

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



**EFFECTO DE LODOS ROJOS NEUTRALIZADOS CON SALMUERAS MARINAS,
SOBRE LOS PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS DEL RÍO ORINOCO**

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre Universidad
Central de Venezuela por la **Br.
Mariana del Valle Caccamo
Guerrero** para optar al título de
Licenciada en Geoquímica.

Caracas, Octubre de 2013

ACTA

Los abajo firmantes, designados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del Jurado examinador del Trabajo Especial de Grado titulado: “Efecto de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, sobre los parámetros fisicoquímicos del Río Orinoco” presentado por la Br. Mariana del Valle Caccamo Guerrero, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar al título de Licenciada en Geoquímica.

Profesor Santiago Marrero
(Tutor Académico)

Profesor José Vicente Gutiérrez
(Tutor Académico)

Profesor Ramón Luis Montero
(Jurado)

Profesor Alexis Mercado
(Jurado)

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad Central de Venezuela, a la Facultad de Ciencias y al Departamento de Geoquímica por darme la oportunidad de desarrollarme a nivel académico y personal durante toda la carrera. A los profesores que me han impartido clases, por transmitir sus conocimientos y experiencias adquiridas, cada uno a su modo. A mis tutores, profesor José Vicente y muy especialmente al profesor Santiago Marrero, por todo el apoyo que obtuve de sus partes y por permitir que mi tesis se llevara a cabo de la manera más amena.

Gracias a mi familia por siempre creer en mí; a mis hermanos y a mis padres, por ser un ejemplo a seguir, por brindarme la oportunidad de tener una buena educación y formarme en mi vida; a mis tíos, primos y abuelos, por siempre estar pendientes de mí.

Gracias a una persona muy especial, que ha formado gran parte de vida, que siempre ha estado ahí para apoyarme en las buenas y en las malas, por pasar conmigo en parte de mi carrera los mejores momentos vividos en la universidad. Gracias Orlando González por estar siempre conmigo apoyándome en todo.

Gracias a mis amigos de la universidad por acompañarme en esta etapa de mi vida, especialmente a Joysse Marcano, Lismar Guevara y Guiomar Quijada, por siempre estar ahí pendiente de mí, apoyándome en todo momento. También, agradezco a mis amigos Jesús Guerra, Raúl López, Ninoska Sarmiento, Yelismar Chacón, Dubrasca González y Rossina Lara por ser parte de mi carrera y por ser tan especiales conmigo y por esos buenos e inolvidables momentos que compartimos juntos, siempre los llevare en mi corazón.

Mil gracias a todos.

RESUMEN

En la presenta investigación fue realizado el estudio de los efectos de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, sobre los parámetros fisicoquímicos del Río Orinoco. Las muestras de aguas del Río Orinoco fueron tomados en dos puntos del Río (aguas arriba y aguas debajo de la empresa CVG Bauxilim) en el mes de marzo (mes de sequía), mientras que la toma de muestras de lodos rojos y salmueras marinas no fue realizada, por lo que se trabajó con los lodos rojos facilitados por la empresa CVG Bauxilum C.A (Ciudad Guayana, estado Bolívar) en el mes de agosto de 2012.

Las muestras de agua colectadas fueron mezcladas en distintas proporciones con lodos rojos y se determinaron los parámetros pH, alcalinidad, oxígeno disuelto, conductividad, sólidos totales y suspendidos, [Ca], [Mg], [K], [Na] [Fe], [Al], [Si], [As], [Cu], [Cd], [Mn], [Cr], [Se], [Ag], [V], y [Zn] antes y después de realizadas las mezclas.

La determinación del pH, conductividad, salinidad y oxígeno disuelto fue realizada mediante una sonda multi-paramétrica, marca Thermo Scientific, serie Do Meter; mientras que la alcalinidad fue determinada mediante una titulación potenciométrica. Los sólidos suspendidos y totales mediante la técnica establecida por el Método Estándar de Exanimación de Aguas y Aguas Residuales (1999) y el análisis elemental a través de la técnica de espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP).

Los resultados indicaron que al neutralizar los lodos rojos con salmueras marinas se tiene una variación del pH inicial de 14,03 unidades a 6,81 unidades para la relación 5/25 y un valor de 8,1 unidades para la relación 100/25. El tiempo requerido para alcanzar los valores antes indicados es

inferior a un minuto a escala de laboratorio, lo cual sugiere una cinética de reacción bastante rápida, siendo esto muy favorable si se tiene como objetivo implementar este método de neutralización a nivel industrial.

Por otra parte, los resultados indican 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 aquí estudiados. Lo que sugiere una ventaja en el proceso de neutralización de lodos rojos con salmueras marinas, debido al efecto que presentó en la disminución del pH de este residuo peligroso. También se demostró que las concentraciones de los elementos químicos aquí estudiados, están por debajo a los valores permisibles según la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua luego de haber sido realizadas las mezclas.

Palabras claves: *Lodos rojos, neutralización, agua de mar, impacto ambiental y contaminación.*

ÍNDICE

ÍNDICE	V
1. INTRODUCCIÓN.....	1
Objetivo General.....	3
Objetivos Específicos	3
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	4
2.1 Bauxita	4
2.3 Bauxita Los Pijiguaos	6
2.4 CVG Bauxilum.....	7
2.5 Proceso Bayer	8
2.6 Lodos rojos	10
2.7 Salmueras marinas.....	11
2.8 Río Orinoco	12
2.9 Contaminación del agua	13
2.10 Parámetros fisicoquímicos.....	14
pH.....	14
Eh	15
Alcalinidad.....	15
Conductividad	15
Turbidez	15
Oxígeno disuelto	15
Sólidos totales.....	15
3. ANTECEDENTES.....	17
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
4.1 Etapa de pre-campo.....	25
4.2 Etapa de campo	26
4.3 Etapa de laboratorio	30
4.3.1 Parámetros fisicoquímicos.....	31
4.3.2 Neutralización de lodos rojos con salmueras marinas	31

4.3.3 Mezclas de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas con las aguas del Río Orinoco	33
4.3.4 Método de extracción secuencial de Tessier (1979)	34
4.3.5 Determinación elemental	35
4.4. Composición mineralógica.....	36
4.5. Tratamiento estadístico de los datos.....	36
5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	37
5.1 Neutralización de lodos rojos con salmueras marinas	37
5.1.2. Variación del pH inicial de lodos rojos al ser mezclados con salmueras marinas.	39
5.1.3. Fluctuaciones del pH de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas en el tiempo.....	40
5.1.4. Relación óptima de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.....	41
5.1.5. Estabilidad del pH de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas en el tiempo.....	41
5.1.6. Parámetros fisicoquímicos de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.	42
5.2 Composición mineralógica de lodos rojos y lodos rojos neutralizados.	45
5.3 Características hidrológicas del Río Orinoco.....	48
5.3.1. Parámetros fisicoquímicos del Río Orinoco.	49
5.4 Mezclas de las aguas del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.	51
5.4.1. Variación de pH.....	53
5.4.2. Variación de alcalinidad	54
5.4.3. Variación de la conductividad.....	54
5.4.4. Variación de la salinidad	55
5.4.5. Variación de sólidos suspendidos y totales	56
5.4.6. Variación de oxígeno disuelto.....	58
5.4.7. Concentración elemental.....	59
5.5 Método de extracción secuencial de Tessier (1979)	62
5.5.1. Concentración de sodio	64
5.5.2. Concentración de potasio, calcio y magnesio.....	64

6. CONCLUSIONES.....	66
7. RECOMENDACIONES.....	68
8. BIBLIOGRAFÍA.....	69
Apéndice 1	73
Apéndice 2	78
Apéndice 3	92
Apéndice 4	96

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1: Empresa CVG Bauxilum. (CVG Bauxilum, 2012).	8
Figura 2: Proceso Bayer. (Elaboración propia, 2013).	10
Figura 3: Río Orinoco, aguas arriba de CVG Bauxilum	27
Figura 4: Río Orinoco, aguas debajo de CVG Bauxilum.....	27
Figura 5: Envase de recolección de muestras de aguas del Río Orinoco.....	28
Figura 6: Lodos rojos, bomba GEHO.....	30
Figura 7: Montaje de la neutralización de lodos rojos	33
Figura 8: Variación del pH de lodos rojos al ser mezclados con salmueras marinas.	38
Figura 9: pH final de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, luego de transcurrido 72 horas de agitación.....	39
Figura 10: Espectro de lodos rojos	46
Figura 11: espectro de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas....	47
Figura 12: Variación del pH de las aguas del Río Orinoco al ser mezclados con el equivalente a 1 hora, 3 horas, 6 horas, 12 horas y 24 horas de producción de lodos rojos con salmueras marinas.	52
Figura 13: Variación de la conductividad de las aguas del Río Orinoco al ser mezclados con diferentes proporciones de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.....	55
Figura 14: Variación de la salinidad de las aguas del Río Orinoco al ser mezclados con diferentes proporciones de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.....	56

Figura 15: Variación de los sólidos suspendidos del Río Orinoco al ser mezclados con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas. 57

Figura 16: Variación de los sólidos totales del Río Orinoco al ser mezclados con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas..... 57

Figura 17: Variación del oxígeno disuelto del Río Orinoco al ser mezclados con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas..... 58

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1: composición mineralógica general de una bauxita laterítica (tomado de Bardossy y Aleva, 1990)	5
Tabla 2: composición química de lodos rojos de la empresa CVG Bauxilum (reportes del laboratorio de CVG Bauxilum).	11
Tabla 3: niveles de calidad exigibles para aguas de tipo 4 (Decreto 883 de la Normativa Ambiental Venezolana, 1995).....	14
Tabla 4: pH de las mezclas lodos rojos neutralizados con salmueras marinas luego de 1 mes de neutralización	42
Tabla 5: Parámetros fisicoquímicos de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.	42
Tabla 6: Parámetros fisicoquímicos de las salmueras marinas.	44
Tabla 7: Parámetros fisicoquímicos del Río Orinoco.	49
Tabla 8: Concentración elemental de las aguas del Río Orinoco.	50
Tabla 9: Análisis elemental de las mezclas de aguas del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas (producción 24 horas).....	60
Tabla 10: Concentración elemental de las salmueras marinas.....	61
Tabla 11: Resultados obtenidos en porcentaje de la extracción secuencial de Tessier de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas..	63

1. INTRODUCCIÓN

La bauxita es la materia prima utilizada en la actualidad para la obtención del aluminio a nivel mundial, presentando un contenido en masa de este metal entre un 20 al 30 %. El proceso de obtención del aluminio a partir de la bauxita, es realizado en dos fases; la primera fase se basa en la obtención del óxido de aluminio (Al_2O_3) a partir del Proceso Bayer, donde es disgregada la bauxita y disuelta en hidróxido de sodio (NaOH) y posteriormente precipitado, mediante una cristalización provocada. La segunda fase se basa en la obtención del metal por el Proceso Hall-Heroult mediante electrolisis. La importancia de este metal radica en su amplio uso como material conductor, debido a la elevada conductividad eléctrica y térmica que presenta y como material para la construcción por su baja densidad, resistencia a la corrosión y alta estabilidad a sustancias químicas (Coca, 2004).

En Venezuela la empresa encargada de obtener la Al_2O_3 (alúmina) es CVG (Corporación Venezolana de Guayana) Bauxilum, por medio de la refinación de la bauxita proveniente del yacimiento de Los Pijiguaos en el estado Bolívar, a partir del proceso Bayer; a pesar de ser esta técnica eficaz trae consigo un grave problema durante su aplicación relacionado a la generación de los llamados lodos rojos (material de desecho), siendo considerado un peligro para el ambiente y la salud (puede generar efectos agudos inmediatos o efectos crónicos en la salud de las personas o seres vivos expuestos), por su elevado pH y alto contenido en elementos tóxicos. La acumulación de este desecho es uno de los principales problemas de la empresa, tanto por sus características como por su volumen, porque se requiere de grandes áreas para su almacenamiento. Es de suponer que si esta empresa continúa con su ritmo de producción (15.652.008 T/año, Tosiani (2010)) llegará un momento en que estas piscinas de acumulación se

hagan insuficientes y puedan colapsar, provocando daños ambientales severos, por lo cual la búsqueda de alternativas de almacenaje y usos para este pasivo se hace imperante.

La legislación ambiental venezolana establece en el artículo 127 que, es un derecho y un deber de cada generación proteger y mantener el ambiente en beneficio de sí misma y del mundo futuro. Toda persona tiene derecho individual y colectivamente a disfrutar de una vida y de un ambiente seguro, sano y ecológicamente equilibrado. Por esto es de suma importancia realizar un tratamiento adecuado y eficaz de los lodos rojos para evitar así riesgos ambientales.

Muchos estudios se han dirigido a tratar de establecer procesos que permitan minimizar los riesgos de este desecho industrial tanto para el ambiente como para la salud, mediante procesos de neutralización. Uno de los procesos de neutralización más utilizados para tratar este desecho ha sido el uso del agua de mar, obteniéndose resultados satisfactorios, debido, a que disminuye el pH en la suspensión de lodos rojos por la remoción de OH^- por precipitación de hidróxidos complejos de Mg principalmente. (Palmer *et al.*, 2010; Fernandes *et al.*, 2011; Yanhu *et al.*, 2011; y Fernandes, 2012).

Es importante resaltar que a pesar de ser esta técnica eficaz, en el caso venezolano resulta muy costosa su aplicación, porque se necesitaría transportar grandes cantidades de agua de mar, desde las costas orientales del estado Anzoátegui hasta la ciudad de Puerto Ordaz en el estado Bolívar, no siendo así factible su aplicación. Sin embargo la neutralización de lodos rojos con agua de mar, aumenta la concentración de Na en el material tratado, no siendo deseable por varias razones, una de las cuales es que aumenta su poder contaminante en un material que va a ser depositado y almacenado a la intemperie.

Por estas razones es propuesto el uso de salmueras marinas como factor de neutralización de los lodos rojos, ya que estos presentan una baja concentración de Na y alta concentración de Mg comparado con el agua de mar, promoviendo posiblemente la precipitación de aquellas especies solubles como hidróxidos y carbonatos en formas insolubles como la calcita (CaCO_3), magnesita (MgCO_3), hidrotalcita ($[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), brucita $[\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$ y otros compuestos de hidróxidos y carbonatos de aluminio y calcio (Palmer, 2009). Así como evaluar de forma general los posibles efectos de las descargas de lodos rojos en el sistema fluvial más importante y aledaño a la planta procesadora de bauxita como lo es el Río Orinoco.

En base a lo anteriormente expuesto se proponen entonces los siguientes objetivos:

Objetivo General

Analizar los efectos de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, sobre el pH, alcalinidad, oxígeno disuelto, conductividad, sólidos totales y suspendidos y análisis de elementos mayoritarios: Na, Mg, K, Ca, Fe, Al y Si y elementos traza: As, Cu, Cd, Mn, Cr, Se, Ag, V, y Zn del Río Orinoco.

Objetivos Específicos

Estudiar los efectos de lodos rojos sin neutralizar, sobre los parámetros fisicoquímicos de las aguas del Río Orinoco.

Estudiar los efectos de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas sobre los parámetros fisicoquímicos de las aguas del Río Orinoco.

Contrastar los resultados obtenidos al tratar las aguas del Río Orinoco con lodos rojos sin tratamiento y neutralizados con salmueras marinas.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Seguidamente, se describen una serie de conceptos sobre el área de estudio de lodos rojos, que serán necesarios para sustentar e interpretar posteriormente los resultados que se obtengan en este estudio.

2.1 Bauxita

Es un producto de meteorización rico en aluminio y pobre en sílice y elementos alcalinos y alcalinotérreos y puede estar asociado a depósitos de lateritas que ocurren en climas tropicales húmedos. Las principales fuentes de aluminio en la formación de las bauxitas son los feldespatos, feldespatoideos (silicatos anhidros, parecidos químicamente a los feldespatos pero presentan menor contenido en silicio) y las arcillas. Cualquier material preexistente (rocas ígneas, rocas metamórficas, rocas sedimentarias o sedimentos) que presente los minerales mencionados en cantidades considerables puede dar origen a la alúmina mediante una hidrólisis extensiva (proceso de meteorización química). Esto se logra únicamente si el sustrato presenta una cantidad de fracturas considerables, como para permitir el paso de agua requerido para generar una hidrólisis extrema (Lo Mónaco, 1992). Este mismo autor define de forma más rigurosa el término bauxita como aquel material natural que no contiene concentraciones menores al 45% de Al_2O_3 , no más del 20% de Fe_2O_3 y entre 3% y 5% de sílice reactiva y combinada.

La obtención de una fase de aluminio pura se encuentra determinada principalmente por seis factores, entre los que se tienen: 1) la naturaleza del sustrato a hidrolizar, que debe presentar cantidades considerables de feldespatos, feldespatoideos y arcillas y deberá encontrarse por encima del nivel base de las aguas, para poder permitir así un flujo neto de la misma. 2) Las condiciones de drenaje del frente de meteorización, es un parámetro muy importante debido a que es el que determina la velocidad e intensidad de la meteorización química, donde se tiene una mayor eficacia de esta

condición en climas tropicales y tropicales húmedos. 3) Cantidad de agua percolada, que determinan el tipo de hidrólisis en el sustrato. 4) Abundancia de protones, debido a que de estos depende la movilidad del aluminio y de la sílice. El suministro de protones viene dado por el equilibrio de CO_2 atmosférico, agua y la actividad orgánica. 5) Temperatura, es un parámetro que permite que la meteorización química se mantenga activa y 6) permeabilidad de los productos de meteorización (Lo Mónaco, 1992).

El proceso de laterización puede dar origen a la formación de bauxitas, debido a que se tiene un enriquecimiento relativo de hierro y aluminio por un proceso avanzado de meteorización química, dando origen así a la protomena de bauxita. La bauxita por este proceso de laterización puede darse a partir de dos procesos, 1) por inmovilización del hierro, permitiendo así una acumulación relativa de aluminio y 2) por la acumulación de aluminio por la removilización de este y su posterior precipitación a mayor profundidad del suelo (Lo Mónaco, 1992).

2.2 Composición de la bauxita

Los principales constituyentes químicos de la bauxita son: Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 y H_2O , representando entre un 97 a 99%. La bauxita consta de una gran variedad de minerales, siendo reflejados en la tabla 1. Sin embargo hay que resaltar que los constituyentes mayoritarios son la gibbsita, boehmita y diáspora (Bardossy y Aleva, 1990).

Tabla 1: composición mineralógica general de una bauxita laterítica (tomado de Bardossy y Aleva, 1990)

MINERAL	FÓRMULA QUÍMICA
Gibbsita	$[\text{Al}(\text{OH})_3]$
Boehmita	$[\gamma \text{ Al O (OH) }]$
Diaspora	$[\alpha \text{ Al O(OH)}]$
Goehtita	$[\alpha \text{ Fe O(OH)}]$
Hematita	$\alpha \text{ Fe}_2\text{O}_3$

Magnetita	$\gamma \text{ Fe}_2\text{O}_3$
Anatasa	TiO_2
Ilmenita	FeTiO_3
Rutilo	TiO_2
Caolinita	$\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{SiO}_{10})$
Cuarzo	SiO_2
Illita	$(\text{K}, \text{H}_2\text{O}) \text{ Al}_2(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_2 \text{ AlSi}_3\text{O}_{10}$
Calcita	CaCO_3
Dolomita	$\text{Ca}, \text{Mg}(\text{CO}_3)_2$
Siderita	FeCO_3
Pirita	FeS_2
Marcasita	FeS_2

2.3 Bauxita Los Pijiguaos

El depósito de bauxita de Los Pijiguaos, a 130 Km al sur de Caicara y a 35 Km al este del Río Orinoco, en el estado Bolívar, Venezuela, se encuentra asociado con el Granito del Parguaza. Este granito se caracteriza por ser biotítico, de grano grueso a muy grueso, masivo, con textura rapakivi y rico en feldespato potásico y hornblenda (Bardossy y Aleva, 1990).

El perfil laterítico del yacimiento de Los Pijiguaos consiste de una zona de acumulación, una zona de lavado y una zona de roca que se encuentran muy diferenciado. La zona de acumulación se caracteriza por presentar una capa de materia orgánica de 50 cm de espesor y por debajo de este se encuentra una costra rica en alúmina (Al_2O_3) con un espesor de 2 a 3 metros. Por debajo de esta se encuentra una zona pseudo-pisolíticas, donde se encuentran capas ricas de gibbsitas y material arcilloso. La zona de lavado se caracteriza por ser moteada, rica en sílice reactiva y cuarzo e infrayacente se encuentra una zona saprolítica, teniéndose una variación del grado de meteorización con la profundidad y la zona de roca que representa el granito del Parguaza fresco (Hernández, 2003)

La Bauxita de Los Pijiguaos es de alta calidad (rica en gibbsita), presenta un contenido de alúmina (Al_2O_3) mayor al 44%, sílice reactiva (SiO_2) por debajo

del 1,7%, óxido de hierro (Fe_2O_3) entre 5 a 10%, cuarzo (SiO_2) menor al 10% y óxido de titanio (TiO_2) 1% aproximadamente. Mineralógicamente la Bauxita de Los Pijiguaos se encuentra formada principalmente por gibbsita $[\text{Al}(\text{OH})_3]$, hematita ($\alpha \text{Fe}_2\text{O}_3$), pocas proporciones de cuarzo (SiO_2), caolinita $[\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{SiO}_{10})]$ y goethita (αFeOOH) (Meléndez, 2006).

Venezuela está dentro de los 20 primeros países explotadores de bauxitas. Presenta yacimientos de bauxitas en Los Pijiguaos, en Upata, en la Serranía de Los Guaiques y en la Gran Sabana, pero el único depósito explotado actualmente es Los Pijiguaos. El espesor rico en bauxita que puede ser explotado en este yacimiento es de aproximadamente 8 metros de profundidad (Meléndez, 2006).

2.4 CVG Bauxilum

Actualmente la empresa encargada de refinar la bauxita en Venezuela es CVG Bauxilum, constituida en 1977 por la Corporación Venezolana de Guayana y Alusuisse con una capacidad de 2.000.000 t/año de alúmina (Al_2O_3). Esta empresa se encarga primero en realizar una explotación a cielo abierto por métodos convencionales en donde remueven la capa vegetal, luego el material duro es rasgado y trasladado por camiones a la zona de trituración. Una vez triturado es llevado a las cintas transportadoras que llevan el material hasta la vía férrea, en donde se encargan de trasladarlo hasta el área de almacenamiento en el “Puerto el Joval”, donde es llevado este material a un cargador de gabarras, por medio del Río Orinoco a la planta de alúmina en ciudad Guayana, lugar donde se realiza el proceso Bayer con el fin de obtener una alúmina de alta calidad. Con este proceso 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. Este desecho es llevado a lagunas que están especialmente preparadas para contenerlo (CVG Bauxilum, 2012).

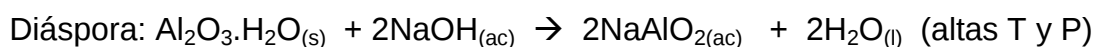
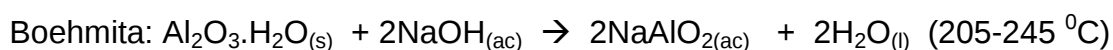
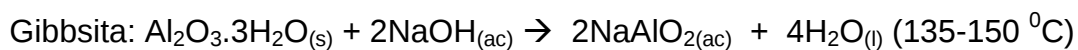


Figura 1: Empresa CVG Bauxilum. (CVG Bauxilum, 2012).

2.5 Proceso Bayer

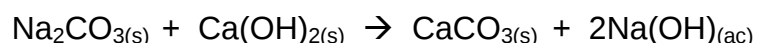
Se basa en la extracción de alúmina (Al_2O_3), contenido en la bauxita a condiciones adecuadas de presión y temperaturas y dependiendo del tipo de bauxita utilizada dependerá el tipo de operación realizada. El proceso comprende cuatro etapas principales como son: la digestión, clarificación del licor, precipitación y calcinación. En principio la bauxita es lavada, pulverizada hasta obtener un tamaño de partícula adecuado para la extracción de alúmina y disuelta en sosa cáustica (NaOH) a altas presiones (30 atm.) y temperaturas comprendidas entre los 200 y 240 $^{\circ}\text{C}$ (proceso de digestión) (Rubinos, 2008).

Dependiendo del tipo de bauxita tratada, las condiciones de digestión en el proceso Bayer varían (Paranguru, 2005). Esto puede ser observado en las siguientes reacciones:



Para obtener la máxima cantidad de Al_2O_3 presente en la bauxita, es necesario mezclarla con el NaOH en proporciones adecuadas en el tanque digestor. La disolución obtenida presenta aluminato de sodio NaAlO_2 en solución y residuos de bauxitas no disueltos ricos en hierro (Fe), silicio (Si) y titanio (Ti), conocido como lodos rojos. Este desecho es sedimentado gradualmente en el fondo del tanque y se elimina, siendo previamente lavado con agua, con la finalidad de extraer la sosa cáustica (NaOH) utilizada y así reutilizarla nuevamente en este proceso. Luego la disolución obtenida es purificada y filtrada para asegurar la extracción completa de cualquier residuo de lodos rojos que no haya sedimentado (etapa de clarificación del licor) y al licor cáustico se le añade cal con la finalidad de eliminar los carbonatos de sodio (Na_2CO_3) formados por reacción con los compuestos de la bauxita y de los procedentes de la atmósfera. La cal regenera la sosa cáustica y el carbonato de calcio (CaCO_3) insoluble es eliminado junto con los lodos rojos (Rubinos, 2008).

La reacción química obtenida en este paso es la siguiente



Posteriormente la disolución sobrenadante en alúmina es llevada a un tanque precipitador por medio de bombeo y se enfría por evaporación rápida (proceso de precipitación). En éste se promueve la precipitación de alúmina (Al_2O_3) añadiendo partículas de esta a medida que se va enfriando la disolución de aluminato de sodio (NaAlO_2). La reacción química obtenida en este caso es inversa a la obtenida por el proceso de extracción (Rubinos, 2008).

Las partículas precipitadas se sedimentan en el fondo del tanque y son llevadas a un calcinador rotatorio a 1100°C (proceso de calcinación), con la finalidad de convertir el óxido de aluminio trihidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) en

alúmina grado metalúrgico (Al_2O_3), como puede observarse en la siguiente reacción:



De esta manera es obtenida la alúmina pura que posteriormente es enfriada por medio de enfriadores rotatorios. (Rubinos, 2008). La figura 2 ilustra y resume el Proceso Bayer.

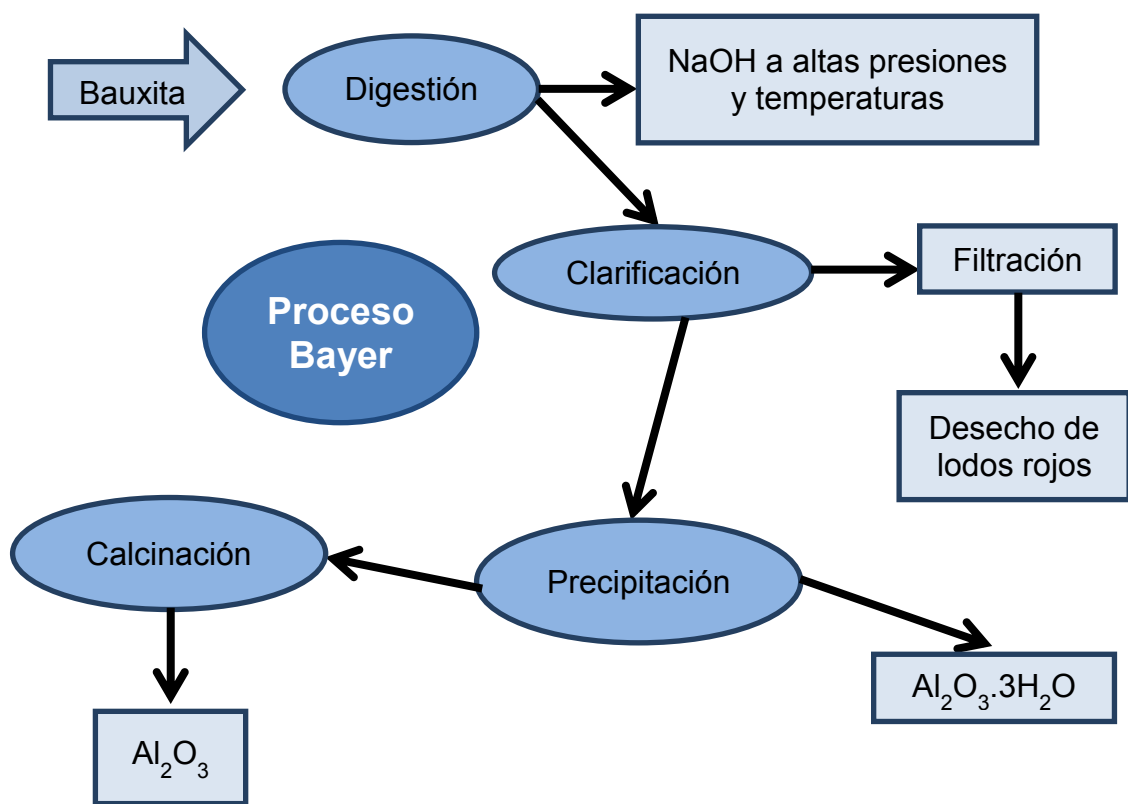


Figura 2: Proceso Bayer. (Elaboración propia, 2013).

2.6 Lodos rojos

Es un residuo generado en el proceso de refinación de la bauxita para la obtención de alúmina Al_2O_3 (Proceso Bayer) y es considerado según el decreto 2635 de la Legislación venezolana como un sólido peligroso, tóxico y corrosivo. Es una suspensión de sólido/líquido con 20 – 30% de sólido y una

disolución acuosa de sosa cáustica (NaOH). El sólido está constituido principalmente por una fracción gruesa de arena de composición silícica, siendo separada por decantación de una forma sencilla y por una fracción fina que presenta un alto contenido en óxidos de hierro (Fe_2O_3), óxido de aluminio residual (Al_2O_3), sílice (SiO_2), óxido de titanio (TiO_2) y sosa cáustica (NaOH) que se encuentra disuelta en la fase líquida y es la responsable de la alta alcalinidad que presenta este residuo (Rubinos, 2008).

El lodo rojo contiene en proporciones traza P, V, Mn, Cr, Mg, Sr, Zn, Ga y Zr. La composición química de este depende principalmente del tipo de bauxita tratada y de las condiciones del proceso. Este desecho es considerado un peligro para el ambiente por su elevado pH y alto contenido en elementos tóxicos. Por cada tonelada de aluminio metálico generado, se da origen a dos toneladas de lodos rojos. Mundialmente se tiene una producción de lodos rojos de 60 millones de toneladas (Rubinos, 2008). En la tabla 2 se muestra la composición química suministrada por los laboratorios de CVG Bauxilum, de los lodos rojos acumulados en las distintas lagunas de almacenaje de la planta.

Tabla 2: composición química de lodos rojos de la empresa CVG Bauxilum (reportes del laboratorio de CVG Bauxilum).

ANÁLISIS (RAYOS X)	LODO LAGUNA 3B	LODO LAGUNA 3C	LODO BOMBA GEHO
Fe_2O_3 (%)	27,1	19,7	17,0
SiO_2 (%)	18,5	29,6	27,2
CaO (%)	3,6	1,6	2,3
TiO_2 (%)	3,9	3,2	5,7
Na_2O (%)	5,6	3,9	7,2
Al_2O_3 (%)	27,1	28,7	29,2

2.7 Salmueras marinas

Son soluciones acuosas de sales con una concentración de iones elevada y es obtenida en los depósitos de salinas por evaporación del agua de mar y

presenta una concentración de iones mayor que la que presenta el agua de mar. Están constituidas principalmente por los siguientes iones: sodio (Na^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), potasio (K^+), cloruros (Cl^-), sulfatos (SO_4^{2-}), carbonatos (CO_3^{2-}), siendo de mucha importancia económica (Fernández y Vásquez, 2011). En Venezuela las empresas encargadas de obtener este residuo a partir del proceso de obtención de cloruro de sodio (NaCl) mediante la evaporación del agua de mar, son PRODUSAL en el estado Zulia y ENASAL en el estado Sucre.

2.8 Río Orinoco

Es el río más grande de Venezuela, es el segundo más caudaloso de Sudamérica y el tercero del mundo y desemboca en el océano atlántico. Se encuentra en contacto fluvialmente y de forma natural con la cuenca amazónica y Brasil. Está ubicado al norte de Suramérica y de la línea ecuatorial, ocupa parte del territorio venezolano y colombiano. En Venezuela se extiende por 17 estados, los cuales son: Amazonas, Bolívar, Apure, Táchira, Mérida, Trujillo, Barinas, Portuguesa, Lara, Yaracuy, Cojedes, Carabobo, Aragua, Guárico, Anzoátegui, Monagas y Delta Amacuro. Mientras que en Colombia se extiende por 11 de los 32 departamento que presenta (Silva, 2005).

El Río Orinoco limita al norte con los tramos central y oriental de la cordillera de la costa, la cuenca caribeña del río Unare y la cuenca Pariana del río Guarapiche; por el este se encuentra el océano Atlántico; al sur se encuentra limitado por las cuencas de los ríos Negros y Caquetá, siendo uno de los afluentes más grandes del río Amazonas y al oeste se encuentra la cordillera oriental de los Andes colombianos y cordillera de los Andes venezolanos. Los afluentes más importantes de este río son: los Guayanese Ventuari, Caura, Caroní (más caudaloso), los llaneros Apure y Meta y el Selvático Guaviare (afluente de mayor longitud). Los cuatro primero pertenecen a Venezuela y dos los últimos a Colombia (Silva, 2005).

El Río Orino se caracteriza por presentar un caudal medio de unos 40.000 m³/s, una longitud de 2140 Km y la cuenca comprende aproximadamente unos 880.000 Km², lo que equivale a un 70% del territorio venezolano. En promedio el río presenta una anchura de 500 a 700 metros y una profundidad en la parte más alta de la cuenca de 2,6 metros hasta un máximo de 16,2 metros sobre el nivel del mar, aguas medianamente ácidas (pH= 5,28), baja conductividad (9,2 µs/cm), temperatura alrededor de los 28,4 °C y una cantidad de oxígeno disuelto relativamente alta (6,13 mg/L), una concentración de sólidos suspendidos de 19 mg/L y presenta bajas concentraciones de metales alcalinos y alcalinotérreos, siendo los más abundante sodio, potasio y calcio (Mora, 2007). Por otra parte, se debe considerar que si estas aguas entran en contacto directo con los lodos rojos puede generarse la contaminación de estas.

2.9 Contaminación del agua

El término contaminación se relaciona con el efecto de introducir cualquier sustancia extraña en un sistema (contaminante). En los reservorios de agua naturales, el o los contaminantes pueden provenir de una gran variedad de fuentes como: metales traza (aplicado a elementos como a compuestos químicos), metales pesados (por lo general son los metales de transición, como también elementos como el plomo y el estaño), contaminantes inorgánicos, contaminantes orgánicos, plaguicidas, residuos humanos, detergente, entre otros, y son capaces de modificar las condiciones originales de las aguas naturales, de manera que altere la calidad de la misma (Manahan, 2007).

El Decreto 883 de la Normativa Ambiental Venezolana, establecido en la gaceta oficial 5.021extraordinario 18/12/1995, clasifica las aguas en varios tipos, como son; tipo 1: aguas destinadas al uso doméstico e industrial que requieren de agua potable. Tipo 2: aguas destinadas al uso agropecuario. Tipo 3: aguas marinas o de medios costeros destinadas a la cría y

explotación de moluscos consumidos en crudo. Tipo 4: Aguas destinadas a balnearios, deportes acuáticos, pesca deportiva, comercial y de subsistencia. Tipo 5: Aguas destinadas para usos industriales que no requieren de aguas potables. Tipo 6: Aguas destinadas a la navegación y generación de energía y la de tipo 7: aguas destinadas al transporte y dispersión.

Según el artículo 4 de esta norma se establecen los siguientes criterios para la clasificación de las aguas, así como los niveles de calidad exigibles de acuerdo a los usos destinados. En este caso se tratarán las aguas tipo 4 debido a que son el tipo de aguas a estudiar. La tabla siguiente muestra los niveles de calidad permitidos por esta normativa a este tipo de agua.

Tabla 3: niveles de calidad exigibles para aguas de tipo 4 (Decreto 883 de la Normativa Ambiental Venezolana, 1995).

PARÁMETROS	CUERPOS DE AGUA
pH	6-8,5
Sólidos suspendidos	80 mg/L
Sólidos disueltos	Desviación menor al 33% de la condición natural
Oxígeno disuelto	Mayor de 5,0 mg/L
Residuos de petróleo, sedimentables y flotantes	Ausentes
Metales y otras sustancias toxicas	No detectables
Fenoles y derivados	0,002 mg/L

2.10 Parámetros fisicoquímicos

Los parámetros fisicoquímicos tratados en esta investigación son los siguientes:

pH

Es la medida de la concentración de iones de hidrógeno, que permite determinar las condiciones ácidas o alcalinas de una solución acuosa y es definida como: $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$. A medida que la solución se hace más ácida aumenta la cantidad de H^+ en la misma (Lapeña, 1990).

Eh

Determina el potencial de reducción u oxidación y es utilizada para representar el equilibrio de electrones en una cantidad de agua (Lapeña, 1990).

Alcalinidad

Es la capacidad que presenta un agua de neutralizar ácidos, es decir, es la cantidad de iones H^+ que se debe añadir a un volumen determinado con la finalidad de obtener el pH deseado. Para determinar la alcalinidad se realiza por valoración con ácido H_2SO_4 o HCl . Suele ser expresado en mg/L de $CaCO_3$ (Mendoza, 1998).

Conductividad

Es la capacidad que presenta el agua de conducir corriente eléctrica. Indica la cantidad de iones disueltos en el agua. Se expresa por lo general en $\mu S/cm$ (Lapeña, 1990).

Turbidez

Es la dificultad que presenta el agua para permitir el paso de luz, debido a la presencia de sólidos en suspensión y coloides. El instrumento usado para su medición es el turbidímetro, que consiste en la medición de la intensidad de la luz que pasa por medio de una muestra de agua. Las unidades de medición de la turbidez son las nefelométricas (NTU o UNF), la unidad Jackson (JTU) y la unidad de formacina (FTU) (Lapeña, 1990).

Oxígeno disuelto

Es la cantidad de oxígeno que se encuentra disuelta en el agua y es esencial para la vida en los cuerpos de agua. El contenido de este depende de la temperatura, presión atmosférica y el contenido de sales disueltas. Es expresada en mg/L (Manahan, 2007).

Sólidos totales

Es toda aquella materia remanente luego de ser calentada el agua a una temperatura entre 103 y 105 °C. Entre estos se tienen los sólidos disueltos o filtrables, que tiene un tamaño entre 0,001 y 1 micra; los sólidos

suspendidos, siendo aquellos que no están en forma disuelta en el agua. Estos pueden ser arcillas, limo, sílice, materiales orgánicos, microorganismos y lodos (Ramos, 2002).

3. ANTECEDENTES

A nivel mundial se han realizado diversos estudios sobre los lodos rojos con la finalidad de obtener una posible solución de este desecho, considerado un peligro para el ambiente. En este sentido, los estudios realizados están basados principalmente en la neutralización con la finalidad de disminuir así el riesgo ambiental, por la disminución del pH y promover y facilitar su manejo para un posterior uso y reducir así la acumulación de este en las áreas de almacenamiento.

A continuación se indican una serie de estudios internacionales y nacionales relacionados con este ámbito.

3.1 Recuperación de metales a partir de lodo rojo

Piga *et al.* (1993) en la Universidad de Roma, estudiaron la recuperación de metales a partir de lodo rojo durante la producción de alúmina e indicaron que puede ser recuperado el aluminio, hierro y titanio mediante varios métodos. La mezcla de lodo rojo con carbón, cal y carbonato de sodio. Estos investigadores realizaron ensayos a varias temperaturas y concentraciones de reactivos, demostrando que se puede recuperar hasta un 89% de aluminio, un 73 a 79% de titanio y un 93 a 94% de hierro. Sin embargo demostraron que a estas condiciones, recuperar el hierro por separación magnética, resulta difícil debido al tamaño de partícula y su tendencia a aglomerarse e indicaron que utilizar un método de separación de baja intensidad podría mejorar los resultados.

Otro método de obtención de estos metales planteada por estos autores fue el tratamiento de lodo rojo con ácido clorhídrico o sulfúrico, tomando en consideración que el titanio es soluble en ácido sulfúrico pero no en ácido clorhídrico y que la recuperación de este elemento aumenta usando ácido clorhídrico, una temperatura de 270 °C, hidrólisis y calcinación. A pesar de

estos resultados la masificación de esta técnica pareciera no ser viable. Pues no se ha implementado en ninguna planta procesadora de bauxita.

3.2 Compatibilidad del lodo rojo con el medio ambiente

Brunori *et al.* (2005) en Roma Italia, estudiaron sobre la compatibilidad del lodo rojo con el medio ambiente a partir de tres procedimientos, arrojando resultados alentadores. Se evaluó la posibilidad de utilizar este material para el tratamiento de aguas y suelos contaminados, por medio de experimentos que demostraron la capacidad que presenta el lodo rojo de adsorber metales y su posterior liberación a condiciones de pH bajo.

Estos investigadores obtuvieron como resultado un pH alrededor de 7 para lodos rojos tratados con agua de mar y con la adición de cloruro de calcio 1 M, indicándose la viabilidad del uso de lodo rojo sin riesgos ambientales. Por otra parte obtuvieron que el lodo rojo tratado con agua de mar, presenta una concentración de aniones fuera de los límites regulares que establece la Ley italiana, e indicaron que los altos valores de aniones es debido al tratamiento del lodo rojo con agua de mar. Sin embargo estos investigadores realizaron una prueba, lavando una muestra de ese lodo rojo con agua desionizada por 1 hora y obtuvieron como resultado una disminución (por debajo de los límites establecidos) de estos aniones.

3.3 Potencial de neutralización del lodo rojo con salmueras marinas

Paradis *et al.* (2007) en la Universidad de Laval, Canadá, realizaron un estudio del potencial de neutralización del lodo rojo con salmuera para la neutralización de residuos mineros (ácidos). Estos investigadores proponen utilizar el lodo rojo de naturaleza alcalina para neutralizar estos residuos ácidos. Demostraron que el lodo rojo presenta una alta capacidad de neutralización a corto plazo. Sin embargo neutralizándolo con salmuera ricas en Ca- Mg con una proporción 2/1 se mejora a largo plazo la neutralización

de este residuo ácido. Por otra parte los resultados demostraron que la adición de salmuera al lodo rojo tiene poco efecto en la neutralización de este desecho en comparación con el lodo rojo sin neutralizar.

3.4 Utilización de lodos rojos

Rubinos (2008) trabajó en la utilización de lodos rojos en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. Para esto utilizó lodo rojo proveniente de la factoría ALCOA-Europa, en Juan Cibrao (España), de donde tomó aproximadamente 150 a 200 Kg de muestra en peso seco. El pretratamiento del lodo rojo consistió en una etapa de secado y otra de pulverizado. Para algunas determinaciones específicas utilizó tratamientos adicionales como fue el lavado con agua. Hizo determinación de mercurio, fósforo total y fósforo asimilable, carbono y nitrógeno total, componentes radioactivos, composición mineralógica, propiedades físicas, peso específico, índices de poros y porosidad, grado de saturación, determinación de las propiedades fisicoquímicas (pH, conductividad eléctrica y cationes y aniones solubles en agua).

Obtuvo como resultado que la composición principal del lodo rojo estudiado fueron óxidos de hierro, de titanio y de aluminio y en menor proporción compuestos de sílice y compuestos alcalinos de calcio y sodio. Por otra parte demostró que las formas cristalinas dominantes son hematita y rutilo y baja concentración de magnetita, bohemita, ilmenita y sodalita. Presenta un contenido de agua de 50%, una conductividad hidráulica baja, permitiendo que el lodo rojo sea una barrera de aislamiento efectiva al ser compactado moderadamente. Por lo que este residuo puede ser reutilizado como barrera y así reducir la cantidad de residuo almacenado. Además el lodo rojo puede ser utilizado como especie absorbente de arsénico y mercurio. Este trabajo es relevante para la presente investigación, ya que en el mismo se

obtuvieron indicios claros de que el lodo rojo neutralizado con agua de mar posee un grado de toxicidad mucho menor para organismos vivos.

3.5 Neutralización de lodos rojos con agua de mar

Tosiani (2010) en su estudio de Neutralización de lodos rojos provenientes de la planta Bauxilum, Venezuela, propuso un proceso de neutralización del lodo rojo con agua de mar. Para esto inicialmente la muestra de lodos rojos fue secada en una estufa a 80 °C y posteriormente triturada con un mortero de porcelana. Seguidamente, realizó la neutralización durante 72 horas tomando en consideración las siguientes relaciones 0,1-0,2-0,4-0,6-0,8-1 peso/volumen de LR/agua de mar. Por último, las filtró y las secó. También realizó un lavado con agua destilada a una fracción del lodo rojo neutralizado con agua de mar y demostró que la reacción del agua de mar con el lodo rojo llega a su equilibrio en un día y que el lodo rojo al entrar en contacto con el agua de mar, la suspensión flocula rápidamente. El agua de mar remanente, le determinó la concentración de Ca, Na y Mg para determinar la masa trasferida de estos.

Demostó que el calcio y el magnesio del agua de mar son disminuidos debido a la precipitación de OH^- presentes en los lodos rojos, debido a la formación de hidroxí-carbonatos de calcio y magnesio y en consecuencia se tiene una disminución del pH y que las relaciones superiores a 0,4 peso/volumen de LR/agua de mar se tiene poco efecto en la disminución del pH, debido a que el agua de mar queda deficiente de calcio y magnesio, es decir, se convierte en un reactivo limitante. Por lo que concluye que mientras más alta sea la proporción de agua de mar mayor efecto se tendrá en la disminución del pH, sin embargo debe tenerse un límite debido a que podría ser impráctica su aplicación. Además demostró que la mezcla de lodos rojos neutralizados con agua de mar da origen a la formación de nuevas fases

minerales como la epsomita $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, yeso $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, magnesita MgCO_3 , e hidrotalcita $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$.

3.6 Adsorción de metales por medio del lodo rojo

Palmer *et al.* (2010) realizaron un estudio en la Universidad Tecnológica Queensland, Australia, de la adsorción de arseniato, vanadato y molibdato en soluciones acuosas por medio de lodo rojo activado térmicamente y lodo rojo activado térmicamente neutralizado con agua de mar. Estos investigadores sintetizaron en el laboratorio tres hidrotalcitas con una relación de Mg/Al de 2/1, 3/1 y 4/1 y señalaron que al ser tratados estos térmicamente se tiene un aumento en la adsorción de los aniones planteados. Sin embargo obtuvieron como resultado que la hidrotalcita con una relación de Mg/Al 4/1 tiene una mayor capacidad de adsorción de estas especies aniónicas. Por otra parte demostraron que neutralizar los lodos rojos con agua de mar y activarlo térmicamente, elimina al menos el doble de la concentración de especies aniónicas, debido a la formación de un 40 a 60 % de hidrotalcita durante el proceso de neutralización.

3.7 Lixiviados del lodo rojo neutralizados con yeso y evaluación de su toxicidad

Barrantes (2011) en su estudio de lixiviados del lodo rojo usando yeso para su neutralización y la evaluación de su toxicidad mediante la germinación de la semilla de *lycopersicon esculentum* (tomate). Utilizó 10 % de lodo rojo, yeso en proporciones variables y 90 % de arena y simuló un proceso de pluviosidad con la finalidad de obtener los lixiviados de las distintas mezclas y analizó las variaciones químicas de estos, para determinar los factores inhibidores de la germinación de las semillas y el desarrollo de las plantas. Con esto concluyó que el lodo rojo sin neutralizar no permitió la germinación y elongación de las semillas, debido al alto pH, contenido en sodio y salinidad. Sin embargo neutralizando el lodo rojo con yeso se favoreció el

crecimiento y germinación de las semillas de tomate, debido a la disminución del pH y sodio y aumento en los niveles de calcio, siendo las mezclas de 75 % lodo rojo/25 % yeso y 50 % lodo rojo/ 50% yeso, las más adecuadas para el crecimiento de las semillas de tomate.

3.8 Utilización de lodos rojos como adsorbente de especies contaminantes

Yanju *et al.* (2011) plantearon la posibilidad de usar el lodo rojo como adsorbente de especies contaminantes como el fósforo, nitrato, flúor y boro, al ser tratado previamente con agua de mar con la finalidad de disminuir la alcalinidad y por tanto los efectos ambientales. El estudio fue realizado en la Universidad de Australia del Sur, Australia. Luego de este procedimiento el lodo rojo fue activado utilizando ácido, calor y una combinación de ambos, con la finalidad de aumentar su capacidad de adsorción de especies contaminantes. Estos investigadores concluyeron que neutralizar el lodo rojo con agua de mar adsorbe especies contaminantes presentes tanto en soluciones acuosas como en sólidos. Sin embargo se tiene una mayor capacidad de adsorción si el lodo rojo es activado antes de ser usado como especie adsorbente.

3.9 Uso de lodo rojo como remediación de suelos

Fernandes *et al.* (2011) trabajaron en el uso de lodo rojo como remediación de suelos para la germinación de semillas/ longitud de raíz en el Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias UCV, Venezuela. Para esto fueron preparados 6 extractos de lodos rojos sin tratamiento y neutralizado con agua de mar. Obtuvieron como resultado que no hubo germinación de semillas de albahacas ni de zanahorias para el lodo rojo sin tratamiento, mientras que para el lodo rojo tratado se obtuvo una germinación de semilla de albahaca de 80 % y de zanahoria de 30 %. Con esto concluyeron que

tratar el lodo rojo con agua de mar favorece la germinación tanto de albahaca como de zanahoria.

En la continuación de este trabajo, Fernandes (2012) en su trabajo de investigación en el Instituto de Ciencias de la Tierra. Facultad de Ciencias UCV, Venezuela. Consistió en el estudio de enmiendas sobre lodos rojos, proveniente de la empresa CVG Bauxilum Venezuela, utilizando agua de mar, yeso comercial y fosfoyeso y el efecto que puede tener estos lodos rojos enmendados en un suelo de sabana. Para esto el trabajo de investigación consistió en tres fases. La primera en la caracterización y neutralización de lodos rojos. La segunda etapa realización de experimentos en columnas con mezclas de lodos rojos y un suelo de sabana y como tercera fase, ensayos de germinación para evaluar la toxicidad de los lixiviados obtenidos.

Para la neutralización del lodo rojo con agua de mar fueron tomadas cuatro muestras con una relación g lodo rojo/mL agua de mar de 5/25, 10/25, 20/25 y 25/25. Por otro lado la neutralización con yeso comercial y fosfoyeso fue realizado con una proporción de 5 y 10 % m/m. Para evaluar la interacción de lodos rojos con los suelos de sabana, diseñó un sistema que simulaba los primeros 15 cm del perfil del suelo. Con esto concluyó que un suelo con lodos rojos sin enmienda se comporta como un paquete impermeable y que la mezcla de suelo con lodo rojo neutralizados con agua de mar presenta el mismo comportamiento. Mientras que la mezcla de suelo con lodos rojos enmendados con yeso y fosfoyeso podría resultar efectiva, debido a que es posible obtener un suelo con cierta capacidad de movilización de agua y puede favorecer el crecimiento y desarrollo de vida vegetal.

Por otra parte, esta misma autora recomienda el uso de salmueras Marinas como factor de neutralización de lodo rojo, debido a que proporciona pocas concentraciones de sodio en la solución del suelo, permitiendo así

posiblemente obtener concentraciones mayores de calcio y magnesio favoreciendo la revegetación.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental implementada para este estudio, consistió en tres etapas, las cuales fueron: etapa de pre-campo, previa a la captación de muestra; la etapa de campo, que incluyó la toma de muestras y la medición de los parámetros fisicoquímicos in situ y la etapa de laboratorio, donde se realizó la determinación de los parámetros fisicoquímicos propuestos, la neutralización de los lodos rojos usando salmueras marinas, las mezclas de lodos rojos sin neutralizar y neutralizados con agua del Río Orinoco, el análisis elemental mediante la técnica de Espectroscopia de Emisión Atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP), Difracción de Rayos X de las muestras de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas y la Técnica de Extracción Secuencial de Tessier con ciertas modificaciones.

4.1 Etapa de pre-campo

Esta etapa consistió en la recolección de toda la información bibliográfica concerniente a los lodos rojos, salmueras marinas y Río Orinoco, con la finalidad de elaborar una metodología y plan de muestreo apropiada para cada caso.

Por otra parte, se realizó la preparación previa de los envases de plásticos de un 1 L de capacidad, donde fueron tomadas las muestras de aguas para el análisis elemental. Para esto los envases fueron tratados con HNO_3 al 10 % por 24 horas y posteriormente fueron lavados con agua destilada y deionizada tres veces (APHA, 1995). Mientras que los bidones fueron simplemente lavados con agua destilada y deionizada tres veces, esto con la finalidad de evitar cualquier contaminación de las muestras por impurezas presentes en los envases.

4.2 Etapa de campo

Consistió en la toma de muestras de aguas del Río Orinoco, con el fin de realizar posteriormente en la etapa del laboratorio las mezclas de estas aguas con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas y así poder observar los cambios que pudieran ocurrir en los parámetros fisicoquímicos del Río Orinoco, si esta agua llegase entrar en contacto con este desecho industrial.

Los puntos donde se tomaron las muestras se ubican en las siguientes coordenadas UTM, 0515922 E y 0915790 N (aguas arribas de la empresa CGV Bauxilum) y 0524907 E y 0921586 N (aguas debajo de la empresa). En ambos casos, la muestra fue tomada en el centro del canal del río y se sumergió el envase hasta una profundidad aproximada de 7 metros, con la finalidad de obtener así la mayor representatividad de las mismas, debido a que en estas condiciones se tiene mayor velocidad del agua y por tanto se garantiza la homogeneidad de la misma. En estas mismas condiciones fueron tomadas las muestras de aguas para el análisis elemental. En las figuras 3 y 4 pueden ser observados los puntos exactos donde fueron tomadas estas muestras.

Las muestras fueron recolectadas en bidones de 25 y 30 litros, a los cuales se le amarró con una cuerda un peso, para permitir el hundimiento de estos y poder tomar el agua a profundidad. Se debe tomar en consideración que los envases previamente a la toma de las muestras de estas aguas, fueron curados con la misma, con la finalidad de eliminar cualquier sustancia que no correspondiera con la verdadera composición del agua bajo estudio (APHA, 1995). La demostración de cómo fue sujetado el peso al envase de recolección de estas muestras puede ser observada en la figura 5.



Figura 5: Envase de recolección de muestras de aguas del Río Orinoco.

Por otra parte, la toma de muestras para el análisis elemental fue realizada en envases plásticos de 1 L. Esta agua inicialmente se filtró usando una pistola de succión y papel de filtro millipore (0,45 micras) y luego se añadió unas gotas de HNO_3 bidestilado, con la finalidad de mantener el pH por debajo de 2 y prevenir la adsorción de cationes y metales en las paredes del mismo (APHA, 1995).

En los puntos correspondientes a la toma de muestras de aguas del Río Orinoco, se determinaron los siguientes parámetros fisicoquímicos in situ:

pH, temperatura, conductividad, oxígeno disuelto y salinidad, mediante una sonda multi-paramétrico, marca Thermo Scientific, serie Do Meter. La medición fue realizada introduciendo el electrodo en la muestra, dejando pasar el tiempo necesario para que alcanzara el equilibrio y la lectura se mantuviera constante (Pernía, 2003). Seguidamente la alcalinidad fue determinada unas horas después de la recolección, mediante la técnica potenciométrica, donde se tomó 10 mL de la muestra de agua y se tituló con una solución previamente valorada de HCl 0,00245 M hasta obtener un pH igual a 4. Esta titulación fue realizada empleando una bureta de 10 mL automática y una sonda multi-paramétrica, marca Thermo Scientific, serie Do Meter.

Por otra parte, la toma de muestras de lodos rojos y salmueras marinas no fue realizada, por lo que se trabajó con los lodos rojos facilitados por la empresa CVG Bauxilum C.A (Ciudad Guayana, estado Bolívar) en el mes de agosto de 2012. Estas muestras fueron tomadas directamente de la bomba GEHO (suspensión sólido-líquido) y con salmueras marinas provenientes de PRODUSAL estado Zulia, las cuales fueron recolectadas por el Profesor Santiago Marrero y por el Ingeniero Javier López en el mes de febrero de 2012. En la figura 6 se puede observar las características de la muestra de lodos rojos que se encuentra en la bomba GEHO de la empresa CVG Bauxilum.



Figura 6: Lodos rojos, bomba GEHO.

4.3 Etapa de laboratorio

En esta etapa se realizó la determinación del resto de los parámetros fisicoquímicos de las aguas del Río Orinoco, así como también la determinación de los parámetros fisicoquímicos de los lodos rojos y salmueras marinas. Una vez obtenido la caracterización de las aguas del Río Orinoco, lodos rojos y salmueras marinas, se procedió a neutralizar los lodos rojos con las salmueras marinas en distintas relaciones (g lodo rojo/mL salmuera marina) y posteriormente se procedió a realizar las mezclas de las aguas del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados. Por último se determinaron las diferentes fases minerales presentes en los lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras mediante Difracción de Rayos X.

4.3.1 Parámetros fisicoquímicos

Inicialmente, se procedió a la medida de los parámetros fisicoquímicos restantes del agua del Río Orinoco como fueron los sólidos totales y suspendidos, tomando en consideración la técnica establecida por el Método Estándar de examinación de aguas y aguas residuales (1999). Para la determinación de los sólidos totales se llevó a peso constante tres crisoles de porcelanas y posteriormente se les añadió 20 mL de agua del Río Orinoco y se llevó a la estufa a 105 °C hasta sequedad total de la muestra y por último se llevó a peso constante. La concentración de sólidos totales se determinó a partir de la siguiente fórmula:

$$\% \text{ sólidos totales} = \frac{\text{peso de sólidos totales}}{\text{mL de muestra}} \times 100$$

Para la determinación de sólidos suspendidos, se filtró 20 mL de muestra de agua del Río Orinoco por triplicado y posteriormente se dejó secar el residuo en un desecador de sílica gel y fue llevado a peso constante. Con la siguiente fórmula se realizó la determinación:

$$\% \text{ sólidos suspendidos} = \frac{(\text{PMF} - \text{PFS})}{\text{mL de muestra}} \times 100$$

PMF= masa de la muestra más papel de filtro

PFS= masa del papel de filtro

Seguidamente, se determinó los parámetros fisicoquímicos planteados de los lodos rojos y de salmueras marinas, tomando en consideración la misma metodología empleada en la determinación de estos parámetros del agua del Río Orinoco.

4.3.2 Neutralización de lodos rojos con salmueras marinas

Se ejecutó la neutralización de los lodos rojos tomando en consideración las siguientes relaciones de masa lodos rojos (LR)/volumen (mL) y salmueras

marinas (SM): 5/25, 10/25, 15/25, 20/25, 30/25, 40/25, 50/25, 75/25 y 100/25. Se partió de la relación 5/25, debido a que trabajos anteriores (Tosiani, 2010), donde usaron agua de mar para la neutralización de lodos rojos, esta relación fue la óptima obtenida. Por otra parte, tomando en cuenta que la salmuera marina presenta una concentración de magnesio mayor con respecto al agua de mar y este elemento es el responsable de la disminución del pH de los lodos rojos, entonces es de esperarse obtener relaciones mayores en comparación a la obtenida por este autor.

Para esto se pesó en un vaso de precipitado, la cantidad correspondientes de lodos rojos y se tomó con una pipeta volumétrica de 25 mL la salmuera marina y antes de mezclarse fue medido el pH de cada uno de estos. Posteriormente, se procedió a la mezcla, se le introdujo un agitador magnético y se colocó en una plancha de agitación. En cada caso se midió el pH inicial de la mezcla, luego cada 20 minutos por dos horas y posteriormente cada hora, por 72 horas consecutivas. Luego de la neutralización, cada mezcla fue guardada en envases de plástico con la finalidad de ir observando la variación del pH con el tiempo (10 días posteriores a la agitación y luego de un mes de reposo). En la figura 7 puede ser observado el montaje que se realizó para la neutralización de los lodos rojos con salmueras marinas.



Figura 7: Montaje de la neutralización de lodos rojos

Seguidamente, se tomó la relación (100g/25mL) debido a que mantuvo un pH por debajo de 8 y se realizó la neutralización por triplicado, con la finalidad de observar la reproducibilidad de las medidas. A cada muestra se le determinaron los parámetros fisicoquímicos planteados y se le hizo el seguimiento del pH de la misma manera que las muestras anteriores.

4.3.3 Mezclas de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas con las aguas del Río Orinoco

Una vez obtenidos los resultados de las neutralizaciones de lodos rojos con salmueras marinas, se pudo observar que la relación más alta (100/25), mantuvo un pH por debajo de 8 unidades, Dado que este valor es el límite aceptado según la normativa ambiental para considerar un material de desecho amigable ambientalmente. Se procedió a la realización de las mezclas de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, tomando en cuenta esta relación, con las aguas del Río Orinoco.

Las relaciones tomadas en consideración de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con aguas del Río Orinoco, fueron las siguientes: 0,050 g/ 4L, 0,075 g/ 4L, 0,15 g/ 4L, 0,30 g/ 4L, 1,20 g/ 4L y 6,000 g/ 4L. Se partió de la relación 0.05g de lodos rojos a 4 litros de agua del río Orinoco tratando simular la descarga de una hora de producción en la planta en el volumen

mínimo de agua que pasara por la sección media del río en este tiempo (cálculos en el apéndice 1) y a partir de este cálculo se aumentó progresivamente la masa de lodos rojos incorporada a este volumen de agua.

Estas relaciones corresponden a la producción de lodos rojos en 1 hora, 3 horas, 6 horas, 12 horas, 24 horas y 5 días respectivamente. Para los cálculos se tomó como valor de producción de lodos rojos, el reportado por Tosiani; 2010 (1.304.334 T/mes) y se consideró como valor medio del caudal del Río Orinoco el reportado por Mora (2007).

A cada mezcla se le introdujo un agitador magnético y se colocaron en planchas de agitación por tres días consecutivos. A estas mezclas se les midió el pH inicial, luego cada 20 minutos por dos horas, luego cada hora, hasta completarse los tres días de agitación. También se tomó muestras de estas aguas a los 30 minutos, 24 y 48 horas de agitación y fueron guardadas en envases de plástico previamente tratados, con el propósito de observar la variación de los parámetros estudiados con el tiempo.

4.3.4 Método de extracción secuencial de Tessier (1979)

Con la finalidad de evaluar la movilidad de los diferentes cationes bajo diferentes condiciones de pH y Eh, se realizó el Método de Extracción Secuencial de Tessier modificado (1979) con la finalidad de determinar la movilidad de los cationes mayoritarios. Esto fue realizado tanto para los lodos rojos como para los lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, en ambos caso se hizo por triplicado.

Inicialmente se filtró la muestra y el sólido se dejó secar. Seguidamente, se procedió a pesar 0,5 g del sólido en un vaso de precipitado (dos veces) y se mezcló con 10 mL de agua destilada cada uno, con la finalidad de determinar los iones liberados. A estas mezclas se le introdujo un agitador magnético y se colocó en una plancha de agitación por una hora. Luego, fueron filtradas y

cada solución fue aforada a 100 mL y el sólido restante se dejó secar y se guardó para el paso siguiente. La solución así obtenida contendría los iones movilizables desde el sólido hacia una fase acuosa “relativamente pura”

El siguiente paso de la extracción secuencial involucró someter los residuos obtenidos en el paso anterior a dos ensayos diferentes. Uno se mezcló con $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 M y el otro con NaCH_3COO 1 M, con la finalidad de determinar los iones intercambiables. Se usó $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 M, con la finalidad de poder determinar en la muestra todos los cationes propuestos excepto el Mg (debido a que se está alterando la muestra con este elemento). Por estas razones se hizo otra experiencia, pero en este caso usando NaCH_3COO 1 M para así poder hacer la determinación de magnesio presente en la muestra. A estas mezclas se le introdujo un agitador magnético y se colocó en una plancha de agitación por una hora. Luego, fueron filtradas y cada solución fue aforada a 100 mL, el sólido restante se dejó secar y se guardó para el paso siguiente. Posteriormente, ambos sólidos fueron pesados y mezclado con HCl 2 M, siguiendo la misma metodología descrita, con la finalidad de determinar los iones enlazados a carbonatos y por último al residuo restante, fue mezclado con una relación 1:1:1 de HCl , HNO_3 y HF . Esta mezcla fue calentada en una plancha de calentamiento hasta casi sequedad de la misma, se le añadió HBO_3 al 70% y se aforó la solución a 50 mL.

4.3.5 Determinación elemental

Se procedió a la determinación de los siguientes elementos mayoritarios: Na, K, Ca, Mg, Si, Fe y Al y elementos traza tales como: As, Cd, Cr, Pt, Cu, Mn, Se, Zn y V mediante la técnica de espectroscopia de emisión atómica con fuente de plasma inductivamente acoplado (ICP) para las muestras del Río Orinoco, salmueras marinas, licor cáustico, licor cáustico neutralizado con salmueras marinas (100g/25mL) y las obtenidas por la técnica de extracción secuencial de Tessier. Para esto se prepararon patrones multi-elementales de los elementos de interés y se realizó una curva de calibración para cada

elemento. Se debe considerar que las muestras antes de ser analizadas por el equipo fueron filtradas, con la finalidad de evitar la obstrucción del mismo por los sólidos presentes en las muestras (en el apéndice 1 pueden ser observados las concentraciones consideradas para cada patrón de las muestras bajo estudio).

4.4. Composición mineralógica

Para la determinación de las diferentes fases mineralógicas presentes en los lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, se utilizó el equipo de Difracción de Rayos X Bruker-AXS, modelo D8 Advance, donde las condiciones de trabajo fueron 35 kV y 20 mA utilizando la radiación $K\alpha$ del cobre, así como barrido con el goniómetro de los 2° a 88° a una velocidad de $2^\circ/\text{min}$, para así obtener el difractograma correspondiente. La interpretación de los espectros fue realizado con la ayuda del software de evaluación EVA.

4.5. Tratamiento estadístico de los datos

En esta etapa se realizó el tratamiento estadístico de los datos obtenidos. Para esto fue realizado el análisis por triplicado de las muestras obtenidas, con la finalidad de establecer la reproducibilidad (precisión) y el grado de confianza de los métodos analíticos utilizados. Así mismo, dichas réplicas permitieron calcular la media, desviación estándar y el coeficiente de variación para los valores obtenidos con el fin de evaluar la variabilidad de los mismos. Por último, para evaluar la exactitud del método analítico utilizado, se realizó el análisis de Na, K, Ca y Mg en una muestra de referencia. Sin embargo, para el resto de los elementos estudiados (Fe, Al, Si, As, Cu, Cd, Mn, Cr, Se, Ag, V, y Zn) no se determinó la exactitud del método debido a que no se contaba con un patrón de referencia.

5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección son presentados y discutidos los resultados obtenidos al determinar y medir los parámetros fisicoquímicos: pH, temperatura, conductividad, salinidad, oxígeno disuelto, alcalinidad, sólidos totales y suspendidos. Esto en muestras del Río Orinoco, salmueras marinas y lodos rojos sin neutralizar y neutralizados con salmueras marinas, así como la determinación de la concentración de las especies químicas de interés Na, Mg, K, Ca, Fe, Al y Si y elementos traza: As, Cu, Cd, Mn, Cr, Se, Ag, V, y Zn. Los valores obtenidos en la neutralización de los lodos rojos con salmueras marinas en las diferentes proporciones y de igual manera los resultados obtenidos al mezclar las aguas del Río Orinoco con lodos rojos sin neutralizar y neutralizado.

5.1 Neutralización de lodos rojos con salmueras marinas

En trabajos anteriores realizados con agua de mar se demostró la efectividad de la misma en la neutralización de lodos rojos de distintas localidades (Brunori et al., 2005; Palmer et al., 2010; Yanhu et al., 2011). Los trabajos realizados por Tosiani (2010) y Fernandes (2012) con lodos rojos de la empresa CVG Bauxilum arrojaron buenos resultados para una relación 5/25 g/mL lodo rojo/agua de mar. Sobre esta base se partió de esta relación para hacer los ensayos con salmueras marinas provenientes de la salinera de los Olivitos estado Zulia.

Se hicieron ensayos de neutralización de lodos rojos con salmueras marinas con las siguientes relaciones masa lodos rojos/volumen salmueras marinas (g/mL): 5/25, 10/25, 15/25, 20/25, 30/25, 40/25, 50/25, 75/25 y 100/25 y el pH fue monitoreado durante un período de 72 horas consecutivos (tiempo de agitación de las muestras). En la figura 7 se muestra la variación de los valores de pH obtenidos al ser mezclados inicialmente los lodos rojos con salmueras marinas y luego de 72 horas de agitación continua. En el apéndice

2 se muestra una tabla detallada de los valores de pH obtenidos durante las 72 horas de agitación de lodos rojos con salmueras marinas.

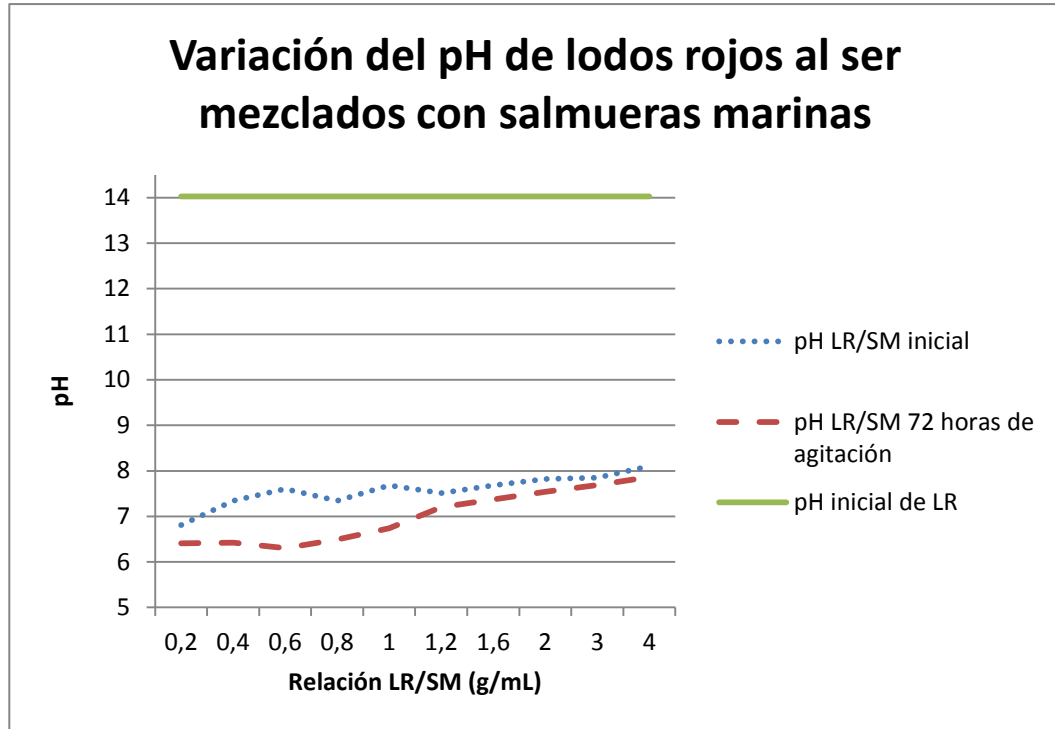


Figura 8: Variación del pH de lodos rojos al ser mezclados con salmueras marinas.

Tomando en consideración la figura 8, se observa que el pH inicial al mezclar los lodos rojos con salmueras marinas en las diferentes relaciones, fue ascendiendo a medida que la proporción de lodos rojos se incrementaba. Esto era de esperarse, debido a que al ir aumentando la cantidad de lodos rojos con respecto a la cantidad de salmueras marinas, esta última se convierte en reactivo limitante, debido a que disminuyen las concentraciones de calcio y magnesio, los cuales son los responsables de la disminución del pH, según lo reportado por Tosiani (2010). Por otra parte, el pH final registrado luego de 72 horas de agitación continua en las diferentes relaciones utilizadas de lodos rojos/salmueras marinas fue menor con respecto al inicial, lo que sugiere que la reacción de neutralización continúa. Después de transcurrido este tiempo, puede notarse que los cambios fuertes

en los pH obtenidos se tienen al alcanzar una relación 30 g/25 mL, donde el pH pasa de 6,74 unidades para la relación 25/25 a 7,20 unidades para la relación 30 g/25 mL. Se puede interpretar, que por encima de esta relación es cuando comienzan a hacerse importantes los factores de cinética, debido a la poca fluidez de las muestras y la disminución en la concentración de Ca y Mg que limita la neutralización. En la figura 9 se muestran los valores de pH máximos y mínimos permitidos según el Decreto 883 Gaceta oficial 5021, 1995 de la normativa ambiental venezolana.

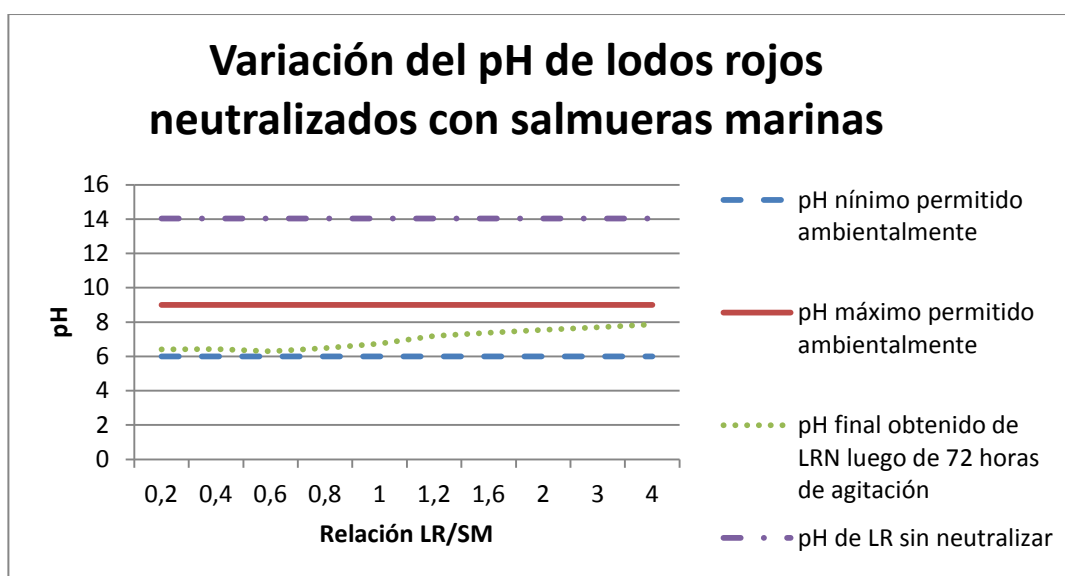


Figura 9: pH final de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, luego de transcurrido 72 horas de agitación.

5.1.2. Variación del pH inicial de lodos rojos al ser mezclados con salmueras marinas.

Al mezclarse los lodos rojos con salmueras marinas se tiene variación del pH inicial de los lodos rojos de 14,03 unidades a 6,81 unidades para la relación 5 g/25 mL y 8,1 unidades para la relación 100 g/25 mL. Lo cual sugiere una cinética de reacción bastante rápida, siendo esto muy favorable si se tiene como objetivo implementar este método de neutralización a nivel industrial. La reacción de neutralización en este sistema ha sido atribuida a la formación de hidrox-carbonatos ($\text{Mg}_3(\text{OH})_6$; CaCO_3 ; MgCO_3 ;

$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Así como lo reseña Menzies (2004) en su estudio de neutralización de residuos de bauxita con agua de mar y su aplicación para la revegetación, quien considera que los lodos rojos neutralizados con agua de mar da como resultado la precipitación de hidróxidos de Mg y Ca y carbonatos. También destaca que se tiene una variación rápida del pH inicial (5 minutos) y que continúa por varias semanas.

Por otra parte, se pudo observar que las relaciones 20/25 y 30/25 (ver tabla 1 en el apéndice 2) rompen la tendencia en el aumento del pH anteriormente descrito, observándose valores más bajos que el que le precede, sin embargo la tendencia general es aumentar. Estos valores fuera de tendencia, pueden deberse a efectos puntuales de heterogeneidad de las muestras, debido a que el material de partida es una suspensión sólido-líquido que aunque se trató de homogenizar muy bien, es posible que en algún caso se tomara más o menos del material particulado en la masa total pesada, ocasionando ligeros cambios en la concentración de OH^- inicial.

5.1.3. Fluctuaciones del pH de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas en el tiempo.

Se observó como tendencia general que se mantuvieron fluctuaciones en el pH de las diferentes relaciones de lodos rojos/salmueras marinas realizadas durante todo el período de agitación (72 horas). Esto puede atribuirse a procesos de adsorción y desorción de grupos hidroxilos a partir de la superficie de los lodos rojos (Murray 1993). Como ha sido establecido, la composición de los lodos rojos está dominada principalmente por oxi-hidróxidos de hierro tamaño limo arcilla; estos oxi-hidróxidos tienen una alta capacidad de adsorción de metales y también de iones con carga negativa, por lo que durante el proceso de neutralización podrían ser adsorbidos los iones OH^- , con lo que estaban parcialmente inmovilizados en los sólidos y donde pudieran establecerse nuevos equilibrios de adsorción- desorción en la superficie del sólido en cuestión.

Hanahan (2004) realizó experimentos similares y reportó que la neutralización de lodos rojos con agua de mar, provoca cambios en las proporciones de cationes intercambiables, donde se tiene una disminución de sodio de 77% a 53 % y un aumento de calcio de 40% y de magnesio de 6% en los lodos rojos.

5.1.4. Relación óptima de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

La relación óptima obtenida en este estudio fue 15 g/25 mL, debido a que con esta relación se logró el menor pH (6,30 unidades) registrado con respecto a las otras relaciones empleadas en el proceso de neutralización. No obstante, se trabajó con la relación 100 g/25 mL por mantener un pH por debajo de 8 unidades (7,97 unidades luego de un mes de neutralización), siendo este valor permitido ambientalmente y a estas condiciones el material es apto para ser utilizado posteriormente, como ejemplo en tratamientos de aguas y suelos contaminados (Brunori, 2005). Además, esta relación permitiría minimizar costos, por adquisición y transporte de salmueras marinas a la empresa CVG Bauxilum con respecto a la relación óptima obtenida, debido a que se necesitaría una parte de salmueras marinas para neutralizar cuatro partes de lodos rojos.

5.1.5. Estabilidad del pH de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas en el tiempo.

Al realizar un seguimiento detallado del pH de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas en las diferentes relaciones durante trece días luego de su neutralización (muestras en reposo) y un mes después de la misma, se pudo comprobar que el pH se mantuvo relativamente constante y que su poder de neutralización es a largo plazo. La variación en los valores de pH luego de los treces días de neutralización pueden ser observados en el apéndice 2. Mientras que los resultados obtenidos de la neutralización de

lodos rojos en las diferentes relaciones consideradas luego de un mes de neutralización, se muestran en la tabla 4.

Tabla 4: pH de las mezclas lodos rojos neutralizados con salmueras marinas luego de 1 mes de neutralización

RELACION LR/SM	pH
5/25	6,58
10/25	6,35
15/25	6,06
20/25	6,41
25/25	6,61
30/25	7,22
40/25	7,38
50/25	7,68
75/25	7,71
100/25	7,93

5.1.6. Parámetros fisicoquímicos de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

En la tabla 5 se muestran los resultados obtenidos de los parámetros fisicoquímicos de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

Tabla 5: Parámetros fisicoquímicos de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

PARÁMETROS FISICOQUÍMICOS	LODOS ROJOS	LODOS ROJOS NEUTRALIZADOS LR/SM (100/25)
Temperatura	23,3 °C	25,1 °C
pH	14,03	7,93
Alcalinidad	36.570 mg/L CaCO ₃	49.677,5 mg/L
Conductividad	77,80 µs/cm	84,47 µs/cm
Sólidos suspendidos	6,043 % m/v	41,093 % m/v
Sólidos totales	9,262 % m/v	52,69 % m/v
Oxígeno disuelto	0,439 mg/L	0,63 mg/L
Salinidad	54 ppt	178,4 ppt

A pesar de la efectiva disminución del pH de los lodos rojos tratados con salmueras marinas, los cuales se mantuvieron por debajo al valor máximo de pH permitido ambientalmente para los desechos peligrosos (pH= 9 unidades) según lo establecido en el Decreto 883 de la normativa ambiental venezolana, en el artículo 10, sección II (apéndice 1). Vale destacar que los parámetros fisicoquímicos como la conductividad, salinidad y oxígeno disuelto de las muestras de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, muestran comportamientos distintos, obteniéndose valores mayores en comparación con el lodo rojo sin neutralizar. Esto es atribuido a la adición de salmueras marinas, la cual posee una conductividad inicial muy alta debido a la alta cantidad de sales disueltas que presenta y por tanto conlleva a un aumento en la conductividad final de la mezcla, donde se obtuvo un aumento de 70,8 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 84,47 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Sin embargo, este parámetro mostró pocos cambios.

Las salmueras marinas se caracterizan por presentar una salinidad muy alta (>9999 ppt) y una cantidad de oxígeno disuelto mayor que la del lodo rojo sin neutralizar (tabla 6). Por tanto, al entrar en contacto las salmueras marinas con los lodos rojos estos parámetros son afectados. Sin embargo, el valor de salinidad obtenido para la mezcla LR/SM aunque es más alta que la de los lodos rojos sin neutralizar, es de un orden de magnitud inferior a la de la salmuera marina. Por otra parte, se debe considerar que los valores obtenidos de oxígeno disuelto en las muestras de lodos rojos y lodos rojos neutralizados, representan condiciones hipoxicas, es decir, no presentan las condiciones necesarias para permitir vida de especies u organismos (Goyenola, 2007).

Al realizar la determinación de sólidos suspendidos en los lodos rojos sin neutralizar y neutralizados con salmueras marinas, se obtuvieron los siguientes valores: 6,043 % m/v y 41,093 % m/v respectivamente. Estos resultados no fueron los esperados porque se esperaba una disminución de

este parámetro en los lodos rojos neutralizados, debido a la alta cantidad de iones presentes en las salmueras que debería promover la floculación de los sólidos suspendidos provenientes de los lodos rojos.

Por otro lado, los valores obtenidos de sólidos totales de las muestras antes descritas fueron los siguientes 9,262 % m/v y 52,262 % m/v respectivamente. A pesar de presentar el comportamiento esperado, el valor de sólidos totales obtenido de lodos rojos neutralizados no es confiable debido a que la muestra fue alterada con el tiempo (hubo aumento del material sólido presente, posiblemente producto del floculante utilizado durante el proceso Bayer, elevando así la cantidad de sólidos presentes en un volumen determinado de muestra). Por estas razones se explica la diferencia de valores obtenidos al calcular los sólidos suspendidos. Sin embargo, debe destacarse que el resto de los parámetros fisicoquímicos (pH, conductividad, alcalinidad, oxígeno disuelto y salinidad) de la muestra de lodos rojos alterada se mantuvieron constantes con respecto a la muestra inicial.

Tabla 6: Parámetros fisicoquímicos de las salmueras marinas.

PARÁMETROS	VALOR OBTENIDO
Temperatura	23,3 °C
pH	6,84
Alcalinidad	1.587,5 mg/L CaCO ₃
Conductividad	166,3 µs/cm
Sólidos suspendidos	No presenta
Sólidos totales	54,423 % m/v
Salinidad	➤ 9999 ppt
Oxígeno disuelto	1,23 mg/L

Los resultados obtenidos hasta este punto, indican que el uso de salmueras marinas en el proceso de neutralización de lodos rojos conduce a una efectiva disminución del pH a valores comprendidos entre 7 y 8 unidades. A tal efecto, la relación 100/25 se propone como óptima en función de que es capaz de mantener un pH por debajo a 8 y por tanto no afecta al ambiente

según lo establecido en el Decreto 883 Gaceta oficial 5021, 1995 de la normativa ambiental venezolana en el artículo 10.

5.2 Composición mineralógica de lodos rojos y lodos rojos neutralizados.

Se realizó la identificación de las diferentes fases minerales a través de la técnica de Difracción de Rayos X, presentes en lodos rojos y lodos rojos neutralizados, con el fin de obtener las variaciones composicionales en las muestras antes mencionadas.

En el tratamiento de lodos rojos con agua de mar (Palmer, 2008; Tosiani, 2010 y Fernandes; 2012) se ha reportado la formación de fases minerales del tipo hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})16.4\text{H}_2\text{O}$), a la cual se le atribuye a la disminución del pH.

Mediante el uso de la técnica de Difracción de Rayos X, aplicada en muestras de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas en una relación (100g/25mL), se pudo observar en la muestra de lodos rojos la presencia de las siguientes fases minerales: Gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), cuarzo (SiO_2), Hematita (Fe_2O_3), Bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y Anatasa (TiO_2) (figura 10).

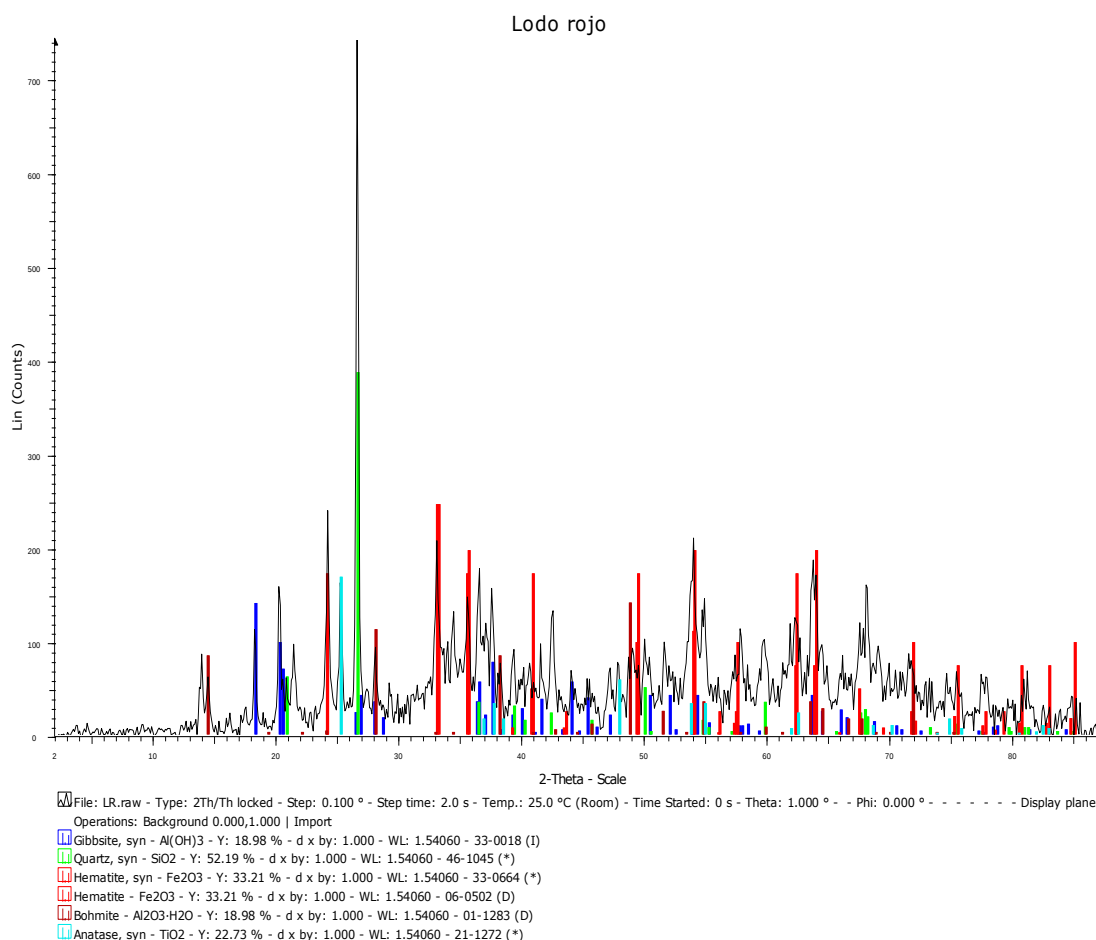


Figura 10: Espectro de lodos rojos

Estos resultados concuerdan con lo obtenido por Tosiani (2010), quien reportó que la composición química de los lodos rojos en Venezuela es sencilla, debido a que está formado principalmente por minerales como la Gibbsita (Al(OH)₃), Cuarzo (SiO₂) y Hematita (Fe₂O₃). Por otra parte, Palmer (2008) menciona que los lodos rojos dependiendo de la composición química de la bauxita de partida, presentan cantidades variables de óxidos de hierro y titanio, alúmina residual, sílice, sodalita (Na₈(AlSiO₄)₆) la cual no fue observada en este estudio y cantidades menores de otros óxidos metálicos.

A continuación, se presenta el difractograma obtenido para los lodos rojos neutralizados con salmueras marinas en una relación 100 g/25 mL (figura 11) y se demostró que neutralizando los lodos rojos con salmueras marinas se detecta la presencia de nuevas fases minerales tales como: Hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Lazulita ($\text{Mg, FeAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$), Nyerereita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) y Halita (NaCl).

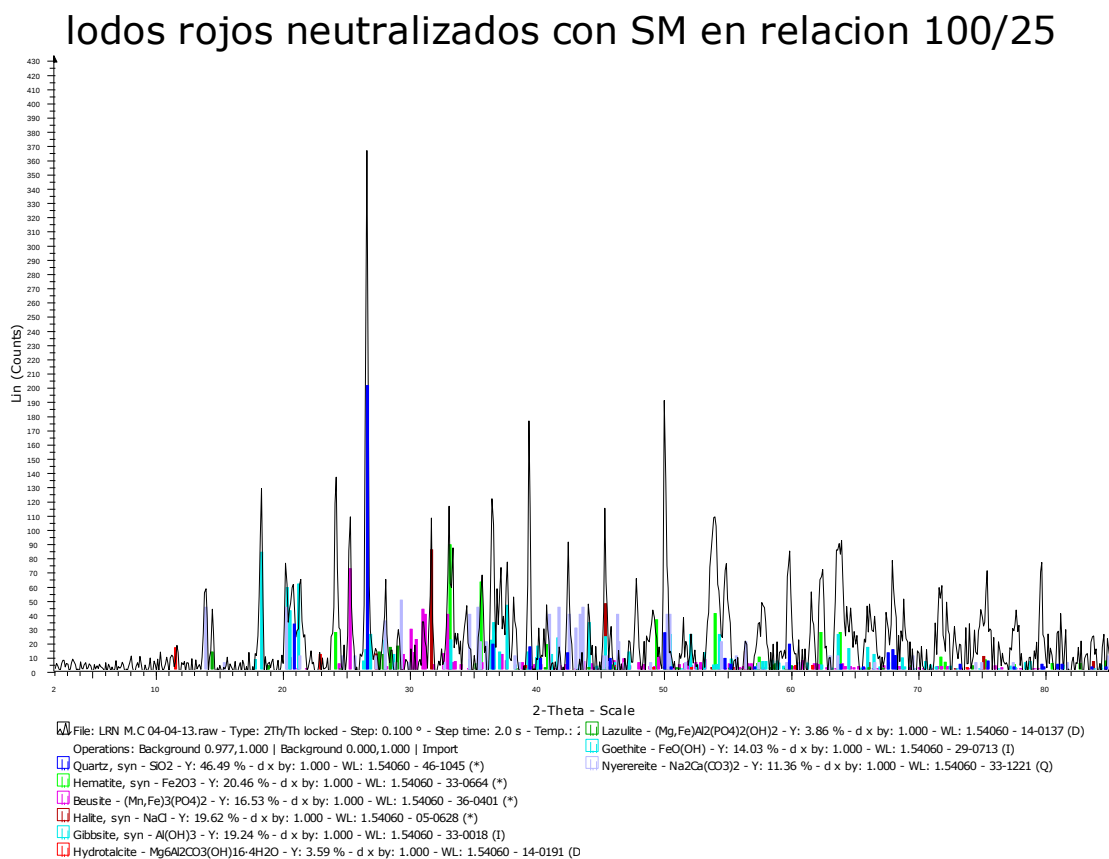


Figura 11: espectro de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

Los espectros obtenidos en ambas figuras, presentaron señales muy similares de cuarzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3) y gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Sin embargo, la intensidad de las señales obtenidas en los lodos rojos neutralizados con salmueras marinas es menor, que las obtenidas en los lodos rojos. Esto se puede atribuir a la formación de nuevas fases minerales como la hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), lazulita ($\text{Mg, FeAl}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$)

, nyerereita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) y halita (NaCl_2) identificadas en este estudio. Resultados similares fueron reportados por Fernandes (2012). Sin embargo, Fernandes (2012) en su trabajo de investigación no observó en los espectros obtenidos de lodos rojos neutralizados, señales que pudieran indicar la formación de nuevas fases minerales, por lo que infiere que podrían estar presentes las nuevas fases minerales pero en una concentración menor al 5% y que por esta razón no se pudo observar. Este hecho, también apunta a una mayor efectividad de las salmueras marinas usadas en este estudio con respecto al agua de mar en la neutralización de los lodos rojos, puesto que si fueron detectadas la formación de las nuevas fases minerales, lo cual indica que su formación ocurre en porcentajes mayores a los que se obtienen con agua de mar.

La presencia de los minerales hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})16.4\text{H}_2\text{O}$) y nyerereita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$), 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 de OH^- como CO_3^- en su estructura cristalina, mientras que la fase mineral nyerereita incorpora CO_3^- . Así mismo, la presencia de Halita indica el paso de Na^+ desde la fase líquida a la fase sólida, vía precipitación de este mineral. Estos hechos son los responsable de la disminución del pH en los lodos rojos, disminuyendo así el riesgo para el ambiente, según lo establecido en el Decreto 883 de la Gaceta oficial 5021 1995 de la normativa ambiental venezolana (apéndice 1).

5.3 Características hidrológicas del Río Orinoco

Una vez caracterizados los lodos rojos y lodos rojos neutralizados, se procedió a la caracterización de las aguas del Río Orinoco, donde se realizó las mezclas de estas aguas con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, con la finalidad de observar los cambios que causarían en los parámetros fisicoquímicos de las aguas del Río Orinoco si se realizara una descarga de este desecho industrial.

5.3.1. Parámetros fisicoquímicos del Río Orinoco.

Al medirse los parámetros fisicoquímicos de las aguas del Río Orinoco (muestras tomadas en épocas de sequías en el mes de marzo de 2013, tabla 7), se puede observar que son aguas ligeramente ácidas ($\text{pH}=6.8$) y de bajo contenido iónico ($53,1 \mu\text{s/cm}$). Por otra parte, se obtuvo valores iguales de sólidos suspendidos y totales, lo que sugiere que los sólidos totales de las aguas del Río Orinoco se componen casi de un 100 % de sólidos fijos, no detectándose los sólidos disueltos y que el contenido de oxígeno disuelto ($6,33 \text{ mg/L}$) se encuentra en una condición aceptable para la vida de la gran mayoría de peces y otros organismos acuáticos. Todas estas características están dentro de los valores permisibles según los criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas y en aguas marinas y de estuario presentados en la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua, bajo el amparo de la Ley de Gestión Ambiental y del Reglamento a la Ley de Gestión Ambiental para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental (apéndice 1).

Tabla 7: Parámetros fisicoquímicos del Río Orinoco.

PARÁMETROS	VALOR OBTENIDO	PARÁMETROS ESTABLECIDOS EN LA NORMATIVA DE CALIDAD AMBIENTAL
Temperatura	$29,2^{\circ}\text{C}$	
pH	6,81	6 a 9
Alcalinidad	$98 \text{ mg/L de CaCO}_3$	*
Conductividad	$53,1 \mu\text{s/cm}$	*
Sólidos suspendidos	$0,0005 \% \text{ m/v}$	*
Sólidos totales	$0,0005 \% \text{ m/v}$	*
Salinidad	0,0 ppt	*
Oxígeno disuelto	$6,33 \text{ mg/L}$.	Mayor a 5 mg/L

* No se reportan en la normativa

Estos resultados coinciden con lo señalado por Hevia (1986), en su trabajo de investigación titulado “Caracterización fisicoquímica de las aguas del Río Orinoco (Ciudad Bolívar, puente Angostura) y Caroní (paso Caruachi, parque Cachamay). Demostrándose que los parámetros fisicoquímicos del Río Orinoco aquí estudiados, no se han visto influenciado por otros factores exógenos y no se han alterado de forma significativa en los últimos años.

Como se observa en la tabla 8, las concentraciones elementales de las aguas del Río Orinoco se mantienen por debajo del valor máximo permisible para considerar un cuerpo de agua como no contaminado, según la normativa antes mencionada.

Tabla 8: Concentración elemental de las aguas del Río Orinoco.

ELEMENTOS	CONCENTRACIÓN ELEMENTAL mg/L		LÍMITES PERMISIBLES SEGÚN LA NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL
	Punto 1	Punto 2	
Ca $\pm$ 0,09	3,37	3,19	**
Fe $\pm$ 0,03	0,88	0,93	10 mg/L
K $\pm$ 0,9	6,9	5,9	**
Mg $\pm$ 0,4	2,3	10,2	**
Na $\pm$ 0,9	8,1	6,4	**
Ag $\pm$ 0,0008	0,2586	0,2590	0,01 mg/L
Al $\pm$ 0,03	0,55	0,21	5,0 mg/L
As $\pm$ 0,0006	0,00302	0,00551	0,5 mg/L
Cd	*	*	0,001 mg/L
Cr	*	*	2,0 mg/L
Mn	*	*	2,0 mg/L
Se	*	*	0,05 mg/L
Si $\pm$ 0,4	3,1	3,8	**
V	*	*	**
Zn $\pm$ 0,0007	0,0418	0,0305	5,0 mg/L

* Valor no detectado (LD= 0,0005)

** No se reportan en la normativa

Como puede observarse en la tabla mencionada, el Río Orinoco en los dos puntos muestreados ubicados en las siguientes coordenadas UTM, 0515922 E y 0915790 N (aguas arribas de la empresa CGV Bauxilum) y 0524907 E y 0921586 N (aguas abajo de la empresa) respectivamente, presentaron concentraciones similares de los elementos analizados y mostraron poca variación unos con respecto a otros. También, se observa que estas aguas presentan concentraciones bajas de los elementos analizados, siendo los más abundantes Na, K y Ca, estos resultados son coincidentes con lo indicado por Mora (2007). Sin embargo se debe resaltar que el Mg en el punto 2 presentó una variación de 2 mg/L a 10 mg/L en la concentración con respecto al punto 1.

Todos los elementos analizados excepto Ag presentaron concentraciones por debajo a los máximos permitidos en los criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas y en aguas marinas y de estuario presentados en la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua. Evidenciándose que el Río Orinoco no se encuentra contaminado respecto a estos parámetros.

5.4 Mezclas de las aguas del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

Una vez obtenidas las mezclas de lodos rojos (tomando en consideración 1 hora (1.811 T/hora), 3 horas, 6 horas, 12 horas, 24 horas y 5 días de producción de lodos rojos en la planta CVG Bauxilum) según lo reportado por Tosiani (2010) y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas en una relación LR/SM: 100 g/25 mL tomando en consideración las mismas horas de producción de lodos rojos con las aguas del Río Orinoco (caudal medio 40.000 m³/s. Mora (2007)), se obtuvo como resultado para los parámetros fisicoquímicos los valores mostrados en las figuras 11,12,13,14, 15 y 16 respectivamente, que fueron medidos luego de 72 horas de agitación y en el apéndice 3, se puede observar una tabla comparativa de los parámetros

fisicoquímicos de estas aguas antes y después de ser mezclados con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

Es importante aclarar que estos experimentos simulan la descarga instantánea de material en una sección del río ($40.000 \text{ m}^3/\text{s}$) de manera estática, sin considerar el efecto de dilución aguas abajo, por tanto los valores de los parámetros fisicoquímicos y concentración elemental obtenidos en este estudio no presentan valores máximos, pues en una situación de descarga real estos se encontrarán en una concentración menor en el sistema natural, debido al efecto de dilución al ser movilizados aguas abajo y a que el caudal en épocas de lluvias es mucho mayor que el caudal medio del Río Orinoco.

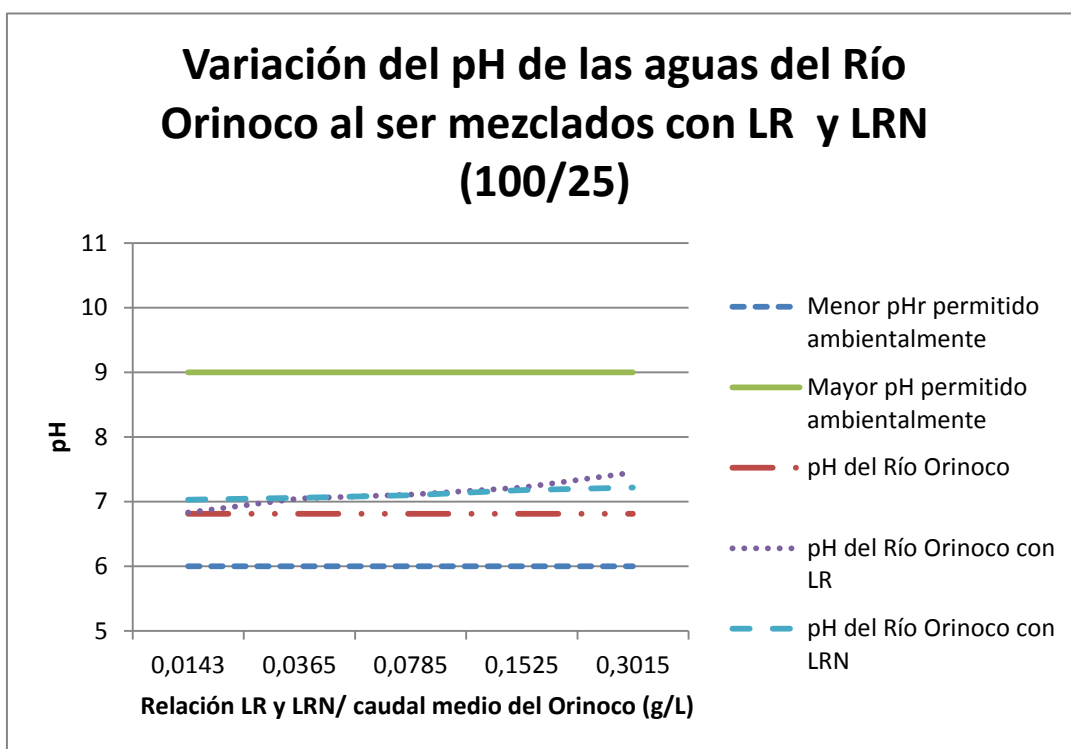


Figura 12: Variación del pH de las aguas del Río Orinoco al ser mezclados con el equivalente a 1 hora, 3 horas, 6 horas, 12 horas y 24 horas de producción de lodos rojos con salmueras marinas.

5.4.1. Variación de pH.

El pH del Río Orinoco muestra una variación al aumentar la descarga teórica de lodos rojos, pasando de 6,81 (pH inicial del Río Orinoco) a 8,22 unidades de pH para una descarga correspondiente a 5 días de producción de lodos rojos por parte de la empresa CVG Bauxilum. Mientras que una descarga de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas en una relación 100/25 se muestra poca variación del pH pasando de 6,81 unidades a 7,40 unidades en el mismo tiempo de producción (figura 12). Estos resultados indican que los lodos rojos neutralizados afectan en menor grado el pH de las aguas del Río Orinoco en caso de una posible descarga de material en estas aguas. En la figura 12 puede observarse la variación de pH obtenida en todas las relaciones de LR/caudal del Orinoco y la variación del pH con LRN/caudal del Orinoco. Obsérvese la mayor estabilidad del parámetro en las mezclas de lodos rojos neutralizados respecto al lodo rojo sin neutralizar.

Al respecto, cabe destacarse que según los criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas y en aguas marinas y de estuario presentados en la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua, bajo el amparo de la Ley de Gestión Ambiental y del Reglamento a la Ley de Gestión Ambiental para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental, el límite máximo permisible de pH para las aguas cálidas dulces es de 9 unidades. Sobre esta base, se puede señalar, que al mezclarse las aguas del Río Orinoco con lodos rojos sin neutralizar (hasta una producción de 5 días) arroja cambios en los valores de pH de 6,81 unidades a 8,2 unidades. Sin embargo, este valor de pH se mantiene por debajo al valor máximo permitido (pH=9 unidades) por esta normativa. Por otra parte, neutralizando los lodos rojos con salmueras marinas, la variación del pH es menor (7,4 unidades) siendo lo más recomendado en este caso, con el fin de evitar la alteración de este parámetro en estas aguas.

5.4.2. Variación de alcalinidad

La alcalinidad de las mezclas realizadas de las aguas del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, arrojó valores por debajo de la reportada para el Río Orinoco (apéndice 3, tabla 1). Este efecto es contrario a los esperados, no obstante podría atribuirse a que luego de la mezcla, el agua presenta menor contenido de OH^- , $\text{CO}_3^{=}$ y HCO_3^- debido a que posiblemente pueden estar siendo adsorbidos por los lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marianas. Esto trae como consecuencia variación en la alcalinidad de las aguas, por variación en las concentraciones de estas especies.

5.4.3. Variación de la conductividad

Los valores de conductividades para las mezclas de lodos rojos con las aguas del Río Orinoco en las siguientes relaciones 0,053 g/4L (1 hora de producción de lodos rojos), 0,075 g/2L (3 horas de producción de lodos rojos) y 0,154 g/2L (6 horas de producción de lodos rojos) y para las mezclas realizadas con lodos rojos neutralizados y aguas del Río Orinoco con una relación 0,053 g/4L (1 hora de producción de lodos rojos), presentaron valores menores con respecto a la conductividad del Río Orinoco (figura 13). Indicándose con esto, que la conductividad de estas aguas no se ve afectada para las relaciones antes mencionadas. Sin embargo, por encima de estas relaciones comienzan a observarse los efectos de la incorporación de los lodos rojos al sistema. El particular aumento en la conductividad de las aguas del Orinoco al mezclarse con los lodos rojos neutralizados puede deberse muy probablemente a la disolución de la halita, la cual fue identificada a través de la Difracción de Rayos X como una de las fases sólidas formadas durante el proceso de neutralización. Además, de la mayor incorporación de iones presentes en los lodos rojos, que arrojó el Tessier modificado donde se tienen iones intercambiables.

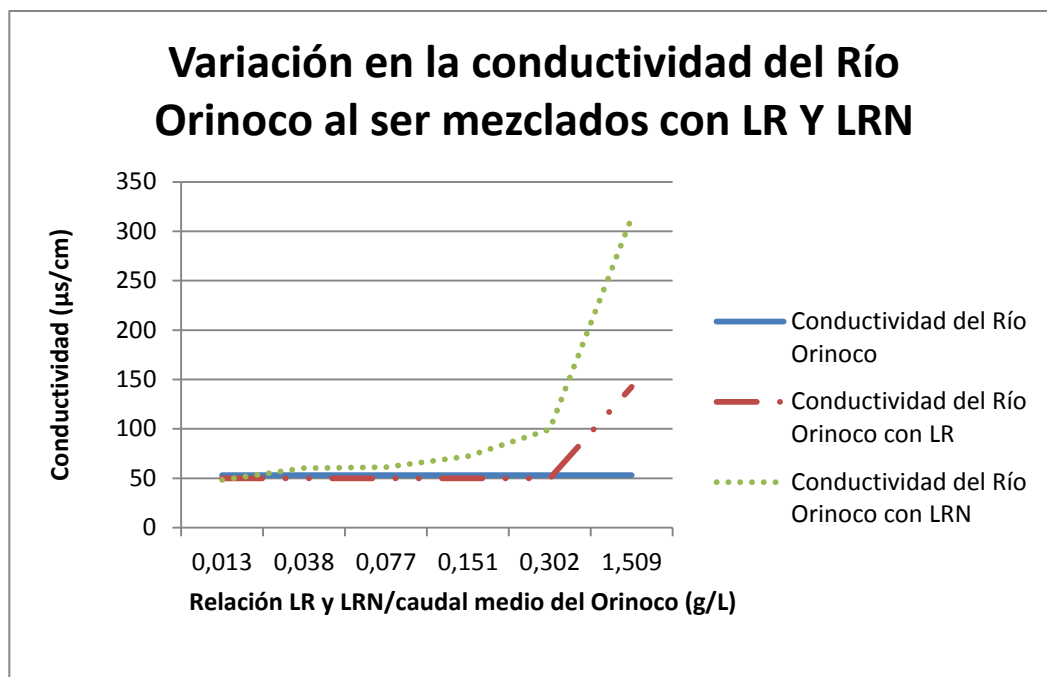


Figura 13: Variación de la conductividad de las aguas del Río Orinoco al ser mezclados con diferentes proporciones de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

5.4.4. Variación de la salinidad

La salinidad de las muestras de aguas del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, no presentaron variación hasta una producción de 24 horas de lodos rojos (figura 14). Mientras que las muestras de 5 días de producción de lodos rojos y lodos rojos neutralizados, arrojaron un valor igual a 0,1 ppt. Lo que indica que al descargar una cantidad de lodos rojos o lodos rojos neutralizados mayor a 43477,8 T correspondiente a los 5 días de producción de lodos rojos por parte de la empresa CVG Bauxilum al Río Orinoco, comenzará a afectarse la salinidad de la misma. Esto podría traer como consecuencia, un aumento en el contenido total de sales disueltas en un volumen de agua, lo que podría modificar el tipo de agua de dulce a salobre. Sin embargo, debe recordarse que este ensayo no considera los efectos de dilución aguas abajo ni el aumento del caudal en épocas de lluvias.

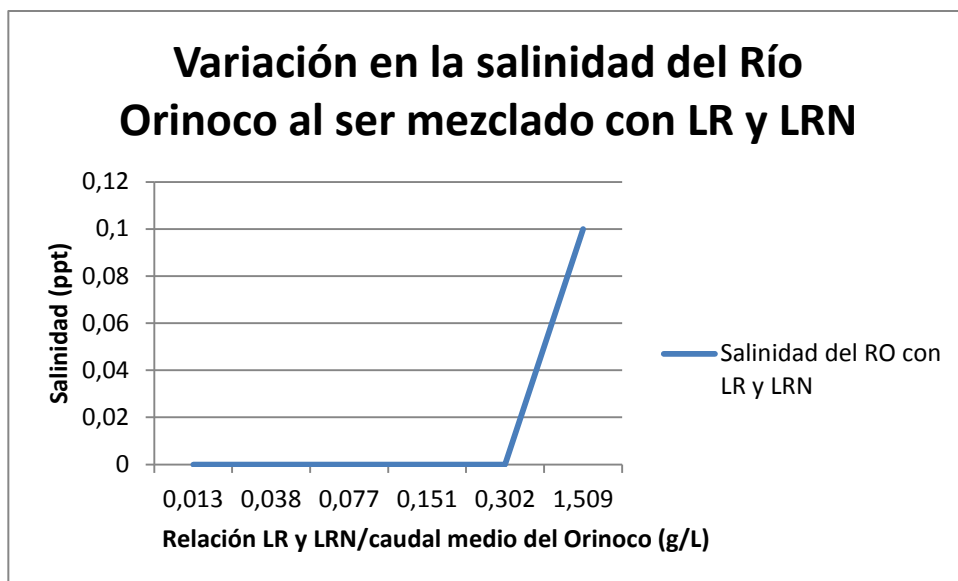


Figura 14: Variación de la salinidad de las aguas del Río Orinoco al ser mezclados con diferentes proporciones de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

5.4.5. Variación de sólidos suspendidos y totales

Se observó un aumento en las mezclas realizadas de aguas del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas con respecto a los sólidos totales y suspendidos obtenidos del Río Orinoco sin alterar (figuras 15 y 16). Sin embargo, los valores correspondientes hasta una descarga de 24 horas de producción de lodos rojos se observaron pocos cambios en estos parámetros (tabla 1, apéndice 3). Por otra parte, una descarga de 5 días de lodos rojos si se observa cambios que van en los sólidos suspendidos de 0,005 % m/v a 0,018 % m/v y en los sólidos totales de 0,005 % m/v a 0,044 % m/v. En este caso, también debe considerarse que en el sistema natural, estos valores se encontrarán por debajo a los obtenidos en este estudio, debido a la incorporación de efluentes aguas a bajos y épocas de lluvias que tendrán un efecto de dilución favoreciendo así los resultados obtenidos.

Variación de los sólidos suspendidos del Río Orinoco al ser mezclados con LR y LRN

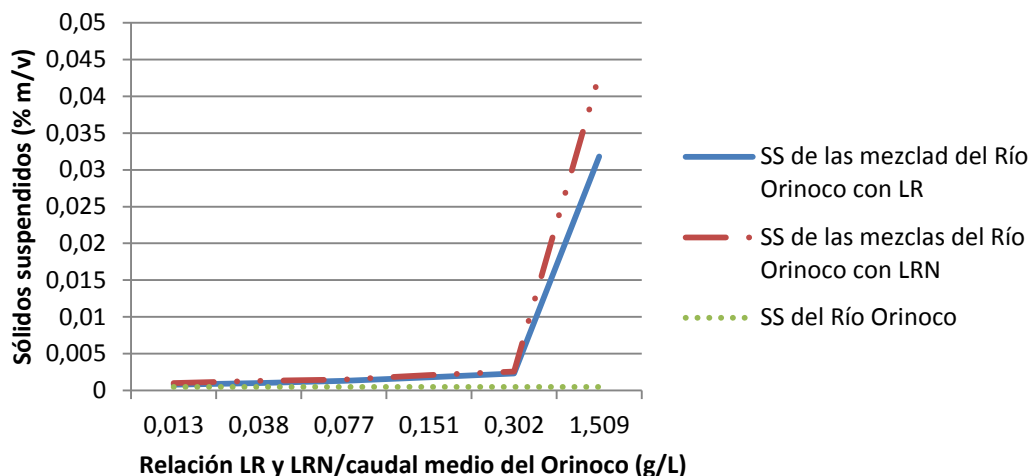


Figura 15: Variación de los sólidos suspendidos del Río Orinoco al ser mezclados con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

Variación de los sólidos totales del Río Orinoco al ser mezclados con LR y LRN

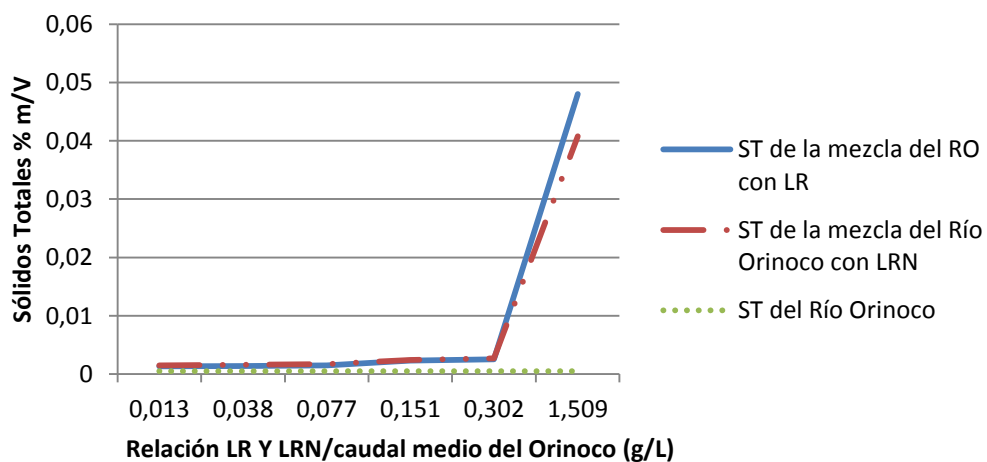


Figura 16: Variación de los sólidos totales del Río Orinoco al ser mezclados con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

5.4.6. Variación de oxígeno disuelto

Los datos obtenidos de oxígeno disuelto en las diferentes mezclas realizadas (figura 17), mantuvieron un valor por debajo de 5 mg/L excepto para las muestras con una relación 0,075g/2 L (3 horas de producción de lodos rojos) de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas que presentaron valores de 5,4 mg/L y 5,5 mg/L respectivamente. La disminución de estos valores en las muestras mencionadas, no queda claro que proceso pueda estar ocasionando esto. Sin embargo, en el ambiente natural del río, la oxigenación del agua debido a procesos de turbulencias, mezclas, entre otros parámetros es continua, lo que corregiría este efecto.

Las muestras que presentaron valores de oxígeno disuelto inferiores a 5 mg/L, no están en condiciones aptas para mantener la vida de peces u otros organismos acuáticos, según lo establecido en la normativa de calidad ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua, donde establece que en aguas cálidas dulces la cantidad de oxígeno disuelto no puede ser menor a 5 mg/L.

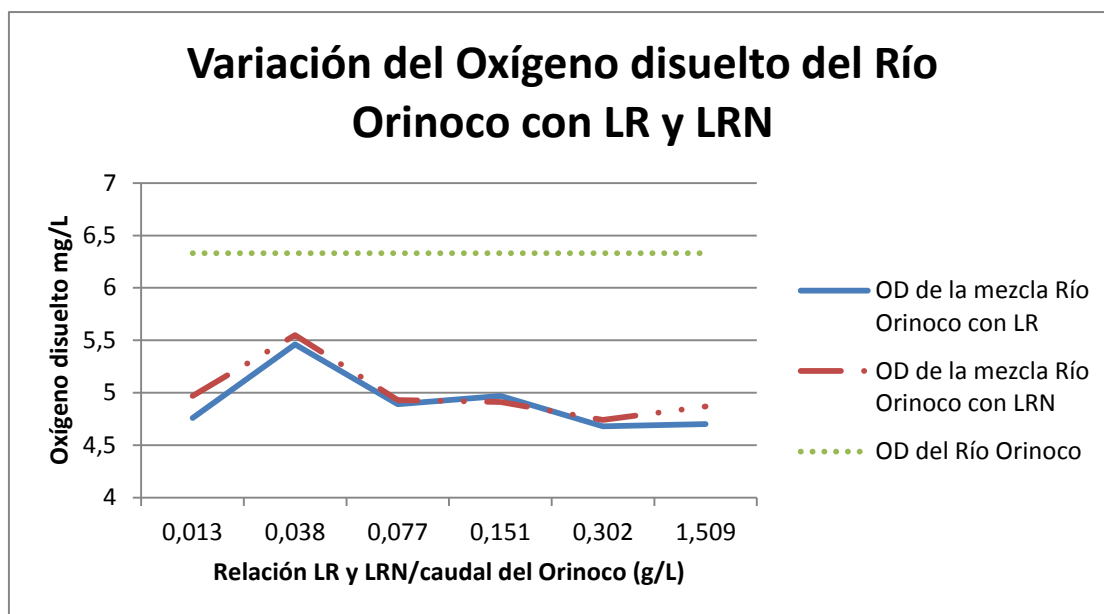


Figura 17: Variación del oxígeno disuelto del Río Orinoco al ser mezclados con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

Lo descrito anteriormente, demuestra 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, el pH de la mezcla de aguas del Río Orinoco con lodos rojos neutralizados con salmueras marinas presentó poca variación hasta una producción de 5 días (6,81 a 7,40). Por otra parte, 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 aquí estudiados. Lo que sugiere una ventaja en el proceso de neutralización de lodos rojos con salmueras marinas, debido al efecto que presentó en la disminución del pH de este residuo peligroso.

5.4.7. Concentración elemental

Se realizó la determinación de los elementos mayoritarios: Na, Mg, K, Ca, Fe, Al y Si y traza: As, Cu, Cd, Mn, Cr, Se, Ag, V, y Zn del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados, tomando en cuenta diferentes horas de producción de lodos rojos por parte de la empresa CVG Bauxilum y un volumen fijo de agua del Río Orinoco (caudal medio). En cada mezcla realizada se tomó un volumen de 25 mL al transcurrir 30 minutos, 24 y 48 horas de agitación con la finalidad de observar las variaciones elementales en diferentes tiempos. En la tabla 9 pueden ser observados los resultados obtenidos de las mezclas de las aguas del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, tomando en cuenta una producción de lodos rojos de 24 horas por parte de la empresa CVG Bauxilum a las 48 horas de agitación constante.

Tabla 9: Análisis elemental de las mezclas de aguas del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas (producción 24 horas).

ELEMENTOS	CONCENTRACIÓN DEL RÍO ORINOCO mg/L	CONCENTRACIÓN mg/L		VALORES MÁXIMOS PERMITIDOS SEGÚN LA NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL
		Río Orinoco con lodos rojos	Río Orinoco con lodos rojos neutralizados	
Ca $\pm$ 0,1	3,37 $\pm$ 0,09	1,5	3	**
Fe	0,88 $\pm$ 0,03	*	*	10
K $\pm$ 0,4	6,9 $\pm$ 0,9	1,3	4	**
Mg $\pm$ 0,4	2,3 $\pm$ 0,4	1,9	6	**
Na $\pm$ 0,4	8,1 $\pm$ 0,9	7,6	9	**
Ag $\pm$ 0,0006	0,2586 $\pm$ 0,0008	0,2604	0,2593	0,1
Al $\pm$ 0,04	0,55 $\pm$ 0,03	0,65	0,4	5,0
As	0,00302 $\pm$ 0,0006	*	*	0,5
Cd	*	*	*	0,2
Cr	*	*	*	2,0
Mn	*	*	*	2,0
Se	*	*	*	0,05
Si $\pm$ 0,06	3,1 $\pm$ 0,4	3,01	3	**
V	*	*	*	**
Zn $\pm$ 0,006	0,0418 $\pm$ 0,0007	*	*	5,0

* Valor no detectado (LD= 0, 0005)

** Valor no reportado en la norma

En la tabla 9, se observa que no se detectó la presencia de Fe, As y Zn en las mezclas de aguas del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras luego de 48 horas de agitación, mientras que en las aguas del Río Orinoco si se observó la presencia de estos metales (tabla 8). Esto puede estar atribuido a procesos de adsorción de estas especies sobre el lodo rojo. Como lo indicaron Palmer et al (2010), los lodos rojos absorben arseniato, vanadato y molibdato y si es neutralizado aumenta su poder de adsorción. Por otra parte Yanju et al (2011) indicaron que los lodos rojos presentan la capacidad de adsorber especies como el fósforo, nitrato, fluoruro y boro y al neutralizarlo con agua de mar aumenta la capacidad de

adsorción de estos metales. Sobre esta base, se puede señalar que la ausencia de Fe, As y Zn puede estar atribuida a que estos elementos fueron adsorbidos por parte de los lodos rojos y lodos rojos neutralizados. Lo cual se traduce en un efecto beneficioso para la carga disuelta transportada por el río, debido a que estos elementos tóxicos son parcialmente inmovilizados en el sólido.

Este mismo efecto, puede estar causando la disminución en la concentración de Ca, K, Mg y Na para las mezclas de lodos rojos con aguas del Río Orinoco. Por otra parte, las mezclas realizadas de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas y aguas del Río Orinoco, presentaron concentraciones mayores de Ca y Mg con respecto a las aguas del Río Orinoco inicial. Esto puede estar atribuido a la concentración elevada de estos metales presentes en las salmueras marinas (tabla 10) no siendo retenidos de forma efectiva por parte de los lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

Tabla 10: Concentración elemental de las salmueras marinas.

ELEMENTOS	CONCENTRACIÓN ppm
Ca $\pm$ 0,7	60
Fe $\pm$ 0,2	0,7
K $\pm$ 320	18230
Mg $\pm$ 366	43328
Na $\pm$ 340	24520
Ag $\pm$ 0,0006	0,2580
Al $\pm$ 0,2	0,4
As $\pm$ 0,006	0,035
Cd	*
Cr	*
Mn $\pm$ 0,01	0,22
Se $\pm$ 0,004	0,03
Si	*
V	*
Zn	*

* Valor no detectado

El resto de las concentraciones elementales en las diferentes mezclas realizadas (tabla 9), se mantuvieron relativamente constantes con respecto a las aguas del Río Orinoco. Debe recalarse que las concentraciones elementales obtenidas tanto para las aguas del Río Orinoco como para las mezclas realizadas de estas aguas con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmuera marinas, están por debajo a los valores permisibles según los criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas y en aguas marinas y de estuario presentados en la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua (tabla 5, apéndice 1), por lo que se puede decir, que tanto los lodos rojos como los lodos rojos neutralizados con salmuera marinas, no afectan de forma negativa la concentración elemental de las aguas del Río Orinoco para diferentes condiciones de descarga de lodos rojos.

5.5 Método de extracción secuencial de Tessier (1979)

Se realizó una extracción secuencial en lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmuera marinas, a fin de determinar la movilidad de los metales presentes en ambas muestras en medios acuosos y ligeramente ácidos. Para esto se modificó el método de extracción secuencial de Tessier (1979), realizándose las siguientes extracciones: a) Agua destilada, con la finalidad de determinar los iones liberados en este medio. B) Determinación de iones intercambiables, mediante procesos de adsorción y desorción usando como reactivos $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1 M y NaCH_3COO 1 M. C) Determinación de iones asociados a la fracción carbonatada, mediante el uso de HCl 2 M y D) Determinación de iones presentes en el residuo (metales presentes en la estructura cristalina) mediante digestión ácida de $\text{HCl}:\text{HF}:\text{HNO}_3$ en una relación 1:1:1. Los resultados obtenidos pueden ser observados en la tabla 11.

Tabla 11: Resultados obtenidos en porcentaje de la extracción secuencial de Tessier de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

ELEMENTOS	LODOS ROJOS				LODOS ROJOS NEUTRALIZADOS			
	IONES LIBERADOS (%)	IONES INTERCAMBIABLES (%)	IONES ENLAZADOS A CARBONATOS (%)	IONES FIJOS (%)	IONES LIBERADOS (%)	IONES INTERCAMBIABLES (%)	IONES ENLAZADOS A CARBONATOS (%)	IONES FIJOS (%)
Na ± 0,5	23,8	12,9	60,8	2,5	34,9	9,5	52,1	3,6
K ± 0,3	20,07	70,07	6,69	3,01	25,56	47,92	24,92	1,59
Ca ± 0,4	0,7	34,5	64,8	*	43,2	8,1	48,7	*
Mg ± 0,06	15,6	4,400	66,7	13,3	13,4	5,9	80,3	0,4
Fe ± 0,04	0,09	0,9	1,2	97,8	*	*	0,9	99,0
Al ± 0,09	1,461	0,03	>34,21	> 64,29	0,05	0,03	>34,52	65,39
Si ± 0,03	0,035	0,02	>35,49	64,46	*	0,02	>25,98	74,00
Cd ± 0,003	*	*	*	100	*	*	*	100
Cr ± 0,01	*	*	6,251	93,753	*	*	6,250	93,755
As ± 0,003	*	*	12,283	87,720	*	*	44,441	55,568
Mn ± 0,02	*	*	*	100	*	*	*	100
Se ± 0,007	*	*	*	100	*	*	*	100
V ± 0,004	*	*	1,96	98,04	*	*	1,48	98,52
Zn ± 0,005	*	19,35	16,13	64,52	*	*	*	100

* Valor no detectado

El comportamiento de los elementos bajo estudio tanto para el lodo rojo como para el lodo rojo neutralizado con salmueras marinas, presentaron un comportamiento similar con solo pequeñas variaciones.

5.5.1. Concentración de sodio

Con respecto al sodio, se obtuvo en los lodos rojos que un 60,8 % está asociado a carbonatos y un 23,8 % se encuentra como iones liberados, el resto está como iones intercambiables (12,9 %) e iones fijos (2,5 %). Este mismo comportamiento fue registrado para los lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, pero con pequeñas variaciones en los porcentajes obtenidos (52,1 % enlazados a carbonatos; 34,9 % representan a iones liberados; 9,5 % a iones intercambiables y 3,6 % a iones fijos). El mayor contenido de Na registrado como liberado en los lodos rojos como en los lodos rojos neutralizados con salmueras marinas puede ser atribuido, a que es un elemento fácilmente lixiviado o intercambiado por otros cationes. Como lo indica Wong y Ho, (1995) el Na en los lodos rojos se encuentran en tres formas diferentes tales como: Na^+ soluble en la solución de descarga con los lodos; como Na^+ intercambiable en minerales como goethita, hematita, muscovita y como Na^+ utilizado como floculante en el proceso Bayer e indica que el Na^+ soluble e intercambiable en los sitios no-zeolíticos puede ser fácilmente lixiviado o intercambiado por otros cationes.

5.5.2. Concentración de potasio, calcio y magnesio

El mayor contenido de K se registró para iones intercambiables en los lodos rojos y lodos rojos neutralizados, seguidamente de iones liberados y enlazados a carbonatos y bajas concentraciones en las fases fijas.

Por otra parte, Ca y Mg en los lodos rojos el mayor contenido lo tenemos asociados a carbonatos con 64,83 % y 66,67 % respectivamente. Este

mismo comportamiento fue registrado para los lodos rojos neutralizados, sin embargo se observó una mayor proporción de Mg (80,32 %) asociado a carbonatos. Esto es atribuido a la adición de salmueras marinas en los lodos rojos.

Para el caso de Ca el mayor porcentaje asociado a carbonatos es claramente explicable como producto de la precipitación de CaCO_3 . En el caso del Mg, está claro que una fracción de este elemento también podría precipitar junto a los carbonatos de Na y Ca. Sin embargo, parte de este elemento es precipitado como hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en el caso de los lodos rojos neutralizados

Por último, el resto de los elementos estudiados se encuentran principalmente asociados a la fracción fija, donde se registró un 100 % para Cd, Mn y Se para los lodos rojos y lodos rojos neutralizados, es decir, estos elementos no son liberados al entrar en contacto con agua ni intercambiados por otros elementos.

6. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos y a las discusiones realizadas en este trabajo de investigación, se concluye que:

1. Los valores de pH alcanzados para las mezclas de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas en las diferentes relaciones realizadas están dentro del intervalo de 6,30 unidades para la relación LR/SM 5/25 y 7,86 unidades para la relación LR/SM 100/25, quedando demostrado la efectividad del uso de salmueras marinas como factor de neutralización de lodos rojos.
2. La neutralización de los lodos rojos con salmueras marinas no mostró signos de reversibilidad hasta un mes después de haber sido realizada.
3. 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 ($\text{Mg, Fe})\text{Al}_2(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_2$, de nyerereita ($\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$) y halita (NaCl_2), siendo estos minerales los responsables de la disminución del pH en los lodos rojos, por la incorporación de OH^- y CO_3^{--} en la estructura cristalina.
4. Al mezclar las aguas del Río Orinoco con lodos rojos, se observó la alteración de todos los parámetros fisicoquímicos estudiados. Sin embargo, los valores obtenidos están dentro de lo permitido según lo establecido en la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua. Cabe destacar, que la menor afectación de estos parámetros se obtuvo para el equivalente a 1 hora de producción de lodos rojos (1811T) por parte de la empresa CVG Bauxilum.
5. Al mezclar las aguas del Río Orinoco con lodos rojos neutralizados con salmueras (100/25), también hubo variación en los parámetros fisicoquímicos estudiados. Sin embargo, en este caso la variación de

pH fue menor, pasando de 6,81 unidades a 7,40 unidades para una descarga de 5 días de producción de lodos rojos.

6. Al mezclar las aguas del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas se propició la adsorción Fe, As y Zn presentes en estas aguas.
7. La disminución en la concentración de Ca, K, Mg y Na para las mezclas de lodos rojos con aguas del Río Orinoco, pudo deberse a que fueron adsorbidos estos elementos por parte del lodo rojo
8. 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.
9. Las concentraciones de todos los elementos estudiados obtenidas en las mezclas realizadas de las aguas del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmuera marinas, se encuentran por debajo a los valores permisibles según la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua.
10. En el método de extracción secuencial de Tessier, los elementos bajo estudio para los lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas, presentaron un comportamiento similar con solo pequeñas variaciones y se reportó que la mayor concentración de Mg se encuentra en los iones enlazados a carbonato, seguido de K para iones intercambiables y Na para iones liberados.

7. RECOMENDACIONES

Al tomar en cuenta los resultados del estudio se recomienda:

1. Hacer el estudio de las mezclas de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con aguas del Río Orinoco en el intervalo comprendido entre 1 día y 5 días o más, para así obtener una información más detallada de la alteración de los parámetros fisicoquímicos y concentración elemental.
2. Realizar difracción de Rayos X a todas las relaciones LR/SM planteadas en este estudio, con la finalidad de observar si existe variación en las diferentes fases minerales formadas.
3. Realizar la determinación de aniones en todas las muestras estudiadas, con la finalidad de obtener información más completa de los resultados obtenidos.
4. Realizar el estudio en condiciones dinámicas para así obtener resultados más cercanos a la realidad.

8. BIBLIOGRAFÍA

- American Public Health Association (APHA). (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington DC. 19th edition. pp. 932-938.
- Atkins, P. (2006). *Principios de química: Los caminos del descubrimiento*. Buenos Aires: Medica Panamericana.
- Barrantes, J. (2011). *Estudio de lixiviados del lodo rojo usando yeso para su neutralización y la evaluación de su toxicidad mediante la germinación de la semilla de lycopersicon esculentum (tomate)*. Tesis para optar el título de licenciado en Geoquímica, Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Bardossy, G y Aleva, G. (1990). *Lateritic Bauxites*. New York.
- Bautista, F. Delfín, H. Palacio, J y Delgado, M. (2004). *Técnicas de muestreo para manejadores de recursos naturales*. México.
- Brunori, C. Cremisini, C. Massanisso, P. Pinto, V y Torricelli, L. (2005). Reuse of a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials*. 55-63.
- Coca, P. (2004). *Manual del aluminio*. Alemania: Reverté, 951p.
- Constitución de la República Bolivariana de Venezuela. Ley de residuos y desechos peligrosos. Publicado en gaceta oficial (Nº 38.068). (2004, Noviembre 18), [transcripción en línea]. Disponible en: <http://www.ciemi.org.ve/pdf/leyderesiduosydeschossolidos.pdf> [consulta: 2013, Agosto 20].
- Constitución de la República Bolivariana de Venezuela. Ley orgánica del ambiente. Publicado en gaceta oficial (Nº 5.833). (2004, Noviembre 18), [transcripción en línea]. Disponible en: <http://www.ciemi.org.ve/doc/Leyorganicaambiente.doc> [consulta: 2013, Agosto 20].
- Dana, J. (1997). *Manual de Mineralogía*. España: Reverté.
- Fernandes, M. (2012). *Estudio de enmiendas de lodos rojos*. Tesis de Magister, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- Fernandes, M. Tosiani, T y Ramírez, A. (2011). *Aplicación del test de fitotoxicidad (OPPTS 850.4200) utilizando extractos de lodos rojos sin*

tratamiento y neutralizados con agua de mar. Memoria del Congreso Venezolano de Ecología, 571p.

Fernández, R y 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

García, J. (2006). *Auxiliares de laboratorio*. España: MAD, S.L.

Hanahan C., McConchie D., Pohl J., Creelman R., Clark M., Stocksiek C. (2004): "Chemistry of seawater neutralization of bauxite residues (Red Mud)". *Environmental Engineering Science* vol. 21, 2. 125-137.

Hernández, T. (2003). *Análisis técnico-económico de sistemas de transportes de bauxita para la explotación de los bloques 5 al 10 del yacimiento de Los Pijiguaos, estado Bolívar*. Tesis para optar por el título de Ingeniero de Minas, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Lapeña, M. (1990). *Tratamiento de aguas industriales: aguas de procesos y residuales*. España: MARCOMBO, 28, 29p.

Lo Mónaco. (1992). El origen de las Bauxitas. *Revista de la Sociedad venezolana de Química*, volumen (15). Venezuela

López, J. Moreno, L y Navarrete, P. (1992). *Guía operativa para la recogida, almacenamiento y transporte de muestras de aguas subterráneas destinadas al análisis químico y bacteriológico*. España.

Manahan, S. (2007). *Introducción a la química ambiental*. México: Reverté, 145, 666p.

Meléndez, W. (2006). *Estudio químico y mineralógico del yacimiento de Bauxita de Los Pijiguaos. Estado Bolívar*. tesis de doctorado, para optar el título de Doctor en Ciencias mención Geoquímica, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.

Menzies N. W., Fulton I. M., Morelli W. J. (2004): "Seawater neutralization of alkaline bauxite residue and implications for revegetation". *Journal of Environmental Quality* 33.1877-1884.

McCandless, G. (1965). Granito de Parguaza. Recuperado de <http://www.pdv.com/lexico/p191w.htm>.

- Mendoza, J. Montañés, M y Palomares, A. (1998). *Ciencia y tecnología del medio ambiente*. Venezuela: libro docente, 17p,
- Mora, A. Sánchez, L. Lasso, C y Romero, C. (2007). *Parámetros fisicoquímicos de algunos cuerpos de agua adyacentes a la confluencia de los ríos Orinoco y Ventuari, estado Amazonas, Venezuela*. Boletín del Centro de Investigaciones Biológicas. 41, 44-59.
- Murray, H. Bundy, W y Harvey, C. (1993). *Kaolin genesis and utilization*. Colorado: Copyright.
- Palmer, S. Nothling, M. Bakon, K y Frost, R. (2010). *Thermally activated seawater neutralized red mud used for the removal of arsenate, vanadate and molybdate from aqueous solutions*. Journal of Colloid and Interface Science. 342, 147-154.
- Paradis, M. Duchesne, J. Lamontagne, A y Isabel, D. (2007). *Long-term neutralization potential of red mud bauxite with brine amendment for the neutralization of acidic mine tailings*. Applied Geochemistry. 22, 2326-2333.
- Pernía, J. Peña, J y Canteli, P. (2003). *Operatividad de la instrumentación en aguas subterráneas, suelos contaminados y riesgos geológicos*. Disponible en: <http://books.google.co.ve/books>.
- Piga, L. Pochetti, F y Stoppa, L. (1993). *Recovering Metals from Red Mud Generated during Alumina Production*.
- Radmila, M. Tea, Z y Janez, S. (2012). *Environmental impact of toxic elements in red mud studied by fractionation and speciation procedures*. Geoderma. 426, 359-365.
- Ramalho, R. (2003). *Tratamiento de aguas residuales*. España: reverté.
- Ramos, R. Sepúlveda, R y Villalobos, F. (2002). *El agua en el medio ambiente*. México: Plaza y Valdes, 84, 85, 86, 87p.
- Roldán, G y Ramírez, J. (2008). *Fundamentos de limnología neotropical*. Colombia: Universidad de Antioquia.
- Rubinos, D. (2008). *Utilización de Lodos Rojos de Bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos*. Disponible en: <http://books.google.co.ve/books>.
- Sara, J. (2008). *Characterisation of bauxite and seawater neutralised bauxite residue using XRD and vibrational spectroscopic techniques*. J Mater Sci. 44:55–63.

- Sierra, I. Morante, S y Pérez D. (2007). *Experimentación en química analítica*. España: DIKINSON, S.L.
- Silva, G. (2005). *La cuenca del río Orinoco: visión hidrográfica y balance hídrico*. Revista geográfica de Venezuela. 46, 75-108. Recuperado de: <http://www.saber.ula.ve/bitstream/123456789/24636/2/articulo4.pdf>.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979). *Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals*. Analytical chemistry. Vol. 51 (7), 844 – 851
- Tosiani, T., Fernandes, M. (2010). *Neutralización de lodos rojos provenientes de la planta Bauxilum*. Jornadas de Investigación y Extensión Facultad de Ciencias.
- Wanchao, L. Jiakuan, Y y Bo, X. (2009). *Review on treatment and utilization of bauxite residues in China*. Journal of Mineral Processing. 93, 220-231.
- Yanju, L. Ravi, N y Hui, M. (2011). *Red mud as an amendment for pollutants in solid and liquid phases*. Geoderma. 163, 1-12.

Apéndice 1

Cálculos realizados para la determinación de la relación lodos rojos y caudal medio del Río Orinoco

Producción de lodos rojos en la empresa CVG Bauxilum en un día

$$1.304.334 \text{ T/mes} \times 1 \text{ mes/30 días} \times 1 \text{ día/24 horas} = 1.811,575 \text{ T/hora}$$

$$1.811,575 \text{ T/hora} \times 1000 \text{ Kg/1 T} \times 1000 \text{ g/1 Kg} = 18.115.575.000 \text{ g/hora}$$

Conversión de las unidades del caudal medio del Orinoco

$$4.789,68 \text{ m}^3/\text{s} \times 1000 \text{ cm}^3/1 \text{ m}^3 \times 3600 \text{ s/1 hora} = 1,723 \times 10^9 \text{ cm}^3/\text{hora}$$

Relación de lodos rojos y caudal medio del Río Orinoco 1811,55, 172300

$$\frac{LR}{caudal} = \frac{18.115.575.000 \text{ hora}}{1,723 \times 10^9 \text{ cm}^3}$$

Tabla 1: Concentración de patrones utilizados para la determinación de elementos mayoritarios de las muestras bajo estudio.

ELEMENTOS	PATRÓN 1	PATRÓN 2	PATRÓN 3	PATRÓN 4	PATRÓN 5
Al	0,01	10	20	30	50
Fe	0,01	50	100	150	250
Na	0,01	100	200	300	500
K	0,01	100	200	300	500
Ca	0,01	100	200	300	500
Mg	0,01	100	200	300	500
Si	0,01	10	20	50	100

Tabla 2: Concentración de los patrones utilizados para la determinación de elementos traza de las muestras bajo estudio.

ELEMENTOS	PATRÓN 1	PATRÓN 2	PATRÓN 3	PATRÓN 4	PATRÓN 5
As	0,001	0,1	0,2	0,3	0,5
Cu	0,0005	0,05	0,1	0,15	0,25
Cd	0,0005	0,05	0,1	0,15	0,25
Mn	0,002	0,2	0,4	0,6	1
Cr	0,005	0,5	1	1,5	2,5
Se	0,001	0,1	0,2	0,3	0,5
Ag	0,005	0,5	1	1,5	2,5
Zn	0,002	0,2	0,4	0,6	1
V	0,015	1,5	3	4,5	7,5

Tabla 3: Análisis de precisión

ELEMENTOS	PROMEDIO	DESV. ESTÁNDAR	% COEF. DE VARIACIÓN
Na	57,5	0,5	0,8
K	6,6	0,3	4,4
Ca	0,6	0,4	6,3
Mg	0,72	0,06	9,56
Fe	0,84	0,04	4,93
Al	11,74	0,09	0,84
Si	0,23	0,03	11,18
Cd	0,057	0,003	5,91
Cr	0,27	0,01	4,76
As	0,076	0,003	3,988
Mn	0,52	0,02	4,29
Se	0,845	0,007	0,942

V	0,049	0,004	7,16
Zn	0,069	0,005	7,118
Zn	0,027	0,006	21,650

Tabla 4: Rangos y límites permitidos según el decreto 883 de la normativa ambiental venezolana establecido en el artículo 10.

PARÁMETROS FISICO-QUÍMICOS	LÍMITES PERMITIDOS
pH	6 a 9
Oxígeno disuelto	Mayor a 5,0 mg/L
Aceites minerales e hidrocarburos	20 mg/L
Detergentes	2,0 mg/L
Sólidos flotantes	Ausentes
Sólidos suspendidos	80 mg/L
Sólidos sedimentables	1,0 mg/L
Sedimentables y flotantes	Ausentes
Aldehídos	2,0 mg/L
Aluminio total	5,0 mg/L
Arsénico total	0,5 mg/L
Bario total	5 mg/L
Boro	5 mg/L
Cadmio total	0,2 mg/L
Cianuro total	0,2 mg/L
Cloruros	1000 mg/L
Cobalto total	0,5 mg/L
Cobre total	1,0 mg/L
Cromo total	2,0 mg/L
Hierro total	10 mg/L
Manganeso total	2,0 mg/L
Plata total	0,1 mg/L
Selenio	0,05 mg/L

Tabla 5: Rangos y límites permisibles según los criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y fauna en aguas dulces, frías o cálidas y en aguas marinas y de estuarios presentados en la norma de calidad ambiental y de descarga de efluentes: recurso agua

PARÁMETROS FISICO-QUÍMICOS	LÍMITES PERMITIDOS
Aceites minerales e hidrocarburos	20 mg/L
Aceites y grasa vegetales y animales	20 mg/L
Alkil mercurio	*
Aldehidos	2,0 mg/L
Aluminio total	5,0 mg/L
Arsénico total	0,5 mg/L
Bario total	5,0 mg/L
Boro	5,0 mg/L
Cadmio total	0,2 mg/L
Cianuro total	0,2 mg/L
Cloruros	1000 mg/L
Cobalto total	0,5 mg/L
Cobre total	1,0 mg/L
Color real	500 unidades de Pt-Co
Cromo total	2,0 mg/L
Demanda bioquímica de oxígeno	60 mg/L
Demanda química de oxígeno	350 mg/L
Detergente	2,0 mg/L
Dispersantes	2,0 mg/L
Espuma	Ausente
Estaño	5,0 mg/L
Fenoles	0,5 mg/L
Fluoruros	5,0 mg/L
Fósforo total	10 mg/L
Hierro total	10 mg/L

Manganeso total	2,0 mg/L
Mercurio total	0,01 mg/L
Nitrógeno total	40 mg/L
Nitritos más nitratos	10 mg/L
pH	6 a 9
Plata total	0,1 mg/L
Plomo total	0,5 mg/L
Selenio	0,05 mg/L
Sólidos flotantes	Ausentes
Sólidos suspendidos	80 mg/L
Sólidos sedimentables	1,0 mg/L
Sulfatos	1000 mg/L
Sulfitos	2,0 mg/L
Sulfuros	0,5 mg/L
Zinc	5,0 mg/L
Órganos fosforados	0,25 mg/L
Órganos clorados	0,05 mg/L

Tabla 6: Parámetros estadísticos de exactitud para la muestra de referencia

ELEMENTO	CONCENTRAÓN CONOCIDA (mg/L)	CONCENTRACIÓN OBTENIDA (mg/L)	% DE ERROR ($V_m - V_r / V_r \times 100$)	% DE EXACTITUD ($100 - \%E$)
Na	5,7	5,82	2,10	97,9
K	0,75	0,73	2,66	97,34
Ca	78	79,05	1,34	98,66
Mg	24	24,15	0,63	99,37

Apéndice 2

Tabla 1: Neutralización de lodos rojos durante las 72 horas de agitación constante.

RELACIÓN LR/SM	5/25 5	10/25 5	15/25 5	20/25 5	25/25 5	30/25 5	40/25 5	50/25 5	75/25 5	100/25 5
pH inicial del LR	14,03	14,03	14,03	14,03	14,03	14,03	14,03	14,03	14,03	14,03
pH inicial LR/SM	6,81	7,34	7,60	7,34	7,68	7,51	7,68	7,82	7,85	8,10
pH 20 minutos	6,95	7,17	7,38	7,20	7,50	7,30	7,56	7,75	7,77	8,00
pH 40 minutos	6,83	6,74	7,01	7,14	7,46	7,22	7,48	7,68	7,72	7,93
pH 60 minutos	6,53	6,83	7,01	7,06	7,49	7,19	7,46	7,66	7,77	7,96
pH 80 minutos	6,52	6,74	6,95	7,11	7,47	7,17	7,44	7,67	7,70	7,86
pH 100 minutos	6,64	6,85	7,05	7,10	7,42	7,17	7,43	7,65	7,70	7,84
pH 120 minutos	6,60	6,81	7,06	7,11	7,41	7,17	7,43	7,64	7,68	7,83
pH 3 horas después	6,72	6,94	7,15	7,00	7,43	7,18	7,38	7,59	7,69	7,89
pH 21 horas después	6,35	6,59	6,71	6,86	7,02	7,19	7,39	7,56	7,58	7,75
pH 22 horas después	6,34	6,56	6,71	6,85	7,02	7,17	7,37	7,56	7,61	7,79
pH 23 horas después	6,34	6,55	6,71	6,84	7,01	7,14	7,34	7,54	7,62	7,83
pH 24 horas después	6,35	6,56	6,69	6,82	7,00	7,12	7,32	7,52	7,57	7,78
pH 42 horas después	6,43	6,52	6,54	6,68	6,91	7,18	7,29	7,47	7,61	7,80
pH 43 horas	6,45	6,52	6,59	6,70	6,93	7,17	7,27	7,46	7,66	7,86

después										
pH 70 horas después	6,41	6,42	6,32	6,54	6,81	7,11	7,31	7,48	7,63	7,88
pH 72 horas después	6,41	6,42	6,30	6,49	6,74	7,20	7,37	7,54	7,69	7,86

Tabla 2: Seguimiento del pH de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas durante 10 días consecutivos, después de ser neutralizados.

MUESTRA S	4^{er} día	5^{do} día	6^{er} día	7^{to} día	8^{to} día	9^{to} día	10^m o Día	11^v o día	12ⁿ o día	13^m o día
5/25	6,2 8	6,2 9	6,2 9	6,3 9	6,3 0	6,3 1	6,35	6,6 0	6,7 1	6,64
10/25	6,3 4	6,3 0	6,3 2	6,3 8	6,2 8	6,2 8	6,28	6,4 1	6,4 7	6,44
15/25	6,0 4	6,0 2	6,0 1	6,0 7	5,9 9	5,9 9	5,96	6,0 3	6,1 4	6,09
20/25	6,2 2	6,2 0	6,2 0	6,2 8	6,2 1	6,2 2	6,21	6,3 2	6,4 7	6,40
25/25	6,5 6	6,5 4	6,5 0	6,5 6	6,4 8	6,4 6	6,46	6,6 1	6,6 8	6,63
30/25	7,2 7	7,2 9	7,1 7	7,1 2	7,0 9	7,2 9	7,54	7,5 2	7,3 7	7,29
40/25	7,4 1	7,4 4	7,3 5	7,2 6	7,2 4	7,4 5	7,68	7,5 2	7,5 1	7,43
50/25	7,5 6	7,5 7	7,4 8	7,3 8	7,3 8	7,5 7	7,81	7,7 8	7,3 7	7,61
75/25	7,6 9	7,6 0	7,5 9	7,7 6	7,9 9	7,9 6	7,83	7,9 7	7,7 3	7,76
100/25	7,9 0	7,8 2	7,8 0	7,9 5	8,2 0	8,1 6	8,04	8,1 7	7,9 4	7,97

Tabla 3: Determinación de la alcalinidad de lodos rojos

Volumen mL ($\pm 0,03$) de HCl 1,219 M	pH
Muestra 1	
0	14,03
0,5	14,00
1	13,97
1,5	13,94
2	13,86
2,5	13,80
3	13,76
3,5	13,64
4	13,55
4,5	13,35
5	13,18
5,5	12,76
6	11,62
6,5	11,40
7	11,19
7,5	10,97
8	10,66
8,5	10,14
9	9,56
9,5	8,23
10	6,65
10,5	5,96
11	5,18
11,5	4,74
12	4,17
12,5	3,97
13	3,88
13,5	3,79
Muestra 2	
0	14,03
0,5	14,02
1	13,97
1,5	13,93
2	13,86
2,5	13,82
3	13,71
3,5	13,63
4	13,54
4,5	13,37

5	13,16
5,5	12,64
6	11,65
6,5	11,42
7	11,28
7,5	10,94
8	10,69
8,5	10,28
9	9,67
9,5	8,31
10	6,73
10,5	5,91
11	5,37
11,5	4,69
12	4,27
12,5	4,04
13	3,91
13,5	3,86
Muestra 3	
0	14,03
0,5	13,97
1	13,93
1,5	13,89
2	13,83
2,5	13,74
3	13,65
3,5	13,55
4	13,40
4,5	13,17
5	12,62
5,5	11,60
6	11,37
6,5	11,18
7	10,94
7,5	10,68
8	10,23
8,5	9,58
9	8,35
9,5	8,21
10	6,65
10,5	5,15
11	4,55
11,5	4,37

12	4,04
12,5	3,91
13	3,84
13,5	3,79

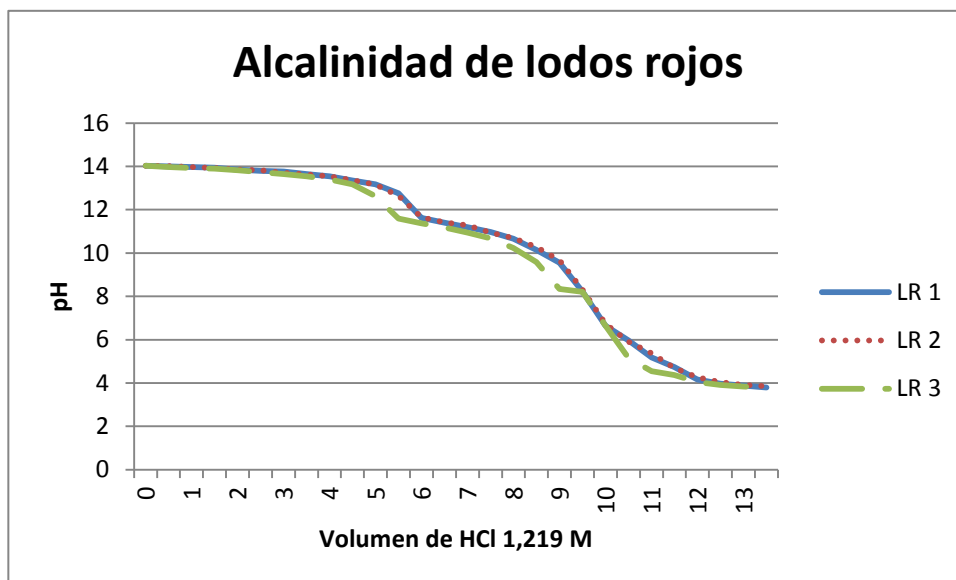


Figura 2: Curvas de la alcalinidad de lodos rojos.

Tabla 4: Determinación de sólidos suspendidos en lodos rojos

Muestra	1	2	3
Masa papel de filtro (g $\pm 0,001$)	1,485	1,485	1,485
Masa papel de filtro más muestra (g $\pm 0,001$)	2,703	2,698	2,680
Masa muestra (g $\pm 0,001$)	1,218	1,213	1,195

$$\% \text{ sólidos suspendidos} = \frac{(\text{PMF} - \text{PFS})}{\text{mL de muestra}} \times 100$$

$$\% \text{ sólidos suspendidos}_1 = \frac{1,218 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 6,090\% \text{ m/v}$$

$$\% \text{ sólidos suspendidos}_2 = \frac{1,213 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 6,065\% \text{ m/v}$$

$$\% \text{ sólidos suspendidos}_3 = \frac{1,195 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 5,975\% \text{ m/v}$$

Promedio: $6,043 \pm 0,001$ % m/v

Tabla 5: Determinación de sólidos totales en lodos rojos

Muestra	1	2	3
Masa de las porcelanas (g $\pm 0,001$)	50,856	44,825	59,802
Masa de las porcelanas más muestra (g $\pm 0,001$)	52,572	46,767	61,701
Masa muestra (g $\pm 0,001$)	1,716	1,942	1,899

$$\% \text{ sólidos totales} = \frac{\text{peso de sólidos totales}}{\text{mL de muestra}} \times 100$$

$$\% \text{ sólidos totales}_1 = \frac{1,716 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 8,580\% \text{ m/v}$$

$$\% \text{ sólidos totales}_2 = \frac{1,942 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 9,710\% \text{ m/v}$$

$$\% \text{ sólidos totales}_3 = \frac{1,899 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 9,495\% \text{ m/v}$$

Promedio: $9,262 \pm 0,001$ %m/

Tabla 6: Réplicas de la neutralización de LR/SM en una relación 100/25

RELACIÓN LR/SM	100/25 (1)	100/25 (2)	100/25 (3)
pH inicial del LR	14,03	14,03	14,03
pH inicial LR/SM	8,38	8,27	8,20
pH 20 minutos	8,29	8,20	8,21
pH 40 minutos	8,31	8,21	8,16
pH 60 minutos	8,12	8,14	8,12

pH 2 horas después	8,08	8,08	8,05
pH 72 horas después	7,71	7,72	7,74

Tabla 7: Medición de pH de las réplicas de lodos rojos con una relación 100/25 luego de 10 días de neutralización con salmueras marinas.

MUESTRA S	1^{er} día	2^{do} día	3^{er} día	4^{to} día	5^{to} día	6^{to} día	7^{mo} día	8^{vo} día	9^{no} día	10^m día
100/25 (1)	7,8 1	7,8 1	8,0 6	8,0 5	7,9 7	7,9 5	8,0 3	7,9 2	7,9 2	7,92
100/25 (2)	7,8 3	7,8 5	8,0 6	8,0 7	7,9 8	7,9 7	7,9 9	7,9 6	7,9 3	7,93
100/25 (3)	7,8 4	7,8 9	8,0 9	8,1 1	8,0 0	7,9 8	8,0 0	7,9 4	7,9 7	7,96

Tabla 8: pH de las mezclas lodos rojos neutralizados con salmueras marinas luego de 1 mes de neutralización

RELACION LR/SM	pH
5/25	6,58
10/25	6,35
15/25	6,06
20/25	6,41
25/25	6,61
30/25	7,22
40/25	7,38
50/25	7,68
75/25	7,71
100/25	7,93

Tabla 9: Alcalinidad de lodos rojos neutralizados con salmueras marinas en una relación 100/25

VOLUMEN mL ($\pm 0,03$) HCl 0,641 M	pH
Muestra 1	
0	7,81
0,5	6,98
1	6,67
1,5	6,51
2	6,39
2,5	6,29
3	6,14
3,5	6,04
4	5,92
4,5	5,84
5	5,75
5,5	5,67
6	5,57
6,5	5,48
7	5,48
7,5	5,42
8	5,35
8,5	5,30
9	5,23
9,5	5,12
10	5,03
10,5	4,97
11	4,86
11,5	4,76
12	4,63
12,5	4,51
13	4,40
13,5	4,25
14	4,18
14,5	4,11
15	4,05
15,5	4,02
16	3,99
16,5	3,97
17	3,93
Muestra 2	
0	7,95

0,5	7,10
1	6,76
1,5	6,58
2	6,46
2,5	6,23
3	6,21
3,5	6,01
4	5,92
4,5	5,83
5	5,70
5,5	5,66
6	5,58
6,5	5,49
7	5,37
7,5	5,32
8	5,20
8,5	5,03
9	4,94
9,5	4,77
10	4,69
10,5	4,49
11	4,42
11,5	4,30
12	4,26
12,5	4,21
13	4,17
13,5	4,15
14	4,12
14,5	4,10
15	4,08
15,5	4,04
16	4,04
16,5	3,98
17	3,92
Muestra 3	
0	7,85
0,5	7,04
1	6,78
1,5	6,62
2	6,48
2,5	6,40
3	6,23
3,5	6,17

4	5,99
4,5	5,88
5	5,78
5,5	5,68
6	5,59
6,5	5,54
7	5,49
7,5	5,35
8	5,33
8,5	5,23
9	5,16
9,5	5,02
10	4,99
10,5	4,85
11	4,76
11,5	4,61
12	4,42
12,5	4,23
13	4,24
13,5	4,15
14	4,12
14,5	4,07
15	4,00
15,5	3,96
16	3,96
16,5	3,92
17	3,92

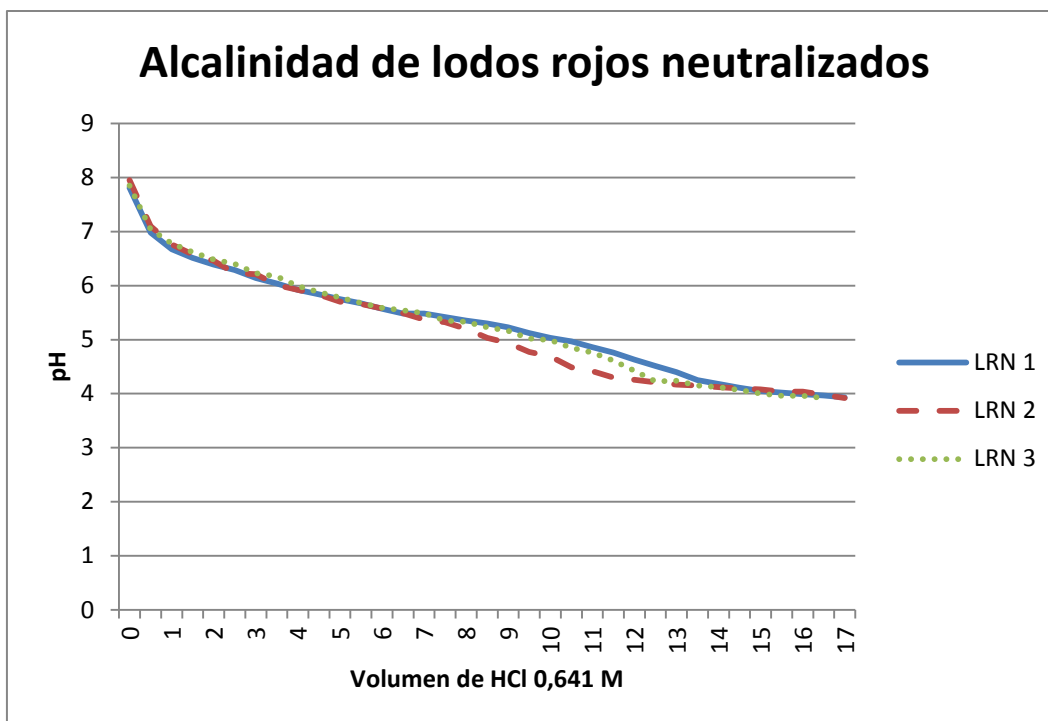


Figura 3: Curva de calibración de lodos rojos neutralizados con salmueras

Tabla 10: Determinación de sólidos suspendidos en lodos rojos neutralizados (100/25) con salmueras marinas.

Muestra	1	2	3
Masa papel de filtro (g $\pm 0,001$)	1,491	1,487	1,487
Masa papel de filtro más muestra (g $\pm 0,001$)	9,740	9,774	9,607
Masa muestra (g $\pm 0,001$)	8,249	8,287	8,120

$$\% \text{ sólidos suspendidos} = \frac{(\text{PMF} - \text{PFS})}{\text{mL de muestra}} \times 100$$

$$\% \text{ sólidos suspendidos}_1 = \frac{8,249 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 41,245 \% \text{ m/v}$$

$$\% \text{ sólidos suspendidos}_2 = \frac{8,287 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 41,435\% \text{ m/v}$$

$$\% \text{ sólidos suspendidos}_3 = \frac{8,120 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 40,600\% \text{ m/v}$$

Promedio: $41,093 \pm 0,001$ % m/v

Tabla 11: Determinación de sólidos totales en lodos rojos neutralizados con salmueras marinas

Muestra	1	2	3
Masa de las porcelanas (g $\pm 0,001$)	51,159	136,046	59,802
Masa de las porcelanas más muestra (g $\pm 0,001$)	61,527	146,531	70,306
Masa muestra (g $\pm 0,001$)	10,368	10,485	10,504

$$\% \text{ sólidos totales} = \frac{\text{peso de sólidos totales}}{\text{mL de muestra}} \times 100$$

$$\% \text{ sólidos totales}_1 = \frac{10,368 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 51,841\% \text{ m/v}$$

$$\% \text{ sólidos totales}_2 = \frac{10,485 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 52,425\% \text{ m/v}$$

$$\% \text{ sólidos totales}_3 = \frac{10,504 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 52,520\% \text{ m/v}$$

Promedio: $52,262 \pm 0,001$ %m/L

Tabla 12: Alcalinidad de las salmueras marinas

VOLUMEN mL ($\pm 0,03$) HCl 0,127 M	pH
Muestra 1	
0	6,48
0,5	6,15
1	5,85
1,5	5,49
2	4,80
2,5	2,41
Muestra 2	
0	6,30
0,5	6,03
1	5,76
1,5	5,43
2	4,72
2,5	2,23
Muestra 3	
0	6,35
0,5	6,10
1	5,86
1,5	5,51
2	4,83
2,5	2,41

Tabla 13: Determinación de sólidos totales de las salmueras marinas

Muestra	1	2	3
Masa de las porcelanas (g $\pm 0,001$)	50,852	44,894	59,797
Masa de las porcelanas más muestra (g $\pm 0,001$)	61,707	55,790	70,700
Masa muestra (g $\pm 0,001$)	10,855	10,896	10,903

$$\% \text{ sólidos totales} = \frac{\text{peso de sólidos totales}}{\text{mL de muestra}} \times 100$$

$$\% \text{ sólidos totales}_1 = \frac{10,855\text{g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 54,275 \% \text{ m/v}$$

$$\% \text{ sólidos totales}_2 = \frac{10,896 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 54,480\% \text{ m/v}$$

$$\% \text{ sólidos totales}_3 = \frac{10,903 \text{ g}}{20 \text{ mL}} \times 100 = 54,515 \% \text{ m/v}$$

Promedio: $54,423 \pm 0,001 \% \text{ m/v}$

Apéndice 3

Tabla 1: Comparación de los parámetros fisicoquímicos de las aguas del Río Orino y las mezclas realizadas con las aguas del Río Orinoco con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas

PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS	RÍO ORINOCO	RÍO ORINOCO CON LODOS ROJOS						RÍO ORINOCO CON LODOS ROJOS NEUTRALIZADOS					
		0,053 g/4 L	0,075 g/2 L	0,154 g/2 L	0,302 g/2 L	1,208 g/4 L	3,019 g/2 L	0,053 g/4 L	0,075 g/2 L	0,154 g/2 L	0,302 g/2 L	1,208 g/4 L	3,019 g/2 L
Temperatura	29,2 °C	26,3 °C	26,7 °C	28,7 °C	29,3 °C	26,4 °C	24,2 °C	28,3 °C	27,6 °C	29,6 °C	29,7 °C	28,3 °C	24,1 °C
pH	6,81	7,01	7,05	7,10	7,23	7,78	8,22	6,78	6,66	7,07	7,17	7,25	7,40
Alcalinidad	98 mg/L de CaCO ₃	40 mg/L de CaCO ₃	40 mg/L de CaCO ₃	55 mg/L de CaCO ₃	60 mg/L de CaCO ₃	75 mg/L de CaCO ₃	57 mg/L de CaCO ₃	35 mg/L de CaCO ₃	50 mg/L de CaCO ₃	40 mg/L de CaCO ₃	45 mg/L de CaCO ₃	50 mg/L de CaCO ₃	47,5 mg/L de CaCO ₃
Conductividad	53,1 µs/cm	49,9 µs/cm	49,1 µs/cm	52,7 µs/cm	58,2 µs/cm	66,1 µs/cm	142,5 µs/cm	48,4 µs/cm	60,2 µs/cm	61,2 µs/cm	72,3 µs/cm	99,5 µs/cm	314 µs/cm
Sólidos suspendidos	0,005 % m/v	0,008 % m/v	0,010 % m/v	0,013 % m/v	0,018 % m/v	0,023 % m/v	0,038 % m/v	0,010 % m/v	0,013 % m/v	0,015 % m/v	0,021 % m/v	0,026 % m/v	0,042 % m/v
Sólidos totales	0,005 % m/v	0,013 % m/v	0,014 % m/v	0,015 % m/v	0,023 % m/v	0,025 % m/v	0,048 % m/v	0,015 % m/v	0,016 % m/v	0,017 % m/v	0,024 % m/v	0,027 % m/v	0,048 % m/v

		m/ v	m/ v	m/ v	m/ v	m/ v	m/ v	m/ v	m/ v	m/ v	m/ v	m/ v	m/ v
Salinidad		0 ppt .	0 ppt .	0 ppt .	0 ppt .	0 ppt .	0,1 ppt	0 ppt .	0 ppt .	0 ppt .	0 ppt .	0 ppt .	0,1 ppt
Oxígeno disuelto	6,33 mg/ L	4,7 6m g/L	5,4 6m g/L	4,8 9m g/L	4,9 7m g/L	4,6 8m g/L	4,7 0m g/L	4, 97 m g/ L	5,5 5m g/L	4,9 3m g/L	4,9 1m g/L	4,7 4m g/L	4,8 7m g/L

Tabla 2: Determinación de alcalinidad de las aguas del Río Orinoco

VOLUMEN mL ($\pm 0,03$) HCL 0,0098 M	pH
Primera titulación	
0	6,85
0,5	6,10
1	5,61
1,5	4,52
2	3,66
2,5	3,37
3	3,23
3,5	3,12
4	3,04
4,5	2,98
5	2,94
5,5	2,90
6	2,86
6,5	2,83
Segunda titulación	
0	6,49
0,5	6,09
1	5,64
1,5	4,64
2	3,71
2,5	3,42
3	3,26
3,5	3,14

4	3,05
4,5	2,99
5	2,94
5,5	2,90
6	2,85
6,5	2,82
Tercera titulación	
0	6,63
0,5	6,26
1	5,64
1,5	4,71
2	3,71
2,5	3,43
3	3,27
3,5	3,17
4	3,09
4,5	3,03
5	2,98
5,5	2,93
6	2,89
6,5	2,85

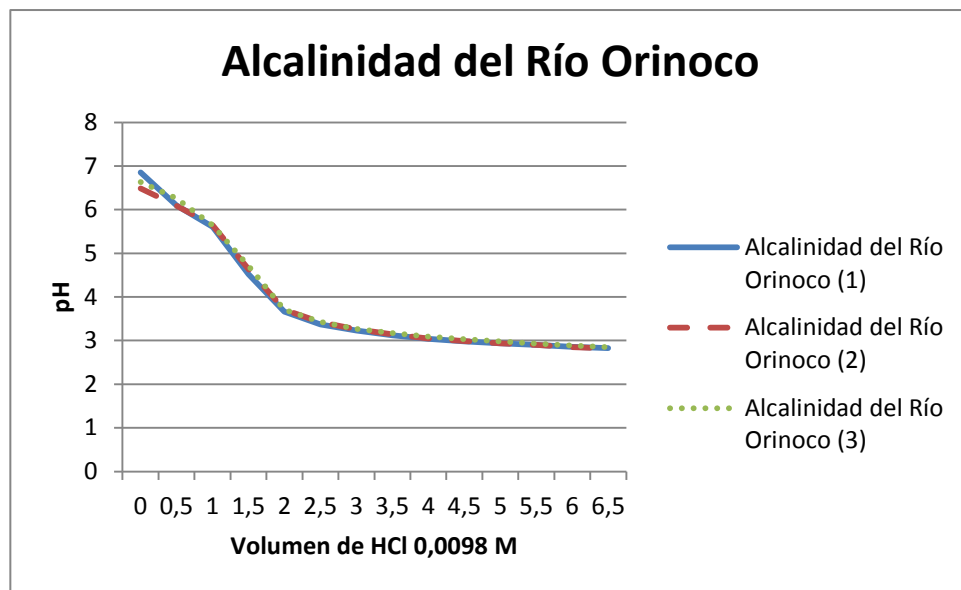


Figura 1: Alcalinidad de las aguas del Río Orinoco

Tabla 3: Variación en la concentración elemental de las aguas del Río Orinoco mezclado con lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

HORAS DE PRODUCCIÓN DE LODOS ROJOS Y TIEMPO TOMADOS DE MUESTRAS	RÍO ORINOCO CON LODOS ROJOS (ppm)				RÍO ORINOCO CON LODOS ROJOS NEUTRALIZADOS CON SALMUERAS MARINAS (ppm)			
	Ca	K	Mg	Na	Ca	K	Mg	Na
Producción 1 H. (30 min.)	0,9	2	1	5	11	14	2	15
Producción 1 H. (24 H.)	10	2	4	5	0,7	8	1	9
Producción 1 H. (48 H.)	2	1	2	5	0,7	6	1	8
Producción 3 H. (30 min.)	1	2	1	7	11	6	2	8
Producción 3 H. (24 H.)	3	1	1	5	6	5	2	8
Producción 3 H. (48 H.)	0,9	1	1	5	2	5	2	7
Producción 6 H. (30 min.)	17	2	1	6	1	4	2	7
Producción 6 H. (24 H.)	1	1	1	5	1	3	3	6
Producción 6 H. (48 H.)	1	1	1	5	2	3	3	7
Producción 12 H. (30 min.)	1	1	1	6	2	3	3	7
Producción 12 H. (24 H.)	1	1	1	6	0,9	2	4	7
Producción 12 H. (48 H.)	1	1	1	6	1	2	3	7
Producción 24 H. (30 min.)	1	1	1	7	1	2	5	9
Producción 24 H. (24 H.)	4	1	3	8	13	3	6	9
Producción 24 H. (48 H.)	1	1	2	7	3	3	6	9

Apéndice 4

Tabla 1: Resultados obtenidos en ppm de la extracción secuencial de Tessier de lodos rojos y lodos rojos neutralizados con salmueras marinas.

ELEMENTOS	LODOS ROJOS				LODOS ROJOS NEUTRALIZADOS			
	IONES LIBERADOS (ppm)	IONES INTERCAMBIABLES (ppm)	IONES ENLAZADOS A CARBONATOS (ppm)	IONES FIJOS (ppm)	IONES LIBERADOS (ppm)	IONES INTERCAMBIABLES (ppm)	IONES ENLAZADOS A CARBONATOS (ppm)	IONES FIJOS (ppm)
Na ± 0,5	57,5	31,3	146,5	6,1	59,4	16,2	88,5	6,8
K ± 0,3	6,6	21,6	2,1	0,9	8,4	15,8	7,8	0,5
Ca ± 0,03	0,56	25,3	47,1	*	16,4	3,2	18,7	*
Mg ± 0,07	0,72	0,21	3,04	0,65	27,61	12,39	162,08	0,74
Fe ± 0,04	0,84	7,03	10,76	791,29	*	*	5,71	501,98
Al ± 0,09	11,75	0,23	>257,34	>483,90	0,31	0,26	>208,02	394,75
Si ± 0,03	0,23	0,14	>228,92	414,34	*	0,15	>158,87	450,34
Cd ± 0,003	*	*	*	0,052	*	*	*	2,509
Cr ± 0,01	*	*	0,27	3,73	*	*	0,21	3,07
As ± 0,003	*	*	0,076	0,528	*	*	0,081	0,167
Mn ± 0,02	*	*	*	0,52	*	*	*	0,36
Se ± 0,07	*	*	*	0,84	*	*	*	0,41
V ± 0,003	*	*	0,049	2,482	*	*	0,031	2,436

Zn ± 0,004	*	0,069	0,052	0,239	*	*	*	0,303
---------------	---	-------	-------	-------	---	---	---	-------

