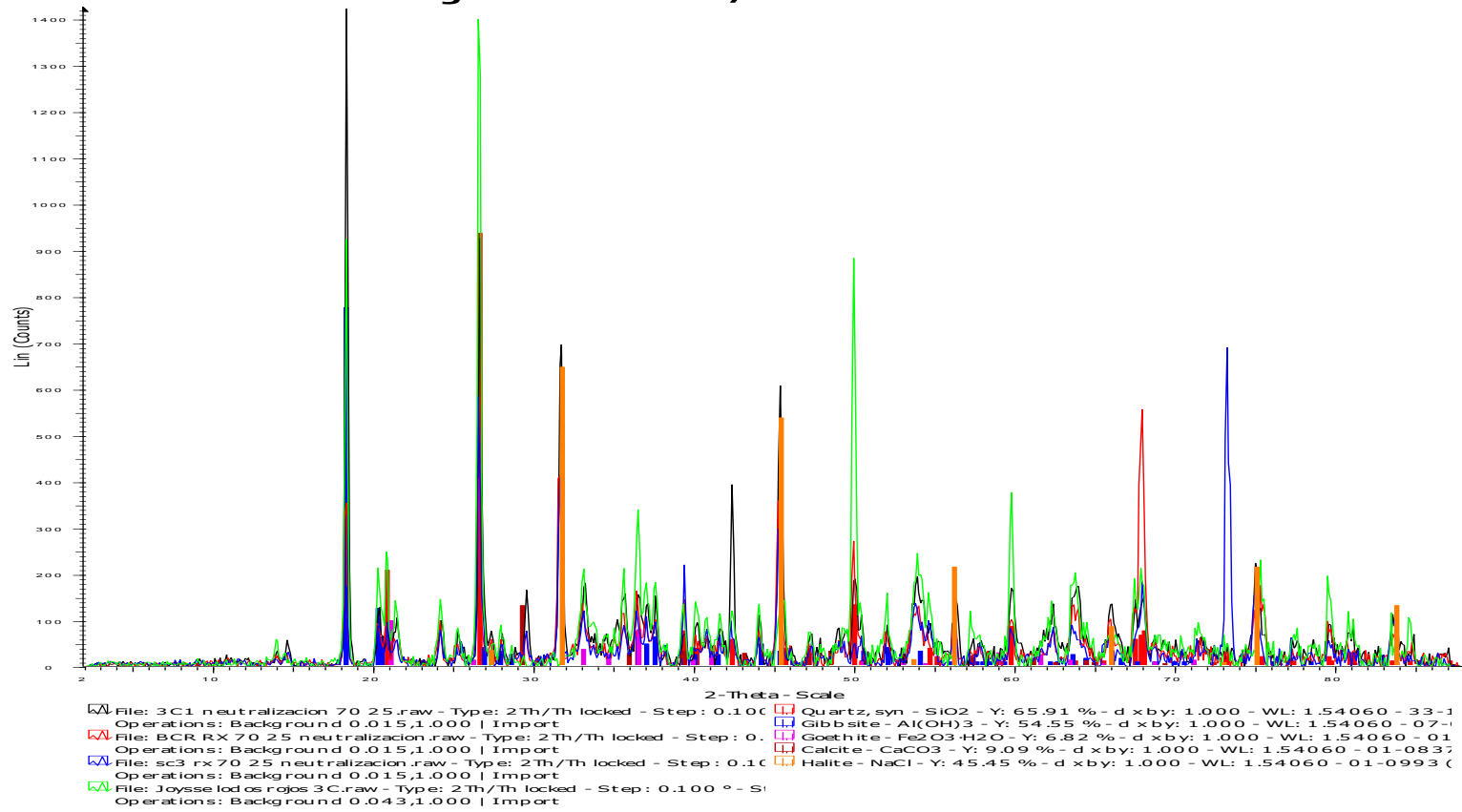


Fig. 16 Espectro de Lodos rojos neutralizados 3C relación 70/25

Superposicion lodos rojos 3B N y 3B NN

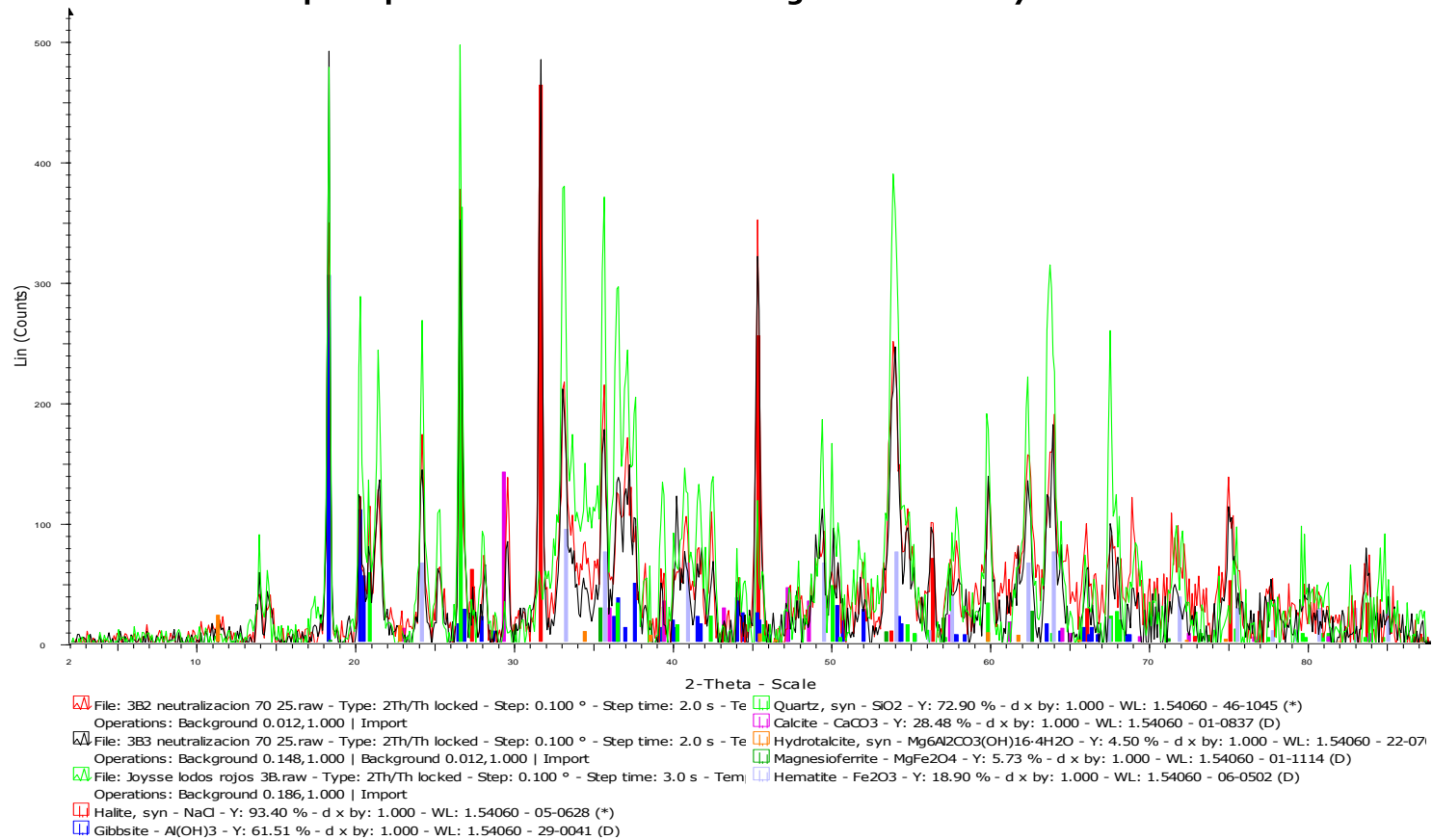


Fig. 17 Superposición de los espectros de lodos rojos 3B neutralizados y no neutralizados.

Superposicion lodos rojos 3C N y 3C NN

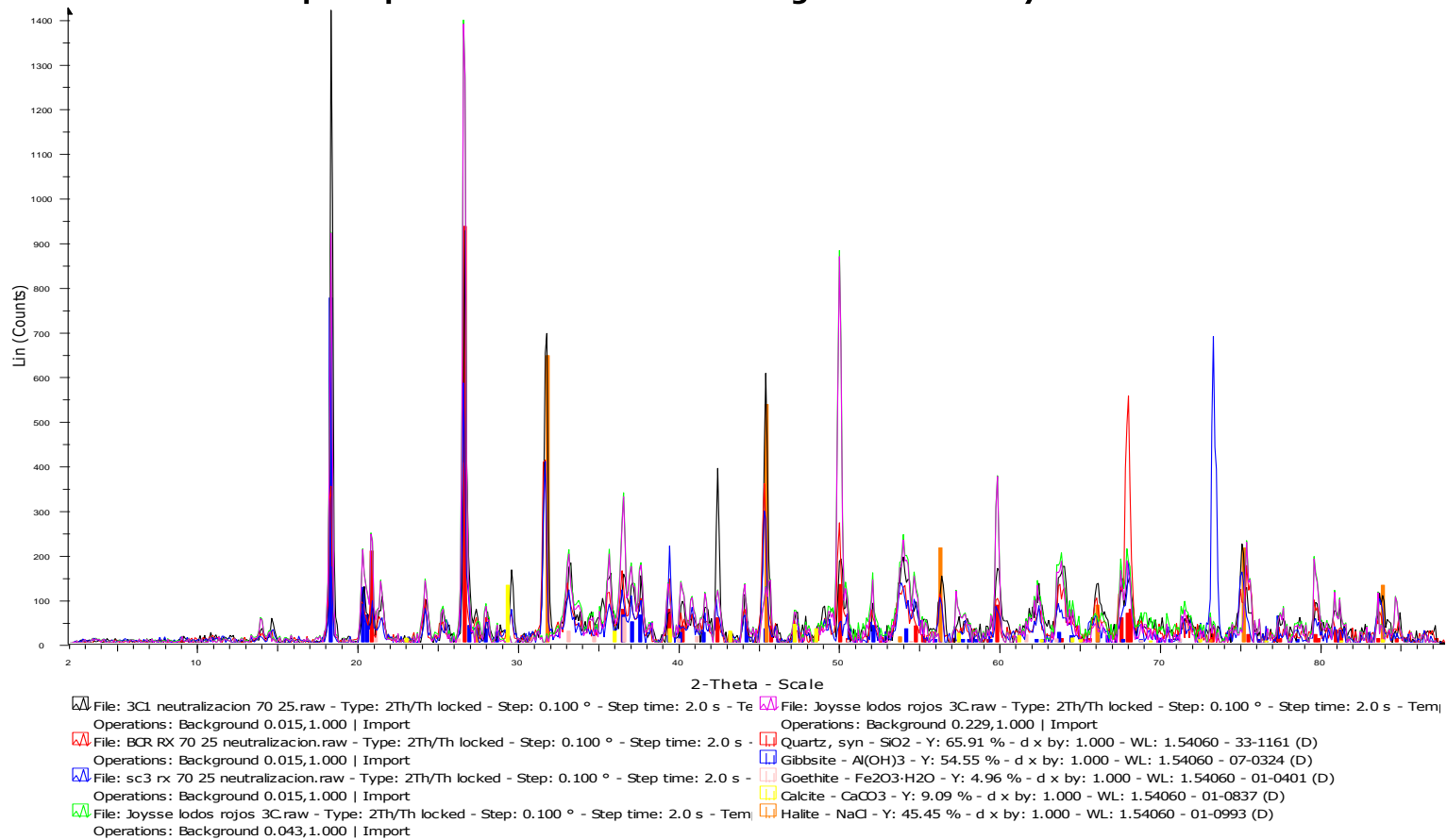


Fig. 18 Superposición de los espectros de lodos rojos 3C neutralizado y no neutralizado

Determinación de la Humedad y pérdida al rojo en las muestras tanto neutralizadas como no neutralizadas.

Con el fin de determinar el porcentaje de humedad y de compuestos volátiles en las muestras se realizaron análisis gravimétricos de las muestras sin secar y secos, luego, sin volatilizar y volatilizados arrojando los resultados que se observan en la tabla , estos de los lodos rojos de las lagunas 3B y 3C antes y después de su neutralización con salmueras marinas.

Tabla 9. Humedad y pérdida al rojo de los lodos rojos.

Muestra	Peso de muestra (g)	Promedio de contenido de agua (H ₂ O) (g)	Promedio de pérdida al rojo (H ₂ O ⁺) (g)
3B no neutralizada	2,009	0,124	0,291
3B neutralizada	2,271	0,840	0,276
3C no neutralizada	2,002	0,087	0,274
3C neutralizada	2,218	1,007	0,274

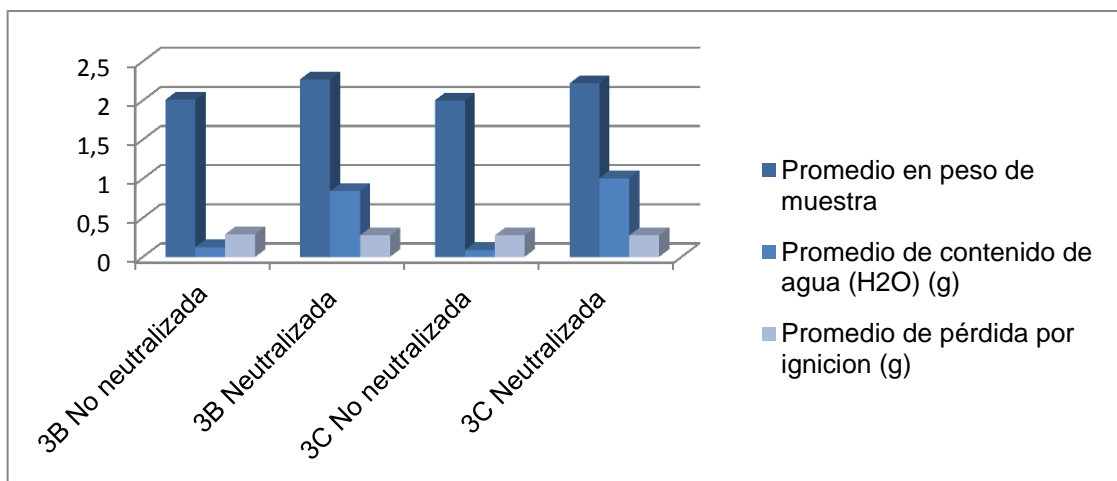


Fig. 19 Variación de humedad y pérdida al rojo en muestras neutralizadas y sin neutralizar.

Se observó que para las muestras no neutralizadas de la laguna 3B el porcentaje de humedad es de aproximadamente 6,2 %, y que para las muestras no neutralizadas de la laguna 3C el porcentaje de humedad es de 4,3%, la razón de estas diferencias, se presume que es debido a que los materiales de partida no son iguales, y es que en la muestra 3B pareciera tener una mayor abundancia de sólidos tamaño arcilla, que pueden estar adsorbiendo agua en su superficie o sorbiendo agua en sus espacios interplanares. Como se puede observarse en la figura 19, al neutralizar las muestras con salmueras marinas, aumenta el contenido de agua en las mismas esto es debido a la formación de nuevas fases mineralógicas como es el caso de las hidrotalcitas, y nuevos compuestos, higroscópicos que absorben el agua, produciendo un aumento en el porcentaje de humedad de las muestras, las tablas ampliadas de la determinación de la humedad se encuentran en el apéndice 5.

En el caso de la determinación de pérdida por ignición o H_2O^+ , las muestras fueron llevadas a $950^{\circ}C$ en una mufla, por espacio de una hora, se obtuvo que para la muestra 3B no neutralizada el porcentaje de volátiles es de 14,50 %, y para las muestras no neutralizadas de la laguna 3C, el porcentaje de volátiles que se encontró fue de 13,70% este porcentaje corresponde el agua enlazada a las estructuras cristalinas como los iones (OH^-) asociados a gibbsita, y bohemita ya que estos hidróxidos sufren una transformación pasando a ser transformados en alúmina (Atunes, 2003), también se da la transformación de goethita a hematita y la descomposición de la calcita (Pascual, 2009). En este caso la neutralización de los lodos rojos no modifica el porcentaje de estos compuestos volátiles en el sólido ya que permanece constante la cantidad de estos, una vez fue neutralizado. Las tablas ampliadas de la determinación de compuestos volátiles se encuentran en el apéndice 5.

Ejecución de la metodología de Tessier 1979 modificada, en las muestras neutralizadas y sin neutralizar

A fin de determinar la movilidad de los cationes mayoritarios en medios acuosos, se aplicó la metodología propuesta por Tessier (1979) con ciertas modificaciones, las cuales fueron descritas en el aparte correspondiente a la metodología. A partir de la aplicación de este método se lograron obtener las concentraciones de los elementos Ca, Na, K, y Mg asociados a: 1) fases sólidas solubles en agua 2) cationes intercambiables 3) carbonatos y 4) formando parte de las estructuras de fases sólidas presentes en los lodos. Los resultados obtenidos se discuten a continuación haciendo uso de figuras; las tablas con los valores numéricos se presentan en el apéndice 5.

Composición química de las soluciones extraídas por la metodología de Tessier 1979 modificada

Concentración de sodio:

En el caso del sodio la mayor cantidad de este elemento para ambas lagunas antes de neutralizar se encuentra formando carbonatos, seguido de sales solubles y ligeramente en menor cantidad en los extractos correspondientes a iones intercambiales y asociados a estructuras cristalinas, como se puede observar en las figuras 20 y 21.

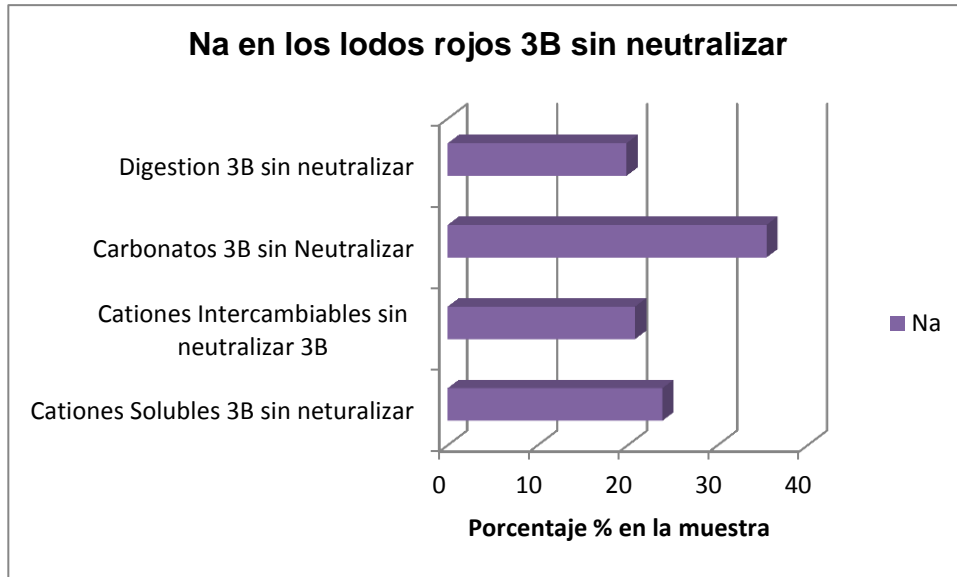


Fig.20 Concentración de Na en los lodos rojos 3B sin neutralizar

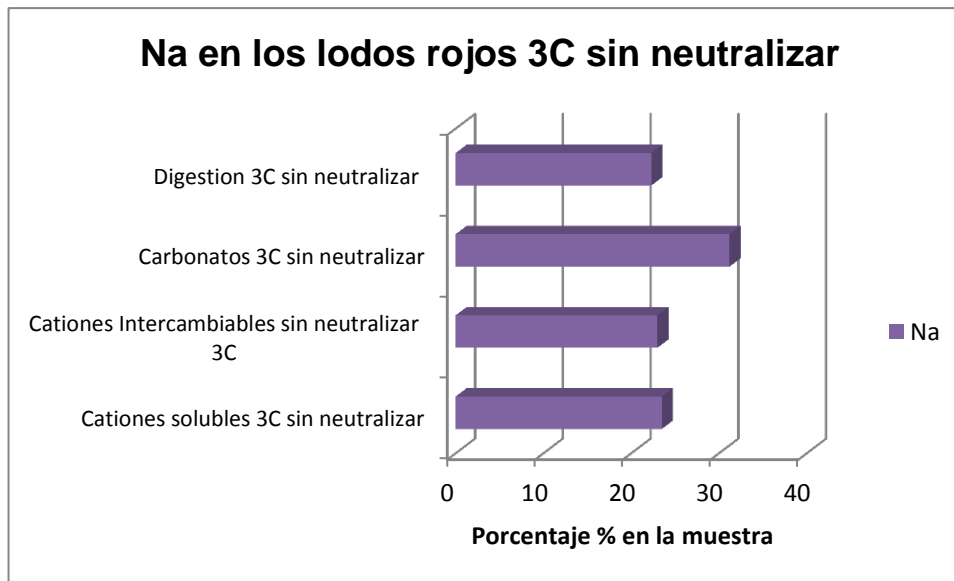


Fig. 21 Concentración de Na en los lodos rojos 3C sin neutralizar

Al añadir las salmueras marinas para la neutralización se observó un cambio en las proporciones de este catión respecto a las encontradas para los lodos no neutralizados, así, la cantidad de este elemento relacionado con carbonatos permanece relativamente constante, sin embargo la fracción de este elemento relacionado a fases solubles aumenta, lo que hace que ahora el mayor porcentaje de este elemento se encuentra asociado a fases solubles seguido de carbonatos y por último cationes intercambiables y asociados a estructuras cristalinas (ver figuras 22 y 23). Este cambio se debe principalmente a la formación de halita (NaCl), la cual fue identificada en los espectros de difracción realizados sobre los lodos rojos neutralizados.

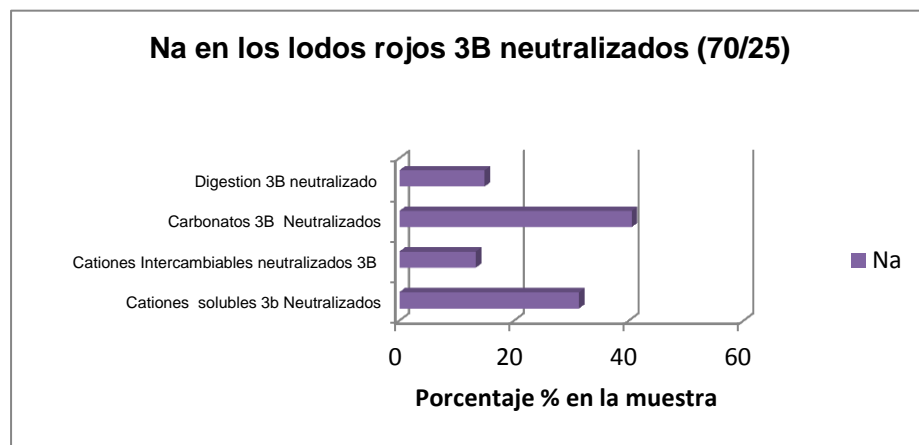


Fig. 22 Concentración de Na en los lodos rojos 3B neutralizados

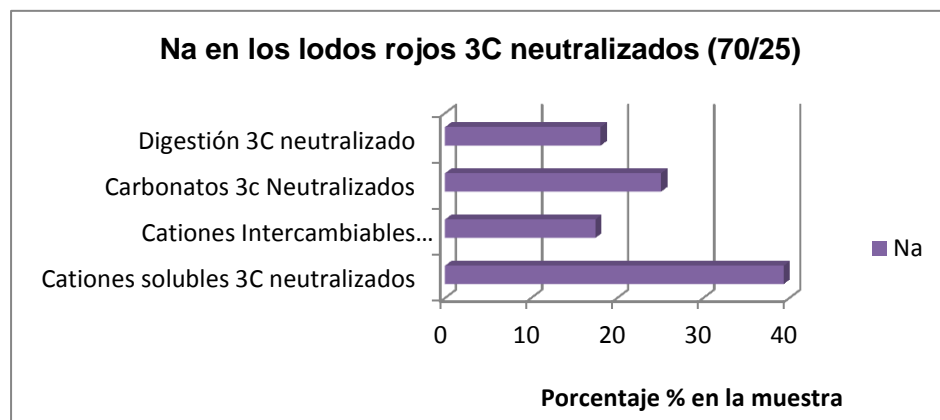


Fig. 23 Concentración de Na en los lodos rojos 3C neutralizados

Para la laguna 3B, el estudio de composición química arroja que la concentración de Na permanece constante, un resultado similar reportó Fernandes (2012). Lo contrario ocurre en la laguna 3C en la que existe un aumento de este elemento, aumentado la concentración de la especie en Halita como se observa en la figura 17. Lo anterior permite suponer que existe una mayor formación de halita en los lodos provenientes de la laguna 3C en relación a la laguna 3B,

Concentración de Potasio:

En la fracción sólida de los lodos rojos el potasio se encuentra incorporado principalmente en estructura cristalina de los sólidos presentes, seguidamente se encuentra formando carbonatos para ambos casos, ver figuras 24 y 25. Una vez los lodos han sido neutralizados estas proporciones se invierten, la mayor proporción de potasio se encuentra formando sólidos solubles para ambas lagunas, ver figuras 26 y 27.

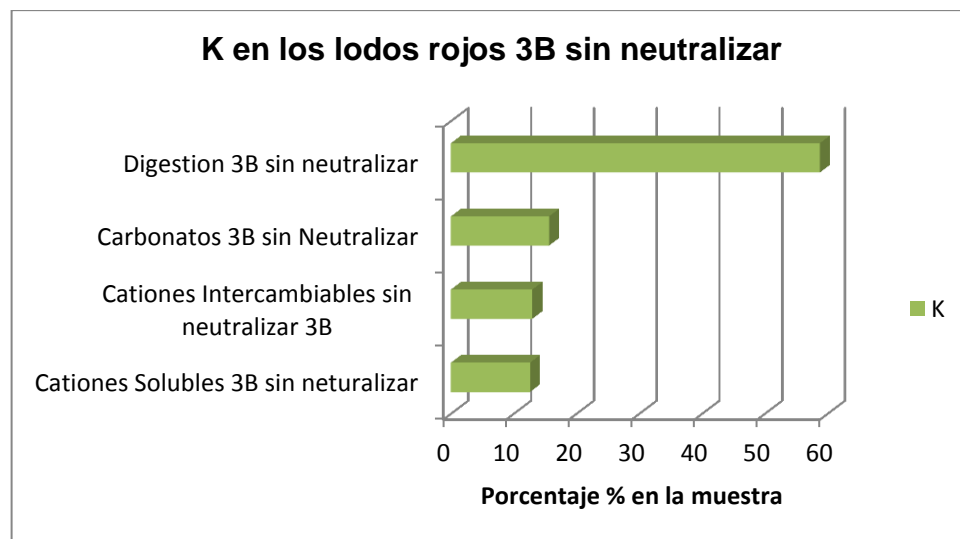


Fig. 24 Concentración de K en los lodos rojos 3B sin neutralizar

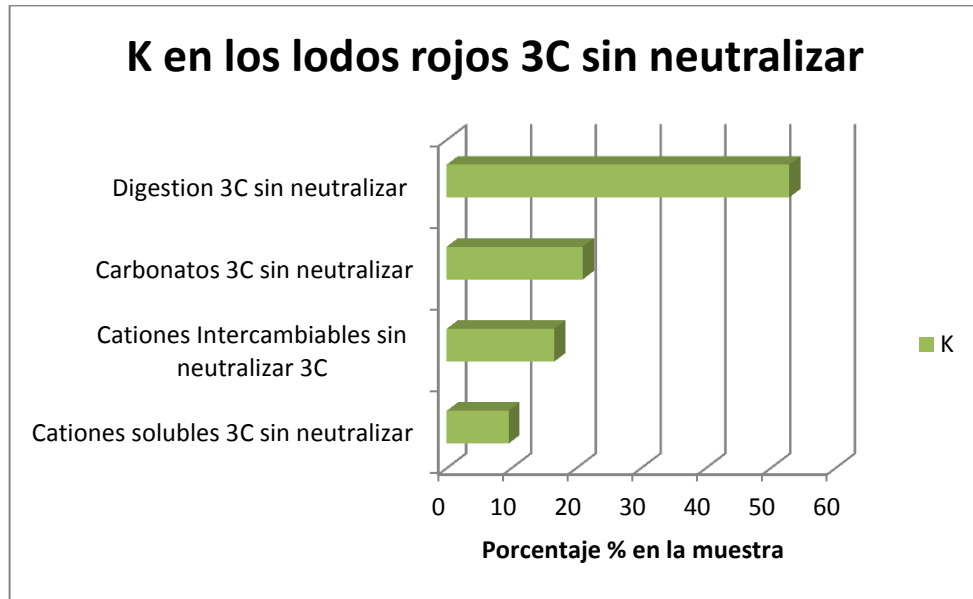


Fig. 25 Concentración de K en los lodos rojos 3C sin neutralizar

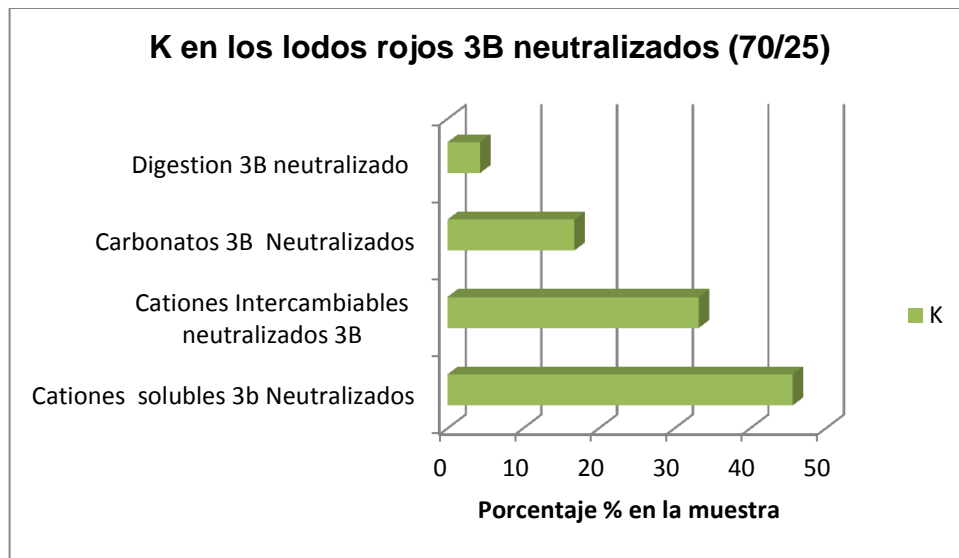


Fig. 26 Concentración de K en los lodos rojos 3B neutralizados

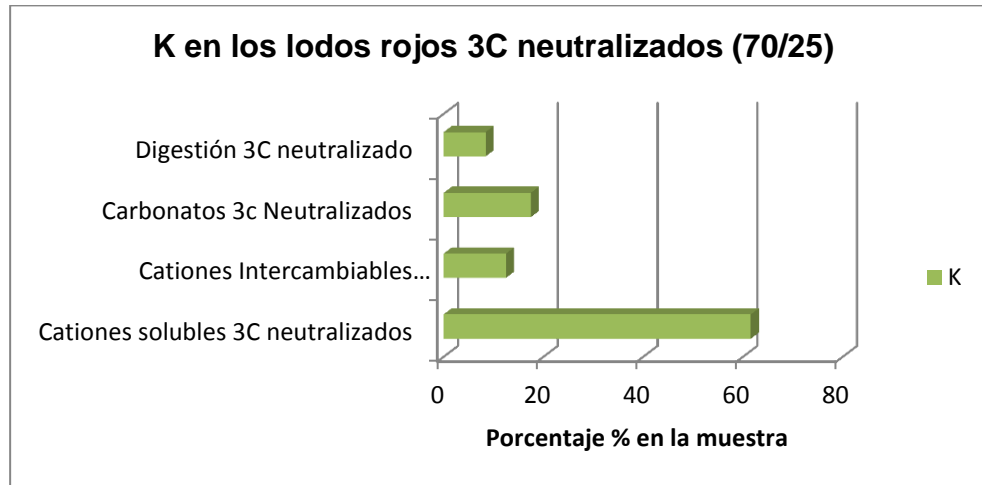


Fig. 27 Concentración de K en los lodos rojos 3C neutralizados

Lo anterior sólo puede explicarse por precipitación de nuevos sólidos solubles con participación de K proveniente de las salmueras marinas, ya que como indican estos resultados la mayor parte del potasio en los lodos no se encuentra disponible. No existen datos que permitan apoyar la idea de la formación de nuevos sólidos solubles ya que los espectros de difracción no muestran señales que se asocien a estructuras sólidas que contengan potasio. Sin embargo, el hecho de no observar estas señales no niega lo antes expuesto. Durante la adición de las salmueras marinas podría darse la precipitación minerales como la Silvina (KCL) o la coprecipitación de este elemento con halita.

Concentración de Magnesio:

El magnesio se encuentra asociado principalmente a carbonatos, ver figuras 28, 29, 30 y 31, tanto antes como después de la neutralización, donde este se ve incrementado por la precipitación de hidrotalcitas, tal como lo demuestra los estudios de difracción de rx de la laguna 3B donde se observa una pequeña señal ver figura 14. En la laguna 3C aunque no se pueda ver en el espectro de rx señales correspondientes a hidrotalcitas, se infiere que estas están siendo solapadas por señales más intensas. Resultados obtenidos en el estudio de

licores cáusticos de CVG Bauxilum (no publicados aún) han demostrado la formación de éste sólido, el cual incorpora magnesio al ser añadidas las salmueras marinas provocando la siguiente reacción:

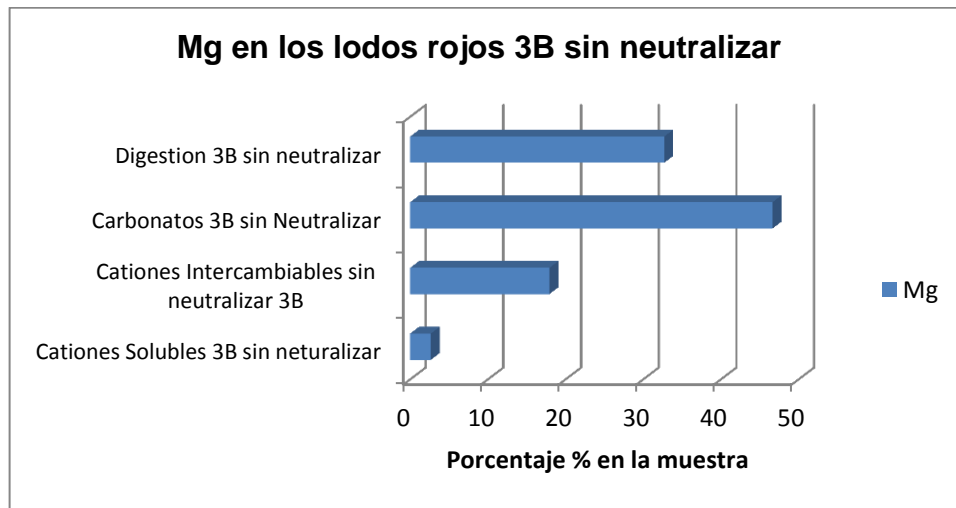
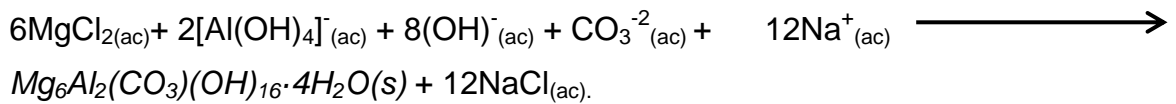


Fig. 28 Concentración de Mg en lodos rojos 3B sin neutralizar

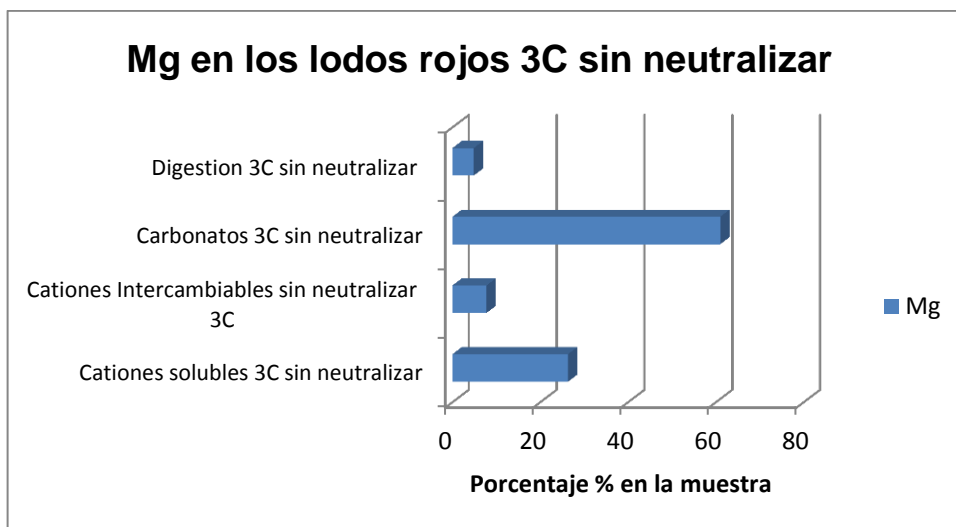


Fig. 29 Concentración de Mg en lodos rojos 3C sin neutralizar

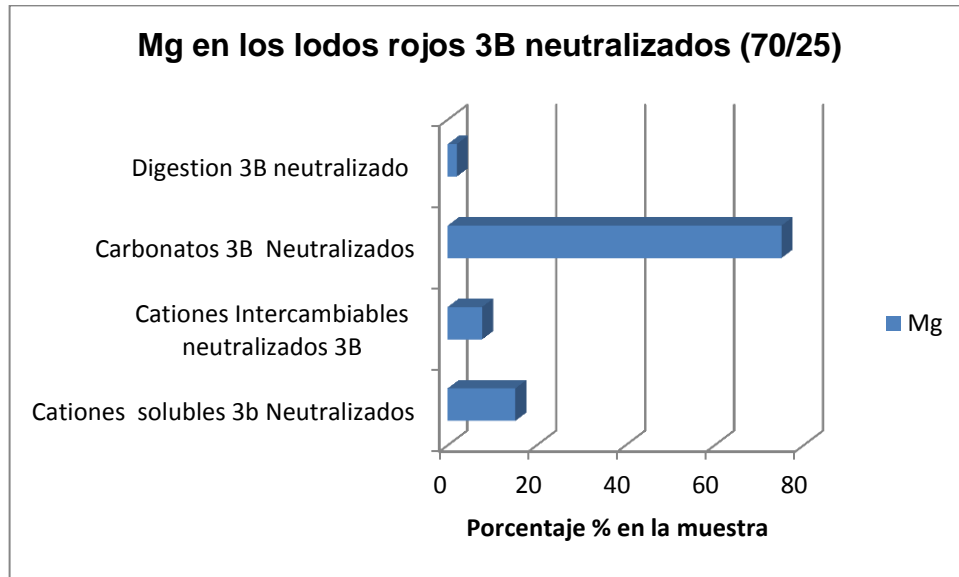


Fig. 30 Concentración de Mg en lodos rojos 3B neutralizados

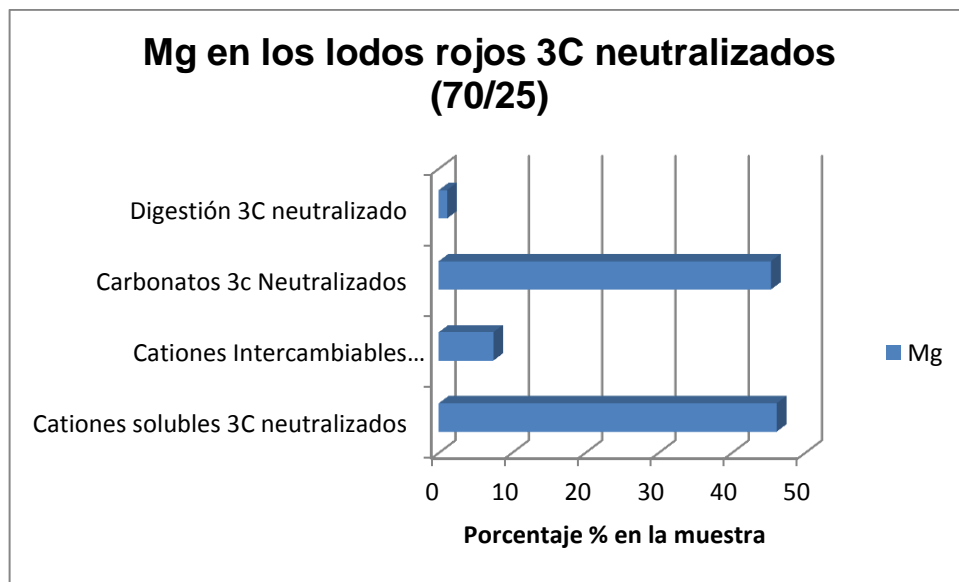


Fig. 31 Concentración de Mg en lodos rojos 3C neutralizados

Concentración de Calcio:

Las concentraciones de calcio para ambas lagunas son muy pequeñas, para las fases de digestión y cationes solubles son menores al límite de detección del equipo de absorción atómica 1ppm, ya que el mismo no pudo detectar la concentración de este elemento, sin embargo para las muestras sin neutralizar (ver figuras 32 y 33). Se registró que todo el calcio se encontraba en la fase carbonática y una menor proporción en la fase de cationes intercambiables, en cuanto estas son neutralizadas las concentraciones de calcio disminuyen, infiriéndose así que este elemento se encuentra mucho más estable en la fase líquida o licor caustico (ver figuras 34 y 35).

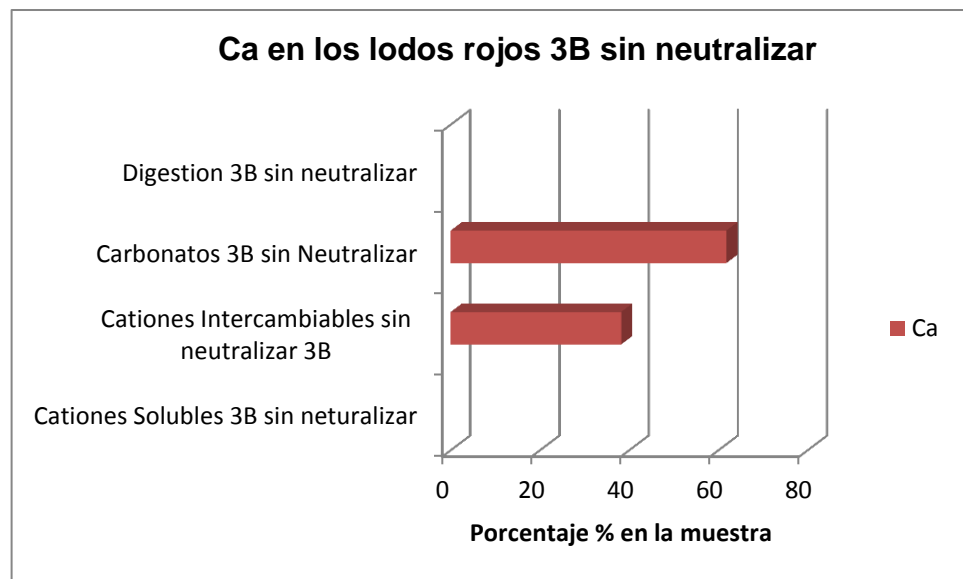


Fig. 32 Concentración de Ca en los lodos rojos 3B sin neutralizar

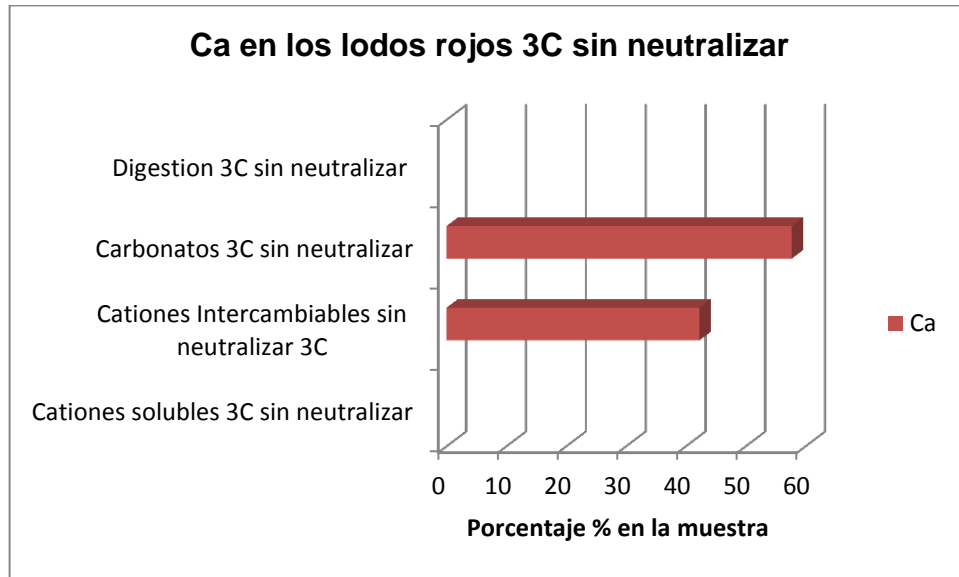


Fig. 33 Concentración de Ca en los lodos rojos 3C sin neutralizar

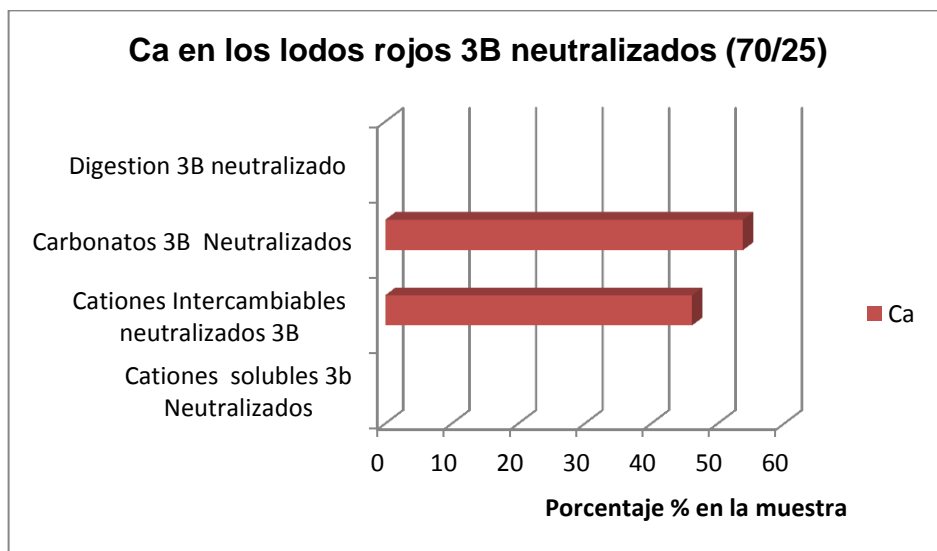


Fig. 34 Concentración de Ca en los lodos rojos 3B neutralizados.

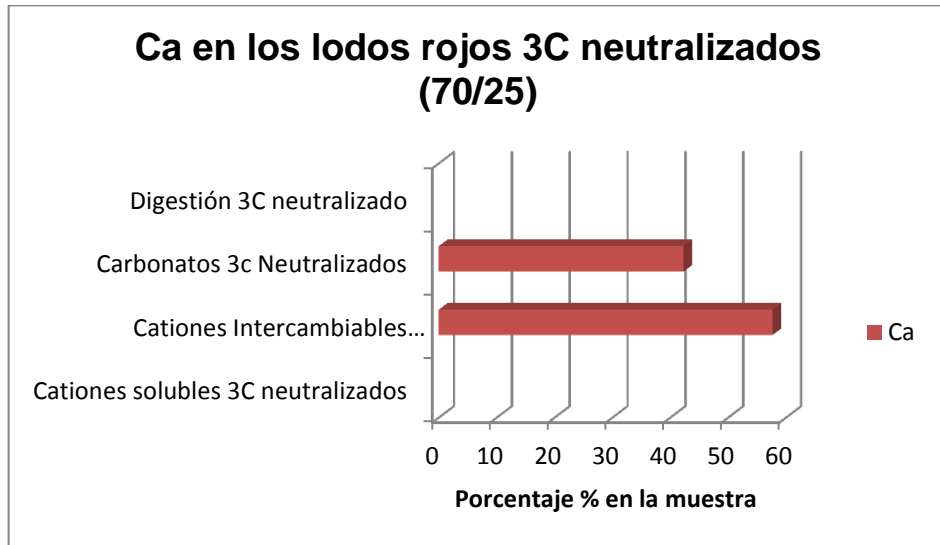


Fig. 35 Concentración de Ca en los lodos rojos 3C neutralizados.

Composición de los líquidos residuales luego de la neutralización.

Una vez los lodos rojos fueron neutralizados, se tomaron 3 mezclas y se filtraron obteniendo el líquido residual de la neutralización, esto con el fin de evaluar el comportamiento de estos una vez terminado el proceso de neutralización, la exclusión para tomar las relaciones, fue primeramente tomar las más fluidas y de estas seleccionar 3 para realizar el seguimiento del comportamiento de las concentraciones elementales en ellas, se tomaron los residuos de las relaciones 5/25; 15/25; 25/25 de ambas lagunas.

Concentración de K, Na Ca y Mg:

Las salmueras marinas poseen una composición inicial de las especies K, Na y Mg como la mostrada en la fig 11, con una elevada concentración de Mg, y muy baja concentración de K y llegan una vez terminado el proceso de neutralización a valores observados en la tabla 10, con concentraciones menores para todos estos elementos a excepción del calcio que aumenta su concentración.

Tabla 10. Composición elemental de las salmeras marinas y líquidos residuales obtenidos después del proceso de mezcla.

Relación LR3B/SM	K ppm	Mg ppm	Na ppm	Ca ppm	Relación LR3C/SM	K ppm	Mg ppm	Na ppm	Ca ppm
SM	18230	53000	24520	70	SM	18230	53000	24520	70
0,2	23,980	385,000	614,500	74,838	0,2	23,650	399,000	557,500	89,641
0,6	17,750	229,000	555,000	156,774	0,6	19,350	299,500	555,000	101,198
1,0	14,900	194,500	535,000	178,001	1	14,950	250,000	550,000	112,929

Las figuras 25 y 26 muestran la evolución de potasio en los líquidos residuales provenientes de la neutralización de los lodos rojos de las lagunas 3B y 3C como se observa las concentraciones de este elemento caen de un valor de 0,18 % a 15 ppm tanto para la laguna 3B como para la laguna 3C. Estos resultados apoyan la discusión presentada para este elemento en la extracción secuencial de Tessier realizada anteriormente, en donde se infirió que el potasio pasaba a formar una fase sólida soluble la cual no pudo ser identificada, ya que es clara la salida de este elemento del líquido en la medida en que se incorporan lodos rojos.

Por razones prácticas (muy poco líquido residual), no se pudo determinar la concentración de este elemento ni ningún otro de los analizados en los líquidos residuales de las relaciones LR/SM superiores a 1, sin embargo dada la buena correlación existente entre la concentración y las relaciones mostradas se podría estimar cual sería la concentración de este elemento para relaciones LR/SM mayores a uno.

Utilizando las ecuaciones de las rectas obtenidas para potasio se tiene que para relación 2/1 la concentración del potasio en el líquido residual sería: 2,6 ppm para la laguna 3B y 4,1ppm para la laguna 3C, y que para la relación LR/SM 3/1 las concentraciones extrapoladas son negativas lo que indica una concentración muy baja de potasio en el líquido residual.

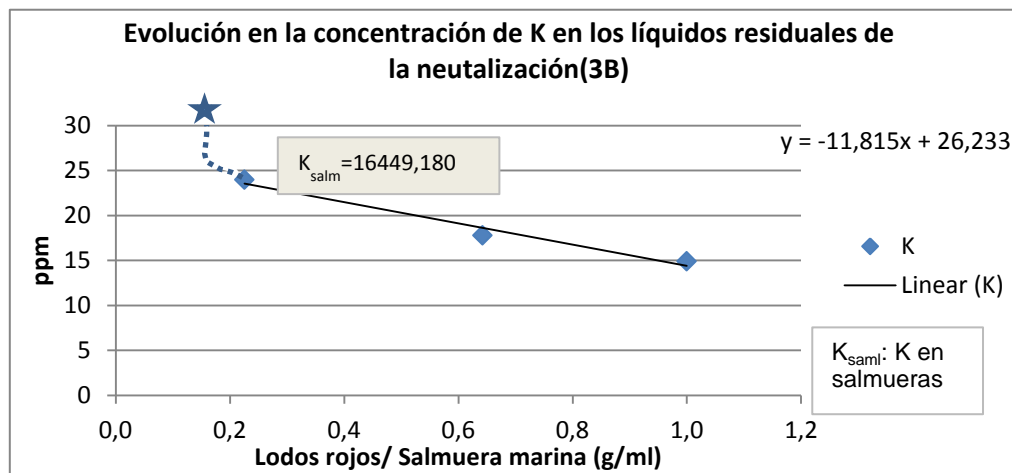


Fig.36 Evolución en la concentración de K en el líquido residual de las neutralizaciones de la laguna 3B.

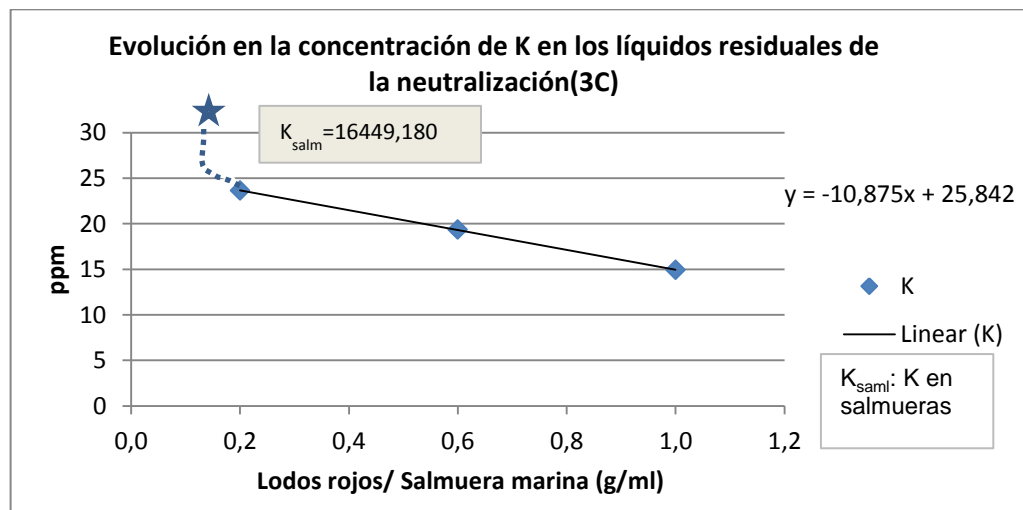


Fig. 37 Evolución en la concentración de K en el líquido residual de las neutralizaciones de la laguna 3C

Las figuras 38 y 39 muestran la evolución de magnesio en los líquidos residuales provenientes de la neutralización de los lodos rojos de las lagunas 3B y 3C, al igual que para el potasio se observa una caída drástica en las concentraciones de este elemento en el líquido residual una vez es realizada la neutralización de los lodos rojos. La concentración se hace menor de forma proporcional al aumento de los lodos rojos en la mezcla de neutralización.

En la extracción secuencial de Tessier se observó que este elemento es incorporado a fases sólidas tipo hidrotalcitas, lo cual corrobora la tendencia de este elemento a incorporarse a fases sólidas durante el proceso de neutralización. Las pendientes de las rectas para las lagunas 3B y 3C son similares y de ellas se puede deducir que para una relación LR/SM 2/1 las concentraciones de magnesio en el líquido residual se habrían agotado totalmente para la laguna 3B mientras que para la laguna 3C la concentración de este elemento sería de 59,4 ppm .

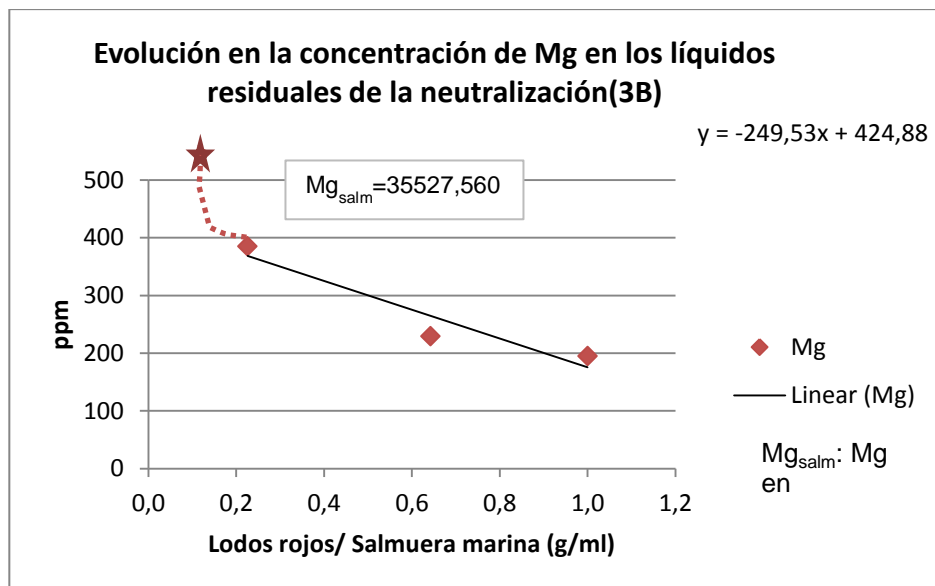


Fig. 38 Evolución en la concentración de Mg en el líquido residual de las neutralizaciones a la laguna 3B

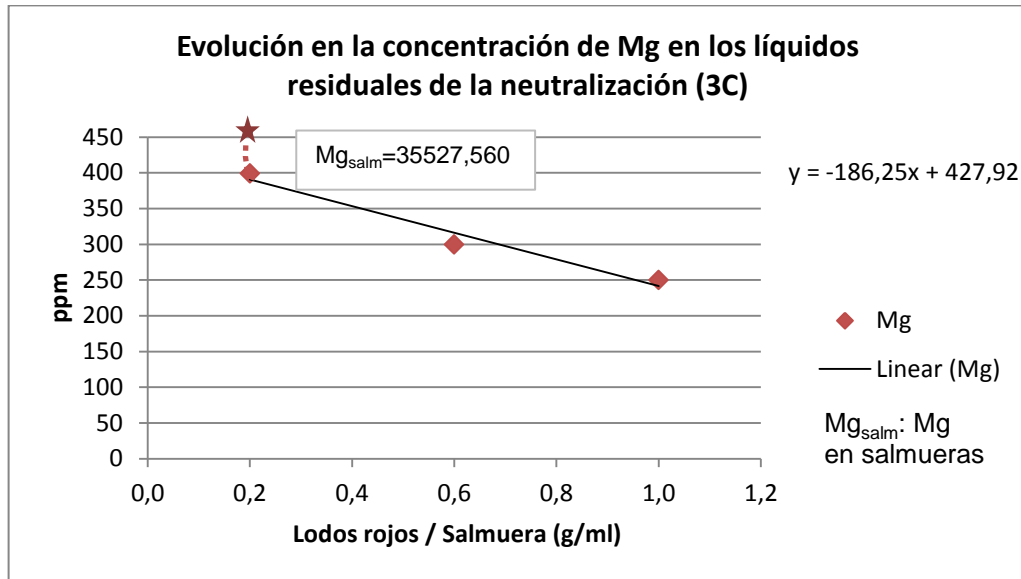


Fig. 39 Evolución en la concentración de Mg en el líquido residual de las neutralizaciones a la laguna 3C

Las figuras 40 y 41 muestran la evolución de sodio en los líquidos residuales provenientes de la neutralización de los lodos rojos de las lagunas 3B y 3C, el comportamiento observado para este elemento es similar a los observados para magnesio y potasio, y puede atribuirse a la misma razón, esto es, incorporación de este elemento desde el líquido a una fase sólida. En este caso los espectros difracción de rayos X mostraron que esta nueva fase sólida corresponde principalmente a halita, y en segundo término carbonatos de sodio. De esta manera al igual que el potasio la proporción de sodio como catión soluble es mayoritaria en la extracción secuencial de Tessier luego de la neutralización.

Las concentraciones de sodio esperadas en el líquido residual para una relación 2/1 serían de 425,2ppm para la laguna 3B y 541 ppm para la laguna 3C. Por otro lado para la relación 3/1 LR/SM las concentraciones esperadas de este elemento serían de 321 ppm para la laguna 3B y 531 ppm para la laguna 3C.

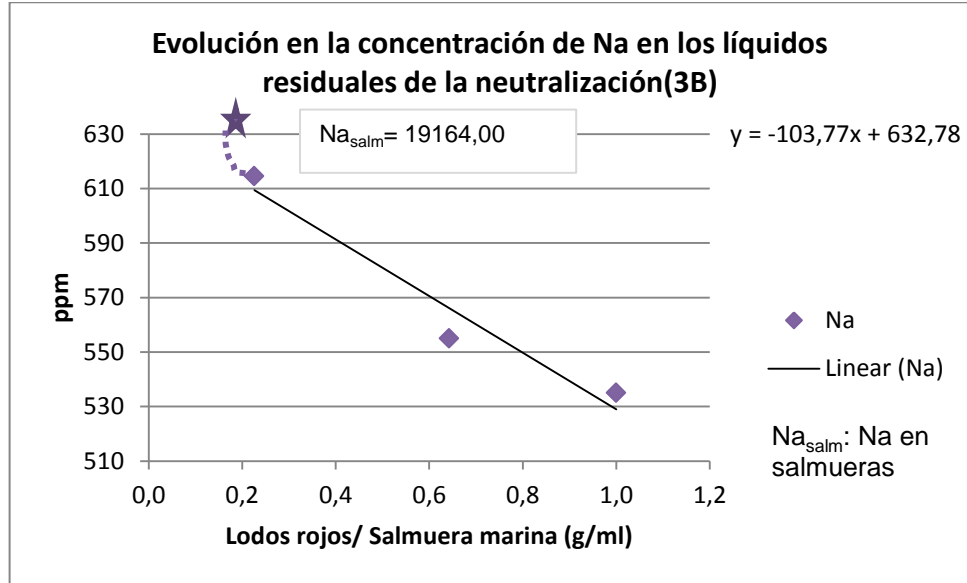


Fig. 40 Evolución en la concentración de Na en el líquido residual de las neutralizaciones a la laguna 3B

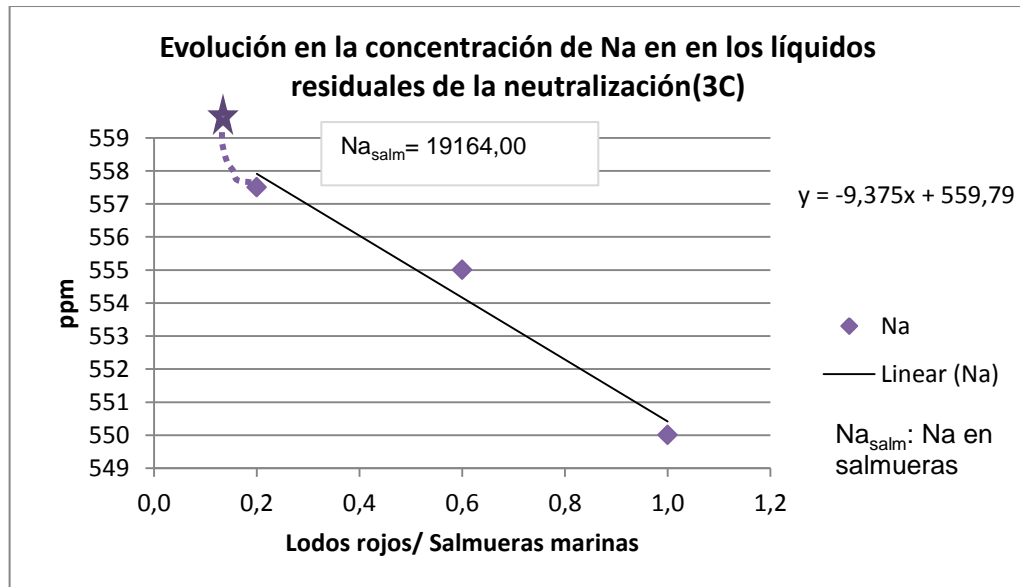


Fig. 41 Evolución en la concentración de Na en el líquido residual de las neutralizaciones a la laguna 3C

El comportamiento para ambas lagunas es similar respecto, a la variación en las concentraciones de las especies estudiadas en el líquido remanente del proceso de neutralización, mostrando una disminución progresiva de la concentración de la especie a medida que aumenta la relación LR/SM como se observan en las figuras 36,37,38,39,40 y 41, así que estas especies pasan a formar parte del sólido, por adsorción o precipitación de nuevos sólidos como es el caso de la hidrotalcita y la halita. Al observar las figuras 17 y 18, en estas superposiciones se observa como inicialmente las muestras no manifiestan poseer halita en su composición y una vez estos sólidos son neutralizados muestran una nueva fase mineral de halita. Igualmente sucede con la hidrotalcita al observar los datos de concentración de Mg este aumenta considerablemente en la fase carbonática, debido a la formación de este mineral, (ver fig. 30 y 31) igualmente se observan nuevas señales de este mineral en el caso de la neutralización de la laguna 3B (ver fig. 17).

Concentración de Ca:

El comportamiento de calcio es contrario al de los elementos hasta ahora discutidos. Antes de la neutralización los valores de Ca en las salmueras son bastante bajos tal y como se muestra en la figura 24. Luego de la neutralización se observa un aumento progresivo de esta especie a medida que aumenta la relación lodos rojos/ salmueras marinas (figuras 42 y 43). En la extracción secuencial de Tessier se determinó que este elemento se encuentra asociado principalmente a carbonatos y como ión intercambiable. De lo anterior parece deducirse que a medida que se incorpora lodo rojo a la mezcla, el calcio presente en el sólido es intercambiado por otros cationes y pasa a la fase líquida remanente, indicando que para esta especie es más estable permanecer en el líquido remanente que formar una nueva fase mineral como se observan en las figuras 42 y 43.

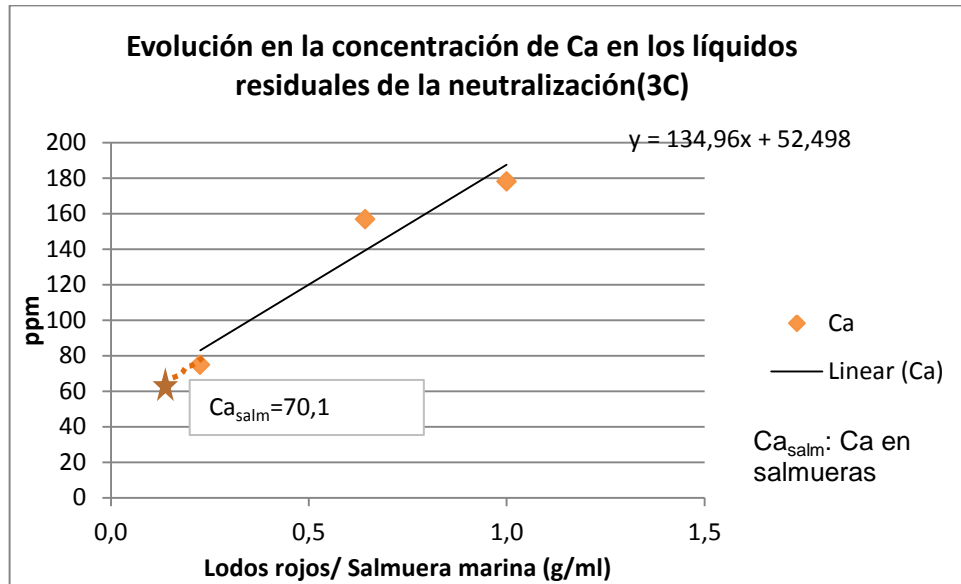


Fig. 42 Evolución en la concentración de Ca en el líquido residual de las neutralizaciones a la laguna 3B

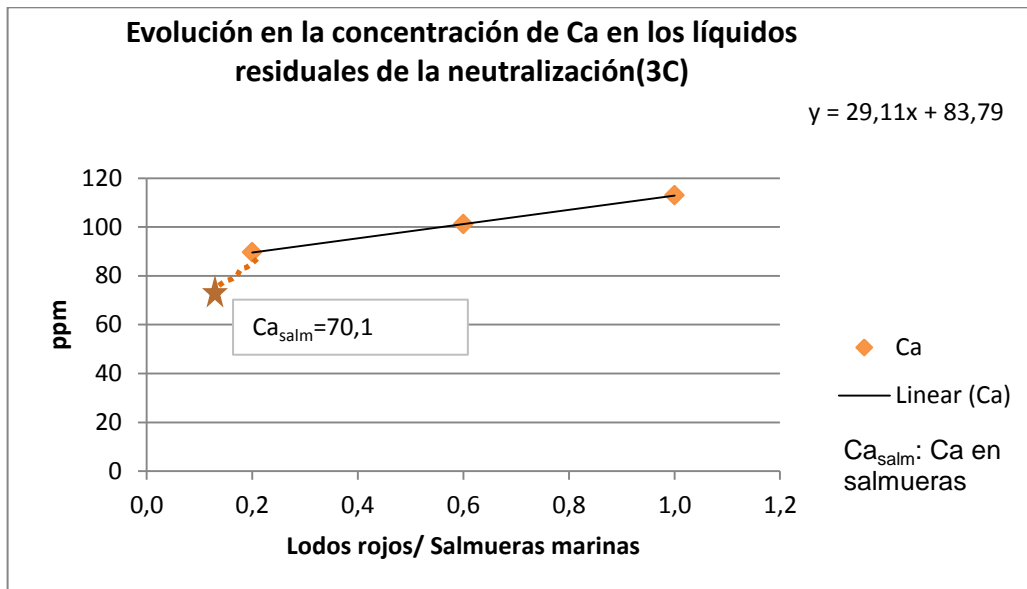


Fig. 43 Evolución en la concentración de Ca en el líquido residual de las neutralizaciones a la laguna 3C

CONCLUSIONES

La relación óptima de neutralización de los lodos rojos con salmueras marinas es la relación 5/25, para ambas lagunas con un pH de 6,68 en la laguna 3B y un pH de 6,67 para la laguna 3C.

Para fines industriales es conveniente utilizar las relaciones 70/25 ya que se obtuvieron valores menores a 8 unidades de pH para ambas lagunas (7,5 laguna 3B y 7,45 laguna 3C) los cuales son valores permitidos por la normativa ambiental para el depósito de desechos, además la utilización de esta relación permite neutralizar mayor volumen de lodos rojos con menor cantidad de salmueras marinas lo que traduce en menores costos por la adquisición de salmueras y por el transporte de la mismas .

La variación del pH en los lodos rojos después de la neutralización con salmueras marinas se mantiene prácticamente invariable hasta los 30 días, con algunos periodos de reversión que no superan las 0,5 unidades de pH.

La neutralización de los lodos rojos con salmueras marinas, genera nuevas fases sólidas como las hidrotalcitas ($Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), halita (NaCl) carbonatos ($MgCO_3$) y sólidos cristalinos con estructuras parecidas a la espinela ($MgAl_2O_4$), periclasa (MgO), y magnesioferrita ($Mg(Fe)_2 O_4$).

Las concentraciones elementales de los cationes K^+ , Mg^{2+} y Na^+ , aumentan en la fracción sólida de los lodos rojos una vez estos han sido neutralizados, mientras que la concentración de Ca^{2+} aumenta en la fracción líquida o líquido residual después de la neutralización indicando que posee más afinidad hacia esta fracción.

RECOMENDACIONES

Para posteriores investigaciones es conveniente realizar el estudio de aniones, realizando igualmente una extracción secuencial.

Para obtener mejores resultados es conveniente realizar la digestión completa de las muestras neutralizadas y sin neutralizar.

Puede ser conveniente realizar pruebas de remediación de suelos y revegetación una vez estos lodos han sido neutralizados.

Realizar pruebas de toxicidad en plantas con germinación de semillas, y con pruebas biológicas.

BIBLIOGRAFÍA

- Agrawal, A., Sahu, K.K., Pandey, B.D., 2004. *Solid waste management in non-ferrous industries in India*. Resources, Conservation and Recycling 42, 99–120.
- Aluminio Argentino. (2012). *Proceso Bayer*. [En Línea]. Recuperado el 3 de octubre de 2012, de: http://www.aluar.com.ar/es/aluminio.php?id_categoria=55
- Antunes, M., da Conceicao, F., Navarro G. (2011). *Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações*. International workshop advances in cleaner production. Sao Paulo, Brazil 1-10.
- Baidu, (2007) *Red Mud*. [en línea]. Recuperado el 5 de octubre de 2012, en: <http://baike.baidu.com/view/268802.htm>
- Barrantes J. (2011). *Estudio de los lixiviados del lodo rojo usando yeso para la neutralización y la evaluación de su toxicidad mediante la germinación de la semilla de Lycopersicon esculentum (Tomate)*. Trabajo de Grado. Caracas:UCV.
- Brown, T. (2004). *Química la Ciencia Central*. México: Editorial Pearson Prentice Hall.
- Castells, X. (2000). *Reciclaje de Residuos Industriales*. Madrid: Editorial Diaz de Santos.
- Chandra, R. S., Kishore, R., Chandra, R. B.(2010). *Neutralization of red mud using CO2 sequestration cycle*. *Journal of Hazardous Materials*, 179 (2010), 28-34.
- Coca, P. (2004). *Manual del Aluminio*. Barcelona: Editorial Reverté
- Cornelis, K., Cornelius S. (2003). *Manual de Mineralogía*. Barcelona: Editorial Reverté.
- CVG Bauxilum. (2012). *Procesos*. [en línea]. Recuperado 14 de noviembre de 2012, en: <http://www.bauxilum.com/es/procesos>.
- Díaz, R. (2012). *Reporte de laboratorio*. CVG Bauxilum.

- Fernandes, C. (2012). *Estudio de enmiendas sobre lodos rojos*. Trabajo de Maestría. Caracas: UCV.
- Fernández, R. (2011). *Obtención de Cloruro de Sodio por electrocristalización a partir de una salmuera marina*. Trabajo de Grado. Anzoátegui: UDO.
- Grafe, M., Klauber, C. (2010). *Bauxite residue issues: IV. Old obstacles and new pathways for in situ residue bioremediation*. *Hidrometallurgy*, 108 (2011) 46-59.
- Güçlü, K., Apak, R., 2000. *Modeling of copper (II), cadmium (II), and lead (II) adsorption on red mud from metal-EDTA mixture solutions*. *Journal of Colloid and Interface Science* 228 (2), 238–252.
- Hanahan, C., Mc Conchie, D., Pohl, J., Creelman, M. (2004). *Chemistry os sea wáter neutralization of bauxite refinery resiués (red mud)*. *Environmental engineering science*, 21(2), 125-138.
- Hufnagel, W. (1992), *Manual del Alúminio*. España: Editorial Reverté.
- ISO 10390. 1994. *Soil quality, Determination of pH*. International Organization for Standardization, Genève, Switzerland, 5 p.
- ISO 11265. 1994. *Soil quality – Determination of the specific electrical conductivity*. International Organization for Standardization, Genève, Switzerland. 4 p.
- Johnston, M., Clark, M., McMahon, P., Ward, N. (2010). *Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization*. *Journal of Hazardous Materials* 182, 710-715.
- Khaithan S., Dzombak D., Lowry G. (2009c). *Neutralization of Bauxite Residue whit acidic fly ash*. *Environmental engineering science*, 26 (5), 873-881.
- Klauber (2010). *Bauxite residue issues: II. Options for residue utilization*. *Journal Hydrometallurgy*. 108 (2011) 11-32
- Liu, W., Yang, J., Xiao, B. (2009) *Review on treatment and utilization of bauxite residues in China*. *International Journal of Mineral Processing*, 93 (3-4), 220-231.

- Lo Mónaco S. (1984) *Caracterización geoquímica de perfiles de meteorización lateríticos pertenecientes al yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, Edo. Bolívar*. Trabajo de ascenso. Caracas: UCV.
- Menzies, N., Fulton, I., Morrel, W. (2004). *Seawater neutralization of alkaline bauxite residue and implications for revegetation*. Journal of Environmental Quality, 33, 1877-1884.
- Menzies, N., Fulton, I., Kopittke, R., Kopittke, P. (2010). *Fresh water leaching of alkaline bauxite residue after sea neutralization*. Journal of Environmental Quality, 33, 1877-1884
- Mendez, H. (2008). *Diseño y aplicación de herramientas para control de sedimento como indicador de sustentabilidad, en CVG Bauxilum, mina Pijiguaos, Edo. Bolívar*. Trabajo de Pasantías. Caracas: UCV.
- Palmer, S. Frost, R. (2009). *Characterisation of bauxite and seawater neutralised bauxite residue using XRD and vibrational spectroscopic techniques*. Journal Mater Science, 44, 55-63.
- Palmer, s., Nothling, M., Kathleen, H., Frost, R. (2010) *Thermally activated seawater neutralised red mud used for the removal of arsenate, vanadate and molybdate from aqueous solution*. Journal of Colloid and Interface Science, 342 (2010) 147–154
- Paradis, M., Duchesne, J., Lamontagne, A., Isabel, D. (2007). *Long-term neutralization potential of red mud bauxite whit brine amendment for neutralisation of acidic mine tailings*. Applied Geochemistry, 22, 2326- 2333.
- Paramguru, R., Rath, P., Misra, V. (2005). *Trends in red mud utilization – a Review*. Mineral Processing & Extractive Metall Rev, 26, 1-29.
- Peng, F., Liang K., Shao, H., Hu, A. (2005). *Nano-crystal glass-ceramics obtained by crystallization of vitrified red mud*. Chemosphere 59 (6), 899 -903.
- PDVSA Intevep (1997) *Código Geológico de Venezuela*. Documento en Línea. Disponible en: <http://www.pdv.com/lexico/museo/minerales/aluminio.htm>
- Pontikes, Y. (2005). *Bayer Process*. [en línea]. Recuperado el 16 de octubre de 2012, en: <http://www.redmud.org/Production.html>

- Rubinos, D. (2008). *Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos*. Documento en línea. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10347/2492>
- Santini, T., Hinz, C., Rate, A., Carter, C., Gilkes, R. (2011). *In situ neutralisation of uncarbonated bauxite residue mud by cross layer leaching with carbonated bauxite residue mud*. Journal of Hazardous Materials. 194 (2011) 119-127.
- Santini, T., Fey, M. (2011). *Synthesis of hydrotalcite by neutralization of bauxite residue mud leachate with acidic saline drainage water*. Applied Clay Sciences. 55 (2012) 94-99.
- Sharpe, A. (1993). *Química Inorgánica*. España: Editorial Reverté.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (2005). *Fixed and volatile solids ignited at 550°C*. American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. 21st Edition. 2005. Port City Press, Baltimore, Maryland, p. 2-59.
- Russell, E., Will, A., Vild, A., (1989). *Condiciones y desarrollo de las plantas según Russel*. Ediciones Mundi Prensa, Madrid
- U.S. Geological Survey (2012). *Mineral Commodity Summaries 2012*. Virginia: U.S. Geological Survey.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979). *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*. Analytical chemistry. Vol. 51 (7), 844 – 851
- Tossiani, T., Fernades, M., (2010). *Neutralización de lodos rojos provenientes de la planta Bauxilum*. Jornadas de Investigación y Extensión Facultad de Ciencias.
- Venalum. (2006). *Potencial del Aluminio como motor de desarrollo de la economía venezolana*. [en línea]. Recuperado 12 de noviembre de 2012, en: http://www.venalum.com.ve/aluminio_id/potencial_aluminio/potencial_del_aluminio.pdf
- Veras (2011). *Potential use of natural red mud as pozzolan for Portland cement*. Journal Material Research. 14(1) 60-66.

Wong, J. Ho, G. (1994). *Sewage sludge as organic ameliorant for revegetation of fine bauxite refining residue*. Resources, Conservation and Recycling 11(1-4), 297 – 309.

APÉNDICES

Apéndice 1: Masas de lodos rojos (LR) y salmueras marinas utilizadas para la neutralización

Tabla 1A. Masa de lodos rojos 3B (LR3B) y salmueras marinas (SM) utilizadas para la neutralización.

Relación	Masa (g) LR 3B(+/- 0,001)	Masa (g) SM 25 mL (+/- 0,001)	Masa (g) de 25mL H ₂ O
5/25	5,000	30,971	0
10/25	10,006	31,088	0
15/25	15,002	31,025	0
20/25	20,004	31,412	0
25/25	25,000	31,015	0
50/25	50,134	31,318	25,004
70/25	69,484	31593	25,002

(LR3B) y salmueras marinas (SM) utilizadas para la neutralización.

Tabla 1B. Masa de lodos rojos 3C (LR3C) y salmueras marinas (SM) utilizadas para la neutralización.

Relación	Masa (g) LR 3B(+/- 0,001)	Masa (g) SM 25 mL (+/- 0,001)	Masa (g) de 25 mL H ₂ O
5/25	5,000	31,128	0
10/25	10,011	31,138	0
15/25	15,006	31,148	0
20/25	20,000	31,256	0
25/25	25,014	31,996	0
50/25	50,079	31,388	25,000
70/25	69,937	31,140	24,998

Apéndice 2: Variación de pH de los lodos rojos a lo largo de 30 días.

Tabla 2A. Variación del pH de los lodos rojos de la laguna 3B hasta las 72 h. (Periodo de agitación)

Relaciones	3B 5/25.		3B 10/25.		3B 15/25.		3B 20/25.		3B 25/25.		3B 50/25.		3B 70/25.
tiempo (t)	pH	t	pH	t	pH	t	pH	t	pH	t	pH	t	pH
0	10,91	0	10,91	0	10,91	0	10,91	0	10,91	0	10,91	0	10,91
30	6,03	30	6,63	30	6,58	30	6,62	30	6,68	30	6,4	30	6,44
60	6,76	60	6,68	60	6,73	60	6,66	60	6,7	60	6,47	60	6,53
90	6,8	90	6,67	90	6,73	90	6,69	90	6,69	90	6,52	90	6,56
120	6,8	120	6,67	120	6,76	120	6,66	120	6,71	120	6,5	120	6,55
1050	6,34	1050	6,29	1050	6,43	1050	6,19	1050	6,4	180	6,62	180	7,7
1110	6,38	1110	6,3	1110	6,43	1110	6,23	1110	6,43	240	7,72	240	7,61
2250	6,43	2250	6,41	2250	6,48	2250	6,27	2250	6,47	1470	7,48	1470	7,48
2310	6,45	2310	6,42	2310	6,47	2310	6,28	2310	6,57	1530	7,49	1530	7,47
2370	6,4	2370	6,4	2370	6,49	2370	6,26	2370	6,45	1590	7,47	1590	7,42
2430	6,37	2430	6,4	2430	6,4	2430	6,27	2430	6,6	1650	7,46	1650	7,52
2490	6,42	2490	6,41	2490	6,4	2490	6,28	2490	6,59	1710	7,29	1710	7,18
2550	6,41	2550	6,42	2550	6,42	2550	6,27	2550	6,58	3090	7,26	3090	7,13
3270	6,42	3270	6,39	3270	6,41	3270	6,26	3270	6,57	3150	7,25	3150	7,15
3330	6,4	3330	6,39	3330	6,39	3330	6,42	3330	6,57	4290	7,36	4290	7,15
3390	6,42	3390	6,42	3390	6,39	3390	6,41	3390	6,57	4350	7,36	4350	7,15
3420	6,41	3420	6,41	3420	6,41	3420	6,4	3420	6,51	5490	7,36	5490	7,15
4860	6,43	4860	6,43	4860	6,4	4860	6,38	4860	6,49	5550	7,36	5550	7,15
5580	6,45	5580	6,51	5580	6,39	5580	6,36	5580	6,6	5610	7,36	5610	7,15
5560	6,48	5560	6,5	5560	6,51	5560	6,5	5560	6,62	5670	7,36	5670	7,15

Tiempo en minutos = t

Tabla 2B. Variación del pH de los lodos rojos de la laguna 3B desde los 3 a los 30 días (Periodo de no agitación)

Relaciones	3B 5/25.		3B 10/25.		3B 15/25.		3B 20/25.		3B 25/25.		3B 50/25.		3B 70/25.
tiempo	pH	t	pH	t	pH	t	pH	t	pH	t	pH	t	pH
7000	6,74	7000	6,76	7000	6,78	7000	6,78	7000	6,9	5730	7,36	5730	7,15
8440	6,73	8440	6,74	8440	6,76	8440	6,77	8440	6,91	7170	7,36	7170	7,15
9880	6,72	9880	6,73	9880	6,77	9880	6,63	9880	6,92	8610	7,36	8610	7,15
18520	6,45	18520	6,62	18520	6,55	18520	6,55	18520	6,72	17250	7,36	17250	7,15
27160	6,4	27160	6,5	27160	6,62	27160	6,65	27160	6,67	25890	7,36	25890	7,15
35800	6,5	35800	6,69	35800	6,66	35800	6,69	35800	6,7	34530	7,36	34530	7,15
44440	6,68	44440	6,72	44440	6,77	44440	6,77	44440	6,88	43170	7,36	43170	7,15

Tiempo en minutos = t

Tabla 2C. Variación del pH de los lodos rojos de la laguna 3C hasta las 72 h. (Periodo de agitación)

Relaciones	3C 5/25.		3C 10/25		3C 15/25		3C 20/25		3C 25/25.		3C 50/25.		3C 70/25.
tiempo	pH	t	pH	t	pH	t	pH	t	pH	t	pH	t	pH
0	10,83	0	10,83	0	10,83	0	10,83	0	10,84	0	10,84	0	10,84
30	6,24	30	6,74	30	6,84	30	6,82	30	6,76	30	6,48	30	6,43
60	6,63	60	6,82	60	6,8	60	6,79	60	6,73	60	6,37	60	6,3
90	6,65	90	6,78	90	6,78	90	6,7	90	6,64	90	6,45	90	6,37
120	6,66	120	6,76	120	6,75	120	6,75	120	6,74	120	6,46	120	6,42
1050	6,32	180	6,73	180	6,71	180	6,77	180	6,75	180	6,55	180	6,39
1110	6,33	240	6,77	240	6,75	240	6,77	240	6,78	240	6,54	240	7,4
2250	6,35	1080	6,37	1080	6,4	1080	6,5	1080	6,8	1470	7,84	1470	7,69
2310	6,35	1140	6,33	1140	6,31	1140	6,44	1140	6,74	1530	7,62	1530	7,57
2370	6,33	1200	6,31	1200	6,28	1200	6,43	1200	6,7	1590	7,64	1590	7,61
2430	6,33	1260	6,27	1260	6,26	1260	6,43	1260	6,46	1650	7,61	1650	7,58
2490	6,32	2100	6,16	2100	6,32	2100	6,39	2100	6,33	1710	7,68	1710	7,69
2550	6,33	2160	6,14	2160	6,35	2160	6,38	2160	6,32	3090	7,47	3090	7,63
3270	6,51	2220	6,15	2220	6,34	2220	6,38	2220	6,29	3150	7,36	3150	7,75
3330	6,49	3660	6,24	3660	6,39	3660	6,36	3660	6,3	4290	7,47	4290	7,56
3390	6,51	3720	6,23	3720	6,38	3720	6,38	3720	6,3	4350	7,36	4350	7,59
3420	6,48	3780	6,25	3780	6,37	3780	6,36	3780	6,29	5490	7,34	5490	7,63
4860	6,5	5520	6,29	5520	6,45	5520	6,4	5520	6,31	5550	7,37	5550	7,56
5580	6,49	5580	6,32	5580	6,42	5580	6,43	5580	6,3	5610	7,38	5610	7,7
5560	6,49	5620	6,3	5620	6,43	5620	6,41	5620	6,33	5670	7,3	5670	7,52

 Tiempo en minutos = t

Tabla2D. Variación del pH de los lodos rojos de la laguna 3C desde los 3 a los 30 días (Periodo de no agitación)

Relaciones	3B 5/25.		3B 10/25.		3B 15/25.		3B 20/25.		3B 25/25.		3B 50/25.		3B 70/25.
tiempo	pH	t	pH	t	pH	t	pH	t	pH	t	pH	t	pH
7000	6,44	7060	6,18	7060	6,4	7060	6,4	7060	6,33	5730	7,35	5730	7,53
8440	6,38	8500	6,19	8500	6,35	8500	6,32	8500	6,3	7170	7,42	7170	7,6
9880	6,54	9940	6,23	9940	6,47	9940	6,49	9940	6,4	8610	7,43	8610	7,58
18520	6,86	18580	6,62	18580	6,78	18580	6,86	18580	6,76	17250	7,35	17250	7,62
27160	6,74	27220	6,57	27220	6,73	27220	6,81	27220	6,75	25890	7,32	25890	7,53
35800	6,83	35860	6,42	35860	6,57	35860	6,62	35860	6,57	34530	7,4	34530	7,55
44440	6,67	44500	6,68	44500	6,77	44500	6,86	44500	6,8	43170	7,37	43170	7,59

Tiempo en minutos = t

Apéndice 3: Variación de los parámetros fisicoquímicos a lo largo del tiempo en las mezclas LR/SM

Tabla 3A. Variación de los parámetros fisicoquímicos en las mezclas LR/SM de la laguna 3B

Relación	pH	Conductividad($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Salinidad (ppt)	O ₂ disuelto (% sat)	Temperatura (°C)
0	10,91	69,9	110,5	0,135	24,1
5/25	6,68	132,6	>9999	8,9	24,1
15/25	6,77	115,2	>9999	8,7	24,1
25/25	6,88	110,5	>9999	4,1	24,1
70/25	7,15	165,,0	>9999	2,3	24,1

Tabla 3B. Variación de los parámetros fisicoquímicos en las mezclas LR/SM de la laguna 3C

Relación	pH	Conductividad($\mu\text{s}/\text{cm}$)	Salinidad (ppt)	O ₂ disuelto (% sat)	Temperatura (°C)
0	10,83	73,7	87,5	0,383	24,1
5/25	6,67	146,7	>9999	11,4	24,1
15/25	6,77	112,2	>9999	10,2	24,1
25/25	6,8	95,2	>9999	5,6	24,1
70/25	7,59	176	>9999	1,8	24,1

Apéndice 4: Espectros de difracción de rx para los rodos rojos neutralizados

3B1 neutralizacion 70/25

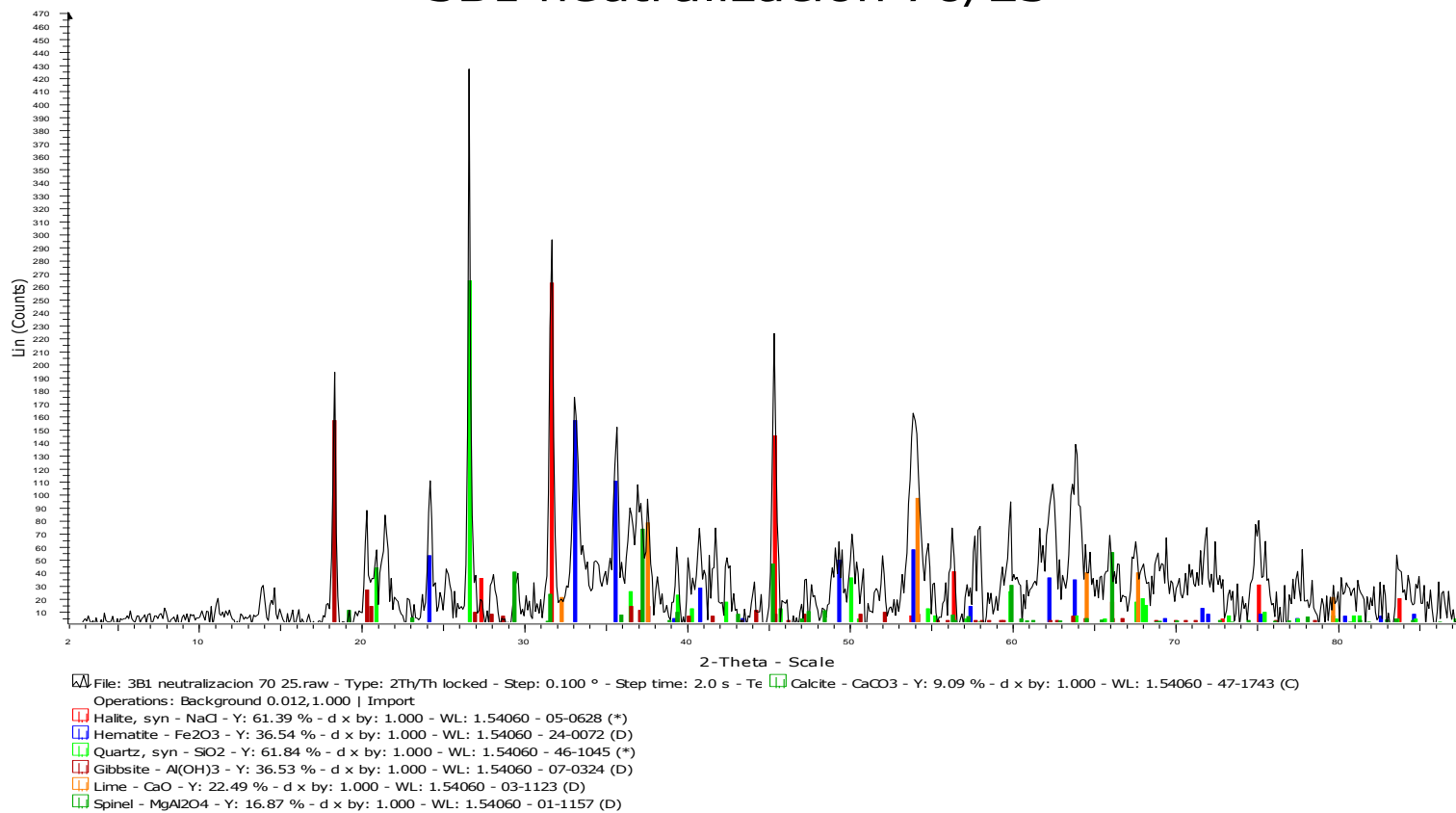


Fig 44. Espectro de LR 3B1 neutralizado en relación 70/25

3B2 neutralizacion 70/25

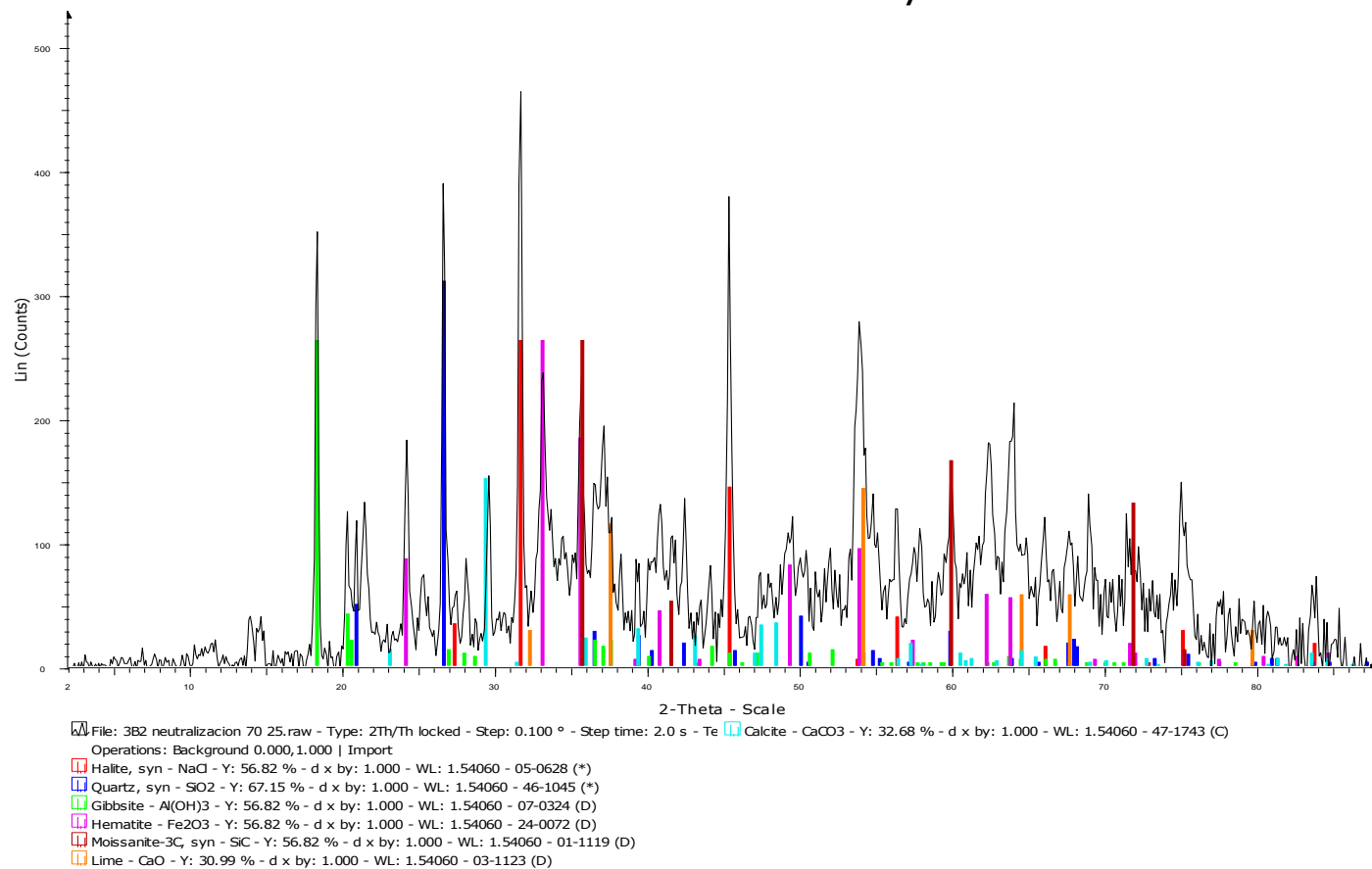


Fig 45. Espectro LR 3B2 neutralizado en relación 70/25

3B3 neutralizacion 70/25

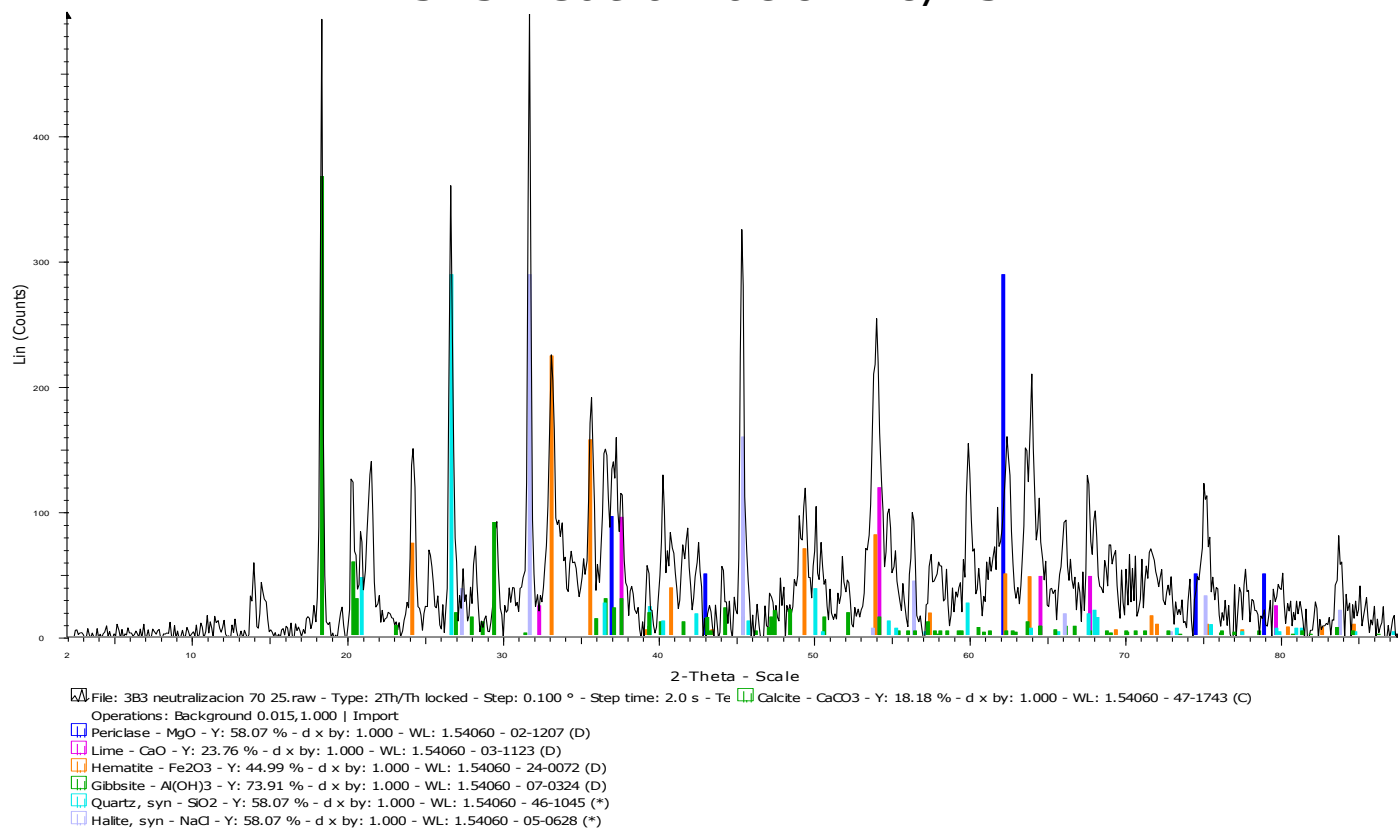


Fig 46. Espectro LR 3B3 neutralizado en relación 70/25

3C1 neutralizacion 70/25

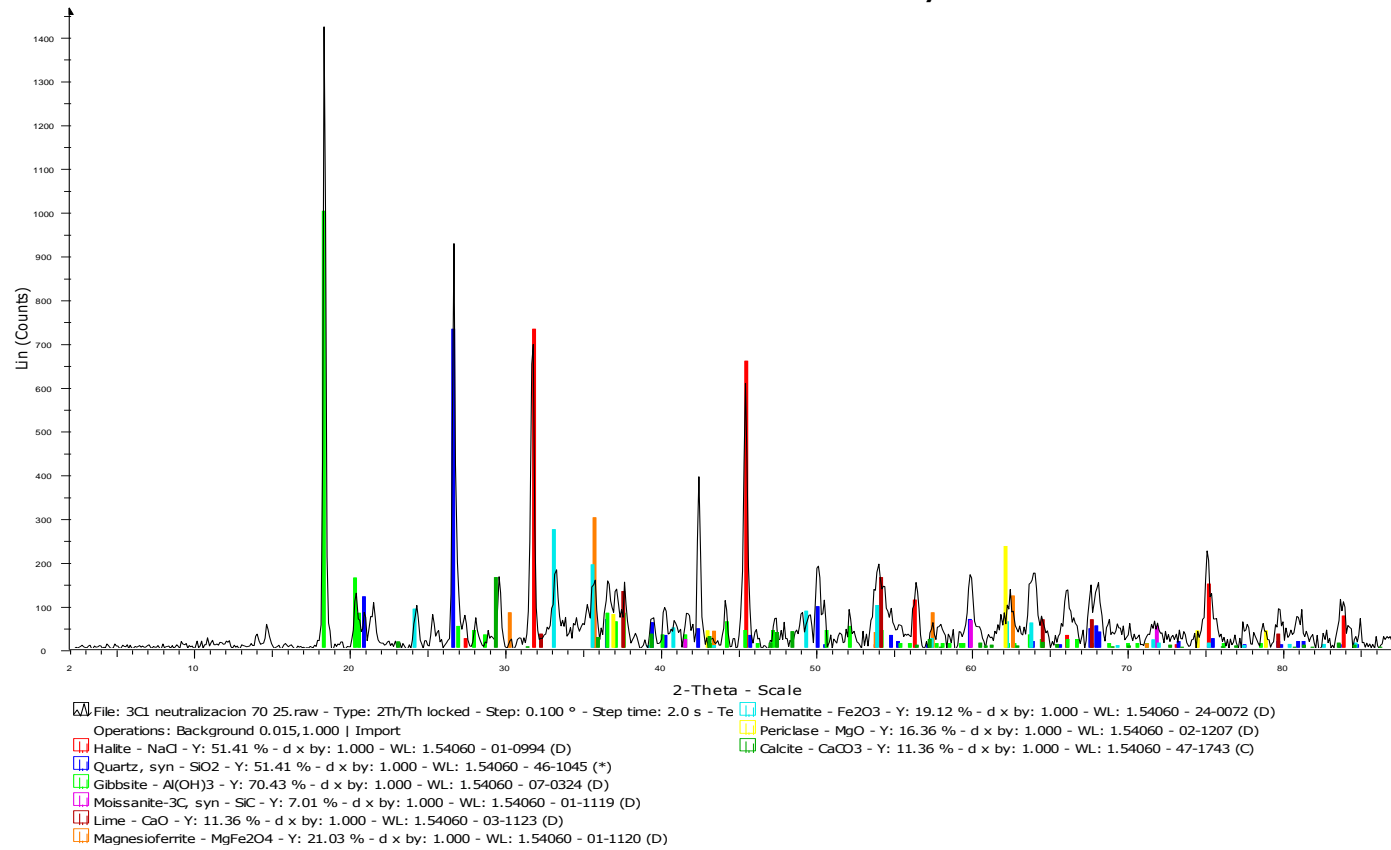


Fig 47. Espectro LR 3C1 neutralizado en relación 70/25

3C2 Neutralizacion 70/25

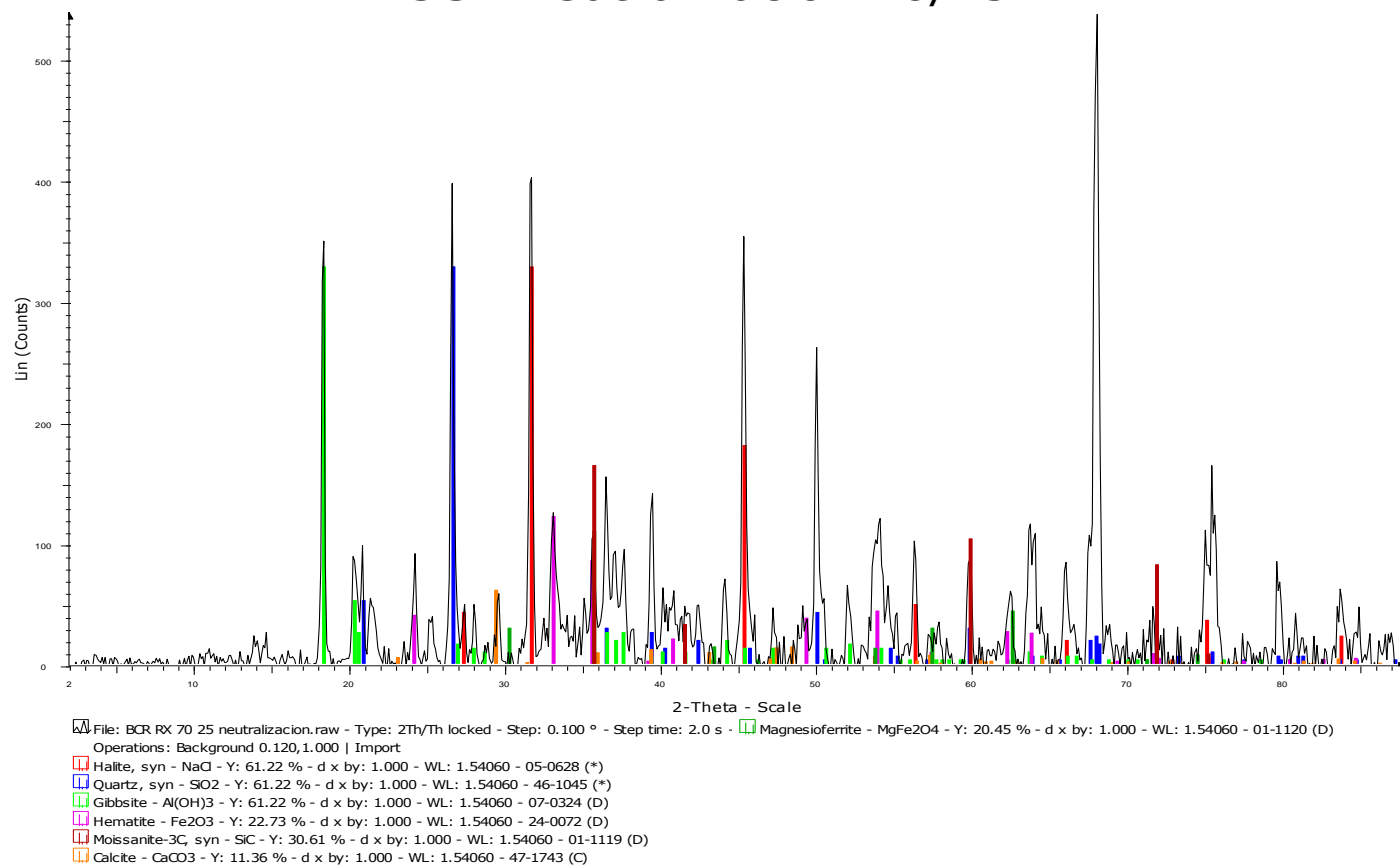


Fig 48. Espectro LR 3C2 neutralizado en relación 70/25

3C3 neutralizacion 70/25

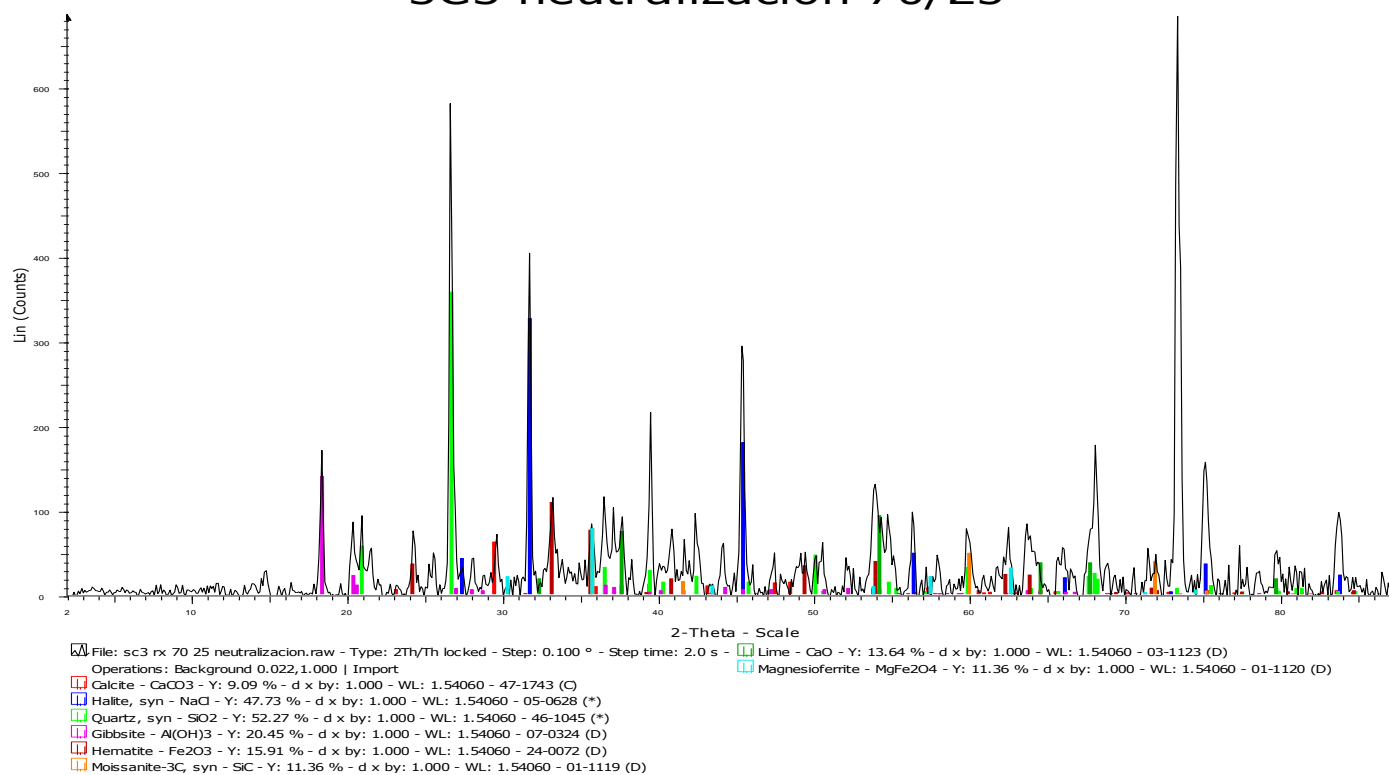


Fig 49. Espectro LR 3C3 neutralizado en relación 70/25

Apéndice 5: Masa de lodos rojos utilizada para la determinación de la humedad y pérdida al rojo.

Tabla 5A. Porcentaje de humedad en las muestras sin neutralizar 3B

Peso del Crisol (+/- 0,001)	Crisol + Muestra (+/-0,001)	Crisol + Muestra seca (105°C) (+/- 0,001)	Muestra (g) (+/- 0,001)	Muestra Seca (g) (+/-0,001)	H2O(g)	Promedio perdido de H ₂ O	Porcentaje de Humedad (%)	Promedio de H ₂ O en la muestra
18,476	20,484	20,359	2,008	1,883	0,125		6,225	
22,046	24,051	23,925	2,005	1,879	0,126		6,284	
21,927	23,940	23,819	2,013	1,892	0,121	0,124	6,011	6,173

Tabla 5B. Porcentaje de humedad en muestras neutralizadas3B (70/25)

Peso del crisol(+/- 0,001)	Peso Muestra (+/- 0,001)	Peso Crisol + Muestra 105°C(+/- 0,001)	Peso muestra seca(+/- 0,001)	Peso perdido de H ₂ O	Promedio perdido de H ₂ O	Porcentaje de H ₂ O en la Muestra	Promedio de H ₂ O en la muestra
17,522	2,395	19,033	1,511	0,884		36,910	
19,358	2,257	20,77	1,412	0,845		37,439	
19,505	2,16	20,874	1,369	0,791	0,840	36,620	36,990

Tabla 5C. Porcentaje de humedad en las muestras sin neutralizar 3C

Peso del Crisol(g) (+/-0,001)	Crisol + Muestra (g) (+/-0,001)	Crisol + Muestra seca (105°C)(g) (+/-0,001)	Muestra (g) (+/-0,001)	Muestra Seca (g) (+/-0,001)	H ₂ O(g) (+/-0,001)	Porcentaje de Humedad	Promedio de H ₂ O en la muestra
29,118	31,118	31,030	2,000	1,912	0,088	4,400	
20,810	22,814	22,728	2,004	1,918	0,086	4,291	
21,332	23,335	23,249	2,003	1,917	0,086	4,294	4,328

Tabla 5D. Porcentaje de humedad en muestras neutralizadas3C (70/25)

Peso del crisol (g) (+/-0,001)	Peso Muestra (g) (+/-0,001)	Peso Crisol + Muestra 105°C (g) (+/-0,001)	Peso muestra seca(g) (+/-0,001)	Peso perdido de H ₂ O(g) (+/-0,001)	Promedio perdido de H ₂ O (g) (+/-0,001)	Porcentaje de H ₂ O en la Muestra	Promedio de H ₂ O en la muestra
14,63	2,084	15,766	1,136	0,948		45,489	
22,655	2,382	23,99	1,335	1,047		43,955	
21,425	2,189	22,589	1,164	1,025	1,007	46,825	45,423

Tabla 5E. Porcentaje de compuestos perdidos por ignición en las muestras sin neutralizar 3B

Peso del Crisol (g) (+/-0,001)	Crisol + Muestra (g) (+/-0,001)	Crisol + muestra seca a 105 °C(g) (+/-0,001)	Crisol + muestra sin volátiles(g) (+/-0,001)	Muestra en gramos(+/-0,001)	Volátiles (g) (+/-0,001)	Porcentaje de volátiles	Promedio
18,476	20,484	20,359	20,065	1,883	0,294	14,641	
22,046	24,051	23,925	23,638	1,879	0,287	14,314	
21,927	23,94	23,819	23,526	1,892	0,293	14,555	14,503

Tabla 5F. Porcentaje de compuestos perdidos por ignición en las muestras neutralizadas 3B (70/25)

Peso del crisol (g) (+/-0,001)	Peso muestra seca (g) (+/-0,001)	Peso Crisol +Muestra 905°C (g) (+/-0,001)	Peso muestra seca a 905°C (g) (+/-0,001)	Peso perdido de volátiles (g) (+/-0,001)	Promedio perdido al rojo (g)(+/-0,001)	Porcentaje perdido al Rojo	Promedio perdido al rojo
17,522	1,511	18,725	1,203	0,308		12,860	
19,358	1,412	20,514	1,156	0,256		11,342	
19,505	1,369	20,61	1,105	0,264	0,276	12,222	12,142

Tabla 5G. Porcentaje de compuestos perdidos por ignición en las muestras sin neutralizar 3C.

Peso del Crisol(g)(+/-0,001)	Crisol + Muestra(g) (+/-0,001)	Crisol + muestra seca a 100° C (g)(+/-0,001)	Crisol + muestra sin volátiles(g) (+/-0,001)	Muestra en gramos(+/-0,001)	Volátiles (g)(+/-0,001)	Porcentaje de volátiles	Promedio
29,118	31,118	31,03	30,763	1,912	0,267	13,35	
20,81	22,814	22,728	22,447	1,918	0,281	14,022	
21,332	23,335	23,249	22,976	1,917	0,273	13,63	13,667

Tabla 5H. Porcentaje de compuestos perdidos por ignición en las muestras neutralizadas 3C (70/25)

Peso del crisol(g)(+/-0,001)	Peso muestra seca(g)(+/-0,001)	Peso Crisol +Muestra 905°C (g) (+/-0,001)	Peso muestra seca a 905°C (g) (+/-0,001)	Peso perdido de volátiles (g)(+/-0,001)	Promedio perdido al rojo (g) (+/-0,001)	Porcentaje perdido al Rojo	Promedio perdido al rojo
14,63	1,136	15,49	0,86	0,276		13,244	
22,655	1,335	23,7	1,045	0,29		12,175	
21,425	1,164	22,332	0,907	0,257	0,274	11,741	12,386

Apéndice 6: Concentración de los elementos Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺ y Na⁺ en los lodos rojos.

Tabla 6A. Concentración de los elementos Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺ y Na⁺ en los lodos rojos.

	Mg (+/-3,14)	Ca	K(+/-2,69)	Na(+/-49,00)
Cationes Solubles 3B sin neturalizar	18,580		85,105	
	18,989		86,358	2085,409
	18,254		85,135	1996,146
	15,368		80,268	2075,848
Promedio	17,798		84,217	2052,468
	Mg(+/-3,03)	Ca	K(+/-65,73)	Na(+/-112,65)
Cationes solubles 3b Neutralizados	1440,658		3289,459	
	1446,408		3250,225	2652,590
	1447,204		3245,225	2494,624
	1446,415		3387,012	2431,471
Promedio	1445,171		3292,980	2526,228
	Mg(+/-0,35)	Ca	K (+/-2,41)	Na (+/-49,90)
Cationes solubles 3C sin neutralizar	141,325		48,197	1497,006
	142,007		42,513	1405,191
	141,587		44,221	1418,112
	141,214		44,284	1498,099
Promedio	141,533		44,804	1454,602
	Mg (+/-265,81)	Ca	K (+/-10,64)	Na (+/-341,9)
Cationes solubles 3C neutralizados	5504,712		4057,136	2773,333
	5372,874		4075,580	2098,039
	5370,501		4079,365	2787,208
	4899,402		4079,399	2784,458
Promedio	5286,872		4072,870	2610,760
	Mg (+/-1,57)	Ca (+/-36,21)	K (+/-0,83)	Na (+/-5,17)
Cationes Intercambiables sin neutralizar 3B	75,998	3733,689	86,235	
		3697,548	88,245	1792,610
		3742,963	87,514	1786,210
		3774,258	86,248	1796,456

	73,357	3699,941	87,596	
	73,200	3784,021	87,753	
Promedio	74,185	3738,737	87,265	1791,759
	Mg (+/-2,65)	Ca (+/-162,03)	K (+/-57,94)	Na (+/-1,48)
Cationes Intercambiables neutralizados 3B	693,159	2653,630	2365,257	1088,249
	698,322	2284,536	2364,258	
		2198,026	2298,942	
		2432,842	2344,589	1087,843
	697,258	2337,784	2368,456	
	699,124	2457,753	2236,546	
		2433,520	2236,753	
		2652,510	2265,159	1085,493
Promedio	696,966	2431,325	2309,995	1087,195
	Mg (+/-2,13)	Ca (+/-1,45)	K (+/-2,18)	Na (+/-5,17)
Cationes Intercambiables sin neutralizar 3C	42,587	1963,675	77,807	1347,056
	41,780	1965,212	73,146	1390,280
	45,815	1966,444	77,129	1386,649
		1966,579	79,744	
		1963,548	77,840	
		1963,444	77,572	
Promedio	41,773	1964,817	77,206	1374,662
	Mg(+/-12,05)	Ca (+/-56,04)	K (+/-22,0)	Na (+/-0,84)
Cationes Intercambiables neutralizados 3C		1137,6582	858,5018	1240,663
	867,229	1179,7429	846,4286	
	869,568	1126,3092	839,6694	
	867,258	1102,4260	882,1516	
		1013,0477	826,8170	
		1159,4060	885,0932	1242,295
		1185,7184	856,9863	1241,093
	892,025	1094,7783	829,3919	
Promedio	874,020	1124,8858	853,1300	1241,350
	Mg (+/-2,25)	Ca (+/-2,00)	K (+/-4,66)	Na (+/-21,63)
Carbonatos 3B sin Neutralizar	200,877	6029,002	105,612	

	196,415	6029,341	105,602	
		6024,218	116,820	3024,150
	198,034	6028,777	105,605	
		6028,369	105,220	3066,577
		6029,584	104,999	3052,700
Promedio	198,442	6028,215	107,310	3047,809
	Mg (+/-17,7)	Ca (+/-21,64)	K (+/-29,80)	Na (+/-8,06)
Carbonatos 3B Neutralizados	7124,612	2837,958	1194,898	
		2850,889	1134,688	3383,650
		2835,258	1108,930	3368,894
		2831,443	1116,185	3385,459
	7137,295	2834,647	1164,362	
		2868,110	1153,634	3385,875
	7137,548	2884,378	1174,928	
	7166,461	2879,816	1168,111	
Promedio	7141,479	2852,812	1151,967	3380,969
	Mg (+/-1,34)	Ca (+/-66,10)	K (+/-6,06)	Na (+/-21,64)
Carbonatos 3C sin neutralizar		2777,263	100,197	1830,944
		2623,841	110,165	1855,954
	327,928	2610,528	99,216	
	325,255	2679,606	99,885	
	327,113	2679,447	97,017	
		2599,998	91,529	1812,851
Promedio	326,765	2661,781	99,668	1833,250
	Mg (+/-42,04)	Ca (+/-5,29)	K (+/-33,40)	Na (+/-4,31)
Carbonatos 3c Neutralizados		836,955	1166,316	1772,015
		838,072	1179,531	1777,300
		849,118	1190,645	1776,522
	5293,6594	837,221	1108,911	
	5201,5429	838,454	1195,565	
	5250,5862	830,727	1112,073	
	5281,8395	843,156	1152,261	
		839,001	1174,865	1768,018
promedio	5256,907	839,088	1160,021	1773,464
	Mg (+/-0,7)	Ca	K (+/-3,2)	Na (+/-5,7)
Digestión 3B sin neutralizar	132,302		391,863	

			392,859	1706,203
			392,250	1706,531
			396,338	1716,258
	131,731		391,954	
	133,210		386,194	
Promedio	132,414		391,910	1709,664
	Mg (+/-1,5)	Ca	K (+/-2,18)	Na (+/-12,32)
Digestión 3B neutralizado			306,570	1212,013
	194,952		301,954	
			309,739	1241,263
			306,585	1215,432
			306,223	1216,095
	195,064		305,240	
	198,008		308,357	
	194,826		304,811	
			306,293	1212,423
Promedio	195,712		306,197	1219,445
	Mg (+/-0,31)	Ca	K (+/-1,54)	Na (+/-1,44)
Digestión 3C sin neutralizar			248,528	1333,359
	26,294		245,427	
			245,035	1332,142
			246,753	1335,029
	26,523		244,313	
	26,918		247,058	
Promedio	26,578		246,186	1333,510
	Mg (+/-0,84)	Ca	K (+/-8,33)	Na (+/-1,85)
Digestión 3C neutralizado			557,293	1285,423
	130,678		556,626	
			557,970	1281,446
			557,342	1281,833
			557,821	1281,950
	131,723		554,269	
	131,604		557,541	
	129,915		551,996	
Promedio	130,980		556,357	1282,663

Apéndice 7: Patrones para los lodos rojos

Tabla 7A. Curva 1 de calibración para Mg

Concentración ppm	0,05	0,1	0,2	0,5
Absorbancia	0,033	0,112	0,244	0,584

Tabla 7B. Curva 2 de calibración para Mg

Concentración ppm	0,1	0,2	0,5	1,25	2,5
Absorbancia	0,010	0,040	0,128	0,354	0,684

Tabla 7C. Curva de Calibración para Ca.

Concentración ppm	1	2	2,5	5	10
Absorbancia	0,042	0,076	0,095	0,182	0,356

Tabla7D. Curva de calibración para K

Concentración ppm	0,5	1	2,5	3,75	5
Absorbancia	1656	3590	9121	13673	18065

Tabla7E. Curva de calibración para Na

Concentración ppm	0,5	1	2,5	3,75	5
Absorbancia	3689	6822	17093	23487	31401

Apéndice 8: Patrones para las salmueras y residuos.

Tabla 8A. Curva de calibración para Mg

Concentración ppm	0,5	1,25	2,5	5
Absorbancia	0,100	0,247	0,469	0,874

Tabla 8B. Curva de calibración para Ca

Concentración ppm	1	2	2,5	5	10
Absorbancia	0,042	0,076	0,095	0,182	0,356

Tabla 8C. Curva de calibración para K

Concentración ppm	0,5	1,25	2,5	3,75
Absorbancia	5446	11122	16929	22725

Tabla 8D. Curva de calibración para Na

Concentración ppm	0,5	1	1,25	2,5
Absorbancia	3169	6484	7484	15733

Apéndice 9: Análisis estadístico de los datos para las soluciones extraídas de Tessier.

Tabla 9A. Análisis estadístico de los datos para las soluciones obtenidas por la metodología de Tessier modificada

Mg						
Cat. intercambiables sin neutralizar	Concentración obtenida	Promedio	Desviación estándar	Coeficiente de variación		
R1	42,59					
R1	41,78					
R3	45,81	43,39	2,13	4,92		
Patrón de referencia	Concentración teórica	Concentración obtenida	Promedio	Desviación estándar	CV	% de incertidumbre
R1	26,50	27,20				
R2	26,50	27,22				
R3	26,50	27,20	27,21	0,01	0,04	2,67
Ca						
Cat. intercambiables sin neutralizar	Concentración obtenida	Promedio	Desviación estándar	CV		
R1	1963,68					
R1	1965,21					
R3	1966,44					
R4	1966,58					

R5	1963,55					
R6	1963,44	1964,82	1,46	0,07		
Patrón de referencia	Concentración teórica	Concentración obtenida	Promedio	Desviación estándar	CV	% de incertidumbre
R1						
R2						
R3						
Na						
Cat. intercambiables sin neutralizar	Concentración obtenida	Promedio	Desviación estándar	Coefficiente de variación		
R1	1240,66					
R1	1242,30					
R3	1241,09	1241,3503	0,84602912	0,068153939		
Patrón de referencia	Concentración teórica	Concentración obtenida	Promedio	Desviación estándar	CV	% de incertidumbre
R1	6,12	6,50				
R2	6,12	6,50				
R3	6,12	6,50	6,50	0,00	0,01	6,16
K						
Cat. intercambiables sin neutralizar	Concentración obtenida	Promedio	Desviación estándar	CV		

R1	77,81					
R1	73,15					
R3	77,13					
R4	79,74					
R5	77,84					
R6	77,57	77,21	2,18	2,83		
Patrón de referencia	Concentración teórica	Concentración obtenida	Promedio	Desviación estándar	CV	% de incertidumbre
R1	1,05	1,17				
R2	1,05	1,17				
R3	1,05	1,17	1,17	0,00	0,05	11,02

Apéndice 10: Análisis estadístico de los datos para las salmueras marinas y los líquidos residuales.

Tabla 10A. Análisis estadístico de los datos para las salmueras marinas y los líquidos residuales.

LR/SM 3B	K	Mg	Na	Ca	LR/SM 3C	K	Mg	Na	Ca
0,2	23,98	385	614,5	74,84	0,2	23,65	399,1	557,5	89,64
0,2	23,99	385,1	614,5	74,838	0,2	23,655	399	557,46	89,64
0,2	23,97	384,9	614,4	74,8	0,2	23,6	399	555,49	89,64
Promedio	23,98	385,00	614,47	74,84	Promedio	23,64	399,03	556,82	89,64
Des.Est	0,00816	0,08165	0,04714	0,001	Des.Est	0,03041	0,057735	1,149101	0
CV	0,03405	0,021208	0,007672	0,001336	CV	0,12868	0,014469	0,20637	0
0,6	17,75	229	555	156,77	0,6	19,33	300	555	101,19
0,6	17,77	229,1	554	156,79	0,6	19,37	299,5	555,01	101,187
0,6	17,73	229	555	156,76	0,6	19,345	299,25	554,999	101,198
Promedio	17,8	229,0	554,7	156,8	Promedio	19,3	299,6	555,0	101,2
Des.Est	0,02	0,06	0,58	0,02	Des.Est	0,02	0,38	0,01	0,01
CV	0,113	0,025	0,104	0,010	CV	0,104	0,127	0,001	0,006
1	14,9	194,5	535,1	178,001	1	14,95	250	550,444	112,92
1	14,97	194,51	535	178	1	14,95	253,21	550,01	115,92
1	14,97	194,5	534,9	178	1	14,96	247,78	549,599	108,99
Promedio	14,9	194,5	535,0	178,0	Promedio	14,95	250,33	550,02	112,61
Des.Est	0,033	0,004714	0,08165	0,000471	Des.Est	0,0058	2,7300	0,4226	3,4754
CV	0,22	0,00	0,02	0,00	CV	0,04	1,09	0,08	3,09
SM					Patrón de referencia				
R1	18230,30	100668,90	24520,30	70,10	R1	1,17	27,20	6,50	

R2	18230,45	100669,00	24520,33	70,10	R2	1,17	27,22	6,50	
R3	18230,23	100668,87	24520,30	70,11	R3	1,17	27,20	6,50	
Promedio	18230,3	100668,9	24520,3	70,1	Concentración teórica	1,05	26,50	6,12	
Des.Est	0,11	0,07	0,02	0,01	Promedio	1,14	27,21	6,50	
CV	0,00	0,00	0,00	0,01	Des.Est	0,06	0,01	0,00	
					CV	5,26	0,04	0,01	
					% Incertidumbre	11,02	2,67	6,16	

