

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA Y
MINERALÓGICA DE LODOS ROJOS (BAUXILUM), POSTERIOR A
SU NEUTRALIZACIÓN CON SALMUERAS MARINAS**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre Universidad
Central de Venezuela por la **Br.
Ricmar María José Hernández
Lorenzo** como requisito para aprobar
la asignatura Proyecto Geoquímico II
y optar al título de Licenciada en
Geoquímica.

Caracas, Agosto de 2015

ACTA

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

Prof. Santiago Marrero.

Tutor

Prof. José V Gutiérrez.

Tutor

Prof. Carlos Barrios.

Jurado

Ing. Javier López.

Jurado

RESUMEN

En el presente trabajo se determinó la composición química y mineralógica de los Lodos Rojos generados en la empresa Bauxilum durante la obtención de alúmina, posterior a su neutralización con salmueras marinas provenientes de la Empresa Nacional Salinera (ENASAL), así como también se caracterizó los Lodos Rojos sin tratamiento con la finalidad de evaluar el material de partida y así ver los cambios ocurridos antes y luego de su neutralización.

En principio se llevó a cabo la neutralización de los Lodos Rojos (LR) provenientes de la descarga inmediata de la Planta Bauxilum (Bomba Geho) con salmueras marinas (SM), utilizando una proporción 4:1 LR masa (g)/ SM volumen (mL). Logrando disminuir el pH de 13,03 a 7,69 unidades. Posteriormente se separaron las fracciones líquidas (FL-LRN) y sólidas (FS-LRN) provenientes del Lodo Rojo neutralizado (LRN), y previamente a la neutralización se separaron las fracciones líquidas (FL-LR) y sólidas (FS-LR) provenientes del Lodo Rojo (LR).

Se determinó la composición química en cada una de las fracciones de los Lodos Rojos antes y posterior a su neutralización, así como también a la salmueras marinas, determinando la concentración de algunos elementos mayoritarios y minoritarios, Na, K, Mg, Fe, Al, mediante la técnica de espectroscopia de emisión y absorción atómica con llama; con los resultados obtenidos podemos decir que el contenido de Na en el Lodo Rojo proviene del hidróxido de sodio (NaOH) utilizado en el proceso Bayer, pero la solución de salmueras marinas también contribuye en gran parte en el contenido de Na K y Mg en el Lodo Rojo neutralizado, el contenido de Mg se vio más favorecido en la fracción sólida FS-LRN, generando así la fase mineral hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), por otra parte los resultados indicaron que el contenido de Fe y Al presente en el Lodo Rojo proviene directamente de la bauxita.

Adicionalmente se determinó la concentración de los aniones Cl^- y NO_2^- , empleando la técnica de cromatografía iónica y la concentración de SO_4^{4-} por gravimetría, en las fracciones líquidas del Lodo Rojo (FL-LR), Lodo Rojo neutralizado (FL-LRN) y salmueras marinas (SM). Se obtuvo que las SM y la fracción FL-LRN contienen alto porcentaje de aniones Cl^- y SO_4^{4-} comparado con el obtenido en la fracción FL-LR, por otro lado, en ninguna de las muestras analizadas se detectó el anión NO_2^- .

En cuanto a la composición mineralógica en la fracción sólida del Lodo Rojo (FS-LR), la cual fue determinada por difracción de rayos X, se obtuvo una mineralogía muy compleja por la variedad de fases minerales presentes tales como: gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), cuarzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), calcita (CaCO_3), rutilo (TiO_2) y ussingita ($\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8\text{OH}$), y en la fracción sólida del Lodo Rojo neutralizado (FS-LRN), se observó la presencia de fases minerales tales como: gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), cuarzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), calcita (CaCO_3) y rutilo (TiO_2), estos minerales coinciden con los presentes en la muestra de FS-LR, pero adicionalmente se observa la incorporación de nuevas fases minerales como son: halita (NaCl), brushita ($\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nyerereita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) y la hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Palabras claves: *bauxita, proceso Bayer, alúmina, lodos rojos, neutralización, salmueras marinas, lodos rojos neutralizados.*

DEDICATORIA

A Dios por derramar sus bendiciones
sobre mí y llenarme de su fuerza
para vencer todos los obstáculos
desde el principio de mi vida.

AGRADECIMIENTO

Infinitamente agradecida con Dios por ser mi guía y por permitirme llegar a este momento tan especial en mi vida, por los triunfos y los momentos difíciles que me han enseñado a valorarlo cada día más, y también agradezco a María Francia por haber intercedido con nuestro padre supremo en mi desarrollo intelectual y haberme iluminado mi camino durante toda mi carrera universitaria.

A mis padres, María Lorenzo y Ricardo Hernández, por todo el esfuerzo y sacrificio para brindarme todo el amor, la comprensión, el apoyo incondicional y la confianza en cada momento de mi vida y sobre todo en mis estudios universitarios. Me han dado todo lo que soy como persona, mis valores, mis principios, mi carácter, mi empeño, mi perseverancia y mi coraje para conseguir mis objetivos. Los amo muchísimo.

A mis adorados hermanos MayRi Hernández y Ricardo Hernández, gracias por estar siempre a mi lado acompañándome y apoyándome en todo momento. Los amo.

A toda mi familia, especialmente a mi abuelita Natalia Araque y mi tía madrina Cristina Lorenzo, por consentirme, por el apoyo incondicional brindado y por compartir conmigo buenos y malos momentos.

Inmensamente agradecida con Víctor Fernádes, por la ayuda brindada y su valiosa compañía inclusive en los momentos más difíciles, por ser incondicional conmigo, soportarme, por estar a mi lado durante toda mi carrera universitaria, por motivarme y aconsejarme cuando más lo necesite, incluso más que eso. Muchas gracias, mi amor.

También me gustaría agradecer sinceramente a mis queridos, estimados y apreciados tutores, Santiago Marrero y José Vicente Gutiérrez, por todo el apoyo, esfuerzo, paciencia, comprensión y dedicación brindada. Ambos han sido fundamentales durante la elaboración de esta investigación, a quienes puedo decir de todo corazón GRACIAS.

A mis amigos, Vanessa Da Costa, Luz Luque, Jorge Rodríguez, Dubrazca González, Oriana Gómez, Juan Volcán, Grace Navas, Lismar Guevara, y demás compañeros de estudio, quienes sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento, alegrías y tristezas, gracias por haber estado presente en todo momento y por su apoyo incondicional.

Agradezco a la casa que vence las sombras, la Universidad Central de Venezuela, por haberme aceptado ser parte de ella y abierto las puertas de su seno científico para poder estudiar mi carrera y por ser la casa en la que me he formado como profesional universitario.

Muy agradecida con el Centro Nacional de Tecnología Química (CNTQ), por la ayuda brindada para el financiamiento de este proyecto.

Al Instituto de Ciencias de la Tierra (ICT) y todo su personal, técnico y administrativo. A todos los profesores que allí laboran, en especial al Prof. Ramón Montero, Prof. Patricia Lugo, Prof. Liliana López, Prof. Carlos Barrios, Prof. Salvador Lo Mónaco, Prof. Williams Meléndez y a la Lda. Chaveli Fernández por haber estado siempre a su disposición y por su gran apoyo en todo momento.

Muchas fueron las personas que en forma directa o indirecta y aun sin saberlo, me ayudaron, ya sea poniendo a mi disposición el valor incalculable de sus conocimientos, compartiendo mis dudas y ansiedades, o apoyándome e impulsándome para que siguiese adelante. A todos, gracias totales...

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	1
Objetivo general.....	4
Objetivos específicos.....	4
REVISION BIBLIOGRÁFICA.....	5
Aluminio y sus características, producción y obtención.....	5
METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	27
Etapa de pre-campo.....	27
Etapa de campo.....	27
Etapa de laboratorio.....	29
Etapa de oficina.....	32
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
Neutralización de Lodos Rojos con salmueras marinas.....	33
Parámetros fisicoquímicos (densidad, pH y conductividad eléctrica) del LR, LRN y SM.....	34
Parámetros fisicoquímicos (pH y conductividad eléctrica) del FS-LR, FL-LR, FS-LRN y FL-LRN.....	37
Composición mineralógica del FS-LR y FS-LRN.....	38
Determinación de la concentración de Na, K, Mg, Fe y Al.....	45
Determinación de la concentración de Na.....	46
Determinación de la concentración de K.....	47
Determinación de la concentración de Mg.....	47
Determinación de la concentración de Fe.....	49
Determinación de la concentración de Al.....	50
Determinación de la concentración de Cl^- , NO_2^- y SO_4^{2-}	51
Determinación de la concentración de Cl^-	52
Determinación de la concentración de NO_2^-	53
Determinación de la concentración de SO_4^{2-}	53
CONCLUSIONES.....	55
RECOMENDACIONES.....	57
BIBLIOGRAFÍA.....	58
APÉNDICE.....	64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Producción y reservas mundiales de bauxita (tomado de Bray, 2013).....	8
Tabla 2. Composición química y mineralógica del granito rapakivi (%) (tomado de Bardossy y Aleva, 1990).....	11
Tabla 3. Composición química y elementos traza del granito rapakivi (tomado y modificado de Meyer et al., 2002).....	12
Tabla 4. Composición química expresada en óxidos de Lodos Rojos en CVG Bauxilum (tomado de Díaz, 2012).....	17
Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos (densidad, pH y conductividad eléctrica) del LR, LRN y SM.....	35
Tabla 6. Parámetros fisicoquímicos (pH y conductividad eléctrica), del FS-LR, FL-LR, FS-LRN y FL-LRN.....	37
Tabla 7. Determinación de la concentración de Na en las siguientes fracciones de FL-LR, FL-LRN, FS-LR, FS-LRN y SM.....	46
Tabla 8. Determinación de la concentración de K en las siguientes fracciones de FL-LR, FL-LRN, FS-LR, FS-LRN y SM.....	47
Tabla 9. Determinación de la concentración de Mg en las siguientes fracciones de FL-LR, FL-LRN, FS-LR, FS-LRN y SM.....	48
Tabla 10. Determinación de la concentración de Fe en las siguientes fracciones de FL-LR, FL-LRN, FS-LR, FS-LRN y SM.....	49
Tabla 11. Determinación de la concentración de Al en las siguientes fracciones de FL-LR, FL-LRN, FS-LR, FS-LRN y SM.....	51
Tabla 12. Determinación de la concentración de Cl^{-} en las siguientes fracciones: FL-LR, FL-LRN Y SM.....	52
Tabla 13. Determinación de la concentración de NO_2^{-} , en las siguientes fracciones: FL-LR, FL-LRN Y SM.....	53
Tabla 14. Determinación de la concentración de SO_4^{2-} , en las siguientes fracciones: FL-LR, FL-LRN Y SM.....	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ubicación del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos.....	9
Figura 2. Perfil de lateritas alumínicas de Los Pijiguaos (tomado de Mendoza, 2005 en Mariño, 1997).....	10
Figura 3. El proceso Bayer de obtención de alúmina (tomado de Wao, 2003 en Rubinos, 2007).....	16
Figura 4. Lagunas de almacenamiento de Lodos Rojos (tomado de Google Earth, 2014).....	18
Figura 5. Zona de muestreo (bomba GEHO), CVG Bauxilum (tomado de Google Earth, 2015).....	28
Figura 6. Península de Araya, Salinas de Araya (tomado de Google Earth, 2015).....	28
Figura 7. Esquema de la metodología experimental.....	30
Figura 8. Difractograma de los Lodos Rojos.....	41
Figura 9. Difractograma de los Lodos Rojos neutralizados.....	42
Figura 10. Difractograma de la superposición de los Lodos Rojos con los Lodos Rojos neutralizados.....	43
Figura 11. Difractograma de los Lodos Rojos neutralizados lavados.....	44

ÍNDICE DE APÉNDICES

Apéndice 1. Difractograma del precipitado cristalino generado en la dilución de las perlas de fusión.....	64
Apéndice 2. Masas de Lodo Rojo y salmueras marinas empleadas para la neutralización.....	65
Apéndice 3. Densidad del Lodo Rojo para un volumen de 10,00 ($\pm 0,02$) mL.....	65
Apéndice 4. Densidad del Lodo Rojo neutralizado para un volumen de 10,00 ($\pm 0,02$) mL.....	65
Apéndice 5. Densidad de las salmueras marinas.....	65
Apéndice 6. Masa de Lodo Rojo (LR).....	65
Apéndice 7. Masa del LR correspondiente a la fracción líquida (FL-LR).....	66
Apéndice 8. Masa del LR correspondiente a la fracción sólida (FS-LR).....	66
Apéndice 9. Masa de Lodo Rojo neutralizado (LRN).....	66
Apéndice 10. Masa del LRN correspondiente a la fracción líquida (FL-LRN).....	66
Apéndice 11. Masa del LRN correspondiente a la fracción sólida (FS-LRN).....	66
Apéndice 12. Masas de muestra y fundente empleadas para la preparación de las perlas de fusión.....	67
Apéndice 13. Concentraciones de los patrones empleados para el análisis de Na por emisión atómica, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas.(Línea de Na = 589 nm).....	68
Apéndice 14. Curvas de calibración para el Na, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas.....	68
Apéndice 15. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Na elemental y también de su concentración expresada como Na ₂ O.....	69

Apéndice 16. Continuación del apéndice 15. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Na elemental y también de su concentración expresada como Na ₂ O.....	70
Apéndice 17. Concentraciones experimentales y reales de Na y Na ₂ O, con las incertidumbres asociadas a las mismas.....	71
Apéndice 18. Concentraciones de los patrones empleados para el análisis de K por emisión atómica, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas. (Línea de K = 766,49 nm).....	72
Apéndice 19. Curvas de calibración para el K, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas.....	72
Apéndice 20. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de K elemental y también de su concentración expresada como K ₂ O.....	73
Apéndice 21. Continuación del apéndice 20. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de K elemental y también de su concentración expresada como K ₂ O.....	74
Apéndice 22. Concentraciones experimentales y reales de K y K ₂ O, con las incertidumbres asociadas a las mismas.....	75
Apéndice 23. Concentraciones de los patrones empleados para el análisis de Mg por absorción atómica, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas. (Línea de Mg = 285,21 nm).....	76
Apéndice 24. Curvas de calibración para el Mg, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas.....	76
Apéndice 25. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Mg elemental y también de su concentración expresada como MgO.....	77
Apéndice 26. Continuación del apéndice 25. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Mg elemental y también de su concentración expresada como MgO.....	78
Apéndice 27. Concentraciones experimentales y reales de Mg y MgO, con las incertidumbres asociadas a las mismas.....	79

Apéndice 28. Concentraciones de los patrones empleados para el análisis de Fe por absorción atómica, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas. (Línea de Fe = 302,06 nm).....	80
Apéndice 29. Curvas de calibración para el Fe, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas.....	80
Apéndice 30. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Fe elemental y también de su concentración expresada como Fe ₂ O ₃	81
Apéndice 31. Continuación del apéndice 30. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Fe elemental y también de su concentración expresada como Fe ₂ O ₃	82
Apéndice 32. Concentraciones experimentales y reales de Fe y Fe ₂ O ₃ , con las incertidumbres asociadas a las mismas.....	83
Apéndice 33. Concentraciones de los patrones empleados para el análisis de Al por absorción atómica, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas. (Línea de Al = 309,27 nm).....	84
Apéndice 34. Curvas de calibración para el Al, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas.....	84
Apéndice 35. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Al elemental y también de su concentración expresada como Al ₂ O ₃	85
Apéndice 36. Continuación del apéndice 35. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Al elemental y también de su concentración expresada como Al ₂ O ₃	86
Apéndice 37. Concentraciones experimentales y reales de Al y Al ₂ O ₃ , con las incertidumbres asociadas a las mismas.....	87
Apéndice 38. Sumatoria de elementos mayoritarios expresados en óxidos, contenidos en el Lodo Rojo obtenidos experimentalmente y corregidos.....	87
Apéndice 39. Condiciones de trabajo del equipo de cromatografía iónica (Dionex ICS-200).....	88

Apéndice 40. Concentraciones de los patrones empleados para el análisis de Cl^- y NO_2^- por cromatografía iónica en ppm.....	88
Apéndice 41. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración del ion Cl^-	89
Apéndice 42. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración del ion NO_2^-	90
Apéndice 43. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración del ion SO_4^{2-}	91
Apéndice 44. Continuación del apéndice 46. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración del ion SO_4^{2-}	91

INTRODUCCIÓN

El empleo creciente del aluminio, desde la última década del siglo XIX, ha conllevado a algunos autores a bautizar la actual era como la era del aluminio. A comienzos del siglo XX, la producción mundial se duplicó cada nueve años hasta el año 1950, fue multiplicada por diez de 1950 a 1980 y aumentó un 80% aproximadamente en los últimos veinte años. La producción actual es superior a los 25 millones de toneladas (Orrego, 2002 en Chacón, 2008).

El aluminio es uno de los metales de mayor utilización industrial y doméstica debido a su baja densidad, alta conductividad térmica y eléctrica, buenas propiedades mecánicas cuando se usa aleado, bajo punto de fusión, lo que permite fácilmente su reciclado, y fundamentalmente su estabilidad en condiciones atmosféricas, que permite su empleo en estructuras a la intemperie. Debido a esto el consumo de este elemento se ha ido incrementando cada vez más (Chami, 2001; Chang, 2002; Rubinos, 2007).

Siendo el aluminio el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre, aparece en depósitos formando diversos compuestos, pero el mineral más utilizado del que se extrae en forma económica, hasta el presente, es la bauxita; la cual no es una especie mineralógica definida, y se presenta como formas hidratadas de óxido de aluminio como son: la gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$), boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) y diáspora ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$), que dependen de: a) el número de moléculas de agua de hidratación y b) su estructura cristalina. Por lo tanto, la bauxita es la materia prima utilizada en la actualidad para la obtención del aluminio a nivel mundial (Cornelis y Cornelius, 2003; Rubinos, 2007).

Uno de los yacimientos de bauxita más grande a nivel mundial es el depósito de Los Pijiguaos, ubicado en la zona occidental del Edo. Bolívar, Venezuela (Menéndez y Sarmentero, 1984). Este yacimiento es de extraordinaria importancia, ya que se extrae bauxita de buena calidad del tipo trihidratada

(gibbsitica) y representa una fuente segura de suministro de este mineral por muchos años (CVG Bauxilum, 2014).

La mayor parte de la producción mundial de bauxita se destina a la obtención de alúmina (Al_2O_3) mediante el proceso Bayer, la cual se procesa posteriormente, mediante el método electrolítico Hall-Heroult, para obtener aluminio metálico (Rubinos, 2007).

El proceso de producción de la bauxita proveniente de Los Pijiguaos, está a cargo de la empresa CVG Bauxilum, la cual realiza la explotación a cielo abierto por métodos convencionales, el mineral es transportado mediante transporte fluvial a través del río Orinoco hasta la planta de alúmina (Al_2O_3) en Ciudad Guayana, donde se aplica el proceso Bayer (CVG Bauxilum, 2014); que consiste en lavar, pulverizar y disolver la bauxita en hidróxido de sodio (NaOH) a elevada presión (30 atm) y temperatura (200 - 240°C). El licor resultante contiene una solución de aluminato de sodio (NaAlO_2) y residuos de bauxita no disueltos ricos en hierro, silicio y titanio, que sedimentan en el fondo del tanque y se eliminan, este residuo es denominado Lodo Rojo (LR). La solución de aluminato se bombea a un tanque donde se le añade partículas finas de alúmina trihidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$), para promover la precipitación de alúmina pura (Al_2O_3) (Rubinos, 2007).

El Lodo Rojo es el residuo generado en la producción de alúmina a partir de bauxita. La producción de una tonelada de aluminio metálico requiere dos toneladas de alúmina, las cuales a su vez necesitan cuatro toneladas de bauxita. Por lo tanto, se generan aproximadamente dos toneladas de Lodos Rojos por cada tonelada de aluminio producido (Rubinos, 2007).

Este abundante residuo presenta diversas propiedades que dificultan su vertido y adecuado almacenamiento, ya que es muy peligroso tanto para los ecosistemas como para la salud. Esto como consecuencia de su elevado pH (>13), debido a su alta concentración de hidróxido de sodio (NaOH) (Rubinos, 2007). En la empresa

CVG Bauxilum, los Lodos Rojos son diluidos con agua y bombeados a lagunas bordeadas con diques especiales para su almacenamiento (CVG Bauxilum, 2014), pero desafortunadamente, la descarga continua de estos desechos y la limitada capacidad de almacenamiento en dichas lagunas pueden provocar un desbordamiento y posterior colapso de las mismas, originando impactos negativos para el medio ambiente. Esto se traduce en un problema nacional muy preocupante, por lo que es imprescindible proponer una alternativa para el tratamiento de los Lodos Rojos, debido al aumento en el volumen de estos a través de los años.

Se han desarrollado tratamientos que conlleven a equilibrar estos elevados valores de pH (alrededor de 13 unidades), como la neutralización de los Lodos Rojos con agua de mar, fosfoyeso, dióxido de carbono, salmueras marinas, entre otros, produciendo un material estable, amigable con el ambiente y apto para ser utilizado en otras aplicaciones.

Basado en lo anterior, en este trabajo se propone un estudio químico (mayoritarios y minoritarios) y mineralógico de los Lodos Rojos, posterior a su neutralización con salmueras marinas, con el fin de una vez caracterizados utilizar estos datos para plantear nuevas vías de reutilización, lo cual permitiría por un lado ingresos adicionales a la operadora de bauxita, y también ahorros significativos asociados al almacenamiento de este pasivo ambiental. Por otro lado, desde un punto de vista económico la caracterización química y mineralógica de estos residuos puede ser muy importante, ya que si algunos de los elementos en estudio presentan concentraciones económicamente rentables, el Lodo Rojo podría convertirse en una enorme fuente de metales valiosos, además de reducir la contaminación originada por estos. En este sentido se proponen los siguientes objetivos:

OBJETIVO GENERAL

Determinar la composición química y mineralógica de los Lodos Rojos, generados durante la extracción de alúmina mediante el proceso Bayer, posterior a su neutralización con salmueras marinas.

OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Neutralizar una muestra de lodos rojos proveniente de la descarga inmediata de la Planta Bauxilum (Bomba Geho) con salmueras marinas.
- Determinar la mineralogía en las fracciones sólidas del Lodo Rojo (FS-LR) y del Lodo Rojo neutralizado (FS-LRN).
- Determinar la concentración de Na, K, Mg, Fe, Al en las fracciones sólidas (FS-LR) y líquidas (FL-LR) provenientes del Lodo Rojo (LR) y en las fracciones sólidas (FS-LRN) y líquidas (FL-LRN) provenientes del Lodo Rojo neutralizado (LRN).
- Determinar la concentración de Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-} en las fracciones líquidas del Lodo Rojo (FL-LR) y del Lodo Rojo neutralizado (FL-LRN).

REVISION BIBLIOGRÁFICA

Para cumplir con el desarrollo de los objetivos planteados en este estudio, es necesario describir ciertos aspectos conceptuales relacionados con el mismo, así como también, algunas revisiones bibliográficas asociadas a este, con la finalidad de lograr un mejor entendimiento, comprensión e interpretación de dicho estudio.

ALUMINIO Y SUS CARACTERÍSTICAS, PRODUCCIÓN Y OBTENCIÓN

En 1808, Humprey Davy comprobó la existencia del aluminio, siendo este el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre, constituye el 7,3% (en peso) de la misma. En la naturaleza, sin embargo, sólo se encuentra en forma de combinaciones muy estables con otros materiales (concretamente como silicatos y óxidos) (Rubinos, 2007).

El aluminio, es uno de los minerales más versátiles que se conocen. Presenta una baja densidad ($2,7g/cm^3$), es maleable y un excelente conductor de la electricidad (Chang, 2002). Su resistencia, especialmente a la corrosión atmosférica, peso y ventajas para el medio ambiente, debido a su facilidad para el reciclaje, proporciona un gran potencial competitivo frente a otros metales (Chami, 2001). Uno de los aspectos más importantes de la industria del aluminio, es la posibilidad de reciclado del producto final. Cualquier objeto fabricado con aluminio puede ser reciclado repetidamente (Rubinos, 2007), de aquí se deriva su gran utilidad para la construcción civil y de automóviles, aviones, transmisiones eléctricas y bienes de uso doméstico, entre otros.

La principal mena empleada para la extracción del aluminio es la bauxita, la cual fue identificada por primera vez en 1821 por Berthier, en la ciudad de Les Baux en Francia (Barrand, 1967).

El término “Bauxita” es el término genérico con el que se denomina a una mezcla natural de minerales ricos en óxidos de aluminio, y es la materia prima de la cual se extrae prácticamente toda la alúmina (Al_2O_3) utilizada en la producción de aluminio (Rubinos, 2007). La bauxita no es, por tanto, una especie mineralógica definida, sino una mezcla de minerales, esencialmente constituidas de hidratos de alúmina, de óxido de hierro, de silicato de alúmina y de óxido de titanio (Barrand, 1967). Lo Mónaco (1984) define en términos operacionales a la bauxita como un material que contiene: $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 45\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leq 20\%$, sílice reactiva $< 10\%$ y bajo contenido en materia orgánica y en elementos alcalinos y alcalinotérreos.

Las bauxitas contienen formas hidratadas de óxido de aluminio, presentando tres formas principales dependiendo de: a) el número de moléculas de agua de hidratación y b) su estructura cristalina. Los tres minerales más comunes de la bauxita son gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$), boehmita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$) y diáspora ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O}$). En algunos casos la composición de la bauxita se aproxima a la gibbsita, pero generalmente es una mezcla de gibbsita, boehmita y diáspora (Cornelis Y Cornelius, 2003).

El origen de las bauxitas está ligado a las etapas posteriores del proceso de laterización. Para un mejor entendimiento que permita esclarecer los mecanismos que operan durante la laterización en el ambiente del escudo, Lo Mónaco (2007) propone los siguientes aspectos:

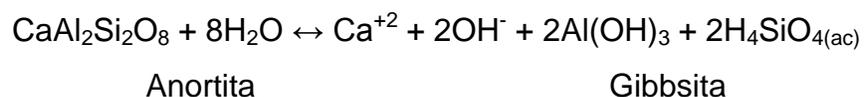
- La meteorización como proceso global que controla la movilidad de las especies químicas en el ambiente superficial.
- La pedogénesis como proceso que determina la presencia de horizontes lateríticos de espesor variable en el perfil.
- El geológico, el cual incluye la situación topográfica del perfil y los efectos que han inducido en el tiempo la actividad tectónica y los cambios climáticos, es decir, su evolución morfológica.

En los trópicos y especialmente en el clima tropical húmedo, la gran precipitación, las altas temperaturas, la vegetación espesa y la gran actividad de organismos y sus productos de degradación, favorecen en gran proporción los procesos de meteorización química, como la hidrólisis y la oxido-reducción. En estos ambientes, el agua constituye el agente de mayor importancia en la alteración de los minerales, mientras que el pH, Eh, densidad de carga (potencial iónico), la materia orgánica y los fenómenos de fijación son factores primordiales que controlan la movilidad de las especies químicas en el ambiente de meteorización (Lo Mónaco, 2007).

De esta manera, bajo condiciones de ambientes tropicales, las rocas son transformadas en forma drástica en productos terminales de la meteorización química. Este proceso, al avanzar va a enriquecer el perfil en fases secundarias estables de hierro y aluminio principalmente, mientras que la sílice es lixiviada junto con los elementos más solubles (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , etc) (Lo Mónaco, 2007).

Gran parte de los minerales primarios formadores de rocas son aluminosilicatos, pero la solubilidad del aluminio a valores de pH comunes en que se realiza la hidrólisis en el ambiente de meteorización es muy baja. En este caso se hace referencia a uno de los tres tipos de reacciones de hidrolisis descrita por Pedro (1966).

- Allitización: Formación de residuo gibbsítico. Todo el aluminio liberado por la hidrólisis forma gibbsita. Ocurre desalcalinización y desilificación total. Cuando el hierro está presente en minerales primarios ferromagnesianos, ocurre ferrallitización y el residuo además de gibbsítico, es ferruginoso. Este tipo de hidrólisis es típica de ambientes bien drenados con una relación agua/roca muy alta.



En resumen, se puede decir que el proceso de laterización conlleva a un enriquecimiento relativo de hierro y aluminio debido a la lixiviación de sílice y cationes alcalinos y alcalinotérreos. Este proceso pedológico es un paso esencial en la formación de bauxitas, pues los materiales que constituyen el perfil laterítico, se encuentran en un estado avanzado del proceso de meteorización, es decir, constituyen la protomena principal para las bauxitas (Lo Mónaco, 2007).

La bauxita es un material abundante, encontrándose principalmente en las regiones tropicales y subtropicales, como por ejemplo en África, India, Sudamérica y Australia. También hay algunos depósitos en Europa (Rubinos, 2007). Las reservas mundiales de bauxita se presentan en la tabla 1.

Tabla1. Producción y reservas mundiales de bauxita (tomado de Bray, 2013).

	Producción minera (ton)		Reservas (ton)
	2011	2012	
Estados Unidos	ND	ND	20.000
Australia	70.000	73.000	6.000.000
Brasil	31.800	34.000	2.600.000
China	45.000	48.000	830.000
Grecia	2.100	2.000	600.000
Guinea	17.600	19.000	7.400.000
Guyana	1.820	1.850	850.000
India	19.000	20.000	900.000
Indonesia	37.100	30.000	1.000.000
Jamaica	10.200	10.300	2.000.000
Kazakhstan	5.500	5.300	160.000
Rusia	5.890	6.100	200.000
Sierra Leona	1.460	1.200	180.000
Suriname	4.000	4.200	580.000
Venezuela	4.500	4.500	320.000
Vietnam	600	300	2.100.000
Otros países	2.850	3.100	2.100.000
Total mundial	259.420	262.850	27.840.000

*ND = no disponible.

El depósito de bauxita de Los Pijiguaos fue descubierto en 1976 por un grupo de geólogos de la Corporación Venezolana de Guayana; y se encuentra en la región de Guayana, especialmente en la zona occidental del Estado Bolívar, Venezuela, entre las localidades de Caicara y Puerto Ayacucho, a unos 35 km del río Orinoco. Este es uno de los yacimientos de bauxita más grandes a nivel mundial (Menéndez y Sarmentero, 1984). (Figura 1).

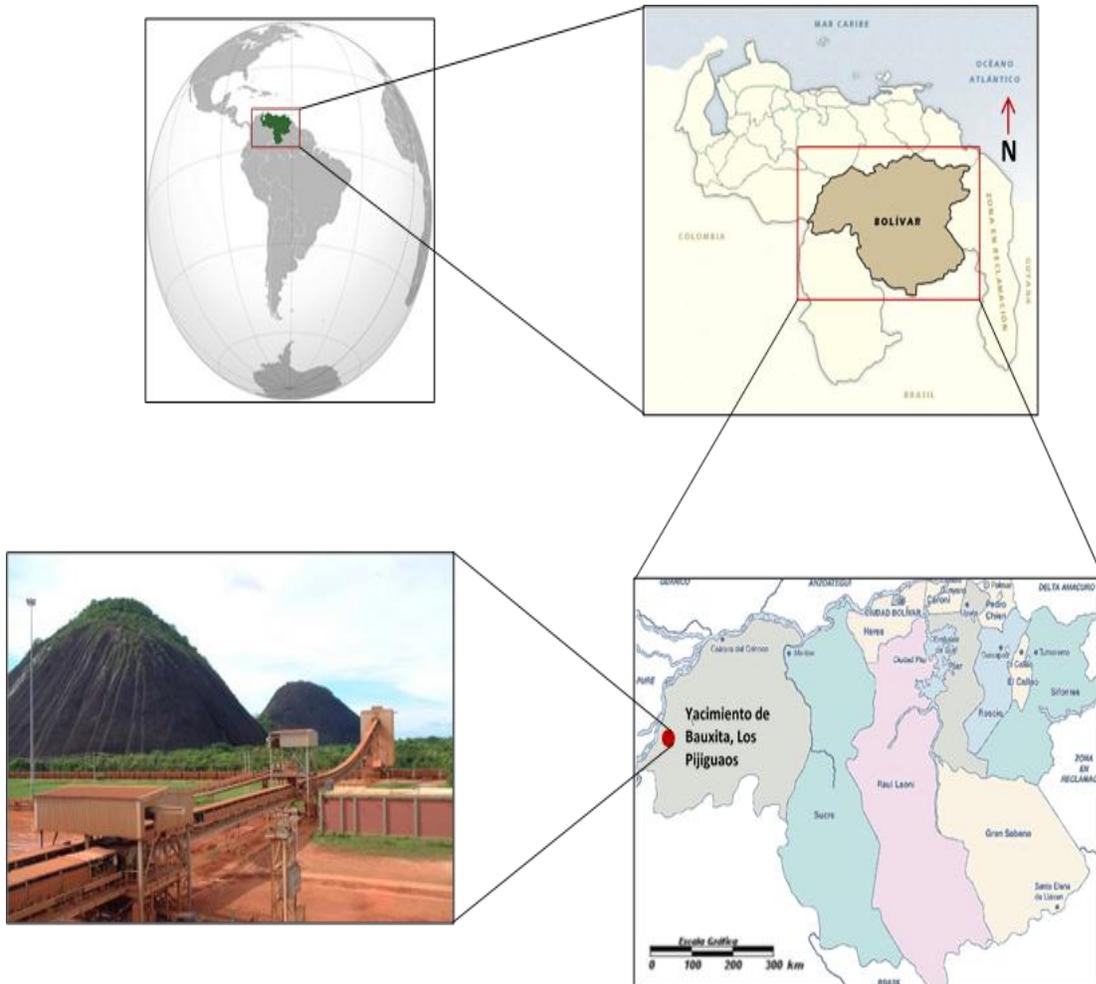


Figura 1. Ubicación del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos.

En Los Pijiguaos el espesor rico en bauxita, que puede ser explotado con rentabilidad, corresponde aproximadamente a los primeros 8 m del perfil laterítico (Menendez et al., 1981; Menéndez y Sarmentero., 1984; Meyer et al., 2002; Mendoza, 2005; Espinoza y Meléndez, 2012). (Figura 2).

ZONAS	SUBZONAS (ESPESOR)	CAPA (ESPESOR)	PROF. (m)	PERFIL	DESCRIPCION	
ZONA DE ACUMULACION	SUELO (0-0,3)	ALLUMAL	0		Suelo con Guijarros de Laterita.	
		LATERITA (2-12m)	1		Costra dura rica en Alúmina y baja en Cuarzo y Sílice reactivo.	
		(MENOR PRINCIPAL DE ESPESOR PROMEDIO 7,8 m)	2			
	SAPROLITO	CAPA DURA (0-5,5 M)	3			Bauxita Pseudopisodítica, rica en Cuarzo disseminado, con capas duras ocasionales ricas en Gipsita y capa suave de Cadinita en la parte inferior.
			4			
		CAPA RICA EN MAT. ARCILLOSO (0,0,8)	5			
			6			
ROCA SAPROLITICA	CAPA MOTEADA	8		Material Arcilloso rico en Cuarzo ("Tigrilo")		
	SAPROLITA	12		Granito Meteorizado rico en Cuarzo y Cadinita		
	PROTO SAPROLITICO	14		Granito Meteorizado y Fracturado		
		16				
ZONA DE ROCA	ROCA FRESCA	"ROCA MADRE"	17		Granito Fresco.	
			20			

Figura 2. Perfil de lateritas alumínicas de Los Pijiguaos (tomado de Mendoza, 2005 en Mariño, 1997).

El Granito de Parguaza constituye la roca parental del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos. Este yacimiento es el depósito de bauxita más importante del país y se encuentra en la superficie de erosión situada entre 600 y 700 m de altura (Menéndez y Sarmentero, 1981; Menéndez et al., 1981; Bardossy y Aleva, 1990; Menéndez y Sarmentero, 1984).

McCandles (1965) menciona al granito del Parguaza como un extenso batolito que ocupa 30000 km² en el noroeste de Guayana. Aflora desde Puerto Páez hasta Los Pijiguaos; y Mendoza (1975), lo considera intrusivo en rocas riolíticas y graníticas del Grupo Cuchivero, cuya edad aproximada es de 1900 ma. (González de Juana et al., 1980).

Mendoza (1972) describe al granito del Parguaza, como un granito biotítico de grano grueso a muy grueso, masivo, con textura rapakivi, rico en feldespato

potásico y hornblenda. Petrográficamente es una roca holofanerocristalina sub-idiomórfica granular de grano muy grueso, inequigranular, maciza con textura rapakivi. Mineralógicamente consiste de cristales ovoides con "anillos" alternos de microclino-pertita (40-50% por volumen) generalmente hacia el núcleo, y plagioclasa sódica (a veces zonada), principalmente oligoclasa (25-30%) hacia los bordes, el cuarzo (10-20%) aparece mayormente como inclusiones en el feldespato potásico y también como grandes cristales sub-idiomórficos. Se observan además biotitas marrones (5-10%) en cristales grandes bien desarrollados fuera de la textura rapakivi, generalmente en desarrollo común con hornblenda (10-15%) verde oscura. Como minerales accesorios el más frecuente es el apatito (0-8%) en cristales euhedrales, los opacos (magnetita e ilmenita) abundan (1-5%). Químicamente este granito se caracteriza por contenidos bajos a moderados de SiO₂, MgO, Na₂O y contenidos moderados a altos de FeO, CaO, TiO₂ y K₂O (PDVSA Intevep, 1997).

Bardossy y Aleva (1990), reportan la composición química y mineralógica de la roca parental granítica del depósito de bauxita Los Pijiguaos, los cuales se observan en la tabla.2.

Tabla 2. Composición química y mineralógica del granito rapakivi (%) (tomado de Bardossy y Aleva, 1990).

ÒXIDOS	I Mendoza (1975)	II Alusuisse (1980)
SiO ₂	69,2	71,1
Al ₂ O ₃	14,7	13,7
Fe ₂ O ₃	1,3	0,6
FeO	2,6	2,2
TiO ₂	0,6	0,4
Na ₂ O	3,3	2,4
K ₂ O	5,1	6,7
MINERALES	III Mendoza (1972)	IV Alusuisse (1980)
Cuarzo	5 – 34	5 – 34
Feldes-K	15 – 55	24 – 55
Plagioclasa	14 – 30	14 – 31
Biotita	2 – 17	2 – 16
Hornblenda	1 - 16	4 – 24

Meyer et al. (2002), en sus estudios de la geometría y anatomía del depósito de bauxita de Los Pijiguaos, reportan un intervalo de valores mínimos y máximos de la composición química y elementos traza del granito de Parguaza. (tabla 3).

Tabla 3. Composición química y elementos traza del granito rapakivi (tomado y modificado de Meyer et al., 2002).

(%)	Máximos	Mínimos
SiO ₂	71,53	68,18
TiO ₂	0,86	0,29
Al ₂ O ₃	14,01	12,52
Fe ₂ O ₃ (T)	6,57	2,26
MnO	0,11	0,03
MgO	0,47	0,18
CaO	1,86	1,09
Na ₂ O	4,57	3,32
K ₂ O	6,18	4,63
P ₂ O ₅	0,18	0,06
LOI	0,43	0,26
(ppm)		
Ba	949	518
Sr	121	92
Rb	290	225
Pb	38	34
Zn	139	46
Th	56,8	9,90
U	8,60	4,00
Zr	745	282
Nb	66	20
Y	280	36
Sc	9,50	4,20
Ga	23	19
La	486	77
Ce	655	208
Nd	298	63,0
Sm	44,8	9,0
Eu	5,53	1,90
Tb	8,20	1,10
Yb	31,2	4,94
Lu	4,52	0,69

El proceso de producción de la bauxita proveniente de Los Pijiguaos, está a cargo de la empresa CVG Bauxilum, constituida en 1977 por la Corporación Venezolana de Guayana y Alusuisse con una capacidad de 2.000.000 t/año de alúmina. Esta empresa se encarga primero en realizar una explotación a cielo abierto por métodos convencionales, posteriormente el mineral es transportado hasta la

planta de alúmina en Ciudad Guayana, mediante el transporte fluvial a través del río Orinoco, donde se aplica el proceso Bayer para asegurar una buena producción y eficiencia en la extracción de una alúmina (Al_2O_3) de alto grado partiendo del mineral de bauxita. (CVG Bauxilum, 2014).

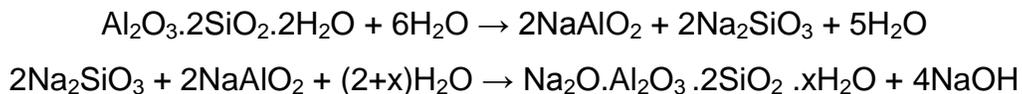
En este sentido, la bauxita metalúrgica es la materia prima base para la producción de alúmina, mediante el proceso Bayer, siendo la bauxita de Los Pijiguaos del tipo trihidratada (gibbsítica). Las más difíciles de procesar son las bauxitas diaspóricas, que requieren concentraciones cáusticas más altas, temperaturas de digestión muy altas (280 - 300 °C) y una co-digestión con cal para extraer la alúmina. Afortunadamente, la mayoría de las bauxitas comerciales son gibbsíticas, boehmíticas o mixtas gibbsíticas-boehmíticas, y por lo tanto son más fáciles de procesar (Rubinos, 2007).

En el proceso Bayer, la bauxita se lava, pulveriza, y disuelve en hidróxido de sodio (NaOH) a elevada presión (30 atm) y temperaturas comprendidas entre los 200 y 240 °C. El licor resultante contiene una solución de aluminato de sodio (NaAlO_2) y residuos de bauxita no disueltos ricos en hierro, silicio y titanio. Estos residuos sedimentan gradualmente en el fondo del tanque y se eliminan. Este residuo se denomina en el ámbito industrial "Lodo Rojo". La solución remanente de aluminato de sodio (NaAlO_2) es bombeada a un tanque de grandes dimensiones, denominado precipitador, en este tanque le añaden partículas finas de alúmina trihidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \times 3\text{H}_2\text{O}$), para promover la precipitación de partículas de alúmina pura (Al_2O_3), a medida que el licor enfría. Las partículas sedimentadas en el fondo del tanque son extraídas y pasan a través de un calcinador rotatorio a 1100° C para eliminar el agua combinada químicamente. El resultado del proceso es un polvo blanco: alúmina pura (Al_2O_3). El hidróxido de sodio (NaOH) se recupera y reutiliza en el proceso (Figura.3) (Rubinos, 2007).

Rubinos (2007), describe los cuatro pasos del proceso Bayer: (1) digestión, (2) clarificación del licor, (3) precipitación del hidrato de alúmina y (4) calcinación de la alúmina.

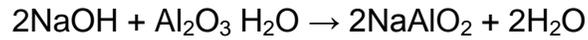
(1) Digestión: comprende a su vez una serie de etapas que son: molienda, desilicación y digestión.

- Molienda: En esta primera etapa fragmentos de bauxita lavada con un tamaño máximo de 20 mm se muelen para mejorar el contacto sólido-líquido durante la digestión. Se añade una disolución reciclada de hidróxido de sodio (NaOH) para producir un lodo susceptible de ser bombeado.
- Desilicación: Los componentes de silicio de la bauxita son atacados químicamente por el hidróxido de sodio (NaOH), provocando pérdidas de alúmina e hidróxido por combinación, para formar un producto sólido denominado producto de desilicación (DSP). Para desilicar el lodo previamente a la digestión, este se calienta y se mantiene a presión atmosférica en bancos de pretratamiento, reduciéndose así el tamaño necesario para tanques y tuberías. La mayor parte de los productos de desilicación pasan a formar parte del lodo residual como aluminosilicatos. La reacción de la caolinita en el proceso de digestión muestra el proceso de desilicación, según las reacciones:



- Digestión: El lodo conteniendo el $(\text{Al}_2\text{O}_3 \times \text{H}_2\text{O})$, se bombea mediante bombas de alta presión a los digestores, generalmente equipados con sistemas de agitación y operando en serie. Al mezclarse con el vapor y la disolución cáustica, la alúmina de la bauxita forma una disolución de

aluminato de sodio, quedando sin disolver impurezas, principalmente óxidos de hierro y titanio, y compuestos de silicio.



Después de la digestión, aproximadamente el 30% (en peso) de la bauxita permanece en suspensión en forma de un lodo rojizo rico en óxidos de hierro y titanio, y silicatos (lodo rojo). El lodo rojo se extrae de los tanques digestores y se enfría haciéndolo pasar a través de una serie de reactores con presiones sucesivamente más bajas.

(2) Clarificación del licor: Después de la etapa de extracción, el licor (que contiene la alúmina disuelta) se separa del residuo insoluble de la bauxita, se purifica y se filtra. El lodo rojo se lava para extraer el hidróxido de sodio (NaOH) que será reutilizado.

(3) Precipitación del hidrato de alúmina: En esta etapa, la alúmina disuelta se recupera del licor cáustico por precipitación cristalina. La alúmina precipita como el trihidrato $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.



El licor rico en alúmina se conduce a los tanques de precipitación, en los cuales se añade alúmina trihidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) cristalina, generalmente con un tamaño de partícula medio o fino, para promover el crecimiento cristalino.

(4) Calcinación de la alúmina: Los cristales de alúmina trihidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) se calcinan para eliminar el agua libre y el agua de cristalización (combinada químicamente). Se emplean temperaturas superiores a los 1100 °C,

generalmente usando gas natural como combustible. Al final se obtiene partículas arenosas de alúmina con un tamaño de aproximadamente 45 μm (90%).

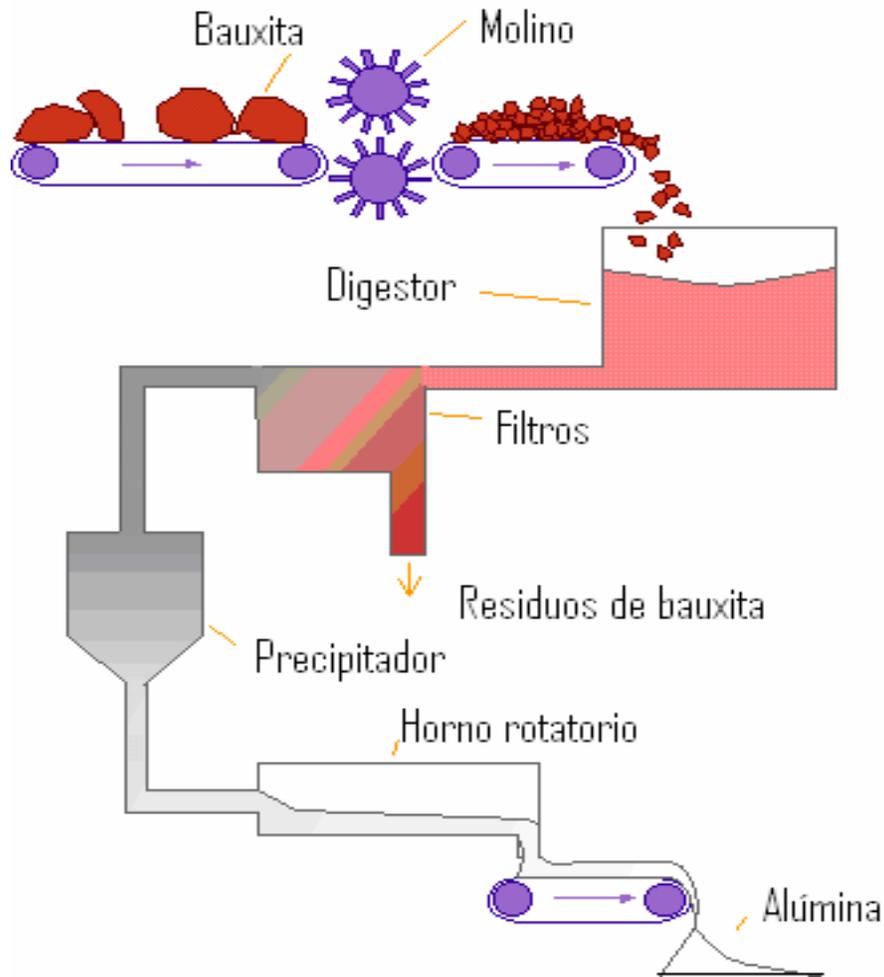


Figura 3. El proceso Bayer de obtención de alúmina (tomado de Wao, 2003 en Rubinos, 2007).

La mayor parte de la producción mundial de bauxita se destina a la obtención de alúmina (Al_2O_3) mediante el proceso Bayer, la cual se procesa posteriormente, mediante el método electrolítico Hall-Heroult, para obtener aluminio (Rubinos, 2007).

Tal y como se observa en los párrafos precedentes, como resultado del proceso Bayer, se obtiene un desecho conocido como “Lodos Rojos”, el cual contiene

todos aquellos componentes de la bauxita que no fueron disueltos en la digestión, además contiene calcio y aluminato de sodio. La producción de una tonelada de aluminio metálico requiere dos toneladas de alúmina, las cuales a su vez necesitan cuatro toneladas de bauxita, debido a la presencia de óxidos de hierro y otras impurezas. Esto significa que se generan aproximadamente dos toneladas de lodo rojo por cada tonelada de aluminio metálico producida. La producción mundial de lodo rojo es de aproximadamente 60 millones de toneladas (en peso seco) por año (Rubinos, 2007).

El lodo rojo, está constituido principalmente por óxidos de hierro, aluminio, silicio y titanio, y en menor cantidad por óxido de calcio y álcalis. Generalmente, también contiene elementos traza como el P, V, Mn, Cr, Mg, Sr, Zn, Zr y Ga (Rubinos, 2007). En la tabla 4 se muestra la composición química de los Lodos Rojos (CVG Bauxilum).

Tabla 4. Composición química expresada en óxidos de Lodos Rojos en CVG Bauxilum (tomado de Díaz, 2012).

Análisis RX (%)	Laguna 3B	Laguna 3C	Bomba Geho
Fe₂O₃	27,1	19,7	17,0
SiO₂	18,5	29,6	27,2
CaO	3,6	1,6	2,3
TiO₂	3,9	3,2	5,7
Na₂O	5,6	3,9	7,2
Al₂O₃	27,1	28,7	29,2

Este residuo, presenta diversas propiedades que dificultan su vertido y almacenamiento, entre las que se incluyen una elevada alcalinidad (pH del orden de 10 o incluso mayor) (Rubinos, 2007). En la empresa, CVG Bauxilum C. A. los lodos rojos son diluidos con agua y bombeados a lagunas bordeadas con diques especiales para su almacenamiento (Figura.4) (CVG Bauxilum, 2014).

La empresa CVG Bauxilum C.A, produce anualmente dos (2) millones de toneladas de alúmina, generando un millón de toneladas de Lodos Rojos. En esta empresa están dispuestas lagunas para almacenar estos residuos. Una vez filtrada la alúmina en el proceso Bayer, generando los lodos rojos, estos son bombeados a través de la Bomba Geho, donde coexisten las fases de licor cáustico (fracción líquida) y los lodos rojos (fracción sólida); los lodos rojos provenientes de esta son trasladados a las lagunas 3B y 3C y el licor cáustico residual es trasladado a las lagunas 2 y 3A (Díaz, 2012).

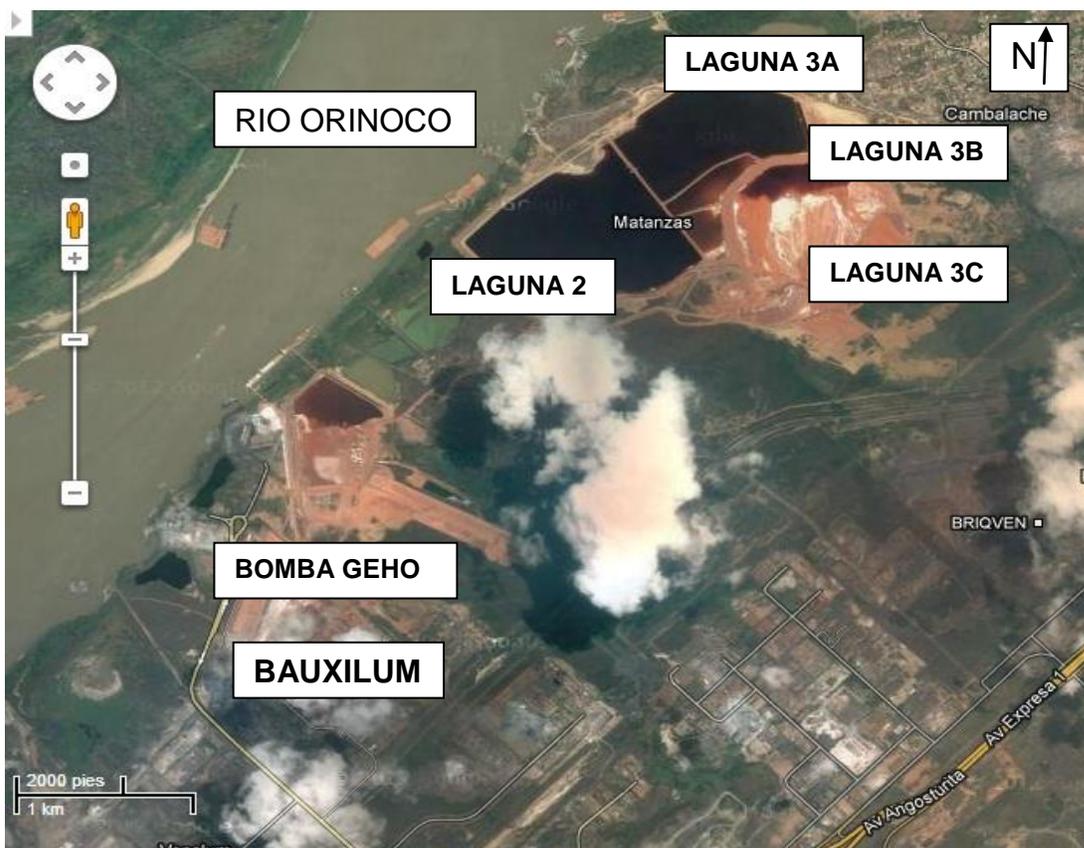


Figura 4. Lagunas de almacenamiento de Lodos Rojos (tomado de Google Earth, 2014).

El almacenamiento de los Lodos Rojos (LR) es complicado, debido a su pH y altas concentraciones de hidróxido de sodio (NaOH). Hoy en día, es creciente tanto la producción de desechos ambientales, como los esfuerzos para la recuperación de las áreas afectadas. Por ello, antes del almacenamiento es recomendable su

neutralización, obteniéndose así modificaciones en sus características en términos de toxicidad y manejo (Tosiani et al., 2010). Por lo tanto se han desarrollado tratamientos que conlleven a equilibrar estos elevados valores de pH (alrededor de 13 unidades), como la neutralización de los Lodos Rojos con agua de mar, fosfoyeso, dióxido de carbono, salmueras marinas, entre otros, produciendo un material estable, amigable con el ambiente y apto para ser utilizado en otras aplicaciones.

Tosiani et al. (2010), exponen los resultados obtenidos sobre la neutralización de LR producidos en Venezuela mediante el uso de agua de mar. Estos autores, realizaron estudios de neutralización de lodos rojos provenientes de la planta de CVG Bauxilum C.A. con agua de mar para su posterior uso como sustrato para la vegetación. Observaron al igual que otros investigadores, 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 y con el tratamiento con agua de mar disminuyó hasta 9,8.

Otros estudios relacionados a la efectividad del agua de mar en el proceso de neutralización de los lodos rojos y su posterior utilidad para la rehabilitación de suelos se han reportado por Menzies et al. (2004), estos estudios demostraron que el pH del residuo de bauxita puede ser notablemente reducido con agua de mar, alcanzándose un pH de aproximadamente 8, lo cual es suficientemente bajo como para permitir el crecimiento de plantas en el residuo neutralizado. Estos autores obtuvieron que la adición de agua de mar permite una mayor disponibilidad de los iones Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ mejorando así el medio de fertilidad de las plantas. Sin embargo, concluyeron que la acumulación de un precipitado, que consiste en hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \times 4\text{H}_2\text{O}$), aragonito (CaCO_3), y piroaurita ($\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \times 4\text{H}_2\text{O}$), puede impedir el uso de agua de mar en la neutralización in situ como práctica de rehabilitación de rutina, indican que tras la

neutralización con agua de mar, el lodo rojo es demasiado salino para apoyar el crecimiento de plantas y requeriría lixiviación con agua dulce antes de la revegetación.

Palmer y Frost (2009), caracterizaron los residuos provenientes de la bauxita de Río Tinto, Paraguay, antes y luego de ser neutralizados con agua de mar. La relación óptima para la neutralización fue de 1:4,5 Lodo Rojo/agua de mar volumen/volumen. Estos autores identificaron la complejidad del lodo rojo en cuanto a sus numerosas fases mineralógicas. Obteniendo las mismas fases minerales para ambos casos, con la excepción de una fase mineral adicional en el lodo rojo neutralizado, la cual corresponde a la formación de hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \times 4H_2O$), donde ocurre la neutralización de OH^- libre con Mg^{2+} , Al y Ca^{2+} para formar hidroxicarbonatos. Otras fases minerales identificadas son bohemita ($AlO(OH)$), cancrinita ($Na_6Ca_2Al_6Si_6O_{24}(CO_3)_2 \times 2H_2O$), whewellitita ($C_2CaO_4 \times H_2O/CaC_2O_4 \times H_2O$), anatasa (TiO_2), calcita ($CaCO_3$), y cuarzo (SiO_2). Observan en sus análisis una disminución en la intensidad de la señal de hematita (Fe_2O_3), pero aún más significativa la de gibbsita ($Al(OH)_3$), y lo atribuyen a una posible fase de transición durante el proceso de neutralización con agua de mar.

Otro estudio de diferentes tipos de neutralización de lodos rojos de la planta CVG Bauxilum usando agua de mar y fosfoyeso fue reportado por Fernández (2012), además de determinar el efecto que puede presentarse cuando los LR ya neutralizados son dispuestos en un suelo de sabana. Con el agua de mar se pudo observar una disminución en las concentraciones de Ca y Mg a medida que aumenta la relación sólido/líquido, esto indica que posiblemente se generan nuevas fases minerales como hidróxidos insolubles ($Mg_3(OH)_6$), carbonatos ($CaCO_3$ y $MgCO_3$) o hidroxicarbonatos ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \times 4H_2O$, $CaAl_2CO_3(OH)_4 \times 3H_2O$). La proporción 5:25 Lodo Rojo (g)/agua de mar (mL) fue la más efectiva, con la que se disminuyó el pH de 11,25 a 9,48. Al determinar el efecto de las mezclas de lodos rojos enmendados con un suelo de sabana, pudo

observarse que el pH cambia de 5,69 (suelo sin mezclas) hasta valores de 9,35 (suelo + lodos rojos enmendados con 5% de fosfoyeso).

Chandra et al. (2010), realizaron ensayos de neutralización de lodo rojos con dióxido de carbono secuestrado, en el laboratorio Nalco, en Orissa, India. En el LR neutralizado se identificaron las siguientes fases minerales: hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), calcita (CaCO_3), rutilo (TiO_2), sodalita ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$), entre otros. Se observó un aumento en la intensidad de la señal de gibbsita y una disminución de las otras fases minerales, además se confirmó la presencia de ilmenita, probablemente debido a la disolución de algunos minerales durante la carbonatación con CO_2 . Con este método de neutralización, se logró disminuir el pH de 11,8 a pH entre 6,8 y 7.

Existen otros estudios muy recientes sobre la neutralización de los Lodos Rojos productos de la extracción de alúmina mediante el proceso Bayer en la empresa CVG Bauxilum con salmueras marinas, con la finalidad de obtener un material con características más adecuadas para su almacenamiento y posibles aplicaciones futuras.

Las salmueras son soluciones acuosas con alta concentración de iones: sodio (Na^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), potasio (K^+), cloruros (Cl^-), sulfatos (SO_4^{2-}) y carbonatos (CO_3^{2-}), 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) (Fernández y Vásquez, 2011).

Las características de las salmueras marinas son parecidas a las del agua de mar, aunque presentan una mayor concentración de iones Mg^{2+} y Ca^{2+} y menor concentración de iones Na^+ y Cl^- . Las mismas presentan una mayor densidad (entre 1,34 – 1,35 g/cm), son generalmente de color transparente, de apariencia aceitosa, con 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 y Vásquez, 2011). Las salmueras marinas (SM) debido a su alta concentración de iones Mg^{2+} y Ca^{2+} presentan una gran ventaja con respecto al agua de mar, en cuanto a la menor cantidad que se requiere de esta para la efectiva neutralización de los LR.

En el año 2010 el Gobierno Bolivariano, a través de PDVSA Industrial asumió las operaciones de producción, distribución y comercialización de las Salinas de Araya y creó la Empresa Nacional Salinera (ENASAL). Las salmueras provenientes de la península de Araya serán las utilizadas en este estudio para neutralizar los lodos rojos (Bauxilum).

Marcano (2013), realizó estudios de la neutralización de la fracción seca de LR de CVG Bauxilum, específicamente de las lagunas 3B y 3C, utilizando salmueras marinas (SM). La proporción de LR/SM óptima para fines industriales fue de 70/25 masa (g)/volumen (mL), con la cual se logró la disminución del pH de 10,91 y 10,84 hasta valores de 7,15 y 7,59, respectivamente para cada laguna. La autora concluye que la neutralización de los lodos rojos con salmueras marinas, genera nuevas fases sólidas como las hidrotalcitas ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \times 4H_2O$), halita (NaCl), carbonatos ($MgCO_3$) y sólidos cristalinos con estructuras parecidas a la espinela ($MgAl_2O_4$), periclasa (MgO) y magnesioferrita ($MgFe_2O_4$). Mientras que Sarmiento (2013), neutralizó los LR específicamente en la salida de la bomba Geho (descarga inmediata) y al producto de su filtración. Donde se obtuvo una fracción líquida, denominada licor caustico (LC) y una fracción sólida, denominada lodos rojos (LR) con pH de 13,8 y 12,5, respectivamente, los cuales disminuyeron a pH cercanos a 8 unidades utilizando una relación LR/SM de 4/1 masa (g)/volumen (mL). En su estudio concluye que la neutralización con salmueras marinas genera la formación de nuevas fases minerales como halita (NaCl), hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), calcita ($CaCO_3$) y sulfato de magnesio hidratado ($MgSO_4 \times 6H_2O$).

Por otra parte Caccamo (2013), realizó el estudio de los efectos de LR neutralizados con salmueras marinas, sobre los parámetros fisicoquímicos del río Orinoco. El LR fue tomado de la bomba Geho de la empresa Bauxilum. Los resultados indicaron que el pH disminuyó de 14,03 unidades a 6,81 para una relación de masa (g)/ volumen (mL) de 5/25 (LR/SM) y 8,1 para la relación 100/25 (LR/SM). La misma concluye que la neutralización de lodos rojos con salmueras da origen a la formación de nuevas fases minerales, tales como: la hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})16.4\text{H}_2\text{O}$), Lazulita ($((\text{Mg,Fe})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2)$), Nyerereita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) y Halita (NaCl), siendo estos minerales los responsables de la disminución del pH en los lodos rojos, por la incorporación de OH^- y $\text{CO}_3^{=}$ en la estructura cristalina. Caccamo (2013), simuló la descarga de una hora de producción en la planta en el volumen mínimo de agua que pasará por la sección transversal del río en ese tiempo, de manera estática; y concluye que todos los parámetros fisicoquímicos del río Orinoco son alterados al ser mezclados con lodos rojos y lodos rojos neutralizados bajo condiciones estáticas de mezcla. Sin embargo, la descarga inmediata de una hora de producción de lodos rojos por parte de la empresa CVG Bauxilum, no afecta de manera notable la mayoría de los parámetros fisicoquímicos estudiados. Las mezclas realizadas del río Orinoco con lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, presentaron concentraciones mayores de Ca y Mg con respecto al río Orinoco sin alterar. Esto puede estar atribuido a la elevada concentración de estos metales presentes en las salmueras marinas no siendo retenidos de forma efectiva por parte de los lodos rojos neutralizados.

Se han publicado varias investigaciones de estudios que se han hecho de lodos rojos generados en la obtención de alúmina (Al_2O_3) en una sola refinería que utiliza bauxita de una mina en particular, de manera que es incierto si los resultados publicados son representativos de la mayoría de los lodos rojos, es por ello que Snars y Gilkes (2009), realizaron un estudio sobre las características de los lodos rojos de 11 refinerías de Australia y del exterior que utilizan bauxita de varias minas y también de lodos rojos que han sido modificados de diversas

maneras. Encontrando que todos los lodos rojos son diferentes aunque los registrados en distintas refineras de bauxita pertenecientes a la misma mina son bastante similares. Estos autores indican que las cantidades de hematita (Fe_2O_3), goethita ($\text{FeO}(\text{OH})$), cuarzo (SiO_2), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$), muscovita ($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$), anatasa (TiO_2) y feldespato, son generalmente heredados de la bauxita y por lo tanto están relacionados con el origen de la misma. La calcita (CaCO_3), sodalita ($\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$), aluminato tricálcico ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$), halita (NaCl) y yeso ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$) generalmente se producen durante el proceso Bayer o por algún tratamiento posterior a su procesamiento. Por lo tanto, es la naturaleza de la bauxita que tiene el mayor efecto sobre los minerales presentes en el lodo rojo aunque también las condiciones del proceso Bayer y cualquier tratamiento posterior adicional influyen en la composición química y mineralógica de los lodos rojos.

Por otro lado, Liu et al. (2007), caracterizaron muestras de lodos rojos de diferentes edades (fresco, 5 y 10 años de edad) que se obtuvieron de las instalaciones de almacenamiento de Zhengzhou Changcheng Aluminium Limited procedentes del proceso Bayer. Observaron que el pH del lodo rojo disminuyó con el tiempo de almacenamiento, siendo el pH del lodo rojo fresco, de 5 años de edad y 10 años de edad 11,58; 10,56 y 9,61, respectivamente. También disminuyó la capacidad de intercambio catiónico. El contenido total de elementos principales contenidos en las muestras de lodos de diferentes edades son: Ca, Fe, Si, Al, Ti, Na, C, Mg y K. Estos autores concluyen que el lodo rojo se compone principalmente de calcita (CaCO_3), perovskita (CaTiO_3), illita ($(\text{Al}_{1,5} \text{Fe}_{0,40} \text{Mg}_{0,20})(\text{Si}_{3,20} \text{Al}_{0,80})\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{K}_{0,57} \text{Na}_{0,004}$), hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4). También es interesante mencionar que hay una tendencia de disminución del contenido de magnetita mientras que el contenido de hematita aumenta al aumentar el tiempo de almacenamiento. Esto sugiere que la conversión de magnetita a hematita puede ocurrir durante el período de almacenamiento de los lodos rojos. (Formula química de la illita según Marshall, 1949).

Numerosos esfuerzos se han dirigido a la reutilización provechosa del lodo rojo, si bien hasta la fecha actual se han encontrado muy pocas soluciones económicamente viables. Sin embargo, el coste del almacenamiento presenta una tendencia progresivamente alcista, por lo que el interés de algunas de las opciones propuestas aumentará en el futuro. En primer lugar, hay propuestas de uso del lodo rojo con muy poco tratamiento previo, por ejemplo: como material de construcción en diques, terraplén de carreteras, cubiertas de vertederos, suelos sintéticos, fertilizante, y en el control de la erosión costera. En segundo lugar, hay opciones para utilizar el lodo rojo con un tratamiento moderado. Por ejemplo, se pueden producir ladrillos añadiendo silicato de sodio a las partículas de lodo rojo, como consecuencia se produce una reacción entre los silicatos de aluminio y los iones sodio, cementando las partículas de lodo. Los ladrillos, solo necesitan ser secados al sol, en lugar de ser tratados en hornos. Otros productos de construcción, como puertas, vigas y postes pueden ser fabricados utilizando lodo rojo. También se ha encontrado que se puede añadir lodo rojo por encima de un 37% en peso en la producción de cerámica vítrea (Rubinos, 2007).

Una de las posibles aplicaciones del Lodo Rojo es que puede usarse para equilibrar el drenaje ácido proveniente de las minas, ya que estos constituyen un problema ambiental, por lo que los autores proponen resolverlo realizando mezclas de los mismos con residuos de bauxita para su neutralización, para ello Paradis et al. (2007), efectuaron estudios sobre el potencial de neutralización de lodos rojos con drenajes ácidos, en la Universidad de Laval, Canadá; los cuales concluyen que el lodo rojo presenta una alta capacidad de neutralización pero a corto plazo; sin embargo considerando la adición de salmueras marinas se observó un incremento en su capacidad de neutralización a largo plazo.

La adecuada ubicación y tratamiento de los residuos tóxicos y peligrosos, es objeto de un interés científico y político creciente, suscitando con frecuencia el debate entre diversos sectores de la sociedad, es por ello que en el trabajo de Rubinos, (2007) se explora la posibilidad de reutilización de un residuo industrial,

el lodo rojo de bauxita, generado en el proceso de obtención de aluminio. El argumento inicial del trabajo es sencillo: la reutilización de un residuo que actualmente se almacena en grandes balsas, con la doble finalidad de reducir la cantidad de residuo almacenado y, al mismo tiempo, aprovechar un recurso. Una vez analizadas las propiedades del material, así como los diferentes usos propuestos y posibles, el trabajo estudia a fondo la posibilidad de reutilización de este residuo en sistemas de contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. Este autor concluye que el lodo rojo es un material cuya composición es dominada por óxidos de Fe, Al y Ti, y su granulometría fina le confiere propiedades potencialmente aprovechables para su incorporación en sistemas de almacenamiento, aislamiento y contención de residuos. Probablemente, la propiedad más interesante del material reside en su elevada capacidad de neutralización de ácidos y de atenuación de metales pesados y metaloides. El mismo autor en su estudio pone de manifiesto que el lodo rojo es un excelente adsorbente de arsénico (V) y mercurio (II). En conjunto, los resultados obtenidos permiten concluir que la utilización del lodo rojo como componente de sistemas de aislamiento de residuos tóxicos y peligrosos es una alternativa de reutilización del residuo posible.

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental propuesta para la ejecución de este estudio y cumplimiento de sus objetivos, consistió en cuatro etapas: pre-campo, campo, laboratorio y oficina.

Etapa de pre-campo: Esta primera etapa consistió en la búsqueda y recolección de toda la información requerida, previa a la salida de campo, como imágenes de satélite, fotos aéreas, cartografía básica, para luego delimitar la zona de estudio y el punto exacto de muestreo, así como también la elaboración de un plan logístico.

Etapa de campo: Esta etapa consistió en el reconocimiento de la zona de estudio y el punto exacto de la toma de muestra (Figura 5), ya que, la muestra de LR fue recolectada en mayo de 2014 por el personal de la empresa CVG Bauxilum, ubicada en Puerto Ordaz, Edo. Bolívar Venezuela, justo en la salida de descarga inmediata (Bomba Geho), la cual consta de una fracción líquida, licor caustico (FL) y una fracción sólida, Lodos Rojos (FS).

Para la neutralización de los LR fueron utilizadas muestras de SM, recolectadas en la Empresa Nacional Salinera (ENASAL), ubicada en la Península de Araya, Municipio Cruz Salmerón Acosta, Edo. Sucre Venezuela, estas fueron tomadas por el Prof. Santiago Marrero y el Prof. José Vicente Gutiérrez, en noviembre de 2013. Para la recolección de estas muestras se utilizaron bidones de polietileno previamente esterilizados y curados con salmueras marinas. Las mismas fueron tomadas, específicamente en la laguna de líquidos residuales (laguna de amargos), las cuales se obtienen, como desechos posteriores al proceso de cristalización y extracción de cloruro de sodio (NaCl) en la industria salinera (Figura 6).

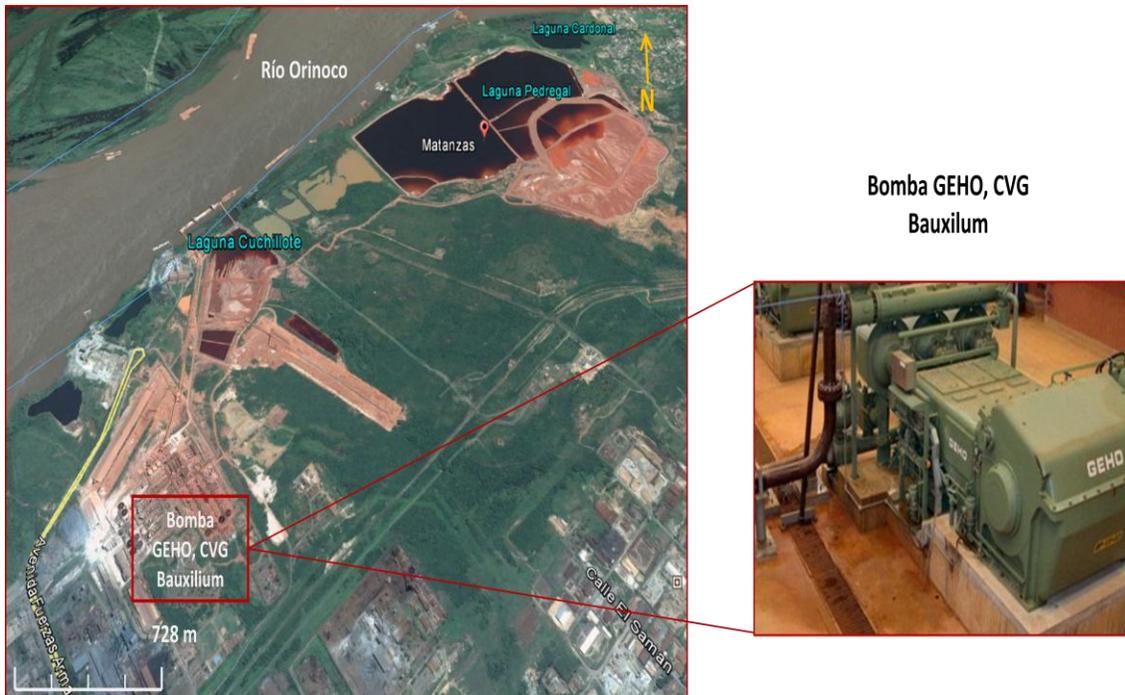


Figura 5. Zona de muestreo (bomba GEHO), CVG Bauxilium (tomado de Google Earth, 2015).

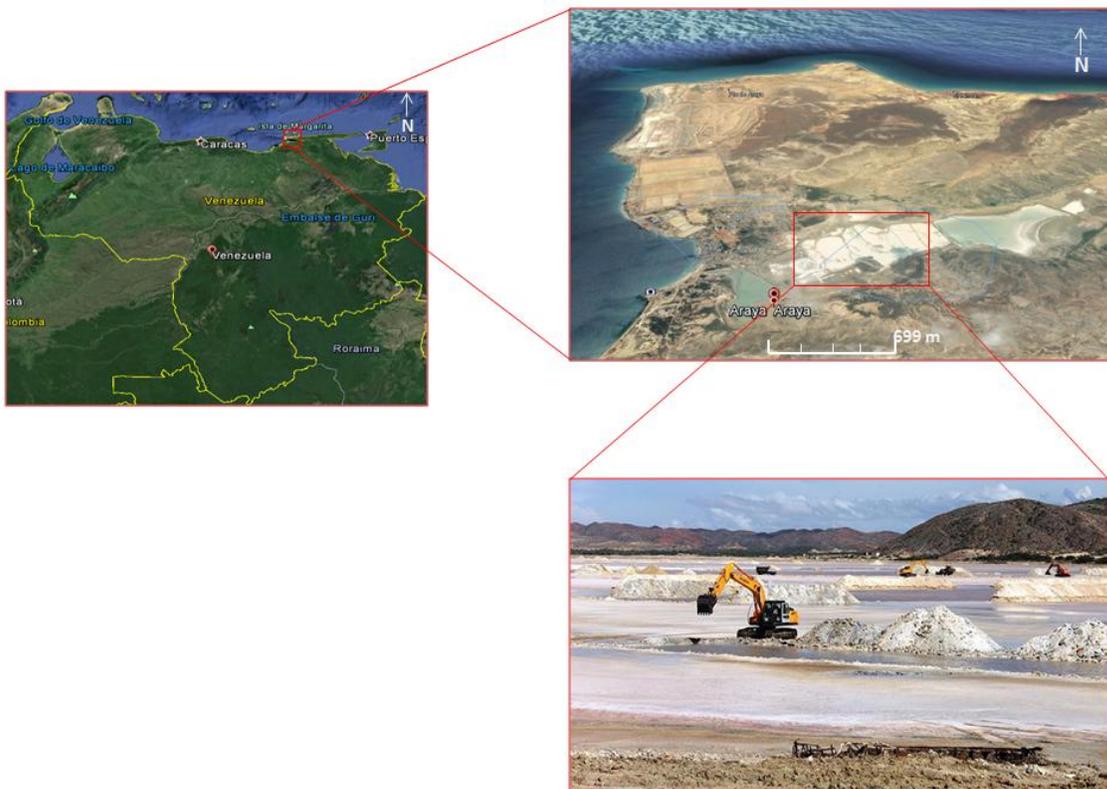


Figura 6. Península de Araya, Salinas de Araya (tomado de Google Earth, 2015).

Etapa de laboratorio: Como se ilustra esquemáticamente en la figura 7, en esta etapa primeramente se consideró una muestra de LR y SM para caracterizar química y mineralógicamente el material de partida (previo a la neutralización). Se tomó una muestra de LR, se introdujo en la centrifuga por 20 min, para lograr una separación de la fracción líquida y de la fracción sólida, sin embargo, fue necesario filtrar la solución por succión con papel de filtro de celulosa, pero aun así quedaron sólidos suspendidos en la fracción líquida y se procedió a filtrar con papel de filtro sintético de 0,45 μm (millipore), para así obtener la fracción líquida (FL-LR) y la fracción sólida (FS-LR) correspondiente a los Lodos Rojos (LR). La fracción FL-LR y la muestra de SM, se sometieron al análisis químico para la determinación de los cationes y aniones; mientras que la fracción FS-LR se dejó secar y luego se pulverizó en un mortero de ágata para la determinación de la composición mineralógica, y por otro lado esta fracción se llevó a solución mediante fusión con boratos y posterior disolución en medio ácido, para el análisis elemental de cationes, mediante la técnica de espectroscopía de absorción atómica de llama (AA) y espectroscopía de emisión atómica de llama (EA).

Posteriormente, se llevó a cabo la neutralización de los Lodos Rojos con salmueras marinas en una relación de 4:1 LR masa (g)/ SM volumen (mL), propuesta por Caccamo, (2013), Marcano, (2013) y Sarmiento, (2013) en sus investigaciones. Una vez realizada la mezcla, esta se dejó una semana en constante agitación, con la finalidad de lograr una óptima neutralización; el resultado de este tratamiento fueron Lodos Rojos neutralizados (LRN). Seguido de esto se tomó una muestra de estos, y se les aplicó la misma metodología que para el caso del Lodo Rojo sin tratamiento, anteriormente mencionado. Como resultado de este tratamiento se obtuvo la fracción líquida (FL-LRN) y la fracción sólida (FS-LRN) correspondiente a los Lodos Rojos neutralizados (LRN). De la misma manera la FL-LRN se sometió al análisis químico para la determinación de los cationes y aniones; mientras que a la fracción FS-LRN se le determinó la composición mineralógica y análisis elemental de cationes bajo el mismo procedimiento metodológico que para la fracción sólida del LR.

Se dispuso de un patrón de referencia certificado de bauxita dominicana (Patrón), de ALCOA SRC-6; que se sometió al mismo tratamiento de las muestras sólidas con la finalidad de evaluar la calidad (exactitud) de los datos obtenidos.

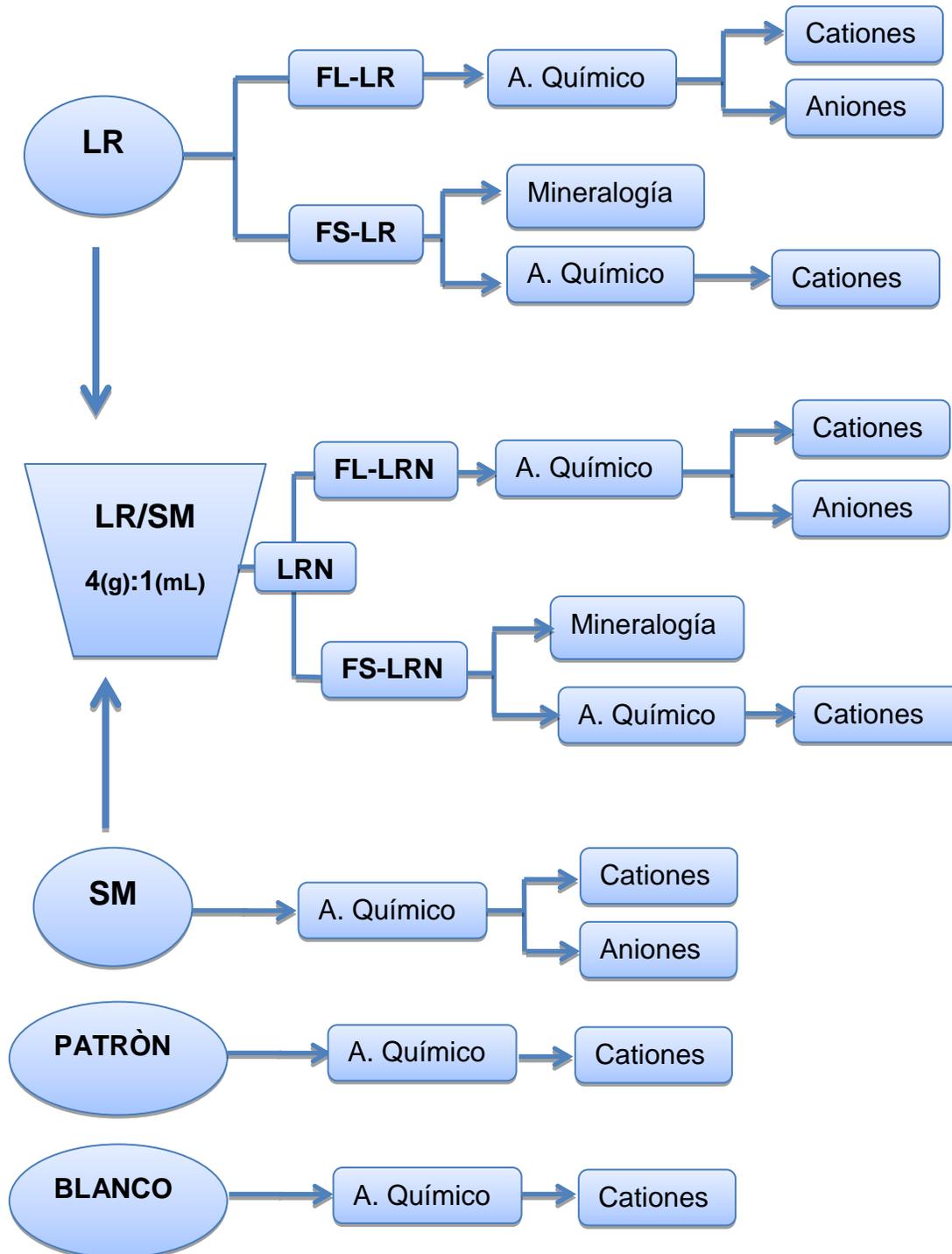


Figura 7. Esquema de la metodología experimental.

Para analizar cationes en las muestras de FS-LR, FS-LRN y Patrón, fue necesario someterlas a una fusión con boratos y posterior disolución en medio ácido, según la metodología propuesta por Liberatore (1993) con ciertas modificaciones. Primero se preparó el metaborato de litio (LiBO_4), partiendo de carbonato de litio (Li_2CO_3) y de ácido bórico (H_3BO_3). Luego se preparó el fundente (Borate Flux), mezclando el metaborato de litio (LiBO_4) con tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) en una proporción 1:1. En un crisol de grafito se mezclaron las muestras sólidas con el fundente en una proporción 1:5, respectivamente; se fundieron en una mufla a 960°C durante 45 min, para formar las perlas de fusión, que posteriormente fueron disueltas en ácido nítrico (HNO_3) diluido al 10 % v/v, en calentamiento con temperatura controlada entre $40 - 60^\circ\text{C}$, se filtró y se llevó cuantitativamente a 100 mL. Es muy importante mencionar que al momento de haber culminado con la dilución de las perlas y antes de su filtración se observó la formación de un precipitado cristalino, con todo y esto, se procedió a filtrar la solución, pero para descartar la posibilidad de que las muestras no se hubieran disuelto en su totalidad se tomó parte del precipitado y se llevó a analizar por difracción de rayos X y en el difractograma obtenido (apéndice.1), se observa la presencia de ácido bórico (H_3BO_3), por lo tanto, las muestras si fueron disueltas en su totalidad, y este precipitado generado proviene del fundente.

También se dispuso de un blanco, el cual contenía los mismos reactivos que se usaron para el tratamiento de las muestras, a los cuales se les hizo el mismo procedimiento que a las mismas, con la finalidad de evaluar posibles contaminantes presentes en los reactivos y de esta manera hacer las correcciones necesarias.

Se determinó la concentración de los cationes Na^+ y K^+ , empleando la técnica de espectroscopía de emisión atómica (EA) y la técnica de espectroscopía de absorción atómica (AA) para la determinación de las concentraciones de Mg^{2+} , Fe^{2+} y Al^{3+} , con un equipo PerkinElmer A. Analyst 200 Atomic Absorption Spectrometer, que se encuentra disponible en el Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias. Para estos análisis se prepararon patrones multi-

elementales de los elementos de interés y se realizó una curva de calibración para cada elemento. Inicialmente se pretendía determinar la concentración de elementos mayoritarios, minoritarios y traza, tales como: Ca, Ti, P, Nb, Mn, Ga, Sr, Zr, Th entre otros, pero por problemas con el instrumental analítico, no fue posible su determinación.

Se determinó la concentración de los aniones Cl^- y NO_2^- , empleando la técnica de cromatografía iónica, con un equipo Dionex ICS – 2100, que se encuentra disponible en el Instituto de Ciencias de la Tierra, Facultad de Ciencias. La concentración de SO_4^{4-} , se determinó por gravimetría basado en el método # 375,3 de la US EPA, (1983). En el caso de los aniones, también se tenía como objetivo determinar la concentración de F^- y NO_3^- , pero por problemas de reproducibilidad con el instrumental analítico, no fue posible su determinación.

La composición mineralógica de las fracciones FS-LR y FS-LRN, se determinó empleando la técnica de difracción de rayos X, mediante el método del polvo. Con un equipo Bruker AXS-D8 Advance, perteneciente al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).

Etapas de oficina: Una vez obtenidos los resultados provenientes de todas las determinaciones analíticas se procedió a realizar el procesamiento de los datos mediante herramientas de estadística descriptiva, con la finalidad de establecer los parámetros que permitan evaluar la calidad tanto de los datos como de la metodología analítica. Considerando como parámetros de calidad la exactitud y la precisión.

Para determinar la reproducibilidad y precisión de la metodología experimental se realizaron determinaciones por triplicado y se utilizaron parámetros estadísticos como el promedio, desviación estándar (S), coeficiente de variación (C.V) y error absoluto (E. Abs) (Skoog et al., 2004).

Con la finalidad de establecer la exactitud de los resultados se incluyó una muestra de un patrón certificado de bauxita dominicana de ALCOA SRC-6. Este tratamiento de datos se verá reflejado en los apéndices correspondientes.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección, son presentados y discutidos los resultados fisicoquímicos, químicos y mineralógicos, correspondientes al tratamiento de neutralización de una muestra de Lodos Rojos, proveniente de la descarga inmediata de la Planta Bauxilum (Bomba Geho), con salmueras marinas. Se reportan algunos parámetros fisicoquímicos (densidad, pH y conductividad eléctrica), la mineralogía, y concentración de especies químicas (Fe, Al, Mg, Na, K, Cl^- , NO_2^- , SO_4^{2-}); en las muestras de Lodo Rojo (LR), Lodo Rojo neutralizado (LRN) y salmueras marinas (SM).

Neutralización de Lodos Rojos con salmueras marinas.

Como ya hemos mencionado, el tratamiento de neutralización de los Lodos Rojos ha sido llevado a cabo en diferentes partes del mundo con éxito, en especial los estudios sobre la neutralización con agua de mar, que han sido reportados por Hanahan et al., (2004), Menzies et al., (2004), Tosiani (2010) y Fernández (2012) mostraron buenos resultados; de aquí surge la idea del tratamiento de los Lodos Rojos 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, así como también, produciendo un material estable, amigable con el ambiente y apto para ser utilizado en otras aplicaciones.

Recientemente; Sarmiento, (2013) en su estudio sobre la efectividad de las salmueras marinas en la neutralización de los Lodos Rojos provenientes de la empresa CVG Bauxilum, propone como optima la relación Lodo Rojo/salmueras marinas de 100/25 (g/ml), ya que con un menor volumen de salmueras se logró obtener un pH cercano a las 8 unidades.

En este trabajo se llevó a cabo la neutralización de los Lodos Rojos, provenientes de la descarga inmediata de la Planta Bauxilum (Bomba GEHO) con salmueras marinas, en la relación 4:1 de LR/SM m/v, propuesta por Sarmiento, (2013), la reacción que ocurre al mezclar los Lodos rojos y las salmueras marinas es muy

rápida y efectiva, tanto así que se logró disminuir el pH en 5 unidades, en este sentido se observa como baja el pH del LR de 13,03 a 8,13 unidades, esto ocurre inmediatamente posterior a la mezcla de ambos reactantes. Durante una semana después la mezcla se mantuvo bajo agitación ocasional y observación, de manera de evaluar su estabilidad en el tiempo, y se observó que el pH disminuyó hasta 7,69 unidades medido 8 días posteriores a la neutralización.

El valor obtenido de pH entra dentro del rango aceptable desde el punto de vista de la normativa ambiental venezolana, según decreto 883 (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995) para la disposición de residuos industriales, por lo tanto se comprueba una vez más el alto poder neutralizante de las salmueras marinas utilizando menores cantidades que el agua de mar, esto en cierta parte generaría menores costos en cuanto al traslado de estas, desde la empresa ENASAL en la Península de Araya hasta la planta procesadora de alúmina en Pto. Ordaz, ya que con menor cantidad de salmueras marinas se está garantizando el elevado y eficaz poder neutralizante de las mismas, mientras que con el agua de mar las cantidades requeridas serían mucho mayores.

Parámetros fisicoquímicos (densidad, pH y conductividad eléctrica) del LR, LRN y SM.

Se determinó la densidad del Lodo Rojo y del Lodo Rojo neutralizado pesando un volumen exactamente medido, mientras que la densidad de las salmueras marinas se determinó siguiendo el método del picnómetro. El pH y la conductividad eléctrica se midieron simultáneamente con un pHmetro (Thermo Scientific Orion 5 Star). El porcentaje de humedad que se reporta, es el correspondiente a la fracción sólida una vez separado de la fracción líquida. Este porcentaje se determinó por gravimetría (evaporación).

Todos estos parámetros fisicoquímicos se realizaron por triplicado, los valores se registran en la tabla 5, donde se muestra el valor promedio obtenido.

Tabla 5. Parámetros fisicoquímicos (densidad, pH y conductividad eléctrica) del LR, LRN y SM.

Muestra	Densidad (g/mL)	pH (± 0,01)	Conductividad Eléctrica (± 0,01) (mS/cm)	Humedad (%)
Lodo Rojo (LR)	1,402 ± 0,003	13,03	49,60	32,760 ± 0,001
Lodo Rojo Neutralizado (LRN)	1,398 ± 0,003	7,69	89,80	23,9 ± 0,1
Salmueras Marinas (SM)	1,3012 ± 0,0001	6,56	170,90	—

En la tabla reportada se observa que la densidad obtenida para el LRN fue de 1,398 g/mL, prácticamente igual a la obtenida para el LR. Si nos fijamos en la densidad de la SM con un valor de 1,3012 g/mL, vemos que coincide con el valor reportado por Vargas (2003), tomado de Fernández (2011); quien menciona que las salmueras marinas presentan una mayor densidad (entre 1,34 – 1,35 g/cm) que las que presenta el agua de mar. Por lo tanto, el haber realizado la neutralización de LR con SM en una relación 4:1 m/v, no modifica la densidad del LRN obtenido. Estos datos deben ser tomados en cuenta por la empresa CVG Bauxilum para considerar el procedimiento de neutralización de los Lodos Rojos con salmueras marinas, así como para la posterior utilización del material ya neutralizado.

Hay que considerar que el valor de densidad de 1,402 g/mL corresponde a la densidad del LR tomado justo en la salida de la Bomba Geho y que actualmente la empresa procesadora de alúmina esta pre-concentrando la fracción sólida justo

antes de bombear el residuo a las lagunas, por lo tanto se puede pensar que el LR presentaría una mayor densidad.

En cuanto a los valores de pH reportados en la tabla 5, se observa que el LR presenta un pH de 13,03 unidades, producto de las altas concentraciones de hidróxido de sodio (NaOH) que resulta del procesamiento de la bauxita en el proceso Bayer y que estos al ser tratados con las salmueras marinas se obtiene el LRN con un pH de 7,69 unidades, observamos como disminuye el pH en 5,34 unidades. Esto es debido a que las salmueras marinas presentan altas concentraciones de iones Mg^{2+} y Ca^{2+} y que durante la neutralización estas reaccionan con el OH^- presente en el Lodo Rojo para formar nuevas fases sólidas de hidroxicarbonatos en el Lodo Rojo neutralizado, disminuyendo así la disponibilidad de los grupos OH^- y con esto disminuyendo el pH del mismo.

La conductividad eléctrica del LR también reportada en la tabla 5, es de 49,60 mS/cm y observamos que al tratarlos con salmueras marinas el LRN presenta una conductividad mayor de 89,80 mS/cm, esto es atribuido a la adición de las salmueras marinas, que presentan gran cantidad de especies disueltas con iones negativos y positivos que pueden conducir la energía eléctrica y esto se refleja en su valor de conductividad de 170,90 mS/cm; valor que coincide con el reportado por Marcano, (2013).

En la tabla 5, también se observa el % de humedad con un valor de 32,760 % para el LR y al tratarlo con SM se observa una disminución, presentando un 23,9 % en el LRN. Se puede pensar que debería ocurrir el caso contrario, pero la tendencia que se observa en el porcentaje de estos valores, la podemos atribuir al hecho de que en el Lodo Rojo neutralizado, disminuye la concentración de fases minerales absorbentes de moléculas de agua por la incorporación de la fase mineral hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), siendo así el porcentaje de humedad debería disminuir como realmente se observa.

Parámetros fisicoquímicos (pH y conductividad eléctrica) del FS-LR, FL-LR, FS-LRN y FL-LRN.

Se determinó el pH y la conductividad eléctrica de la fracción sólida (FS-LR) y fracción líquida (FL-LR) correspondientes al Lodo Rojo, así como también a la fracción sólida (FS-LRN) y fracción líquida (FL-LRN) correspondientes al Lodo Rojo neutralizado. El pH de las fracciones sólidas (FS-LR y FS-LRN) se determinó tomando en cuenta la relación 1:5 sólido (g) / agua (g), según metodología propuesta por Pansu y Gautheyrou (2007).

Tabla 6. Parámetros fisicoquímicos (pH y conductividad eléctrica), del FS-LR, FL-LR, FS-LRN y FL-LRN.

Muestra	pH ($\pm 0,01$)	Conductividad Eléctrica (mS/cm) ($\pm 0,01$)
FS-LR	10,77	4,91
FL-LR	13,76	74,00
FS-LRN	8,83	21,74
FL-LRN	7,62	144,70

En la tabla 6, podemos observar que la FL-LR presenta un pH de 13,76 unidades un valor incluso mayor al reportado para el LR (13,03 unidades) en la tabla 5, lo que significa que la fracción líquida es la que determina el pH en esta suspensión, debido a la alta concentración de grupos hidroxilos (OH^-), y al neutralizar observamos una disminución del pH de unas 6,14 unidades, obteniéndose un valor de 7,62 para el FL-LRN. También en la fracción sólida hay especies presentes que contribuyen hacia el medio básico lo cual se refleja en el FS-LR con un valor de 10,77 unidades de pH y que de igual forma al ser neutralizado disminuye a 8,83 unidades, obteniéndose una disminución de 1,94 unidades. Como se observa el rango de disminución de pH es menor para la fracción sólida que para la líquida, lo cual hace pensar en un posible efecto cinético, que impide la reacción de iones Mg^{+2} con iones OH^- para la formación de la hidrotalcita.

En cuanto a la conductividad eléctrica se observa que evidentemente las fracciones líquidas son las que presentan mayor valor, ya que estas son las que pueden conducir la electricidad mientras que el valor reportado para las fracciones sólidas puede ser atribuido al agua que se agregó en la relación 1:5 para la determinación de estos parámetros. La relación de las conductividades eléctricas de las fracciones líquidas FL-LR/FL-LRN se mantiene igual a la relación de las conductividades eléctricas del LR/LRN.

Composición mineralógica del FS-LR y FS-LRN.

Las fases minerales presentes en el Lodo Rojo son generalmente heredadas de la bauxita y por lo tanto están relacionados con el origen de la misma, es la naturaleza de la bauxita que tiene el mayor efecto sobre los minerales presentes en el lodo rojo aunque también las condiciones del proceso Bayer y cualquier tratamiento posterior adicional influyen en la composición química y mineralógica de los lodos rojos (Snars y Gilkes, 2009).

En el caso de los Lodos Rojos generados en CVG Bauxilum, tomados justo en la salida de descarga inmediata (Bomba Geho), denominados FS-LR, se obtuvo el difractograma de rayos X (Figura 8) indicando la presencia de las siguientes fases minerales: gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), cuarzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), calcita (CaCO_3), rutilo (TiO_2) y ussingita ($\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8\text{OH}$). Este resultado pone de manifiesto la compleja composición mineralógica que presenta el Lodo Rojo. La composición obtenida es muy similar a la reportada por Sarmiento (2013) en sus estudios, (gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), cuarzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3) y anatasa (TiO_2)); aunque son muestras tomadas en el mismo punto pero en oportunidades diferentes, los minerales encontrados no son exactamente los mismos, esto nos indica de cierto modo que la empresa pudo haber cambiado de bauxita o que ocurrieron cambios mediante el proceso Bayer. Al igual esta composición se asemeja a la encontrada por Rivas et al. (2009), en sus estudios sobre la influencia del contenido del lodo rojo en las propiedades físico-mecánicas de materiales cerámicos conformados por extrusión, con lodos rojos generados en

la isla de Sao Luis, estado de Maranhao; así como también concuerda a la composición mineralógica reportada por Guida y Herrera (2013), en su estudio sobre la obtención de esponjas a partir de lodos rojos provenientes del proceso Bayer de la empresa CVG-Bauxilum para la captura de CO₂ en el gas natural.

A continuación, se presenta el difractograma obtenido para los lodos rojos neutralizados con salmueras marinas (FS-LRN) (Figura 9); en el cual se observa la presencia de fases minerales tales como: gibbsita (Al(OH)₃), cuarzo (SiO₂), hematita (Fe₂O₃), calcita (CaCO₃) y rutilo (TiO₂), estos minerales coinciden con los presentes en la muestra de FS-LR, pero adicionalmente se observa la incorporación de nuevas fases minerales como son: halita (NaCl), brushita (CaPO₃(OH).2H₂O), nyerereita (Na₂Ca(CO₃)₂) y la hidrotalcita (Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆.4H₂O); resultados similares fueron reportados por Caccamo (2013). Estas nuevas fases minerales resultaron de la incorporación de las salmueras marinas en los Lodos Rojos, siendo responsables de la disminución del pH hasta 7,69 unidades una vez ya neutralizados, este valor de pH entra dentro del rango considerado, según lo establecido en el decreto 883 de la normativa ambiental venezolana (Gaceta Oficial N° 5.021, 1995), disminuyendo así el riesgo ambiental.

En la figura 10, se presenta el difractograma de la superposición del espectro de los Lodos Rojos con el espectro de los Lodos Rojos neutralizados con salmueras marinas y se observa como ya se había mencionado que los minerales como gibbsita (Al(OH)₃), cuarzo (SiO₂) y hematita (Fe₂O₃) coinciden correctamente en ambos espectros, sin embargo se evidencia una disminución de las intensidades de las señales de estos minerales en el FS-LRN con respecto a las obtenidas para el FS-LR, esto se le puede atribuir justamente a la formación de nuevas fases minerales como son la halita (NaCl), brushita (CaPO₃(OH).2H₂O), nyerereita (Na₂Ca(CO₃)₂) y la hidrotalcita (Mg₆Al₂CO₃(OH)₁₆.4H₂O).

La presencia de los minerales Hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y Neyerereita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$), representan la forma en la que los iones responsables de la alta alcalinidad de los lodos rojos son inmovilizados. La fase mineral Hidrotalcita incorpora tanto iones OH^- como CO_3^{2-} en su estructura cristalina, mientras que la fase mineral Neyerereita incorpora CO_3^{2-} . Así mismo, la presencia de halita indica el paso de Na^+ desde la fase líquida a la fase sólida, vía precipitación de este mineral (Caccamo, 2013).

En vista de que en el difractograma de la FS-LRN se observara una pequeña señal de la intensidad de la hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), se procedió a lavar la muestra con agua destilada con la finalidad de disolver el cloruro de sodio (NaCl) presente y concentrar la muestra en las otras especies minerales no solubles, posteriormente se analizó la muestra por difracción de RX y se obtuvo el difractograma presente en la figura 11. De esta manera se comprobó que la señal de la intensidad del mineral hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) estaba siendo solapada por señales más intensas como la de la halita (NaCl).

FS-LR

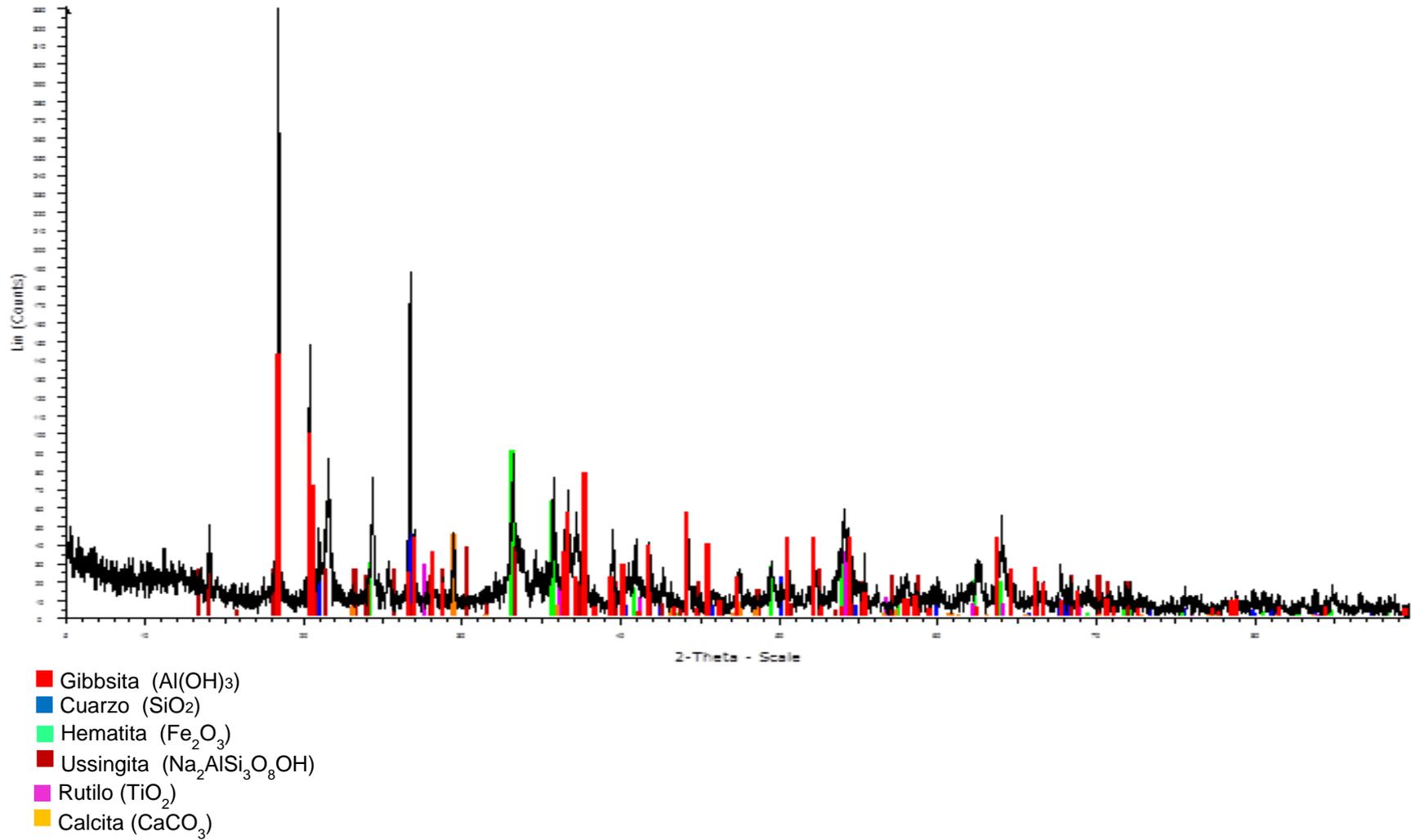


Figura 8. Difractograma de los Lodos Rojos.

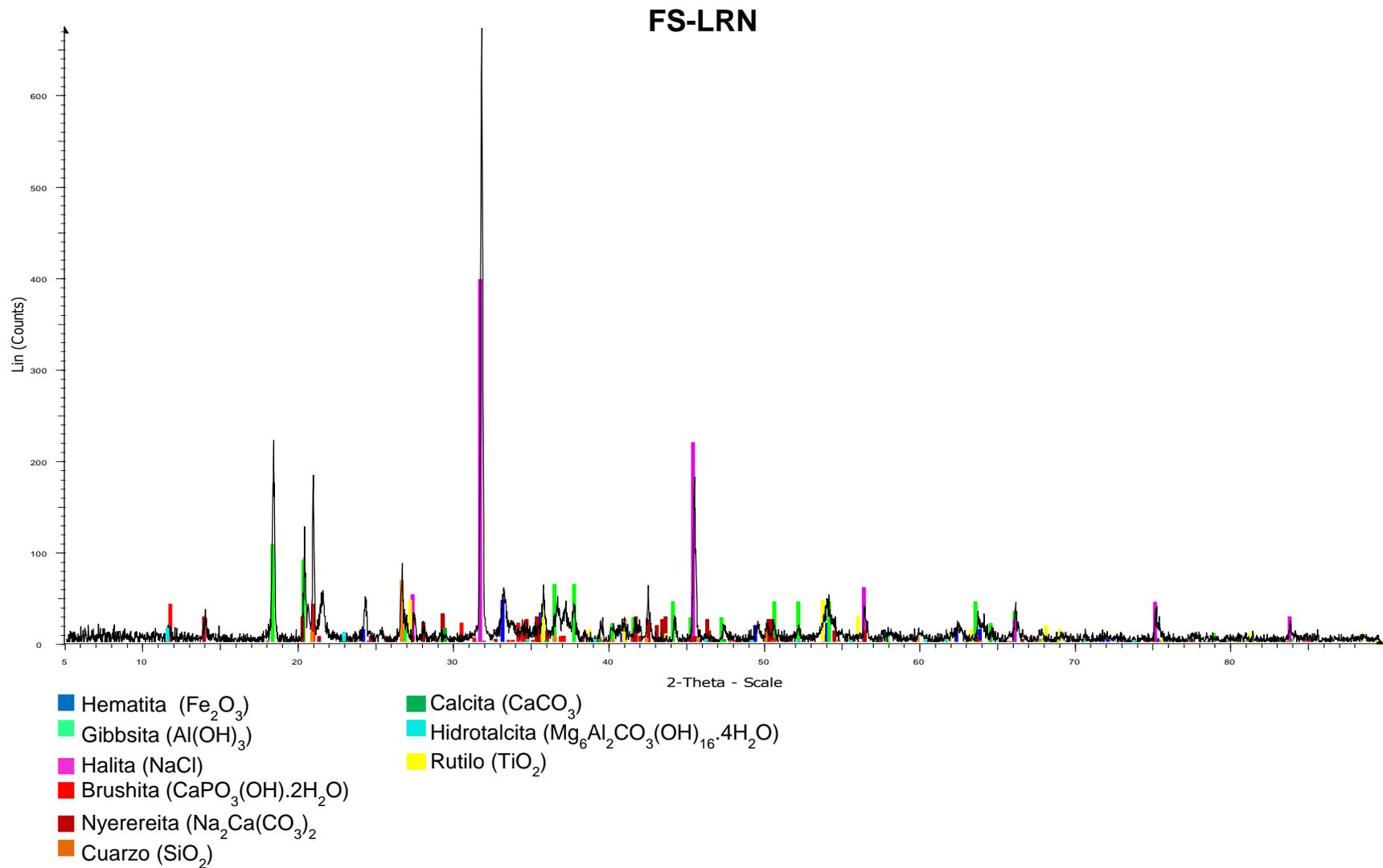


Figura 9. Difractograma de los Lodos Rojos neutralizados.

SUPERPOSICIÓN FS-LR Y FS-LRN

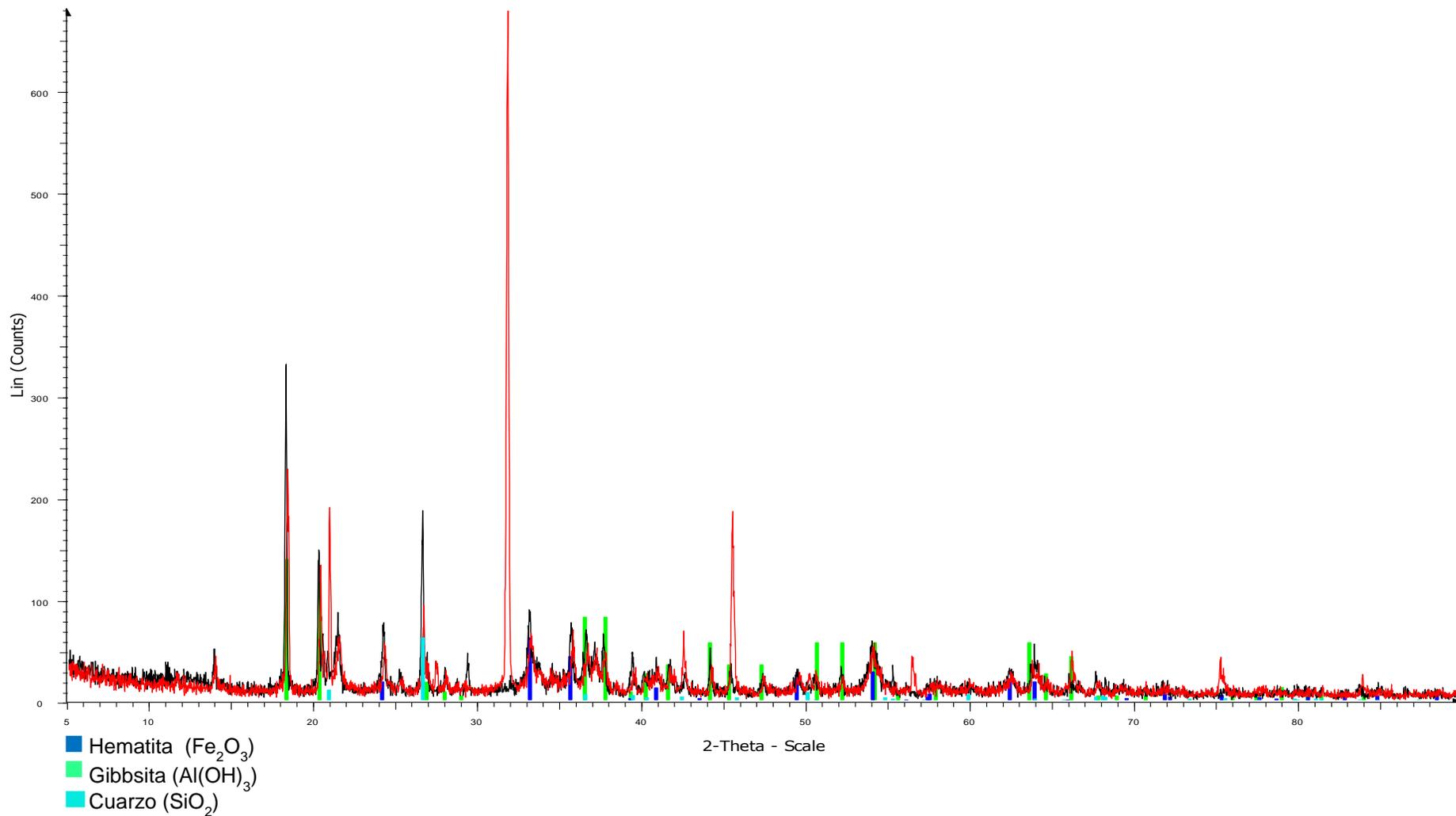


Figura 10. Difractograma de la superposición de los Lodos Rojos con los Lodos Rojos neutralizados.

FS-LRN LAVADOS

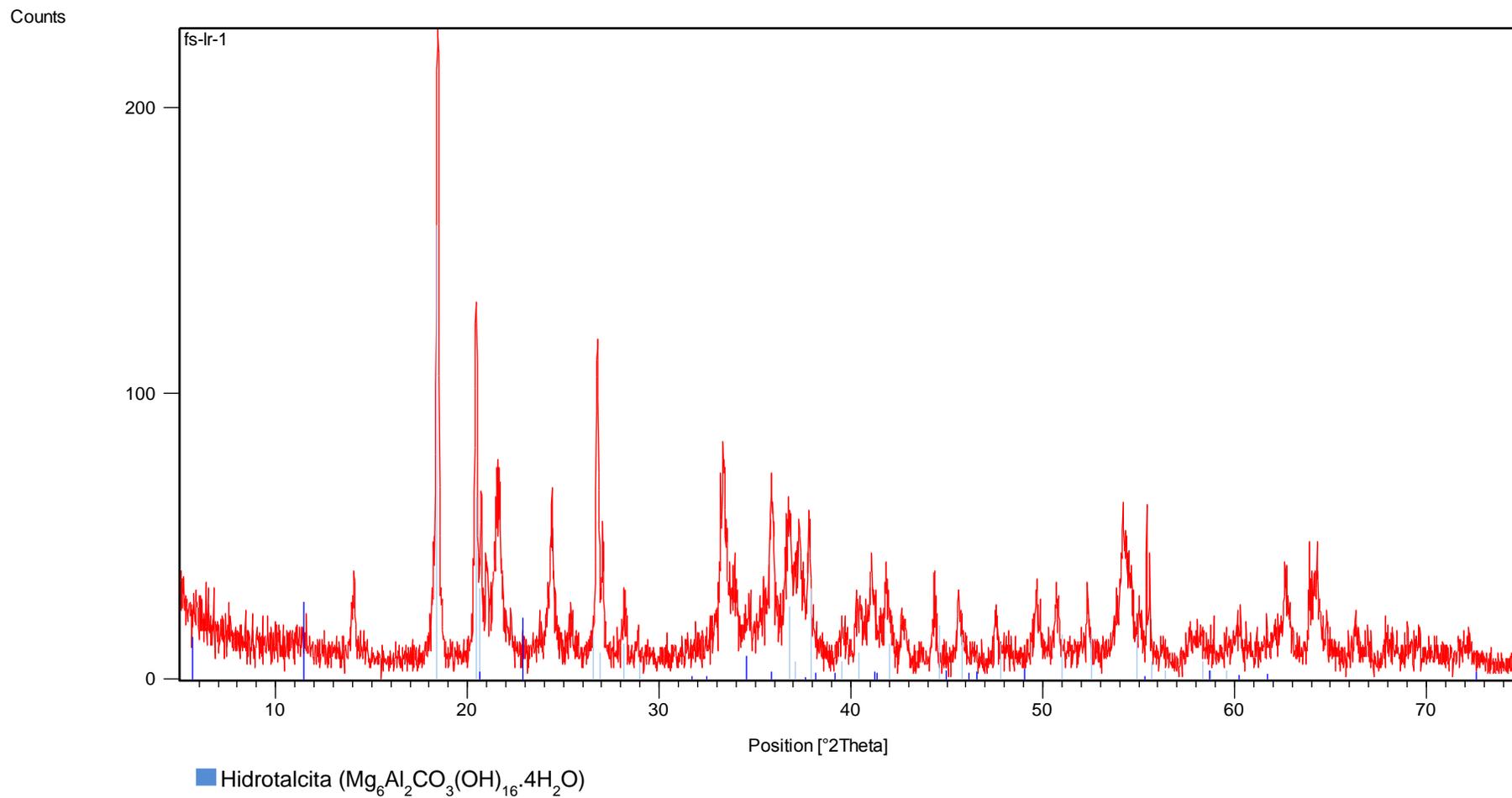


Figura 11. Difractograma de los Lodos Rojos neutralizados lavados.

Determinación de la concentración de Na, K, Mg, Fe y Al.

Se realizó la determinación de los siguientes elementos mayoritarios Na, K, Mg, Fe y Al en la fracción líquida (FL-LR) y en la fracción sólida (FS-LR) correspondiente al Lodo Rojo, en la fracción líquida (FL-LRN) y en la fracción sólida (FS-LRN) correspondiente al Lodo Rojo neutralizado, en la salmuera marina (SM) Y así como también en el patrón de referencia certificado de bauxita (PATRÓN).

Todas estas determinaciones se realizaron por triplicado, pero en esta sesión se muestra el valor promedio obtenido. Como ya se había mencionado para estos análisis se prepararon patrones multi-elementales de los elementos de interés y se realizó una curva de calibración para cada elemento. Todo lo mencionado puede ser observado en los apéndices (13 – 37), así como también las condiciones de trabajo y el rango espectral comprendido para el análisis de los mismos. A continuación, se reporta la concentración en porcentaje de cada elemento y su concentración en óxido, acompañados de la incertidumbre asociada a los mismos, expresada como el error absoluto.

Es importante mencionar que al momento de evaluar la exactitud con el patrón de referencia certificado de bauxita, para el Na, Fe y Al los valores obtenidos experimentalmente se asemejan a los valores certificados, pero para el caso del K y Mg los valores obtenidos experimentalmente no concuerdan con los mismos, esto puede deberse a la presencia de errores sistemáticos cometidos durante el proceso analítico (soluciones madres contaminadas, entre otros), considerando que lo que le ocurrió a cada una de las muestras también le sucedió al patrón, se procedió a corregir cada resultado por el factor de corrección que se obtiene de la relación del valor certificado entre el valor experimental. Para comprobar esto se reporta una tabla (apéndice.12) con el contenido de la sumatoria de todos los elementos mayoritarios expresados en óxidos y se obtiene un total de 93 %, lo que implica que el 7 % restante corresponde a elementos minoritarios, traza y agua.

- **Determinación de la concentración de Na.**

Como podemos ver en la tabla 7 el Na en el Lodo Rojo está en mayor concentración en la fracción sólida (FS-LR) con un 3,85 % mientras que en la fracción líquida (FL-LR) se encuentra en un 1,42 %. Sabemos que el sodio es un elemento que presenta una alta movilidad en el sistema de meteorización y una débil resistencia a la misma, de esta forma es fácilmente lixiviado de la roca parental, por lo que este elemento además de otros en su momento fueron lixiviados del granito de Parguaza, generando así depósitos de tipos residuales en este caso el yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, teniendo esto en cuenta, es posible argumentar que este elemento es incorporado a la bauxita durante el proceso Bayer como hidróxido de sodio (NaOH) para su disolución y por lo tanto el residuo producido también conlleva ciertas cantidades del mismo. La concentración de sodio reportada en la FS-LR, se asocia a la precipitación de minerales como la ussingita ($\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8\text{OH}$) que se observa en el espectro de RX presente en la figura 8. Al tratar los Lodos Rojos con salmueras marinas las cuales presentan una alta concentración de Na de 5,13 %, se obtiene para la fracción líquida (FL-LRN) 2,91 % de Na y para la fracción sólida (FS-LRN) 2,77 %. Este elemento es incorporado a la fase sólida neutralizada por la fase mineral halita (NaCl), que muy bien se observa con sus intensas señales en el espectro de RX presentado en la figura.9 además del mineral nyerereita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$).

Tabla 7. Determinación de la concentración de Na en las siguientes fracciones de FL-LR, FL-LRN, FS-LR, FS-LRN y SM.

Muestras	% Na	+/- E. Abs	% Na₂O	+/- E. Abs
FL-LR	1,42	0,06	1,91	0,08
FL-LRN	2,91	0,06	3,92	0,08
FS-LR	3,85	0,08	5,2	0,1
FS-LRN	2,77	0,08	3,7	0,1
SM	5,13	0,05	6,92	0,07

- **Determinación de la concentración de K.**

En la tabla 8, podemos observar a nivel general los bajos valores reportados para la concentración de K; se aprecia que inicialmente en las fracciones del Lodo Rojo (FL-LR y FS-LR) el contenido de este elemento es muy bajo, y esto se debe a la misma razón que para el caso del sodio, este elemento también es móvil en los ambientes de meteorización y por lo tanto es lixiviado con mucha facilidad de la roca parental. De esta manera se tiene que en la fracción FL-LR se obtiene un valor de 0,0025 % de potasio y para la fracción FS-LR es un poco mayor la concentración de este elemento (0,053 %). Lo que implica de cierta forma que las concentraciones de K de las fracciones del Lodo Rojo neutralizado provienen en su totalidad de la adición de la solución de salmueras marinas, encontrándose que la fracción FL-LRN contiene 0,30 % de K, la fracción FS-LRN tiene 0,64 % y la suma de estas es aproximadamente el % de K para la muestra de SM (1,10 %).

Tabla 8. Determinación de la concentración de K en las siguientes fracciones de FL-LR, FL-LRN, FS-LR, FS-LRN y SM.

Muestras	% K	+/- E. Abs	% K₂O	+/- E. Abs
FL-LR	0,0025	0,0001	0,0034	0,0001
FL-LRN	0,30	0,02	0,40	0,02
FS-LR	0,053	0,002	0,071	0,003
FS-LRN	0,64	0,07	0,9	0,1
SM	1,10	0,02	1,48	0,03

- **Determinación de la concentración de Mg.**

Los resultados obtenidos en la determinación de la concentración de Mg son reportados en la tabla 9, donde se refleja que inicialmente para el Lodo Rojo estas concentraciones son muy bajas comparadas con los valores reportados para las otras muestras, como es el caso de la fracción sólida (FS-LR) con 0,026 % e incluso no detectada en la fracción líquida (FL-LR). Por otro lado, tenemos que la muestra de SM presenta un valor de 3,3 % de Mg, el cual se incorpora al Lodo Rojo durante su neutralización, mostrando mayor afinidad hacia su fracción sólida

(FS-LRN) representando un 3,6 % de Mg, generando así la fase mineral hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), la cual puede ser observada en el difractograma de FS-LRN (figura 9) con una pequeña señal que está siendo opacada por la intensa señal del mineral halita (NaCl), pero que puede verse a detalle en el difractograma de FS-LR (figura 11).

Marcano (2013), en su estudio menciona que el magnesio se encuentra asociado principalmente a carbonatos y cómo podemos ver la neutralización de los Lodos Rojos con salmueras marinas genera la formación de este hidroxicarbonato de magnesio como lo es la hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), esto apoya los planteamientos mencionados en los estudios sobre la neutralización de los Lodos Rojos con agua de mar (Menzies et al., 2004; Palmer y Frost, 2009; Tosiani et al., 2010; Fernández, 2012), e inclusive los obtenidos recientemente sobre la neutralización de los Lodos Rojos con salmueras marinas (Caccamo, 2013; Marcano, 2013; Sarmiento, 2013).

Se considera que la formación de este hidroxicarbonato de magnesio es el principal responsable de la disminución del pH en el Lodo Rojo, debido a que las altas concentraciones de Mg en las salmueras marinas reaccionan con los OH^- contenidos en el Lodo Rojo y por lo tanto disminuye la disponibilidad de los grupos OH^- .

Tabla 9. Determinación de la concentración de Mg en las siguientes fracciones de FL-LR, FL-LRN, FS-LR, FS-LRN y SM.

Muestras	% Mg	+/- E. Abs	% MgO	+/- E. Abs
FL-LR	ND	-	ND	-
FL-LRN	0,44	0,05	0,7	0,1
FS-LR	0,026	0,004	0,052	0,008
FS-LRN	3,6	0,1	6,1	0,2
SM	3,3	0,1	5,5	0,1

- **Determinación de la concentración de Fe.**

En la tabla 10, se observa que la concentración de hierro en las fracciones líquidas tanto del Lodo Rojo (FL-LR) como las del Lodo Rojo neutralizado (FL-LRN) e incluyendo las salmueras marinas resultaron no cuantificables dentro del rango lineal utilizado, mientras que en la fracción FS-LR se obtiene 17,7 % de Fe, presente en la fase mineral hematita (Fe_2O_3), la cual muestra sus señales en el difractograma de FS-LR (figura 8) y que vuelven a ser mostradas en el difractograma de FS-LRN (figura 9) representando el 13,8 % de Fe contenido en la fracción sólida del Lodo Rojo neutralizado (FS-LRN). Esta disminución de la concentración que se obtiene después de la neutralización, puede deberse a una simple dilución por la formación de nuevas fases sólidas producto de la adición de salmueras marinas.

Es posible argumentar que la concentración de hierro en el Lodo Rojo proviene de la bauxita, que fue originada por la meteorización del Granito de Parguaza, y aquí juega un papel muy importante la meteorización, ya que al incrementarse el grado de la misma, se compromete la estabilidad termodinámica de los minerales expuestos al proceso de meteorización, la cual ocasiona que algunas especies solubles tales como Na, K y Ca, sean movilizadas, provocando de esta forma un enriquecimiento relativo de las especies tales como el Fe, Al y Ti (Espinoza y Meléndez, 2012). Por lo tanto, el % Fe obtenido proviene de la bauxita y no es modificada durante el proceso Bayer ni durante el tratamiento del LR con SM.

Tabla 10. Determinación de la concentración de Fe en las siguientes fracciones de FL-LR, FL-LRN, FS-LR, FS-LRN y SM.

Muestras	% Fe	+/- E. Abs	% Fe_2O_3	+/- E. Abs
FL-LR	ND	-	ND	-
FL-LRN	ND	-	ND	-
FS-LR	17,7	1,9	25,2	2,8
FS-LRN	13,8	4,4	19,8	6,3
SM	ND	-	ND	-

- **Determinación de la concentración de Al.**

Los resultados obtenidos en la determinación de la concentración de Al son reportados en la tabla 11, donde se refleja el bajo porcentaje (0,35 %) de este elemento para la fracción líquida del Lodo Rojo (FL-LR) y 14,4 % de Al presente en la fracción sólida (FS-LR), la cual se encuentra en esta fracción formando fases minerales tales como: gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y ussingita ($\text{Na}_2\text{AlSi}_3\text{O}_8\text{OH}$), las cuales se pueden observar en el difractograma de FS-LR (figura 8). Por otra parte, se observa que en las salmueras marinas no se detectó aluminio, por lo tanto después de la neutralización de los Lodos Rojos con estas, no se observó ningún incremento en la concentración de este elemento como era de esperarse, más bien se obtuvo una disminución del mismo el cual puede deberse a la dilución que se genera al agregar las salmueras marinas en el Lodo Rojo. De esta manera en la fracción sólida del Lodo Rojo neutralizado (FS-LRN) se obtiene 11,8 % de Al, el cual está presente formando fases minerales tales como: gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$) e hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), las cuales pueden ser observadas en el difractograma de FS-LRN (figura 9).

En este caso también es posible argumentar que el aluminio contenido en los Lodos Rojos proviene directamente de la bauxita al igual que el hierro, estos se fueron incrementando relativamente a medida que los cationes solubles fueran movilizados del sistema producto del ambiente de meteorización en la roca parental.

Otra cosa importante que se debe mencionar es que con estos resultados, nos damos cuenta que a pesar de que en la empresa CVG – Bauxilum se procesa la bauxita para la obtención del aluminio, siempre queda un porcentaje considerable de este elemento en el residuo generado, esto indica que el proceso Bayer no es tan eficiente para su extracción. En este caso como ya se mencionó antes se obtuvo 14,4 % de aluminio en la fracción sólida del Lodo Rojo y expresado como óxido representa 27,3 % de Al_2O_3 , valor que coincide de cierta forma con el reportado por Díaz (2012) (tabla 4), donde se reporta la composición química

expresada en óxidos de Lodos Rojos en CVG Bauxilum, específicamente el Lodo Rojo en la Bomba Geho con un 29,2 %.

Tabla 11. Determinación de la concentración de Al en las siguientes fracciones de FL-LR, FL-LRN, FS-LR, FS-LRN y SM.

Muestras	% Al	+/- E. Abs	% Al ₂ O ₃	+/- E. Abs
FL-LR	0,35	0,01	0,66	0,03
FL-LRN	ND	-	ND	-
FS-LR	14,4	0,1	27,3	0,3
FS-LRN	11,8	0,1	22,4	0,2
SM	ND	-	ND	-

Determinación de la concentración de Cl⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻.

Se realizó la determinación de los siguientes aniones Cl⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻, en la fracción líquida del Lodo Rojo (FL-LR), en la fracción líquida del Lodo Rojo neutralizado (FL-LRN) y en las salmueras marinas (SM). Como ya se ha mencionado en la parte de la metodología experimental los aniones Cl⁻ y NO₂⁻, se determinaron mediante la técnica de cromatografía iónica mientras que el ion SO₄²⁻ se determinó por gravimetría. Se realizaron varias determinaciones, pero en esta sesión se muestra el valor promedio obtenido. Para estos análisis se prepararon patrones multi-elementales de los elementos de interés. Todo lo mencionado puede ser observado en los apéndices (39 – 44), así como también las condiciones de trabajo y el rango espectral comprendido para el análisis de los mismos. A continuación, se reporta la concentración en porcentaje de cada anión, acompañados de la incertidumbre asociada a los mismos, expresada como el error absoluto.

- **Determinación de la concentración de Cl^- .**

En la tabla 12, se muestra los valores obtenidos en la determinación de la concentración del ion cloruro y cómo podemos observar la fracción líquida antes de su neutralización contiene un bajo porcentaje de este ion (0,03 %), pero posterior a la neutralización con las salmueras marinas, se tiene que la fracción FL-LRN contiene 6,2 % de Cl^- , lo que indica que este contenido proviene en su totalidad de la adición de las mismas, las cuales contienen un alto porcentaje de este ion (19,3 %), esto es realmente lo esperado ya que las salmueras son soluciones acuosas que se obtienen mediante la evaporación de las aguas procedentes del mar, por lo tanto se caracterizan por presentar alta concentraciones de iones cloruros además de otros.

A partir de estos resultados, podemos mencionar que gran parte del porcentaje de cloruro obtenido en las salmueras luego de neutralizar los Lodos Rojos, se ven movilizadas a la fracción sólida FS-LRN en conjunto con el elemento sodio para formar cloruro de sodio (NaCl), la cual es una fase mineral llamada halita.

Tabla 12. Determinación de la concentración de Cl^- en las siguientes fracciones: FL-LR, FL-LRN Y SM.

Muestras	% Cl^-	+/- E. Abs
FL-LR	0,03	0,01
FL-LRN	6,2	0,2
SM	19,3	0,4

- **Determinación de la concentración de NO_2^- .**

Los resultados obtenidos en la determinación de la concentración de NO_2^- son reportados en la tabla 13, donde se refleja que este ion resultó no detectado dentro del rango lineal de trabajo utilizado para las diferentes muestras en estudio (FL-LR, FL-LRN y SM).

Tabla 13. Determinación de la concentración de NO_2^- , en las siguientes fracciones: FL-LR, FL-LRN Y SM.

Muestras	% NO_2^-	+/- E. Abs
FL-LR	ND	-
FL-LRN	ND	-
SM	ND	-

- **Determinación de la concentración de SO_4^{2-} .**

En la tabla 14, se muestra los valores obtenidos en la determinación de la concentración del ion sulfato y cómo podemos observar la fracción líquida antes de su neutralización contiene un bajo porcentaje de este ion (0,025 %), pero posterior a la neutralización con las salmueras marinas, se tiene que la fracción FL-LRN contiene 1,31 % de SO_4^{2-} , lo que indica que este contenido proviene en su totalidad de la adición de las mismas, las cuales contienen 4,75 % de ese ion, este valor también es un valor lógico esperado al igual que el obtenido para el ion cloruro, puesto que las salmueras también presentan altas concentraciones de iones sulfatos.

Por otro lado, podemos mencionar que gran parte del porcentaje de sulfato obtenido en las salmueras, luego de neutralizar los Lodos Rojos muy posiblemente se ven movilizados a la fracción sólida FS-LRN, en conjunto con otros elementos como por ejemplo el magnesio, para formar una fase mineral de sulfato de

magnesio hidratado ($\text{MgSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$), la cual no es observada en el difractograma de FS-LRN en este estudio, posiblemente por las pequeñas señales del mismo o por solapamiento de señales mucho mayores, pero que si fue detectada en los estudios de rayos X del Lodo Rojo también proveniente de la bomba Geho determinados por Sarmiento, 2013.

Tabla 14. Determinación de la concentración de SO_4^{2-} , en las siguientes fracciones: FL-LR, FL-LRN Y SM.

Muestras	% SO_4^{2-}	+/- E. Abs
FL-LR	0,025	0,001
FL-LRN	1,31	0,01
SM	4,75	0,05

CONCLUSIONES

- Producto de la neutralización de los Lodos Rojos con salmueras marinas, en la relación 4:1 LR masa (g)/ SM volumen (mL) propuesta por Sarmiento (2013), se obtuvo un valor de pH 7,69 unidades, el cual es inferior a los obtenidos por el autor mencionado, esto ratifica la efectividad de las salmueras marinas para neutralizar los Lodos Rojos.
- Aunque en la neutralización de Lodos Rojos con salmueras marinas el pH disminuye a valores aptos para el uso de los licores en el proceso de planta, el aumento de la conductividad eléctrica no favorece este proceso.
- En la mineralogía del Lodo Rojo neutralizado (FS-LRN) se observó la presencia de fases minerales tales como: gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), cuarzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3), calcita (CaCO_3) y rutilo (TiO_2), estos minerales coinciden con los presentes en la muestra de FS-LR, pero adicionalmente se observa la incorporación de nuevas fases minerales como son: halita (NaCl), brushita ($\text{CaPO}_3(\text{OH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nyerereita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) y la hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), producto de la neutralización. Podemos concluir que la formación de este hidroxicarbonato de magnesio (hidrotalcita) es el principal responsable de la disminución del pH en el Lodo Rojo.
- A consecuencia del proceso de neutralización se incrementa el contenido de las especies Na y K tanto en la fase líquida como en la fase sólida (halita (NaCl) y nyerereita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$)). Esto debe ser considerado a la hora de disponer del material del Lodo Rojo neutralizado, ya que, dependiendo del uso que se le vaya a dar, estas especies pudieran ser o no determinantes.

- La concentración de magnesio se incrementa considerablemente en el proceso de neutralización, principalmente en la fase sólida (hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$)). La incorporación de este macronutriente en la fracción sólida favorece el uso de este material como soporte en futuros procesos de revegetación.
- El contenido de las especies Fe y Al no se altera durante el proceso de neutralización.
- En cuanto a la determinación de aniones se observó que las especies Cl^- y SO_4^{2-} aumentan considerablemente a consecuencia del proceso de neutralización, mientras que la especie NO_2^- no experimenta cambios apreciables. Al igual que todos los valores reportados en el presente trabajo, estos datos deben ser considerados a la hora de determinar el destino de los Lodos Rojos neutralizados.

RECOMENDACIONES

- Determinar las concentraciones de algunos elementos mayoritarios, minoritarios y traza tales como: Ca, Ti, P, Nb, Mn, Ga, Sr, Zr, Th, entre otros, así como también aniones como el F^- y NO_3^- en las fracciones correspondientes del Lodo Rojo y del Lodo Rojo neutralizado, con la finalidad de complementar la caracterización química de este residuo.
- Realizar estudios específicamente sobre la caracterización del hidroxicarbonato producto de la neutralización de los Lodos Rojos con salmueras marinas, conocido como la hidrotalcita ($Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$), ya que, puede tener importancia en el aspecto económico dentro de la industria farmacéutica.

BIBLIOGRAFÍA

Bardossy, G., Aleva, G.J., 1990. Lateritic bauxites. Developments in Economic Geology, 27. New York. 624p.

Barrand, P., Gadeau, R., 1967. Enciclopedia del aluminio. Ediciones Urmo. Ingenieros del grupo pichiguey. Vol 1.

Bray, E.L., 2013. U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bauxite/mcs-2013-bauxi.pdf>. Consulta: enero 2014.

Caccamo, M., 2013. Efecto de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, sobre los parámetros fisicoquímicos del río Orinoco. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 116p.

Chacón, M., 2008. Propuesta de procedimiento físico para el tratamiento del hidróxido de sodio en desechos industriales. Caso: CVG-Bauxilum. Proyecto de Tesis para optar al grado de Magíster Scientiarum. Universidad Nacional Experimental de Guayana. 101p.

Chami, J., 2001. Estrategia de desarrollo de Clusters basados en recursos naturales: el caso de la bauxita en el norte de Brasil. Desarrollo productivo. Naciones Unidas Cepal. Santiago de Chile. 72 p.

Chandra, R. S., Kishore, R., Chandra, R. B., 2010. Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle. Journal of Hazardous Materials. 179. 28-34.

Chang, R., College, W., 2002. Química. Séptima edición. Mc Graw Hill. 1001p.

Cornelis, K., Cornelius S. (2003). Manual de Mineralogía. Barcelona: Editorial Reverté.

CVG Bauxilum.,2014. Procesos.[en línea]. Recuperado el 3 de Enero de 2014, en: <http://www.bauxilum.com/es/procesos>.

Díaz, R., 2012. Reporte interno de laboratorio. CVG Bauxilum. 1p.

Espinoza, D., Meléndez, W.,2012. Estudio geoquímico de minerales neoformados presentes en la bauxita de Los Pijiguaos, Venezuela. Revista de la Facultad de Ingeniería UCV. 27 (3).

Fernandes, C., 2012. Estudio de enmiendas sobre lodos rojos. Trabajo de Maestría. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.

Fernández, R., Vásquez, C., 2011. Obtención de cloruro de sodio (NaCl) por electrocristalización a partir de una salmuera marina. Tesis para optar el título de Ingeniero Químico. Escuela de Ingeniería y Ciencias aplicadas. Universidad de Oriente. Caracas, Venezuela.

Gaceta Oficial N° 5.021 (1995). Decreto 883, Normas para la Clasificación y el Control de la Calidad de los Cuerpos de Agua y Vertidos o efluentes líquidos. República de Venezuela Sección III, p.p. 89-90

González de Juana, C., Iturralde, J., Picard, S., 1980. Geología de Venezuela y de sus Cuencas Petrolíferas. Ediciones Foninves. 1106 p.

Guida, M., Herrera, J., 2013. Obtención de esponjas a partir de lodos rojos provenientes del proceso Bayer de la empresa CVG-Bauxilum para la captura de CO₂ en el gas natural. Trabajo Especial de Grado. Facultad de Ingeniería. Universidad Central de Venezuela. 92 p.

Hanahan, C., Mc Conchie, D., Pohl, J., Creelman, R., Clark, M., Stocksiek, C., 2004. Chemistry of seawater neutralization of bauxite refinery residues (red mud). *Environmental Engineering Science*. 21(2), 125-138.

Liberatore, P.A., 1993. Determination of majors in geological samples. ICP-AES. ICP-12. Australia. 4p.

Liu, Y., Lin, C., Wu, Y., 2007. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. *Journal of Hazardous Materials* 146.255–261p.

Lo Mónaco, S., 1984. Caracterización geoquímica de perfiles de meteorización lateríticos pertenecientes al yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, Edo. Bolívar. Trabajo de Ascenso. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela.

Lo Mónaco, S., 2007. Composición química y mineralógica de elementos texturales de bauxitas venezolanas, de los alrededores de Upata, Estado Bolívar: implicaciones genéticas. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias. Postgrado en Geoquímica. Universidad Central de Venezuela.

Marcano, J.C., 2013. 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. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 100p.

Marshall, C.E., 1949. The colloid chemistry of the silicate minerals. Academia Press. NY. 195p.

Mendoza, V., 1972. Geología del área del río Suapure, parte noroccidental del escudo de Guayana, Estado Bolívar, Venezuela. IX Conf. Geol. Interguayanás. Public. Esp. 6, p. 306-338.

Mendoza, V., 2005. Geología de Venezuela. Tomo I: Escudo de Guayana, Andes venezolanos y sistema montañoso del Caribe. Universidad de Oriente. Escuela Ciencias de la Tierra. Ciudad Bolívar. 418p.

Menéndez, A., Sarmentero, A., 1981. Exploración de bauxita en la Guayana venezolana con particular referencia a la serranía de "Los Pijiguaos". I Simp. Amazónico, Puerto Ayacucho, T. F. Amazonas, p. 571-586.

Menéndez, A., Ríos, J.H., Weingarten, B. y Ticona, I., 1981. Características geológicas de la parte nor-este del yacimiento de bauxita de Los Pijiguaos, Estado Bolívar, Venezuela. Geovenex, Venezolana de Exploraciones Geológicas y Geofísicas, C.A. 548-569p.

Menéndez, A., Sarmentero, A., 1984. Geology of the Los Pijiguaos bauxite deposits, Venezuela. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, New York. Chapter 17.387-407p.

Menzies, N., Fulton, I., Morrell, W., 2004. Seawater neutralization of alkaline bauxite residue and implications for revegetation. Journal of Environmental Quality.33, 1877–1884.

Meyer, M., Happel, U., Hausberg, J., Wiechowsky, A., 2002. The geometry and anatomy of the Los Pijiguaos Bauxite deposit, Venezuela. Ore Geology Reviews. 20, 27–54.

Palmer, S., Frost, R., 2009. Characterisation of bauxite and seawater neutralized bauxite residue using XRD and vibrational spectroscopic techniques. Journal Mater Science. 44, 55-63.

Pansu, M., Gautheyrou, J., 2007. Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods. Springer Science & Business Media. 993 p.

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.

PDVSA Intevep., 1997. Código Geológico de Venezuela. Documento en Línea. Disponible en: <http://www.pdv.com/lexico/museo/minerales/aluminio.htm>

Pedro, G.,1966. Essai sur la caracterisation géochimique des différents processus zonaux resultant de l'altération superficielle. *C.R.Acad.Sci. París*.262D.1828-1830p.

Rivas, J.,Gomes, L., Macedo, A.,Cabral, A., Simoes, R., 2009. Influencia del contenido de lodo rojo (residuo de bauxita) en las propiedades físico-mecanicas de materiales cerámicos conformados por extrusión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 29 (2), 93-100.

Rubinos, D. 2007. Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. Tesis Doctoral. Departamento de Edafología e Química Agrícola. Universidade de Santiago de Compostela. La Coruña-España. 791p.

Sarmiento, N., 2013. Evaluación de la efectividad de las salmueras marinas en la neutralización de los residuos producidos por la refinera de bauxita de Los Pijiguaos, Edo. Bolívar-Venezuela. Trabajo Especial de Grado. Escuela de Química. Facultad de Ciencias. Universidad Central de Venezuela. 88p.

Skoog, D., West, D., Holler, F., Crouch, S., 2005. Fundamentos de química analítica. Octava edición. International Thomson Editores, S.A. Mexico. 1065 p.

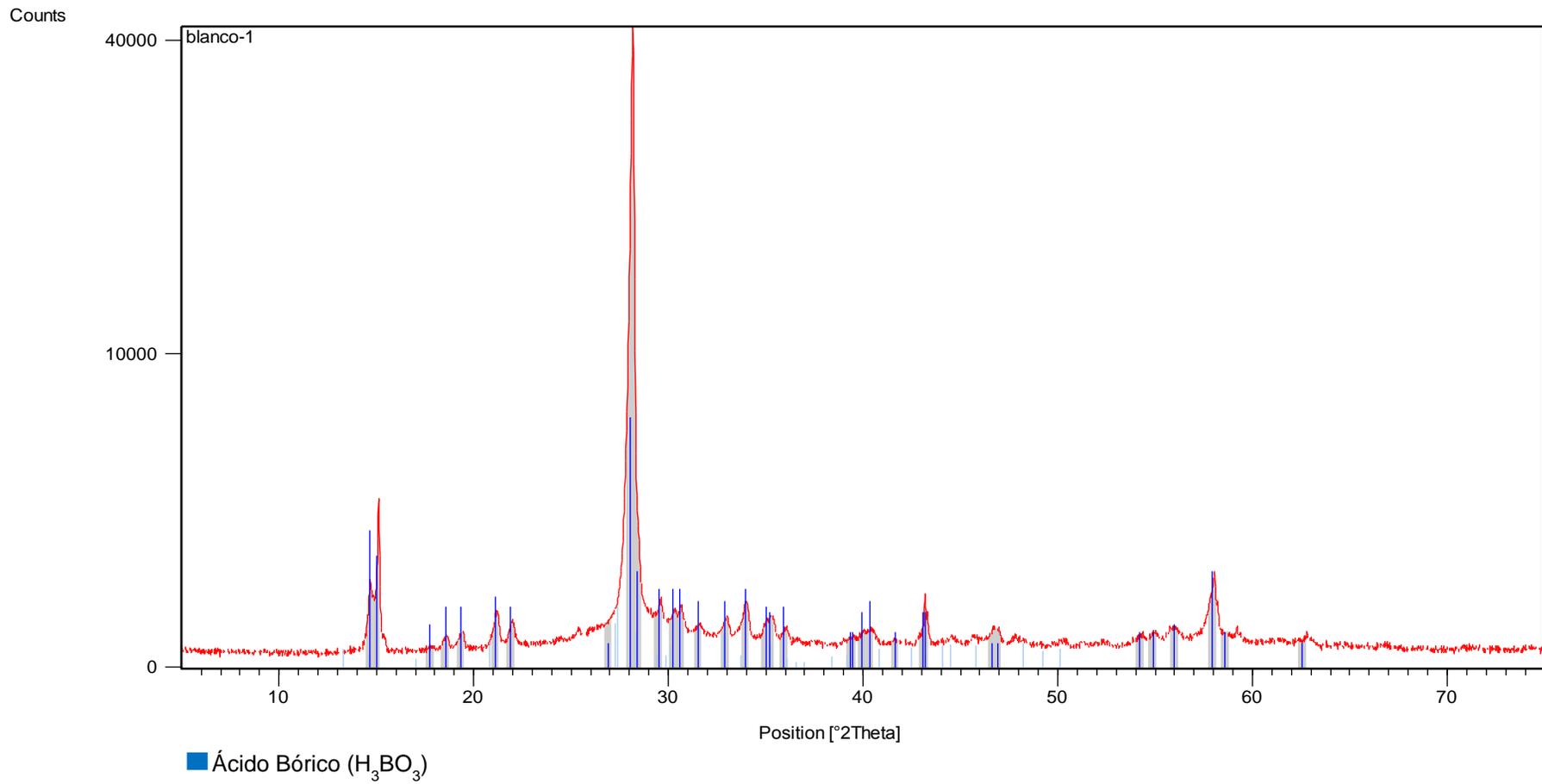
Snars, K ., Gilkes, R.J., 2009. Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications. *Applied Clay Science*. 46. 13-20.

Tosiani, T., Fernandes, M., 2010. Neutralización de lodos rojos provenientes de la planta Bauxilum. Jornadas de Investigación y Extensión Facultad de Ciencias.

US EPA (United States Environmental Protection Agency)., 1983. Methods for chemical analysis of water and wastes. 430 p.

APÉNDICE

Apéndice 1. Difractograma del precipitado cristalino generado en la dilución de las perlas de fusión.



Apéndice 2. Masas de Lodo Rojo y salmueras marinas empleadas para la neutralización.

# de medida	Masa de LR ($\pm 0,1$)g	Masa de SM ($\pm 0,1$)g
Tobo 1	20004,0	6500,0
Tobo 2	13198,0	4305,0

Apéndice 3. Densidad del Lodo Rojo para un volumen de 10,00 ($\pm 0,02$) mL.

# de medida	Masa de LR ($\pm 0,0001$)g	Densidad del LR ($\pm 0,003$) g/mL
1	14,0032	1,400
2	14,0139	1,400
3	14,0395	1,404

Densidad promedio = 1,402 g/mL

Apéndice 4. Densidad del Lodo Rojo neutralizado para un volumen de 10,00 ($\pm 0,02$) mL.

# de medida	Masa de LRN ($\pm 0,0001$)g	Densidad del LRN ($\pm 0,003$) g/mL
1	14,1499	1,415
2	13,8192	1,382
3	13,9778	1,398

Densidad promedio = 1,398 g/mL

Apéndice 5. Densidad de las salmueras marinas.

# de medida	Masa del picnómetro ($\pm 0,0001$) g	Masa de SM ($\pm 0,0001$) g	Volumen del picnómetro (cm ³)	Densidad de SM ($\pm 0,0001$) g/mL
1	24,9004	13,2017	9,932	1,3292
2	24,8998	13,1988	9,932	1,3289
3	33, 8933	31,3713	25,185	1,2456

Densidad promedio = 1,3012 g/mL

Apéndice 6. Masa de Lodo Rojo (LR).

# de medida	Muestra	Masa de LR ($\pm 0,001$)g
1	LR-1	250,160
2	LR-2	250,022
3	LR-3	249,999

Apéndice 7. Masa del LR correspondiente a la fracción líquida (FL-LR).

# de medida	Muestra	Masa del frasco ($\pm 0,001$) g	Masa del frasco + FL-LR ($\pm 0,001$) g	Masa del FL-LR ($\pm 0,001$) g
1	FL-LR-1	7,304	53,152	45,848
2	FL-LR-2	7,206	51,610	44,404
3	FL-LR-3	7,466	55,419	47,953

Apéndice 8. Masa del LR correspondiente a la fracción sólida (FS-LR).

# de medida	Muestra	Masa de FS-LR ($\pm 0,001$)g
1	FS-LR-1	120,101
2	FS-LR-2	122,556
3	FS-LR-3	123,594

Apéndice 9. Masa de Lodo Rojo neutralizado (LRN).

# de medida	Muestra	Masa de LRN ($\pm 0,1$)g
1	LRN-1	330,7
2	LRN-2	330,9
3	LRN-3	330,1

Apéndice 10. Masa del LRN correspondiente a la fracción líquida (FL-LRN).

# de medida	Muestra	Masa del frasco ($\pm 0,001$) g	Masa del frasco + FL-LRN ($\pm 0,001$) g	Masa del FL-LRN ($\pm 0,001$) g
1	FL-LRN-1	14,957	108,515	93,558
2	FL-LRN-2	17,007	112,715	95,708
3	FL-LRN-3	14,042	107,262	93,220

Apéndice 11. Masa del LRN correspondiente a la fracción sólida (FS-LRN).

# de medida	Muestra	Masa de FS-LRN ($\pm 0,001$)g
1	FS-LRN-1	155,799
2	FS-LRN-2	158,740
3	FS-LRN-3	157,282

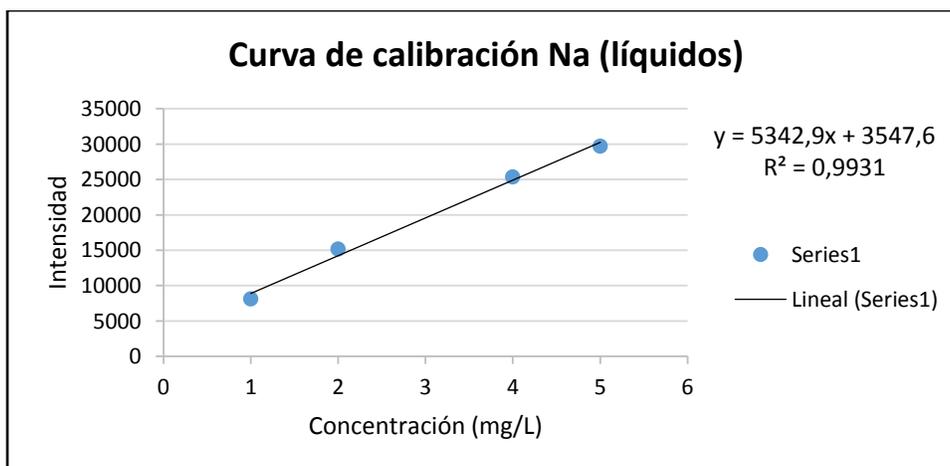
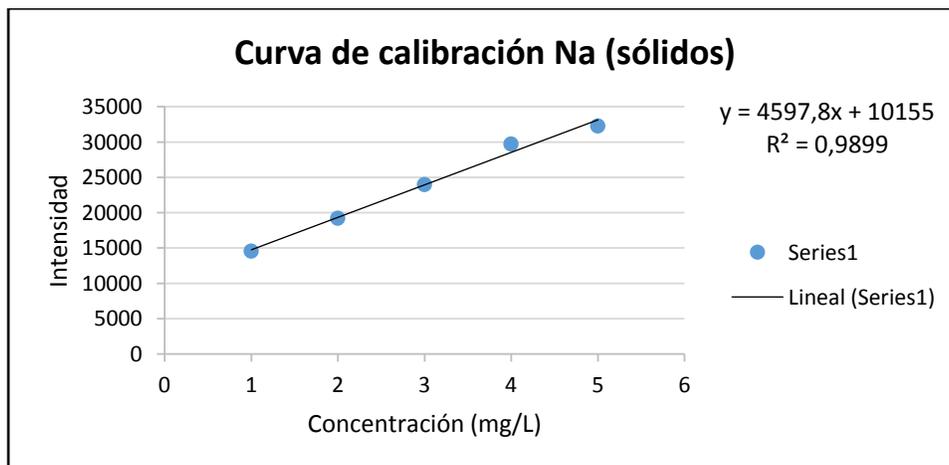
Apéndice 12. Masas de muestra y fundente empleadas para la preparación de las perlas de fusión.

# de crisol	Muestra	Masa de fundente ($\pm 0,0001$)g	Masa de Muestra ($\pm 0,0001$)g
1	FS-LR-1	1,2531	0,2514
1	FS-LR-1	1,2535	0,2520
2	FS-LR-2	1,2425	0,2517
2	FS-LR-2	1,2469	0,2528
3	FS-LR-3	1,2493	0,2530
3	FS-LR-3	1,2539	0,2507
4	FS-LRN-1	1,2510	0,2521
4	FS-LRN-1	1,2497	0,2522
5	FS-LRN-2	1,2495	0,2495
5	FS-LRN-2	1,2470	0,2500
6	FS-LRN-3	1,2495	0,2488
6	FS-LRN-3	1,2504	0,2524
7	PATRÓN-1	1,2514	0,2491
7	PATRÓN-1	1,2487	0,2502
8	PATRÓN-2	1,2495	0,2559
8	PATRÓN-2	1,2525	0,2493
9	PATRÓN-3	1,2531	0,2504
9	PATRÓN-3	1,2481	0,2510

Apéndice 13. Concentraciones de los patrones empleados para el análisis de Na por emisión atómica, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas. (Línea de Na = 589 nm).

Patrones	Concentración Sólidos (ppm)	Intensidad	Concentración Líquidos (ppm)	Intensidad
P1	1	14543	1	8089
P2	2	19218	2	15158
P3	3	23984	4	25351
P4	4	29710	5	29707
P5	5	32286	-	-

Apéndice 14. Curvas de calibración para el Na, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas.



Apéndice 15. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Na elemental y también de su concentración expresada como Na₂O.

Muestras	Peso de muestra (mg)	Dil. (1/X) (mg/L)	Na Int.	Na Sol. Final (mg/L)	Na Sol. Final promedio	Na Sol. Original (mg/L)	Na Sol. Original promedio
FL-LR-1	-	5000	19335	2,955		14774,19	
FL-LR-2	-	5000	18046	2,714	2,830	13567,91	14151,241
FL-LR-3	-	5000	18627	2,822		14111,62	
FL-LRN-1	-	5000	33891	5,679		28396,00	
FL-LRN-2	-	5000	34882	5,865	5,820	29323,40	29099,428
FL-LRN-3	-	5000	35155	5,916		29578,88	
FS-LR-1	503,4	50	25215	3,275		163,77	
FS-LR-2	504,5	50	25545	3,347	3,341	167,36	167,051
FS-LR-3	503,7	50	25789	3,400		170,02	
FS-LRN-1	504,3	100	15808	1,230		122,95	
FS-LRN-2	499,5	100	15474	1,157	1,197	115,69	119,651
FS-LRN-3	501,2	100	15687	1,203		120,32	
SM-1	-	10000	30935	5,126		51259,43	
SM-2	-	10000	30815	5,103	5,132	51034,83	51324,312
SM-3	-	10000	31159	5,168		51678,68	
PATRON-1	499,3	1	15032	1,061		1,06	
PATRON-2	505,2	1	15479	1,158	1,151	1,16	1,151
PATRON-3	501,2	1	15826	1,233		1,23	
BLANCO-1 (S)	-	1	2744	-1,612		ND	
BLANCO-2 (S)	-	1	2540	-1,656	ND	ND	ND
BLANCO-3 (S)	-	1	3378	-1,474		ND	
BLANCO-1 (L)	-	1	0	-0,664		ND	
BLANCO-2 (L)	-	1	0	-0,664	ND	ND	ND
BLANCO-3 (L)	-	1	0	-0,664		ND	

Nota: Límites de cuantificación (LC) y límites de detección (LD), según Skoog et al., (2004).

Para sólidos: LC = 0,50 mg/L LD = 0,29 mg/L
 Para líquidos: LC = 0,50 mg/L LD = 0,25 mg/L

Apéndice 16. Continuación del apéndice 15. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Na elemental y también de su concentración expresada como Na₂O.

Muestras	Na en muestra (%)	% Na en muestra promedio	Na ₂ O en muestra (%)	% Na ₂ O en muestra promedio	S % Na	C.V. (%) %Na	S %Na ₂ O	C.V. (%) % Na ₂ O
FL-LR-1	1,48		1,99					
FL-LR-2	1,36	1,415	1,83	1,91	0,06	4	0,08	4
FL-LR-3	1,41		1,90					
FL-LRN-1	2,84		3,83					
FL-LRN-2	2,93	2,910	3,95	3,92	0,06	2	0,08	2
FL-LRN-3	2,96		3,99					
FS-LR-1	3,25		4,38					
FS-LR-2	3,32	3,315	4,47	4,47	0,06	2	0,08	2
FS-LR-3	3,38		4,55					
FS-LRN-1	2,44		3,29					
FS-LRN-2	2,32	2,385	3,12	3,21	0,06	3	0,08	3
FS-LRN-3	2,40		3,24					
SM-1	5,13		6,91					
SM-2	5,10	5,132	6,88	6,92	0,03	1	0,04	1
SM-3	5,17		6,97					
PATRON-1	0,021		0,029					
PATRON-2	0,023	0,023	0,031	0,031	0,002	7	0,002	7
PATRON-3	0,025		0,033					
BLANCO-1 (S)	ND		ND					
BLANCO-2 (S)	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
BLANCO-3 (S)	ND		ND					
BLANCO-1 (L)	ND		ND					
BLANCO-2 (L)	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
BLANCO-3 (L)	ND		ND					

Apéndice 17. Concentraciones experimentales y reales de Na y Na₂O, con las incertidumbres asociadas a las mismas.

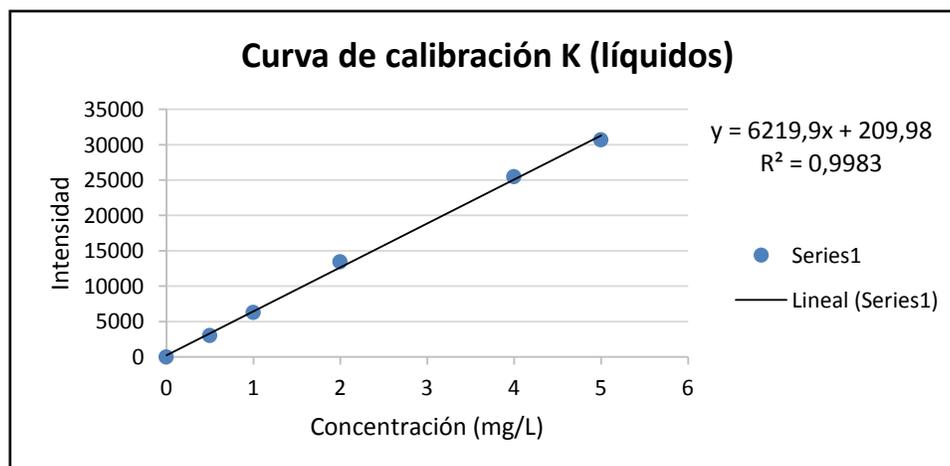
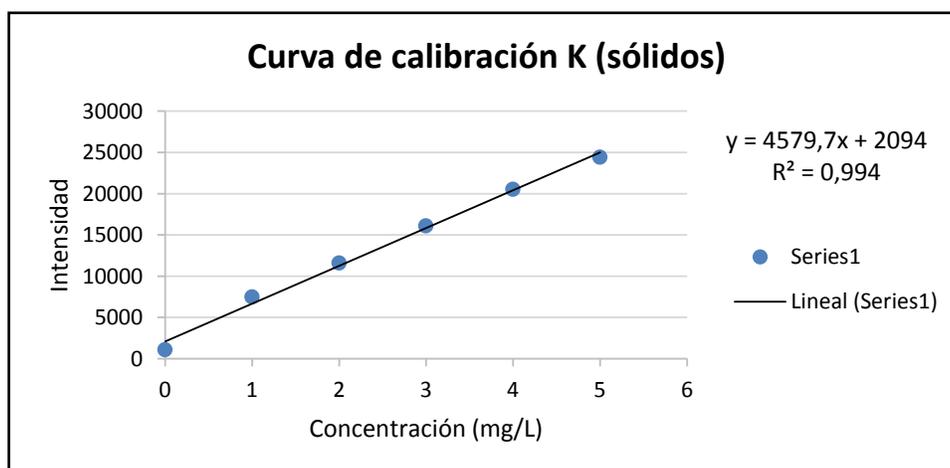
Muestras	% Na (exp)	% Na (corr.)	+/- CV (%)	+/- E. Abs (exp)	+/- E. Abs (corr.)	% Na ₂ O (exp)	% Na ₂ O (corr.)	+/- CV (%)	+/- E. Abs (exp)	+/- E. Abs (corr.)
FL-LR	1,42	1,64	4	0,06	0,07	1,91	2,22	4	0,08	0,09
FL-LRN	2,91	3,38	2	0,06	0,07	3,92	4,55	2	0,08	0,09
FS-LR	3,32	3,85	2	0,07	0,08	4,47	5,2	2	0,09	0,1
FS-LRN	2,39	2,77	3	0,07	0,08	3,21	3,7	3	0,10	0,1
SM	5,13	5,96	1	0,05	0,06	6,92	8,03	1	0,07	0,08
PATRON	0,023	0,027	7	0,002	0,002	0,031	0,036	7	0,002	0,003

Valor certificado Patrón Na₂O = 0,036 %

Apéndice 18. Concentraciones de los patrones empleados para el análisis de K por emisión atómica, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas. (Línea de K = 766,49 nm).

Patrones	Concentración Sólidos (ppm)	Intensidad	Concentración Líquidos (ppm)	Intensidad
P0	0	1089	0	0
P1	1	7499	0,5	3033
P2	2	11606	1	6303
P3	3	16110	2	13462
P4	4	20526	4	25502
P5	5	24430	5	30709

Apéndice 19. Curvas de calibración para el K, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas.



Apéndice 20. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de K elemental y también de su concentración expresada como K₂O.

Muestras	Peso de muestra (mg)	Dil. (1/X) (mg/L)	K Int.	K Sol. Final (mg/L)	K Sol. Final promedio	K Sol. Original (mg/L)	K Sol. Original promedio
FL-LR-1	-	100	1840	0,262		26,21	
FL-LR-2	-	100	1780	0,252	0,253	25,24	25,295
FL-LR-3	-	100	1730	0,244		24,44	
FL-LRN-1	-	2500	7101	1,108		2769,75	
FL-LRN-2	-	2500	7757	1,213	1,186	3033,42	2964,418
FL-LRN-3	-	2500	7898	1,236		3090,09	
FS-LR-1	503,4	1	8728	1,449		1,45	
FS-LR-2	504,5	1	9196	1,551	1,521	1,55	1,521
FS-LR-3	503,7	1	9257	1,564		1,56	
FS-LRN-1	504,3	3,33	27495	5,546		18,47	
FS-LRN-2	499,5	3,33	29267	5,933	5,433	19,76	18,092
FS-LRN-3	501,2	3,33	24163	4,819		16,05	
SM-1	-	10000	7112	1,110		11096,67	
SM-2	-	10000	6917	1,078	1,101	10783,16	11009,855
SM-3	-	10000	7145	1,115		11149,73	
PATRON-1	499,3	1	8166	1,326		1,33	
PATRON-2	505,2	1	8887	1,483	1,437	1,48	1,437
PATRON-3	501,2	1	8977	1,503		1,50	
BLANCO-1 (S)	-	1	1280	-0,178			
BLANCO-2 (S)	-	1	851	-0,271	ND	ND	ND
BLANCO-3 (S)	-	1	1135	-0,209			
BLANCO-1 (L)	-	1	0	ND			
BLANCO-2 (L)	-	1	0	ND	ND	ND	ND
BLANCO-3 (L)	-	1	0	ND			

Para sólidos: LC = 0,44 mg/L LD = 0,14 mg/L

Para líquidos: LC = 0,25 mg/L LD = 0,13 mg/L

Apéndice 21. Continuación del apéndice 20. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de K elemental y también de su concentración expresada como K₂O.

Muestras	K en muestra (%)	% K en muestra promedio	K ₂ O en muestra (%)	% K ₂ O en muestra promedio	S % K	C.V. (%) % K	S % K ₂ O	C.V. (%) % K ₂ O
FL-LR-1	0,003		0,004					
FL-LR-2	0,003	0,0025	0,003	0,0034	0,0001	4	0,0001	4
FL-LR-3	0,002		0,003					
FL-LRN-1	0,28		0,37					
FL-LRN-2	0,30	0,296	0,41	0,40	0,02	6	0,02	6
FL-LRN-3	0,31		0,42					
FS-LR-1	0,03		0,03					
FS-LR-2	0,03	0,030	0,04	0,04	0,001	4	0,001	4
FS-LR-3	0,03		0,04					
FS-LRN-1	0,37		0,44					
FS-LRN-2	0,40	0,361	0,48	0,43	0,04	11	0,05	11
FS-LRN-3	0,32		0,39					
SM-1	1,11		1,50					
SM-2	1,08	1,101	1,45	1,48	0,02	2	0,03	2
SM-3	1,11		1,50					
PATRON-1	0,027		0,032					
PATRON-2	0,029	0,029	0,035	0,035	0,002	6	0,002	6
PATRON-3	0,030		0,036					
BLANCO-1 (S)	ND		ND					
BLANCO-2 (S)	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
BLANCO-3 (S)	ND		ND					
BLANCO-1 (L)	ND		ND					
BLANCO-2 (L)	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
BLANCO-3 (L)	ND		ND					

Apéndice 22. Concentraciones experimentales y reales de K y K₂O, con las incertidumbres asociadas a las mismas.

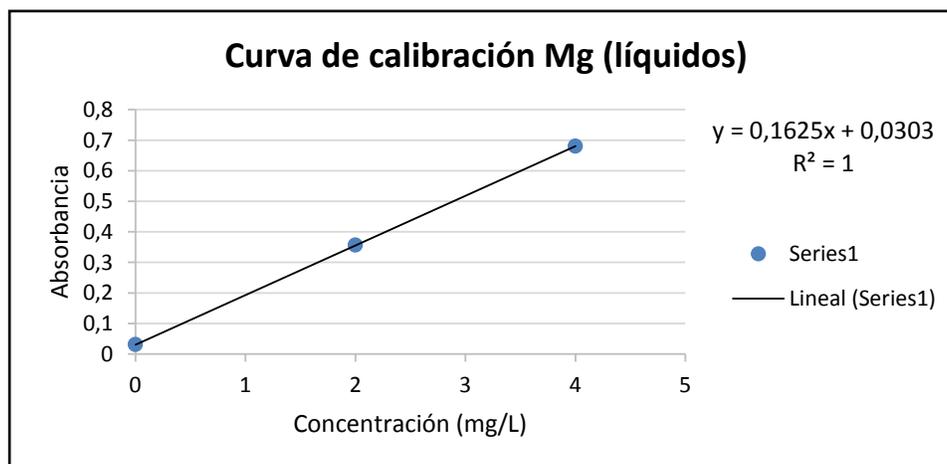
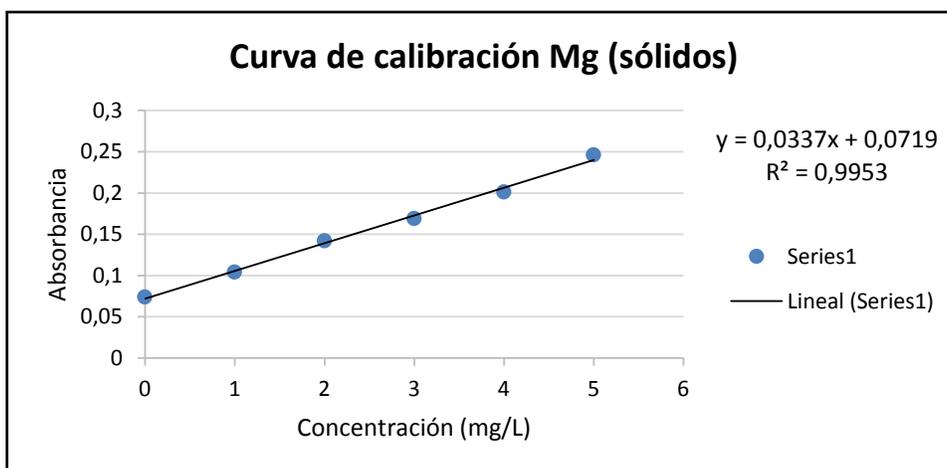
Muestras	% K (exp)	% K (corr.)	+/- CV (%)	+/- E. Abs (exp)	+/- E. Abs (corr.)	% K ₂ O (exp)	% K ₂ O (corr.)	+/- CV (%)	+/- E. Abs (exp)	+/- E. Abs (corr.)
FL-LR	0,0025	0,0044	4	0,0001	0,0002	0,0034	0,006	4	0,0001	0,0002
FL-LRN	0,30	0,52	6	0,02	0,03	0,40	0,71	6	0,02	0,04
FS-LR	0,030	0,053	4	0,001	0,002	0,040	0,071	4	0,002	0,003
FS-LRN	0,36	0,64	11	0,04	0,07	0,49	0,9	11	0,05	0,1
SM	1,10	1,95	2	0,02	0,04	1,48	2,62	2	0,03	0,05
PATRON	0,029	0,051	6	0,002	0,003	0,035	0,062	6	0,002	0,004

Valor certificado Patrón K₂O = 0,062 %

Apéndice 23. Concentraciones de los patrones empleados para el análisis de Mg por absorción atómica, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas. (Línea de Mg = 285,21 nm).

Patrones	Concentración Sólidos (ppm)	Absorbancia	Concentración Líquidos (ppm)	Absorbancia
P0	0	0,074	0	0,03
P1	1	0,104	2	0,356
P2	2	0,142	4	0,680
P3	3	0,169	-	-
P4	4	0,201	-	-
P5	5	0,246	-	-

Apéndice 24. Curvas de calibración para el Mg, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas.



Apéndice 25. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Mg elemental y también de su concentración expresada como MgO.

Muestras	Peso de muestra (mg)	Dil. (1/X) (mg/L)	Mg Abs.	Mg Sol. Final (mg/L)	Mg Sol. Final promedio	Mg Sol. Original (mg/L)	Mg Sol. Original promedio
FL-LR-1	-	1	0,006	-0,150			
FL-LR-2	-	1	0,001	-0,180	ND	ND	ND
FL-LR-3	-	1	0,001	-0,180			
FL-LRN-1	-	5000	0,152	0,749		3744,62	
FL-LRN-2	-	5000	0,182	0,934	0,874	4667,69	4370,256
FL-LRN-3	-	5000	0,183	0,940		4698,46	
FS-LR-1	503,4	1	0,096	0,715		0,72	
FS-LR-2	504,5	1	0,095	0,685	0,765	0,69	0,765
FS-LR-3	503,7	1	0,102	0,893		0,89	
FS-LRN-1	504,3	50	0,147	2,228		111,42	
FS-LRN-2	499,5	50	0,141	2,050	2,110	102,52	105,490
FS-LRN-3	501,2	50	0,141	2,050		102,52	
SM-1	-	10000	0,559	3,254		32535,38	
SM-2	-	10000	0,553	3,217	3,272	32166,15	32720,000
SM-3	-	10000	0,574	3,346		33458,46	
PATRON-1	499,3	1	0,175	3,059		3,06	
PATRON-2	505,2	1	0,18	3,208	3,138	3,21	3,138
PATRON-3	501,2	1	0,178	3,148		3,15	
BLANCO-1 (S)	-	1	0,077	0,151		ND	
BLANCO-2 (S)	-	1	0,07	-0,056	ND	ND	ND
BLANCO-3 (S)	-	1	0,135	1,872		ND	
BLANCO-1 (L)	-	1	0,03	-0,002		ND	
BLANCO-2 (L)	-	1	0,03	-0,002	ND	ND	ND
BLANCO-3 (L)	-	1	0,03	-0,002		ND	

Para sólidos: LC = 0,50 mg/L LD = 0,25 mg/L

Para líquidos: LC = 1 mg/L LD = 0,5 mg/L

Apéndice 26. Continuación del apéndice 25. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Mg elemental y también de su concentración expresada como MgO.

Muestras	Mg en muestra (%)	% Mg en muestra promedio	MgO en muestra (%)	% MgO en muestra promedio	S % Mg	C.V. (%) % Mg	S % Mg	C.V. (%) % Mg
FL-LR-1								
FL-LR-2	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
FL-LR-3								
FL-LRN-1	0,37		0,62					
FL-LRN-2	0,47	0,437	0,78	0,73	0,05	12	0,09	12
FL-LRN-3	0,47		0,78					
FS-LR-1	0,01		0,02					
FS-LR-2	0,01	0,015	0,02	0,03	0,002	15	0,004	15
FS-LR-3	0,02		0,03					
FS-LRN-1	2,21		3,68					
FS-LRN-2	2,05	2,103	3,42	3,50	0,09	4	0,2	4
FS-LRN-3	2,05		3,41					
SM-1	3,25		5,42					
SM-2	3,22	3,272	5,36	5,45	0,1	2	0,1	2
SM-3	3,35		5,58					
PATRON-1	0,061		0,10					
PATRON-2	0,063	0,063	0,11	0,104	0,001	2	0,002	2
PATRON-3	0,063		0,10					
BLANCO-1 (S)	ND		ND					
BLANCO-2 (S)	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
BLANCO-3 (S)	ND		ND					
BLANCO-1 (L)	ND		ND					
BLANCO-2 (L)	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
BLANCO-3 (L)	ND		ND					

Apéndice 27. Concentraciones experimentales y reales de Mg y MgO, con las incertidumbres asociadas a las mismas.

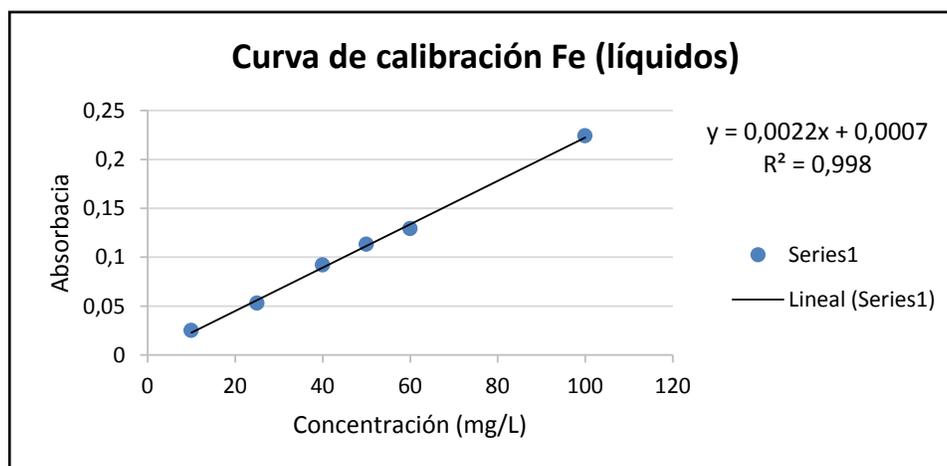
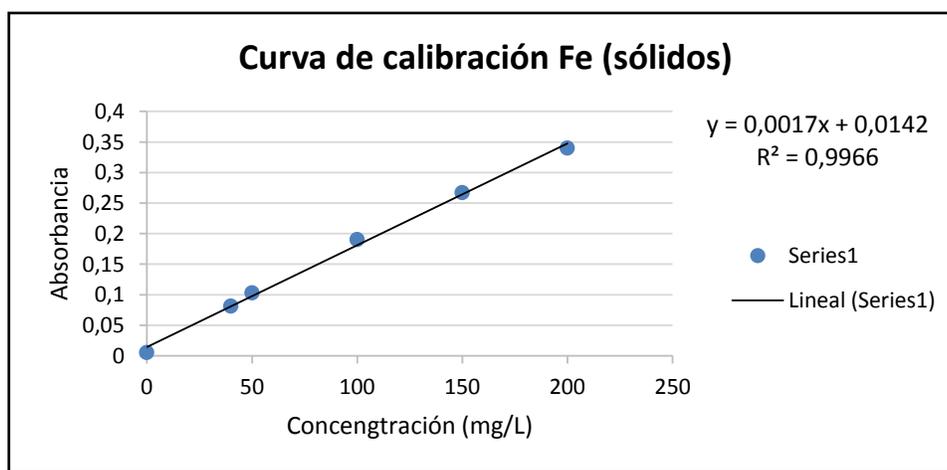
Muestras	% Mg (exp)	% Mg (corr.)	+/- CV (%)	+/- E. Abs (exp)	+/- E. Abs (corr.)	% MgO (exp)	% Mg (corr.)	+/- CV (%)	+/- E. Abs (exp)	+/- E. Abs (corr.)
FL-LR	ND	ND	ND	-	-	ND	ND	ND	-	-
FL-LRN	0,44	0,8	12	0,05	0,1	0,7	1,2	12	0,1	0,1
FS-LR	0,015	0,026	15	0,002	0,004	0,030	0,052	15	0,005	0,008
FS-LRN	2,1	3,6	4	0,1	0,1	3,5	6,1	4	0,1	0,2
SM	3,3	5,7	2	0,1	0,1	5,5	9,5	2	0,1	0,2
PATRON	0,063	0,109	2	0,001	0,002	0,104	0,180	2	0,002	0,004

Valor certificado Patrón MgO = 0.18 %

Apéndice 28. Concentraciones de los patrones empleados para el análisis de Fe por absorción atómica, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas. (Línea de Fe = 302,06 nm).

Patrones	Concentración Sólidos (ppm)	Absorbancia	Concentración Líquidos (ppm)	Absorbancia
P0	0	0,005	10	0,025
P1	40	0,081	25	0,053
P2	50	0,103	40	0,092
P3	100	0,19	50	0,113
P4	150	0,267	60	0,129
P5	200	0,34	100	0,224

Apéndice 29. Curvas de calibración para el Fe, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas.



Apéndice 30. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Fe elemental y también de su concentración expresada como Fe₂O₃.

Muestras	Peso de muestra (mg)	Dil. (1/X) (mg/L)	Fe Abs.	Fe Sol. Final (mg/L)	Fe Sol. Final promedio	Fe Sol. Original (mg/L)	Fe Sol. Original promedio
FL-LR-1	-	1	ND	ND		ND	
FL-LR-2	-	1	ND	ND	ND	ND	ND
FL-LR-3	-	1	ND	ND		ND	
FL-LRN-1	-	1	ND	ND		ND	
FL-LRN-2	-	1	ND	ND	ND	ND	ND
FL-LRN-3	-	1	ND	ND		ND	
FS-LR-1	503,4	50	0,05	21,059		1052,94	
FS-LR-2	504,5	50	0,045	18,118	18,706	905,88	935,294
FS-LR-3	503,7	50	0,043	16,941		847,06	
FS-LRN-1	504,3	50	0,047	19,294		964,71	
FS-LRN-2	499,5	50	0,039	14,588	14,588	729,41	729,412
FS-LRN-3	501,2	50	0,031	9,882		494,12	
SM-1	-	50	ND	ND		ND	
SM-2	-	50	ND	ND	ND	ND	ND
SM-3	-	50	ND	ND		ND	
PATRON-1	499,3	5	0,266	148,118		740,59	
PATRON-2	505,2	5	0,268	149,294	148,314	746,47	741,569
PATRON-3	501,2	5	0,265	147,529		737,65	
BLANCO-1 (S)	-	1	0,003	-6,588		ND	
BLANCO-2 (S)	-	1	0,009	-3,059	ND	ND	ND
BLANCO-3 (S)	-	1	0,004	-6,000		ND	
BLANCO-1 (L)	-	1	ND	ND		ND	
BLANCO-2 (L)	-	1	ND	ND	ND	ND	ND
BLANCO-3 (L)	-	1	ND	ND		ND	

Para sólidos: LC = 18,51 mg/L LD = 5,67 mg/L

Para líquidos: LC = 5 mg/L LD = 2,5 mg/L

Apéndice 31. Continuación del apéndice 30. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Fe elemental y también de su concentración expresada como Fe₂O₃.

Muestras	Fe en muestra (%)	% Fe en muestra promedio	Fe ₂ O ₃ en muestra (%)	% Fe ₂ O ₃ en muestra promedio	S % Fe	C.V. (%) % Fe	S % Fe ₂ O ₃	C.V. (%) % Fe ₂ O ₃
FL-LR-1	ND		ND					
FL-LR-2	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
FL-LR-3	ND		ND					
FL-LRN-1	ND		ND					
FL-LRN-2	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
FL-LRN-3	ND		ND					
FS-LR-1	20,92		29,88					
FS-LR-2	17,96	18,563	25,65	26,52	2,12	11	3	11
FS-LR-3	16,82		24,02					
FS-LRN-1	19,13		27,33					
FS-LRN-2	14,60	14,530	20,86	20,76	4,64	32	7	32
FS-LRN-3	9,86		14,08					
SM-1	ND		ND					
SM-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SM-3	ND		ND					
PATRON-1	14,833		21,19					
PATRON-2	14,776	14,775	21,11	21,108	0,06	0,4	0,1	0
PATRON-3	14,718		21,03					
BLANCO-1 (S)	ND		ND					
BLANCO-2 (S)	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
BLANCO-3 (S)	ND		ND					
BLANCO-1 (L)	ND		ND					
BLANCO-2 (L)	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
BLANCO-3 (L)	ND		ND					

Apéndice 32. Concentraciones experimentales y reales de Fe y Fe₂O₃, con las incertidumbres asociadas a las mismas.

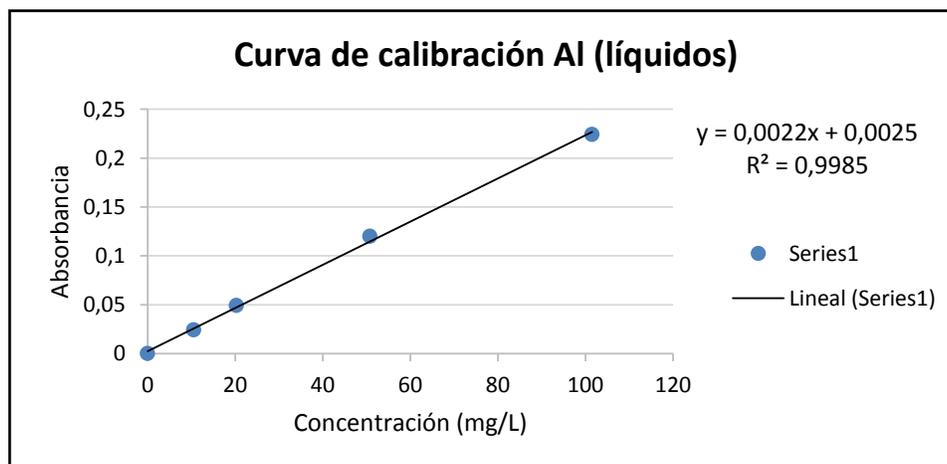
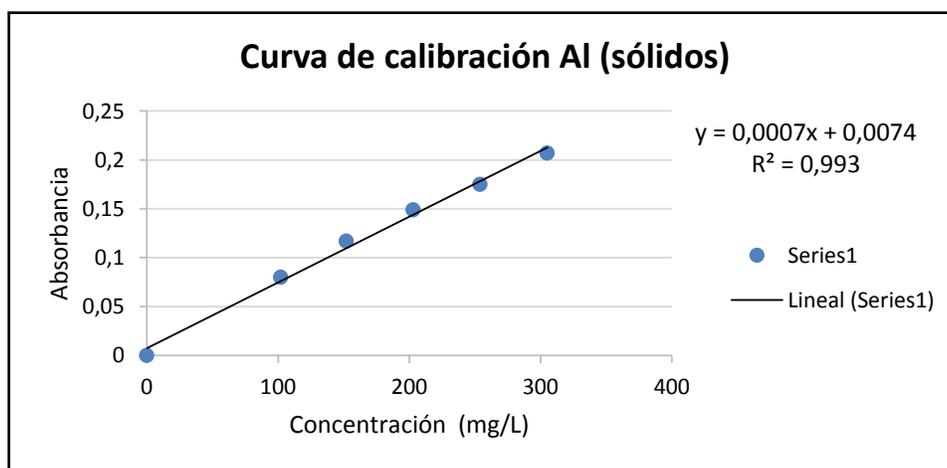
Muestras	% Fe (exp)	% Fe (corr.)	+/- CV (%)	+/- E. Abs (exp)	+/- E. Abs (corr.)	% Fe ₂ O ₃ (exp)	% Fe ₂ O ₃ (corr.)	+/- CV (%)	+/- E. Abs (exp)	+/- E. Abs (corr.)
FL-LR	ND	ND	-	-	-	ND	ND	-	-	-
FL-LRN	ND	ND	-	-	-	ND	ND	-	-	-
FS-LR	18,6	17,7	11	2,0	1,9	26,5	25,2	11	2,9	2,8
FS-LRN	14,5	13,8	32	4,6	4,4	20,8	19,8	32	6,7	6,3
SM	ND	ND	-	-	-	ND	ND	-	-	-
PATRON	14,8	14,1	0,4	0,1	0,1	21,1	20,0	0,4	0,1	0,1

Valor certificado Patrón Fe₂O₃ = 20,0 %

Apéndice 33. Concentraciones de los patrones empleados para el análisis de Al por absorción atómica, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas. (Línea de Al = 309,27 nm).

Patrones	Concentración Sólidos (ppm)	Absorbancia	Concentración Líquidos (ppm)	Absorbancia
P0	0	0	0	0
P1	102	0,08	10,5	0,024
P2	152	0,117	20,3	0,049
P3	203	0,149	50,75	0,120
P4	254	0,175	101,5	0,224
P5	305	0,207	-	-

Apéndice 34. Curvas de calibración para el Al, tanto para las muestras sólidas como para las líquidas.



Apéndice 35. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Al elemental y también de su concentración expresada como Al₂O₃.

Muestras	Peso de muestra (mg)	Dil. (1/X) (mg/L)	Al Abs.	Al Sol. Final (mg/L)	Al Sol. Final promedio	Al Sol. Original (mg/L)	Al Sol. Original promedio
FL-LR-1	-	250	0,034	14,318		3579,55	
FL-LR-2	-	250	0,034	14,318	14,015	3579,55	3503,788
FL-LR-3	-	250	0,032	13,409		3352,27	
FL-LRN-1	-	1	ND	ND		ND	
FL-LRN-2	-	1	ND	ND	ND	ND	ND
FL-LRN-3	-	1	ND	ND		ND	
FS-LR-1	503,4	3,33	0,15	203,714		678,37	
FS-LR-2	504,5	3,33	0,153	208,000	204,667	692,64	681,540
FS-LR-3	503,7	3,33	0,149	202,286		673,61	
FS-LRN-1	504,3	3,33	0,127	170,857		568,95	
FS-LRN-2	499,5	3,33	0,124	166,571	167,524	554,68	557,854
FS-LRN-3	501,2	3,33	0,123	165,143		549,93	
SM-1	-	50	ND	ND		ND	
SM-2	-	50	ND	ND	ND	ND	ND
SM-3	-	50	ND	ND		ND	
PATRON-1	499,3	5	0,166	226,571		1132,86	
PATRON-2	505,2	5	0,17	232,286	228,476	1161,43	1142,381
PATRON-3	501,2	5	0,166	226,571		1132,86	
BLANCO-1 (S)	-	1	ND	ND		ND	
BLANCO-2 (S)	-	1	ND	ND	ND	ND	ND
BLANCO-3 (S)	-	1	ND	ND		ND	
BLANCO-1 (L)	-	1	ND	ND		ND	
BLANCO-2 (L)	-	1	ND	ND	ND	ND	ND
BLANCO-3 (L)	-	1	ND	ND		ND	

Para sólidos: LC = 51 mg/L LD = 25,5 mg/L

Para líquidos: LC = 5,25 mg/L LD = 2,63 mg/L

Apéndice 36. Continuación del apéndice 35. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración de Al elemental y también de su concentración expresada como Al₂O₃.

Muestras	Al en muestra (%)	% Al en muestra promedio	Al ₂ O ₃ en muestra (%)	% Al ₂ O ₃ en muestra promedio	S % Al	C.V. (%) % Al	S % Al ₂ O ₃	C.V. (%) % Al ₂ O ₃
FL-LR-1	0,36		0,68					
FL-LR-2	0,36	0,350	0,68	0,66	0,01	4	0,02	4
FL-LR-3	0,34		0,63					
FL-LRN-1	ND		ND					
FL-LRN-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
FL-LRN-3	ND		ND					
FS-LR-1	13,48		25,45					
FS-LR-2	13,73	13,526	25,93	25,55	0,18	1	0,35	1
FS-LR-3	13,37		25,26					
FS-LRN-1	11,28		21,31					
FS-LRN-2	11,10	11,120	20,98	21,00	0,16	1	0,29	1
FS-LRN-3	10,97		20,73					
SM-1	ND		ND					
SM-2	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
SM-3	ND		ND					
PATRON-1	22,689		42,86					
PATRON-2	22,989	22,760	43,42	42,992	0,203	1	0,383	1
PATRON-3	22,603		42,69					
BLANCO-1 (S)	ND		ND					
BLANCO-2 (S)	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
BLANCO-3 (S)	ND		ND					
BLANCO-1 (L)	ND		ND					
BLANCO-2 (L)	ND	ND	ND	ND	-	-	-	-
BLANCO-3 (L)	ND		ND					

Apéndice 37. Concentraciones experimentales y reales de Al y Al₂O₃, con las incertidumbres asociadas a las mismas.

Muestras	% Al (exp)	% Al (corr.)	+/- CV (%)	+/- E. Abs (exp)	+/- E. Abs (corr.)	% Al ₂ O ₃ (exp)	% Al ₂ O ₃ (corr.)	+/- CV (%)	+/- E. Abs (exp)	+/- E. Abs (corr.)
FL-LR	0,35	0,37	4	0,01	0,01	0,66	0,71	4	0,03	0,03
FL-LRN	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
FS-LR	13,5	14,4	1	0,1	0,1	25,6	27,3	1	0,3	0,3
FS-LRN	11,1	11,8	1	0,1	0,1	21,0	22,4	1	0,2	0,2
SM	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND
PATRON	22,8	24,3	1	0,2	0,2	43,0	45,8	1	0,4	0,5

Valor certificado Patrón Al₂O₃ = 45,8 %

Apéndice 38. Sumatoria de elementos mayoritarios expresados en óxidos, contenidos en el Lodo Rojo obtenidos experimentalmente y corregidos.

LRS	SUMATORIA DE ÓXIDOS	
	(exp)	(corr.)
Na₂O	4,47	5,2
K₂O	0,040	0,071
MgO	0,030	0,052
CaO	2,3	2,3
Fe₂O₃	26,5	25,2
Al₂O₃	25,6	27,3
TiO₂	5,7	5,7
SiO₂	27,2	27,2
TOTAL	91,8	93,0

NOTA: Los valores del % de CaO, TiO₂ y SiO₂ fueron tomados de los análisis reportado por Diaz, 2012.

Apéndice 39. Condiciones de trabajo del equipo de cromatografía iónica (Dionex ICS-200).

Fase móvil:	Hidróxido de potasio (KOH) 23 mμ.
Flujo:	1 mL/min.
Detector:	Conductividad.
Columna:	Ionpac 20 cm x 4 mm.
Volumen de inyección:	20 μL.

Apéndice 40. Concentraciones de los patrones empleados para el análisis de Cl⁻ y NO₂⁻ por cromatografía iónica en ppm.

Patrones	[Cl⁻]	[NO₂⁻]
P1	1	0,25
P2	2	0,5
P3	4	1
P4	8	2
P5	10	2,5
P6	20	5

Apéndice 41. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración del ion Cl^- .

Muestras	Dil. (1/X) (mg/L)	Cl^- Sol. Final (mg/L)	Cl^- Sol. Original (mg/L)	Cl^- en muestra (%)	% Cl^- en muestra promedio	S % Cl^-	C.V (%) % Cl^-
SM-1	10000	-	-	-	-	-	-
SM-1	1000	196,3423	196342,3	19,6342			
SM-1	100	1894,0496	189404,96	18,9404			
SM-2	10000	19,4583	194583	19,4583			
SM-2	1000	190,574	190574	19,0574	19,2700	0,3995	2
SM-2	100	1872,4141	187241,41	18,7241			
SM-3	10000	19,9087	199087	19,9087			
SM-3	1000	194,2379	194237,9	19,4237			
SM-3	100	1901,2998	190129,98	19,0129			
FL-LR-1	250	2,0502	512,55	0,0512			
FL-LR-2	250	1,2236	305,9	0,0305	0,0298	0,0123	41
FL-LR-3	250	1,1627	290,675	0,0290			
FL-LRN-1	1000	59,0274	59027,4	5,9027			
FL-LRN-1	250	234,6147	58653,675	5,8653			
FL-LRN-1	50	1206,525	60326,25	6,0326			
FL-LRN-2	1000	63,2221	63222,1	6,3222			
FL-LRN-2	250	238,0365	59509,125	5,9509	6,1685	0,2352	4
FL-LRN-2	50	1256,9961	62849,805	6,2849			
FL-LRN-3	1000	65,0999	65099,9	6,5099			
FL-LRN-3	250	256,1056	64026,4	6,4026			
FL-LRN-3	50	1249,0897	62454,485	6,2454			

Tiempo de retención del ion cloruro = 4,877 min.

Apéndice 42. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración del ion NO_2^- .

Muestras	Dil. (1/X) (mg/L)	NO_2^- Sol. Final (mg/L)	NO_2^- Sol. Original (mg/L)	NO_2^- en muestra (%)	% NO_2^- en muestra promedio	S % NO_2^-	C.V (%) % NO_2^-
SM-1	10000	ND	-	-	-	-	-
SM-1	1000	ND	-	-	-	-	-
SM-1	100	ND	-	-	-	-	-
SM-2	10000	ND	-	-	-	-	-
SM-2	1000	ND	-	-	-	-	-
SM-2	100	ND	-	-	-	-	-
SM-3	10000	ND	-	-	-	-	-
SM-3	1000	ND	-	-	-	-	-
SM-3	100	ND	-	-	-	-	-
FL-LR-1	250	ND	-	-	-	-	-
FL-LR-2	250	ND	-	-	-	-	-
FL-LR-3	250	ND	-	-	-	-	-
FL-LRN-1	1000	ND	-	-	-	-	-
FL-LRN-1	250	ND	-	-	-	-	-
FL-LRN-1	50	ND	-	-	-	-	-
FL-LRN-2	1000	ND	-	-	-	-	-
FL-LRN-2	250	ND	-	-	-	-	-
FL-LRN-2	50	ND	-	-	-	-	-
FL-LRN-3	1000	ND	-	-	-	-	-
FL-LRN-3	250	ND	-	-	-	-	-
FL-LRN-3	50	ND	-	-	-	-	-

Tiempo de retención del ion nitrito = 5,94 min.

Apéndice 43. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración del ion SO_4^{2-} .

Muestras	Volumen de muestra (mL)	Masa papel de filtro ($\pm 0,0001\text{g}$)	Masa papel de filtro + BaSO_4 ($\pm 0,0001\text{g}$)	Masa de BaSO_4 ($\pm 0,0001\text{g}$)
SM-1	10,00 \pm 0,02	0,0789	1,2276	1,1487
SM-2	10,00 \pm 0,02	0,0796	1,2373	1,1577
FL-LR-1	20,00 \pm 0,03	0,0759	0,0882	0,0123
FL-LR-2	20,00 \pm 0,03	0,0768	0,0886	0,0118
FL-LRN-1	20,00 \pm 0,03	0,0793	0,7102	0,6309
FL-LRN-2	20,00 \pm 0,03	0,0790	0,7190	0,6400

Apéndice 44. Continuación del apéndice 46. Tratamiento de datos para la determinación de la concentración del ion SO_4^{2-} .

Muestras	SO_4^{2-} (ppm)	% SO_4^{2-}	% SO_4^{2-} en muestra promedio	S % SO_4^{2-}	CV (%) % SO_4^{2-}
SM-1	47269,005	4,7269005	4,745418	0,026188	1
SM-2	47639,355	4,7639355			
FL-LR-1	253,0725	0,02530725	0,02479288	0,000727	3
FL-LR-2	242,785	0,0242785			
FL-LRN-1	12980,7675	1,29807675	1,30743838	0,013239	1
FL-LRN-2	13168	1,3168			