

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE GEOQUÍMICA



Evaluación de la efectividad de las salmueras marinas en la neutralización de los residuos producidos por la refinería de bauxita de Los Pijigüaos, Edo. Bolívar-Venezuela.

Trabajo Especial de Grado
presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. **Ninoska Nakarid
Sarmiento González** para aprobar
la asignatura Proyecto Geoquímico
II y optar por el título de Licenciada
en Geoquímica

Caracas, septiembre de 2013

ACTA

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

Prof. Santiago Marrero

Tutor

Prof. José Gutiérrez

Tutor

Prof. Carlos Barrios

Jurado

Prof. Paulino Betancourt

Jurado

RESUMEN

La Corporación Venezolana de Guayana Bauxita y Alumina (CVG-Bauxilum) genera grandes cantidades de un residuo que presenta como principal característica un elevado pH ($\text{pH} > 11$) y es depositado en lagunas de decantación, adyacentes al Río Orinoco.

El presente trabajo plantea un proceso de neutralización del residuo generado por CVG-Bauxilum, utilizando para ello salmueras marinas, con la finalidad de obtener un material con características más adecuadas para su almacenamiento y posibles aplicaciones futuras.

Los ensayos de neutralización fueron aplicados a la muestra tal como se encuentra a la salida de la bomba GEHO y al producto de su filtración. Donde se obtuvo una fracción líquida, denominada licor caustico (LC) y una fracción sólida, denominada lodos rojos (LR) con pH de 13,8 y 12,5 respectivamente. Considerando los criterios de calidad presentes en la ley orgánica del ambiente, además de la ley de residuos y desechos sólidos, los resultados permiten proponer como optima la relación residuo/salmueras marinas de 4:1, ya que con un menor volumen de salmueras se logra obtener un pH cercano a las 8 unidades, lo que resulta favorable si se piensa dar utilidad a este material en procesos de planta, revegetación de suelos, entre otros.

Las muestras fueron analizadas antes y después de la neutralización con salmueras marinas, mediante la técnica de espectroscopia de emisión atómica para la determinación de Na y K, además de espectroscopia de absorción atómica para determinar Mg y Ca con la finalidad de evaluar las variaciones en la concentración de estos elementos con el proceso de neutralizar. Además de difracción de rayos X para evaluar los cambios mineralógicos. Los resultados indican que la mayor parte del Na y Mg proveniente de las salmueras marinas es incorporado a la fracción sólida, bajo las formas minerales de halita (NaCl) e hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),

respectivamente, indicando una notable preferencia de estos elementos por esta fracción denominada como lodo rojo. Por otra parte, el Ca y el K proveniente de las salmueras marinas presentan mayor afinidad por la fracción líquida denominada, licor cáustico.

Los análisis mineralógicos indican que los lodos rojos sin tratamiento presentan fases minerales como gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), cuarzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3) y anatasa (TiO_2); mientras que para los lodos rojos tratados se observa la incorporación de minerales neoformados, identificados como halita (NaCl), hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), zafirina ($(\text{Al}_5\text{Mg}_4)(\text{Al}_4\text{Si}_2)\text{O}_{20}$), calcita (CaCO_3) y sulfato de magnesio hidratado ($\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

Palabras claves: *proceso Bayer; alúmina; lodos rojos; neutralización; salmueras marinas.*

A Dios por su infinita bondad al
ponerme en la vida de dos seres
excepcionales, mis padres.

AGRADECIMIENTO

Eternamente agradecida con Dios y la Virgen del Valle por ser la fuerza suprema que me guía y acompaña cada día de mi vida. Brindándome fortalezas en cada momento de debilidad, guiándome por lo sensato y dándome sabiduría en los momentos difíciles; además de llenar mi vida con momentos extraordinariamente maravillosos, colocando en mi camino personas inigualables a las que vale la pena mencionar:

Mis padres, Tomas Sarmiento y Luz Marina González de Sarmiento, mis palabras nunca serán suficientes para expresar tanto agradecimiento por su incondicionalidad, apoyo, constancia, entrega, paciencia, simplemente por tanto AMOR, gracias. Ustedes sin duda alguna son los mejores padres que la vida me pudo dar, LOS AMO.

Hermano, Víctor Sarmiento, gracias por existir por llenarme la vida de muchas alegrías desde el momento que te tuve en mis brazos, TE AMO eres mi orgullo.

Mi tutor, Prof. Santiago Marrero, gracias por ayudarme a encontrar las herramientas y recursos necesarios que le dieron consistencia e integridad a este proyecto. Además de ser un gran guía académico es un padre, el cual con una palabra de aliento puede reforzar y potencializar el logro de objetivos.

Mis amigos, hermanos y ahora colegas del alma, el mejor equipo de trabajo que he podido tener, Yelismar Chacón, Jesús Guerra, Raúl López y Ariana Fermín gracias por compartir conmigo toda esta etapa brindándome su paciencia, apoyo, cariño e incondicionalidad, LOS ADORO.

Universidad Central de Venezuela, muchas gracias por abrir tus puertas para mí, dándome la oportunidad de avanzar por los caminos del saber y conocer personas intelectualmente excelentes y personalmente maravillosas, entre ellos el Prof. Carlos Barrios y el Prof. Salvador Lo Mónaco; además de amigas, geoquímicas incondicionales, Licenciada María Rodríguez, Licenciada Katty Velásquez y Licenciada Rosangel Moreno.

Mis pitillas, Belinda Graux y Yeliam Viamonte, han sido testigos presenciales de toda esta etapa y siempre con una palabra, pequeños gestos y grandes momentos de alegría han contribuido con el logro de mis objetivos, amigas y hermanas del alma, gracias.

Dicen que los grandes amigos se miden en incondicionalidad, definitivamente Dios me ha bendecido. Gracias a todos los que de alguna forma u otra han sido partícipes y han contribuido e impulsado el logro de mis metas, me faltaría vida para retribuir tanto.

TABLA DE CONTENIDO

1. Introducción	1
2. Revisión bibliográfica	4
2.1. Bauxita	4
2.1.1. Reservas mundiales de Bauxita	4
2.1.2. Composición mineralógica de la bauxita	5
2.1.3. Composición química de las bauxitas.....	7
2.1.4. Bauxita de los Pijiguaos.....	8
2.2. El Proceso Bayer	10
2.3. Lodos Rojos	12
3. antecedentes	19
4. Metodología experimental.....	25
5. Resultados y discusión	30
5.4.1 DETERMINACIÓN ELEMENTAL DE Na	38
• Determinación elemental de Na en las muestras de lodos rojos tratados con salmueras marinas	38
• Determinación elemental de Na en las muestras de licor cáustico tratado con salmueras marinas	40
• Determinación elemental de Na en la muestra M1 tratada con salmueras marinas	41
• Coeficiente de partición para el Na.....	42
5.4.2 DETERMINACIÓN ELEMENTAL DE Mg	43
• Determinación elemental de Mg en las muestras de lodos rojos tratados con salmueras marinas	43
• Determinación elemental de Mg en las muestras de licor cáustico tratado con salmueras marinas	44
• Determinación elemental de Mg en la muestra M1 al ser tratada con salmueras marinas	45

• Coeficiente de partición del Mg.....	46
5.4.3 DETERMINACIÓN ELEMENTAL DE Ca	47
• Determinación elemental de Ca en las muestras de lodos rojos tratados con salmueras marinas	47
• Determinación elemental de Ca en las muestras de licor cáustico tratadas con salmueras marinas	48
• Determinación elemental de Ca en la muestra M1 tratada con salmueras marinas	49
• Coeficiente de partición del Ca	50
5.4.4 DETERMINACIÓN ELEMENTAL DE K.....	51
• Determinación elemental de K en las muestras productos del tratamiento del licor cáustico con salmueras marinas	51
• Determinación elemental de K en la muestra M1 al ser tratada con salmueras marinas	52
• Coeficiente de partición del K	52
6. Conclusiones	60
7. RECOMENDACIONES.....	61
8. Bibliografías	62
9. APÉNDICE.....	67

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reservas mundiales de bauxita en millones de toneladas métricas. (Tomado de USGS, Mineral Commodity Summaries 2009).	5
Tabla 2. Composición mineralógica de las bauxitas (tomada de Paramguru <i>et al.</i> 2005) 6	6
Tabla 3. Composición química de los minerales más comunes en las bauxitas, tomada de Lo Mónaco (1984).	8
Tabla 4. Minerales mayoritarios de los perfiles de bauxita de los Pijiguaos, (tomado de Meyer <i>et al.</i> 2002).	9
Tabla 5. Composición química de la bauxita de los Pijiguaos, tomado de Meyer <i>et al.</i> 2002.	9
Tabla 6. Composición mineralógica de los lodos rojos. (Tomado de Glenister y Thornber (1985); Altundogan <i>et al.</i> (2000); Pérez <i>et al.</i> (1999)).	14
Tabla 7. Composición química de elementos mayoritarios de lodos rojos (% p/p). Tomado de Parangurum <i>et al.</i> (2005).	15
Tabla 8. Composición química de los licores sobrenadantes de las lagunas 1, 2, 3 y bomba GEHO, Reporte de laboratorio inédito CVG Bauxilum (2012).	17
Tabla 9. Composición mineralógica del lodo rojo de las lagunas 3B, 3C y bomba GEHO, Reporte de laboratorio inédito CVG Bauxilum (2012).	18
Tabla 10. Concentración de Ca, Mg y Na en el agua de mar antes y después del contacto con los lodos rojos reportado por Fernández (2012).	23
Tabla 11. Ensayos de Neutralización de muestra 1/salmueras marinas	27
Tabla 12. Ensayos de Neutralización de lodos rojos/salmueras marinas.....	27
Tabla 13. Ensayos de Neutralización de licor cáustico/salmueras marinas	27
Tabla 14. Valores de alcalinidad al tratar el licor cáustico con salmueras marinas.	34
Tabla 15. Valores de alcalinidad al tratar la muestra M1 con salmueras marinas.....	35

Tabla 16. Valores de conductividad eléctrica al tratar el licor cáustico con salmueras marinas.....	37
Tabla 17. Valores de conductividad eléctrica al tratar la muestra M1 con salmueras marinas.....	37
Tabla 18. Coeficiente de partición de Na en la muestra M1T.....	43
Tabla 19. Coeficiente de partición de Mg en la muestra M1T.	47
Tabla 20. Coeficiente de partición de Ca en la muestra M1T.....	50
Tabla 21. Coeficiente de partición de Na en la muestra M1T.....	53

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. El proceso Bayer de extracción de alúmina tomado y modificado de World Aluminium Organization (2003).	11
Figura 2. Foto satelital CVG Bauxilum, Puerto Ordaz, estado Bolívar. Tomado y modificado de Google earth (2012).	17
Figura 3. Ubicación de la toma de muestra, imagen satelital de CVG Bauxilum tomada y modificada de Google earth, 2012.	25
Figura 4. División de la muestra inicial	26
Figura 5. Esquema experimental ensayos de neutralización	28
Figura 6. Variaciones de pH al tratar la muestra de lodos rojos con salmueras marinas.	31
Figura 7. Variaciones de pH al tratar la muestra de licor cáustico con salmueras marinas.....	32
Figura 8. Variaciones de pH al tratar la muestra M1 con salmueras marinas.	33
Figura 9. Variación de la alcalinidad al tratar el licor cáustico con salmueras marinas. .	34
Figura 10. Variación de la alcalinidad al tratar la muestra M1 con salmueras marinas. .	36
Figura 11. Concentración de Na en las muestras de Lodos Rojos y Lodos Rojos tratados con salmueras marinas.	39
Figura 12. Concentración de Na en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento del licor caustico con salmueras marinas.	41
Figura 13. Concentración de Na en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento de la muestra M1 con salmueras marinas.	42
Figura 14. Concentración de Mg en el lodo rojo tratado con salmueras marinas.....	44
Figura 15. Concentración de Mg en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento de la muestra de LC con salmueras marinas.	45

Figura 16. Concentración de Mg en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento de la muestra M1 con salmueras marinas.	46
Figura 17. Concentración de Ca para las muestras de lodos rojos tratados y sin tratamiento.	48
Figura 18. Concentración de Ca en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento del licor caustico con salmueras marinas.	49
Figura 19. Concentración de Ca en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento de la muestra M1 con salmueras marinas.	50
Figura 20. Concentración de K en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento del licor caustico con salmueras marinas.	51
Figura 21. Concentración de K en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento de la muestra M1 con salmueras marinas.	52
Figura 22. Espectro de difracción de RX para los lodos rojos.	55
Figura 23. Espectro de difracción de RX para los lodos rojos tratados con salmueras marinas.	56
Figura 24. Espectro de difracción de RX el licor cáustico tratado con salmueras marinas.	57
Figura 25. Espectro de difracción de RX para el licor cáustico tratado con salmueras marinas y posteriormente lavado con agua destilada.	58
Figura 26. Espectro de difracción de RX para la muestra M1 tratada con salmueras marinas.	59

1. INTRODUCCIÓN

El aluminio, es uno de los elementos más abundante de la corteza terrestre y constituye el 7,3% de la misma. Sus características físicas, químicas y mecánicas han hecho de este metal uno de los más importantes en variedad de usos y diversos ámbitos económicos. La forma de obtención de este metal es mediante la refinación de bauxita, la cual es un producto de laterización, donde el aluminio es enriquecido aproximadamente en un factor de 2 a 3, constituyendo un depósito mineral (Lo Mónaco, 1984).

El proceso de obtención de aluminio consiste en la digestión de bauxita molida con un concentrado caliente de hidróxido sódico, lo que es denominado proceso Bayer que genera como producto principal alúmina (Al_2O_3) la cual posteriormente puede ser llevada a aluminio puro mediante el proceso Hall-Heroult. Durante la obtención de alúmina por el proceso Bayer es generado gran cantidad de residuo, conocido como lodo rojo, que presenta características de elevado pH ($\text{pH} > 11$), salinidad y altas concentraciones de sodio (Courtney y Mullen, 2009; Wong y Ho, 1995; Woodard *et al.* 2008), esta constituido por óxidos de hierro, aluminio, titanio y en menor concentración por sílice, óxido de calcio, sodio y potasio. También contiene otros elementos, generalmente traza de fósforo, vanadio, magnesio, cinc, manganeso, estroncio, circonio y galio (Rubinos, 2008).

El proceso Bayer genera por cada tonelada de alúmina entre 1 y 2,5 toneladas de lodos rojos, que por sus características es de difícil manipulación y almacenamiento. Su depositación precisa ser realizada en grandes áreas, generalmente en estanques, contruidos con técnicas de elevado costo que pueden presentar fallas y permitir la lixiviación de sus componentes, representando un riesgo ecológico que puede inhibir el desarrollo de la flora y fauna circundantes al depósito, además de posible

contaminación de los cuerpos de aguas subterráneas y superficiales (Wang *et al.* 2008; Antunes *et al.* 2011)

A nivel mundial la acumulación de lodos rojos, ha alcanzado hasta el año 2007 un estimado de 2700 millones de toneladas, incorporándose 120 millones de toneladas cada año (Power *et al.*, 2011). Venezuela como productor de alúmina no escapa de los inconvenientes que implica dicho proceso, los residuos de lodos rojos son depositados en diferentes lagunas, ubicadas en zonas aledañas al río Orinoco, bajo la tutela de la Corporación Venezolana de Guayana Bauxita y Alúmina (CVG Bauxilum) encargada de la explotación de los yacimientos de bauxita en la zona de Los Pijiguaos, Municipio Cedeño del Estado Bolívar.

La neutralización de los lodos rojos sigue siendo la clave para su posterior almacenamiento y utilización como un sub-producto industrial, debido a que produce cambios fisicoquímicos que modifican sus características en términos de toxicidad y propiedades físicas para su manejo. Sin embargo, en la actualidad las diferentes técnicas empleadas para enmendar el problema de los lodos rojos no han sido exitosas, los intentos de neutralización con ácidos fuertes implican la manipulación de grandes volúmenes de ácido y en consecuencia la convierten en una técnica de alto riesgo (Tosiani y Fernandes, 2010). Por otra parte existen estudios donde el uso del agua de mar ha permitido una disminución del pH, sin embargo el aumento significativo en las concentraciones de sodio y los elevados volúmenes de agua de mar que son requeridos hacen que esta técnica sea poco eficiente, quedando sin resolver el problema de tratamiento de los lodos rojos, es por ello que el presente trabajo propone la neutralización efectiva de los lodos rojos utilizando para ello salmueras marinas, con la finalidad de obtener un material con características más adecuadas para su almacenamiento y posibles aplicaciones futuras, para ello es necesario conocer las características químicas y mineralógicas de este residuo antes y después de ser neutralizado, en este sentido se proponen los siguientes objetivos:

❖ **Objetivo general**

- Evaluar la efectividad de las salmueras marinas en el tratamiento de neutralización de los residuos producidos durante la extracción de alúmina por el proceso Bayer.

❖ **Objetivos específicos**

- Determinar los cambios de pH, alcalinidad y conductividad eléctrica de los lodos rojos y el licor cáustico al ser neutralizados.
- Determinar la concentración de Na, K, Mg y Ca en los lodos rojos y el licor cáustico, antes y después de ser neutralizados.
- Conocer los cambios mineralógicos en los lodos rojos al ser tratados con salmueras marinas, así como la mineralogía de los compuestos precipitados al tratar el licor caustico.

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

En esta sección se presentan algunos aspectos teóricos relevantes publicados por distintos autores relacionados con la investigación planteada y que además pueden servir de apoyo para la interpretación de los resultados obtenidos.

2.1. BAUXITA

El termino bauxita es aplicado de forma genérica a la ocurrencia natural de la mezcla de minerales ricos en hidróxidos de aluminio (Paramguru *et al.* 2005) su origen está ligado a los procesos de meteorización y laterización que ocurren en el clima tropical húmedo, donde las rocas son transformadas en forma drástica en productos terminales de la meteorización; de esta manera, una bauxita es un producto de la meteorización y laterización, donde el aluminio enriquecido en mayor proporción que el hierro constituye un deposito mineral. Desde este punto de vista una bauxita es considerada rentable cuando contiene no menos de 45% de Al_2O_3 , no más de 20% de Fe_2O_3 y entre 3% y 5% de SiO_2 (Lo Mónaco, 1984).

2.1.1. RESERVAS MUNDIALES DE BAUXITA

Debido a su alto contenido de hidróxidos de aluminio, las bauxitas son consideradas las menas más importantes para la producción de aluminio, considerándose como depósitos únicos en el mundo los que tienen reservas de bauxitas de más de 500 millones de toneladas; son considerados como grandes los depósitos de 500 a 50 millones de toneladas y como pequeños los de menos de 50 millones de toneladas (Parangurum *et al.* 2005).

Los yacimientos de bauxita están ubicados principalmente en las regiones tropicales y subtropicales, como por ejemplo en África, India, Sudamérica y Australia. También hay algunos depósitos en Europa. La bauxita es tratada para obtener óxido de aluminio

trihidratado (alúmina), que posteriormente es reducido electrolíticamente a aluminio metálico. Para producir una tonelada de alúmina es necesario dos o tres toneladas de bauxita, y para producir una tonelada de aluminio metálico es necesario dos toneladas de alúmina (Rubinos, 2008). Las reservas mundiales de bauxita pueden observarse en la tabla 1.

Tabla 1. Reservas mundiales de bauxita en millones de toneladas métricas. (Tomado de USGS, Mineral Commodity Summaries 2009).

País	Reservas	Reservas Base
USA	20.000	40.000
Australia	5.800.000	7.900.000
Brasil	1.900.000	2.500.000
China	700.000	2.300.000
Grecia	600.000	650.000
Guinea	7.400.000	8.600.000
Guayana	700.000	900.000
Jamaica	2.000.000	2.500.000
Kazajkastán	350.000	360.000
Rusia	200.000	250.000
Suriname	580.000	6.000.000
Venezuela	320.000	350.000
Otros países	3.200.000	3.800.000
TOTAL MUNDIAL	27.000.000	38.000.000

2.1.2. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DE LA BAUXITA

Los minerales constituyentes de las bauxitas, son en mayor proporción óxidos e hidróxidos de aluminio, hierro y en menor proporción arcillas como la caolinita, cuarzo y

minerales pesados. La siguiente tabla muestra las principales fases minerales encontradas en las bauxitas:

Tabla 2. Composición mineralógica de las bauxitas (tomada de Paramguru *et al.* 2005)

Elemento	Mineral	Formula
Al	Gibbsita	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Bohemita	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
	Diáspora	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Fe	Gohetita	$\alpha\text{-FeOOH}$
	Hematita	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$
	Magnetita	Fe_3O_4
	Ilmenita	$\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$
Si	Caolinita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
	Cuarzo	SiO_2
	Silimanita	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Ti	Anatasa	TiO_2
	Rutilo	TiO_2

En la tabla anterior podemos observar que las bauxitas contienen formas hidratadas de óxido de aluminio, presentando tres formas principales gibbsita, bohemita y diáspora; que dependen de: a) el número de moléculas de agua de hidratación y b) su estructura cristalina. Aunque los factores que controlan la presencia de las distintas fases minerales de aluminio en las bauxitas son desconocidos, algunos autores como

Bardossy *et al.* (1978) en Lo Mónaco (1984) indican que las fases monohidratadas (bohemita y diáspora), generalmente predominan sobre la gibbsita en ambientes donde los procesos de meteorización son más severos, y en bauxitas más antiguas.

2.1.3. COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS BAUXITAS

La composición química de los minerales más comunes presentes en las bauxitas, fue descrita por Lo Mónaco (1984) y puede ser observada en la tabla 3. Del mismo modo Tosiani (1985) describe que la composición química de las bauxitas está gobernada fuertemente por:

- a) La mineralogía de la roca precursora.
- b) La asociación de elementos específicos con minerales estables o inestables durante los procesos de meteorización (regido por fenómenos de adsorción, disolución e hidrólisis).
- c) El drenaje que a su vez dependerá de la permeabilidad de la roca y morfología del terreno.
- d) Condiciones de Eh y pH.
- e) El clima como función de la latitud.
- f) Presencia de materia orgánica que actúa como adsorbente de iones y controlador del Eh y pH.

Tabla 3. Composición química de los minerales más comunes en las bauxitas, tomada de Lo Mónaco (1984).

Mineral	% Al_2O_3	% SiO_2	% Fe_2O_3	% H_2O
Gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$	65,4	-	-	34,6
Bohemita $\text{Y-AlO}(\text{OH})$	85,0	-	-	15,0
Diáspora $\text{Y-AlO}(\text{OH})$	85,0	-	-	15,0
Caolinita $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	39,5	46,5	-	14,0
Gohetita $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$	-	-	89,9	10,1
Hematita Fe_2O_3	-	-	100,0	-

2.1.4. BAUXITA DE LOS PIJIGUAOS

La mina de bauxita Los Pijiguaos, ubicada en la parte occidental del Estado Bolívar, Venezuela, representa el único depósito de bauxita actualmente explotado en el país. La minería comenzó en 1987 y la producción total de bauxita en bruto ha ascendido a más de 43 millones de toneladas (Mt), con una producción anual cercana a 5 millones de toneladas. Las reservas probadas y probables son de alrededor de 570 millones de toneladas, con un grado económico de corte de aproximadamente 44% en peso de alúmina (Al_2O_3) y un total de sílice (SiO_2) de menos de 20% en peso. La bauxita de Los Pijiguaos está compuesta principalmente por gibbsita, lo que permite el procesamiento de alúmina por medio del proceso Bayer a bajas temperaturas, alrededor de 140°C (Meyer, 2002).

En la tabla 4 y 5 se observan los resultados mineralógicos y químicos reportados por Meyer (2002) para la bauxita de Los Pijiguaos. Los resultados de la tabla 4 fueron obtenidos mediante análisis de difracción de rayos X así como análisis por microscopia

electrónica. Por otro lado los resultados de la tabla 5 de la composición química fueron obtenidos mediante análisis de fluorescencia de rayos X y activación neutrónica.

Tabla 4. Minerales mayoritarios de los perfiles de bauxita de los Pijiguaos, (tomado de Meyer *et al.* 2002).

(wt.%)	Gibbsita		Hidromuscovita		Ilmenita		Gohetita		Oxihidroxidos de Fe	
	media (n=7)	DE	media (n=4)	DE	media (n=6)	DE	media (n=5)	DE	Media (n=2)	DE
Al ₂ O ₃	59,85	1,82	35,95	1,53	0,03	0,02	8,17	8,93	10,26	1,15
MgO	-	-	0,07	0,07	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	
CaO	0,01	0,01	0,03	0,03	-	-	-	-	-	-
FeO	-	-	-	-	44,56	0,86	-	-	-	0,00
Fe ₂ O ₃	2,76	2,39	1,71	1,71	-	-	77,40	10,89	48,60	0,16
SiO ₂	0,79	0,63	44,61	1,05	0,02	0,01	1,70	2,76	0,47	0,14
Na ₂ O	0,01	0,01	0,25	0,12	0,01	0,01	0,08	0,13	0,07	0,02
TiO ₂	0,40	0,51	0,12	0,18	52,70	0,50	0,41	0,48	3,80	0,26
K ₂ O	-	-	8,73	1,79	-	-	-	-	-	-
Mn	0,01	0,01	-	-	3,32	0,45	-	-	-	-
Total	63,86	2,11	91,42	2,58	100,64	0,72	87,76	2,78	63,22	1,50

n= número de granos minerales analizados; DE= Desviación Estándar; - No analizado.

Tabla 5. Composición química de la bauxita de los Pijiguaos, tomado de Meyer *et al.* 2002.

wt.%	n	Media	DE	Mediana	Media G.	Min	Max
SiO ₂	31	9,10	5,06	8,33	7,55	2,01	18,58
TiO ₂	31	1,15	0,28	1,14	1,12	0,51	1,70
Al ₂ O ₃	31	49,10	3,14	49,20	49,00	44,43	56,08
Fe ₂ O ₃	31	12,79	5,26	11,91	11,68	4,05	23,92
MnO	31	0,02	0,01	0,02	0,02	0,01	0,05
MgO	31	0,10	0,00	0,10	0,10	0,10	0,10
CaO	31	0,02	0,00	0,02	0,02	0,02	0,02
Na ₂ O	31	0,17	0,03	0,16	0,17	0,14	0,24
K ₂ O	31	0,02	0,00	0,02	0,02	0,01	0,04
P ₂ O ₅	31	0,06	0,01	0,06	0,06	0,04	0,09
LOI	31	26,76	1,65	26,50	26,71	23,76	30,29
Total	31	99,20	0,36	99,27	99,20	98,49	99,75

n= Numero de análisis; DE=desviación estándar; Media G= media Geométrica.

2.2. EL PROCESO BAYER

El tratamiento de la bauxita con hidróxido de sodio (NaOH), a elevadas condiciones de temperatura y presión para obtener alúmina (Al_2O_3), es denominado proceso Bayer (Wehr *et al.* 2006). El proceso Bayer comprende cuatro etapas: (1) digestión (2) clarificación del licor, (3) precipitación del hidrato de alúmina y (4) calcinación de la alúmina como muestra en la figura 1. El licor resultante del tratamiento de la bauxita con hidróxido de sodio concentrado contiene una disolución de aluminato de sodio y residuos de bauxita no disueltos ricos en hierro, silicio y titanio, estos residuos son denominados como lodos rojos. La solución clara de aluminato de sodio es bombeada a un tanque de grandes dimensiones, denominado precipitador, en este tanque le añaden partículas finas de alúmina para promover la precipitación de partículas de alúmina pura a medida que el licor enfría. Las partículas sedimentadas en el fondo del tanque son extraídas y pasan a través de un calcinador rotatorio a 1100°C para eliminar el agua combinada químicamente. El resultado del proceso es un polvo blanco: alúmina pura. La soda cáustica (NaOH) es recuperada y reutilizada en el proceso. Este proceso para la obtención de alúmina pura a partir de la bauxita ha experimentado pocas modificaciones desde la apertura de la primera refinera de bauxita en 1893 (Rubinos, 2008).

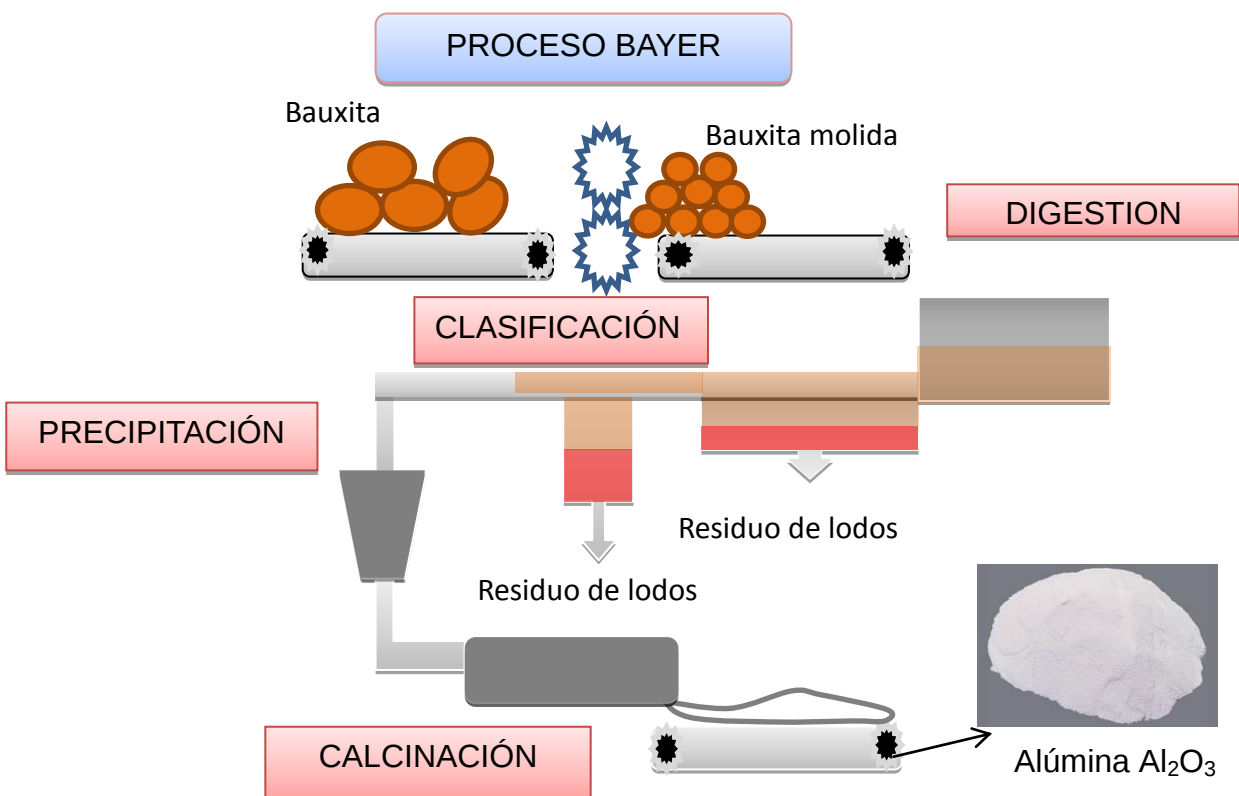


Figura 1. El proceso Bayer de extracción de alúmina tomado y modificado de World Aluminium Organization (2003).

Durante la digestión caústica el óxido de aluminio, debido al carácter anfótero del aluminio, pasa a la solución como aluminato de sodio soluble, la reacción [1] describe el proceso.



Este proceso es mucho más eficiente cuando la bauxita es reducida a un tamaño de partícula muy fino antes de la reacción. Sin embargo, las condiciones de digestión están influenciadas por la naturaleza de la bauxita, especialmente por las fases minerales

presentes. La facilidad de digestión en soda cáustica (NaOH) disminuye en el orden de las siguientes reacciones:



Los hidratos de alúmina cristalina son extraídos de la solución por hidrolisis, la reacción [5] ilustra químicamente el proceso.



Este es básicamente el inverso del proceso de digestión. En este paso, el ajuste de las condiciones de precipitación, tales como el tipo de partículas finas de alúmina añadidas para promover la precipitación de partículas de alúmina pura, temperatura de precipitación y velocidad de enfriamiento puede controlar la naturaleza del producto.

2.3. LODOS ROJOS

Es el residuo generado en la producción de alúmina a partir de la bauxita. La producción de una tonelada de aluminio metálico requiere dos toneladas de alúmina, las cuales a su vez necesitan cuatro toneladas de bauxita para ser generadas, debido a la presencia de óxidos de hierro y otras impurezas. Esto significa que aproximadamente dos toneladas de lodo rojo son generadas por cada tonelada de aluminio metálico producida. La producción mundial de lodo rojo es de aproximadamente 70 millones de toneladas (en peso seco) por año (The Aluminium Association, 2000).

El lodo rojo tiene un tamaño de partícula entre (75-11) μm mayormente y también puede encontrarse a menor escala entre (5-3) μm ; está constituido por óxidos de hierro, aluminio y titanio; en menor concentración por óxido de silicio, óxido de calcio y álcalis.

Generalmente, también contiene otros elementos traza como fósforo, vanadio, magnesio, cinc, manganeso, estroncio, circonio y galio (Rubinos, 2008).

El lodo rojo representa un problema para su adecuado almacenamiento. Este residuo presenta diversas propiedades que dificultan su vertido y almacenamiento, entre las que incluye su elevada alcalinidad (pH del orden de 12 o incluso mayor), alto contenido de agua (aproximadamente 60%), y características físicas parecidas a la arcilla mojada. El modo en el que ha sido enfrentado este problema ha sido diverso y en la totalidad de los casos no del todo satisfactorio. En los climas áridos; realizan el apilamiento en seco, un método que emplea la radiación solar para concentrar el lodo, siendo el mejor método propuesto por ahora; sin embargo, presenta como inconvenientes que solo es aplicable como ya se mencionó en climas áridos, y además, este método de apilamiento en seco requiere grandes áreas de secado, lo cual aumenta la posibilidad de generación de polvo.

Por otro lado, en climas húmedos el apilamiento de lodos rojos se realiza en lagunas ya que resulta impráctica la evaporación del gran contenido de humedad de estos lodos. La revegetación de las zonas de depósito del lodo rojo, o la mezcla de estos con suelos ácidos para su posterior revegetación también ha sido propuesta, a pesar de los importantes factores limitantes (por ejemplo: elevado pH, alta salinidad, baja porosidad y ausencia de nutrientes o constituyentes orgánicos) (Rubinos, 2008).

2.3.1. COMPOSICIÓN MINERALÓGICA DEL LODO ROJO

Existen numerosas fases minerales identificadas mediante difracción de rayos X, la composición de los lodos rojos es variable y depende de la bauxita de la que procede y de las condiciones del proceso industrial que le da origen. El patrón de difracción de rayos X para lodos rojos presenta hematita, gohetita y cuarzo como principales componentes, y también cantidades menores de gibbsita, ilmenita, diáspora y fases como sodalita y bayerita como neoformados. Por lo tanto predominan minerales de baja

solubilidad (Tabla 6). Esta composición mineralógica sugiere una elevada estabilidad del material en agua, disoluciones salinas, ácidos, base y disolventes orgánicos (Palmer 2008; Rubinos, 2008).

En la tabla 6 puede observarse la composición mineralógica para lodos rojos provenientes de diferentes plantas de aluminio, Glenister y Thornber (1985) trabajaron con lodos rojos provenientes de India; Altundogan *et al.* (2000) trabajaron con lodos rojos generados por una planta de aluminio ubicada en Konya, Turquía y Pérez *et al.* (1999) trabajo con lodos rojos provenientes de España.

Tabla 6. Composición mineralógica de los lodos rojos. (Tomado de Glenister y Thornber (1985); Altundogan *et al.* (2000); Pérez *et al.* (1999)).

	Glenister y Thornber (1985)	Altundogan <i>et al.</i> (2000)	Pérez <i>et al.</i> (1999)
Mineral		%	
Hematita	25,8	34,90	25
Gohetita	21,6	NR	NR
Cuarzo	14,7	Traza	NR
Aluminato de Ca	6,8	NR	NR
Sosalita	6,7	32,30	NR
Bohemita	6,4	Traza	05,10
Calcita	5,6	1,20	NR
Gibbsita	4,5	NR	10
Moscovita	3,6	NR	Traza
Anatasa	3,1	Traza	NR
Cancrinita	NR	4.60	NR
Diáspora	NR	2.50	NR
Ilmenita	NR	NR	5

NR: no referenciada.

2.3.2. COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL LODO ROJO

La tabla 7 presenta la composición química cuantitativa para el lodo rojo. Los componentes mayoritarios del lodo rojo son óxidos de hierro, óxidos de titanio y óxidos de aluminio, conteniendo además cantidades apreciables de sílice y de compuestos de calcio y sodio. La composición química del lodo rojo depende directamente de la bauxita de origen y de las condiciones del proceso industrial aplicado para la obtención de la alúmina, lo cual conlleva una gran variabilidad en la composición del material en función de su origen. Además de los elementos mayoritarios el lodo rojo contiene pequeñas cantidades de diversos metales; al respecto cabe subrayar las bajas concentraciones encontradas de arsénico, mercurio y cadmio (Rubinos, 2008).

Tabla 7. Composición química de elementos mayoritarios de lodos rojos (% p/p). Tomado de Parangurum *et al.* (2005).

Países	Industria	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Na ₂ O
India	Al. Corp	20,26	19,60	28,00	6,74	8,09
	MALCO	45,17	27,00	5,12	5,70	3,64
	HINDALCO	35,46	23,00	17,20	5,00	4,85
	BALCO	33,80	15,58	22,50	6,84	5,20
	NALCO*	52,39	14,73	3,30	8,44	4,00
Hungría		38,45	15,20	4,60	10,15	8,12
Jamaica		50,9	14,20	6,87	3,40	3,18
Surinam		24,81	19,00	12,15	11,90	9,29
USA	ALCOA Mobile	30,40	16,20	10,11	11,14	2
	Arkansas	55,6	12,15	4,5	4,50	1,5-5,0
	Sherwon	50,54	11,13	Traza	2,56	9,00
FRG Baudart		38,75	20,00	5,5	13,00	8,16
Taiwán		41,30	20,21	2,90	17,93	3,8
Australia		40,50	27,70	3,50	19,90	1-2
Venezuela	Bauxilum	40,1	21,4	3,2	15,0	3,0

De manera general los lodos rojos retienen todo el Fe, Ti y Si presente en la bauxita y además todo el Al que no fue extraído durante la refinación, combinado con el Na bajo la forma de un silicato hidratado de aluminio y sodio de naturaleza zeolítica. Adicionalmente óxidos de V, Ga, P, Mn, Mg, Zn, Th, Cr, Nb pueden estar presentes como elementos traza (Silva *et al.*, 2007).

Un aspecto destacable de la composición química del lodo rojo es su elevado contenido en álcalis puesto de manifiesto en su elevado contenido en sodio y carbonatos. El elevado contenido en sodio provoca la dispersión de las partículas finas lo que implica una conductividad hidráulica muy baja. El sodio está presente principalmente como sodio soluble en el licor, sodio cambiante y sodio fijado en el producto de floculación (DSP). De modo general ha sido estimado que el lodo rojo contiene aproximadamente un 3-4% de óxido de sodio, del cual aproximadamente el 70% corresponde con Na fijado en el producto de floculación (Wong y Ho, 1988).

2.3.3. LODOS ROJOS DE CVG BAUXILUM

Al ritmo establecido de producción de Bauxilum, en donde una tonelada métrica de bauxita produce en promedio: 0.38 toneladas de alúmina y 0.62 toneladas de lodo rojo, deben eliminarse, según cálculos, el equivalente a 1.304.334 t/mes de LR (Lisen *et al.* 2006). Estos residuos son acumulados en diferentes lagunas adyacentes al río Orinoco, la figura 2 muestra la ubicación de las lagunas.

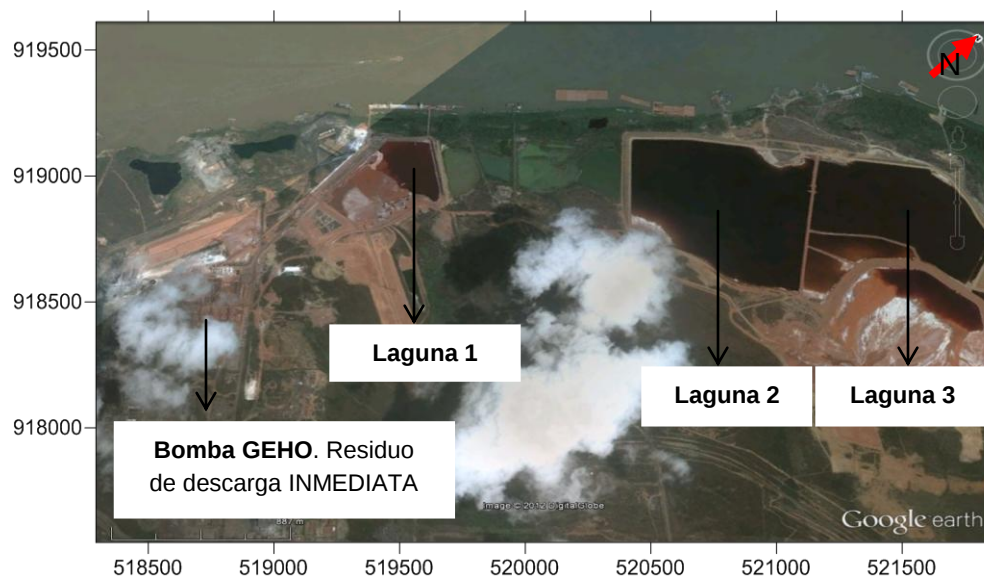


Figura 2. Foto satelital CVG Bauxilum, Puerto Ordaz, estado Bolívar. Tomado y modificado de Google earth (2012).

La composición química y mineralógica de este residuo ha sido reportada por CVG Bauxilum mediante análisis vía húmeda y fluorescencia de Rayos X, los resultados pueden ser observados en las tablas 8 y 9.

Tabla 8. Composición química de los licores sobrenadantes de las lagunas 1, 2, 3 y bomba GEHO, Reporte de laboratorio inédito CVG Bauxilum (2012).

g/L	Laguna 1	Laguna 2	Laguna 3	Bomba GEHO
Na ₂ O	18,37	91,95	65,41	17,6
Al ₂ O ₃	7,04	3,80	4,95	8,38
Na ₂ CO ₃	10,4	130,4	91,1	1,66
CaO	10,78	16,29	4,98	2,00
Fe ₂ O ₃	1,91	0,65	0,39	0,58
SiO ₂	11,85	5,78	5,98	3,00
P ₂ O ₅	34,75	112,1	77,7	0,00

Tabla 9. Composición química del lodo rojo de las lagunas 3B, 3C y bomba GEHO, Reporte de laboratorio inédito CVG Bauxilum (2012).

%	Laguna 3B	Laguna 3C	bomba GEHO
Fe ₂ O ₃	27,1	19,7	17,0
SiO ₂	18,5	29,6	27,2
CaO	3,6	1,6	2,3
TiO ₂	3,9	3,2	5,7
Na ₂ O	5,6	3,9	7,2
Al ₂ O ₃	27,1	28,7	29,2

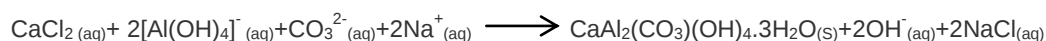
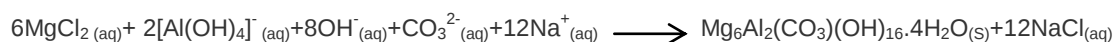
3. ANTECEDENTES

Debido principalmente al elevado pH, los lodos rojos representan el principal inconveniente en la producción de alúmina, es por ello que a nivel mundial han sido desarrolladas numerosas investigaciones vinculadas a la neutralización de este residuo, ya que un adecuado tratamiento permite su reutilización y almacenamiento seguro (Brunori *et al.*, 2005a). La neutralización consiste en la adición de ácido, aguas subterráneas de elevada dureza, yeso, fosfoyeso, sales como cloruro de calcio y magnesio, salmueras o agua de mar (Genç *et al.*, 2003) También puede conseguirse la neutralización del material utilizando el residuo de la combustión del carbón (Khaitan *et al.*, 2009b; Yadav *et al.*, 2010).

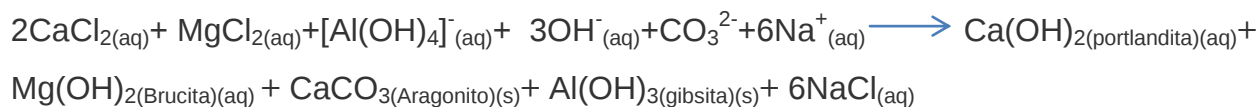
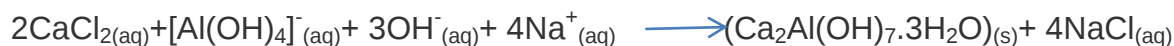
Los diferentes trabajos realizados con fines de neutralización de los lodos rojos y posibles utilidades aportan información importante para el desarrollo de esta investigación, sin embargo, los antecedentes más importantes para la realización de este trabajo son los estudios de neutralización realizados con agua de mar, debido a que las salmueras marinas son el resultado de los procesos de evaporación del agua de mar donde ocurre la precipitación de sales minerales y el enriquecimiento simultáneo de los elementos conservativos en el líquido residual (Moreno, 2012).

Usando la clasificación de Eugster y Hardie (1980), el agua de mar es del tipo Na-Mg-Cl-SO₄, con una densidad de 1,03g/cm³ y una salinidad de 35 ± 2%. Cuando el agua de mar es evaporada, una serie de sales evaporíticas primarias precipitan a medida que incrementa la concentración hipersalina del agua. (Warren. 2006). Como consecuencia, Con el avance de la evaporación del agua de mar se producen dos tipos de salmueras de alta densidad y viscosidad; tipo Na-Cl y del tipo Mg-Cl-SO₄. El primer tipo domina a salinidades de 35%, mientras que las salmueras comienzan a ser dominadas por Mg-Cl-SO₄ a mayores salinidades, indicando una remoción del Na⁺ por la precipitación de halita, siendo entonces el Mg²⁺ el catión dominante.

La neutralización de los lodos rojos utilizando agua de mar, consiste en la adición de agua de mar en exceso para precipitar los hidróxidos y carbonatos solubles en forma de hidróxidos insolubles ($\text{Mg}_3(\text{OH})_6$), carbonatos (CaCO_3 y MgCO_3) y los hidroxi-carbonatos ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), ($\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). Estas técnicas han sido de mucha utilidad en diferentes refineras a nivel mundial donde la cercanía al mar facilitan el proceso de neutralización, tal es el caso de la refinera de alumina Australiana, Queensland Alumina Limited (Johnston et al. 2010). Durante la neutralización con agua de mar, ocurre la reacción de formación de hidrotalcitas y la formación de para aluminohidrotalcita (Fernandes, 2012).



También puede presentarse hidrocalumita y gibbsita, aragonito, portlandita y brucita



La efectividad del agua de mar en el proceso de neutralización de los lodos rojos es reportada por Menzies *et al.* (2004) en su estudio, realizan la neutralización de lodos rojos usando el agua de mar y posteriormente utilizan el producto neutralizado en rehabilitación de suelos; para ello simulaban un ambiente comparable a la realidad en el campo, usando en laboratorio columnas de lixiviación donde mezclaron el lodo rojo, con arena y agua de mar. Finalmente obtuvieron que los valores de pH se mantienen

alrededor de 8 y que la adición de cantidades sustanciales de agua de mar permite una mayor disponibilidad de los iones Ca, Mg, y K para las plantas. Sin embargo, concluyeron que la acumulación de un precipitado, que consiste en hidrotalcita, aragonita (CaCO_3) y piroaurita ($\text{Mg}_6\text{Fe}_2^{3+}(\text{CO}_3(\text{OH})_{16}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), puede impedir el uso de agua de mar en la neutralización *in situ* como práctica de rehabilitación de rutina, indican que tras la neutralización con agua de mar, el lodo rojo es demasiado salino para apoyar el crecimiento de plantas y requeriría lixiviación con agua dulce antes de la revegetación.

Palmer y Frost (2008) caracterizaron el residuo proveniente de la refinación de la bauxita de Rio Tinto Alcan en Paraguay, antes y después de ser neutralizado con agua de mar, con el objetivo de determinar los cambios en la composición de los lodos que pudieran existir por posibles reacciones que tienen lugar durante el proceso de neutralización.

La neutralización fue realizada en una relación de 4.5 veces el volumen de agua de mar, posteriormente el lodo rojo neutralizado fue caracterizado usando difracción de rayos X, espectroscopia Raman, espectroscopia IR, espectroscopia de UV-visible y espectroscopia IR-cercano.

Los resultados obtenidos indican la presencia de 12 fases minerales en el lodo rojo y 13 fases minerales en el lodo rojo neutralizado, la fase mineral adicional en el lodo rojo neutralizado corresponde a la formación de hidrotalcita durante el proceso de neutralización con agua de mar, donde ocurre la neutralización de OH-libre con Mg, Al y Ca para formar hidroxicarbonatos. Otras fases minerales identificadas son bohemita, cancrinita, whewellita, anatasa, calcita, y cuarzo. En este trabajo también se reporta una disminución en la cantidad de gibbsita después de la neutralización y lo atribuyen a una posible fase de transición, además observaron múltiples bandas correspondientes a la región vibracional de compuestos de carbonato. Bandas correspondientes a whewellita ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$) incrementan en intensidad después de la neutralización debido a la reacción de Ca^{+2} presente en el agua de mar con ácido oxálico encontrado en

suspensión en el lodo rojo, la observación de idénticos patrones espectrales (tanto electrónicos y espectros vibracionales) de lodo rojo antes y después de la neutralización con agua de mar confirmaron que no existe efecto de la neutralización con agua de mar sobre sustituciones catiónicas estructurales como Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Ti^{+2} .

Tosiani y Fernandes (2010) realizaron estudios de neutralización de los lodos rojos de CVG-Bauxilum indicando que para que el lodo rojo alcance un pH igual a 8 se requieren 0,85 moles de $[\text{H}^+]$ por cada kilo de lodo rojo, lo que equivale a 75 litros de HCl concentrado por cada tonelada de lodo rojo. Mientras que para el caso del lodo rojo tratado con agua de mar el consumo de ácido es 50% menor. Estos resultados fueron corroborados por Fernandes *et al.* (2011) quienes realizaron la neutralización de lodos rojos provenientes de CVG- Bauxilum aplicando agua de mar en el tratamiento. Los resultados indican una disminución en el pH de los lodos rojos de 10,16 a 8,35 y un aumento en la conductividad eléctrica de la solución acuosa de 4,91 mS/cm a 11,80 mS/cm, sugiriendo que este comportamiento se debe a que la disponibilidad de iones OH^- en el sistema ha disminuido debido a la formación de nuevas fases minerales, posiblemente hidrotalcita, que han incorporado estos iones.

Por otra parte, indica que el aumento de la conductividad podría sugerir que las nuevas fases minerales formadas durante el tratamiento de neutralización, son parcialmente disueltas al entrar en contacto con agua. Del mismo modo Fernandes (2012) reporta concentraciones de Ca, Mg y Na en el agua de mar antes y después del contacto con los lodos rojos, dichas concentraciones pueden ser observadas en la tabla 10.

Tabla 10. Concentración de Ca, Mg y Na en el agua de mar antes y después del contacto con los lodos rojos reportado por Fernández (2012).

LodosRojos/Aguade Mar g/mL	Ca mg/L	Mg mg/L	Na mg/L
0/25	479	1339	11490
5/25	22	35	15578
10/25	8	3	19532
20/25	11	*	26971
25/25	6	*	30626

Se puede observar en estos resultados la disminución en las concentraciones de Ca y Mg en el agua de mar a medida que aumenta la relación sólido/líquido una vez finalizado el tratamiento, lo que puede apoyar los planteamientos realizados en diferentes investigaciones (Johnson *et al.*, 2010; Hanahan *et al.*, 2004; Palmer *et al.*, 2008; Menzies *et al.*, 2004) indicando que tales cationes están siendo inmovilizados formando nuevas fases minerales en los lodos rojos. Fernades (2012) obtiene un aumento en la concentración de Na en el agua de mar a medida que aumenta la relación solido líquido y sugiere que se debe además de la contribución de Na al añadir agua de mar a un aumento relativo en consecuencia de la disminución significativa de Ca y Mg, por ello recomienda evaluar la neutralización de los lodos rojos con salmueras marinas debido a que estas presentan mayores concentraciones de Mg y Ca y mucho menores concentraciones de Na.

En las últimas décadas se ha centrado la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías para darle utilidad a este material una vez que ha sido neutralizado. Es por ello que puede encontrarse grandes esfuerzos en el uso de los lodos rojos neutralizados en estudios de adsorción de metales y compuestos orgánicos en medio acuosos (Lin y Juang, 2009; Liu *et al.*, 2009; Tor *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2008),

también en la remediación de suelos contaminados por metales pesados (Liu *et al.*, 2009; Barrantes 2011), así como, en la elaboración de materiales para la construcción (Pérez *et al.*, 1999).

Algunos estudios están dirigidos a la neutralización de drenajes ácidos provenientes de minas de carbón por medio de lodos rojos con el fin de obtener condiciones neutras. Los drenajes ácidos se forman cuando los minerales de sulfuro presentes en las minas son oxidados en presencia de agua y oxígeno, los cuales son ricos en sulfato y metales tóxicos que causan alteración de los suelos y las aguas. Los resultados obtenidos mediante la neutralización de estos drenajes ácidos con lodos rojos indicaron que la adición de 10% de lodos rojos, permite obtener condiciones casi neutras y la concentración de metales tóxicos tales como Al, Cu, Fe, Zn se reducen significativamente (Doye *et al.*, 2005) sin embargo el pH no logra mantenerse neutro por un tiempo prolongado es por ello que Paradis *et al.* (2007) realizaron un estudio similar de neutralización de drenajes ácidos provenientes de mina por medio de lodos rojos y añaden salmueras naturales con la finalidad de que el pH neutro se mantenga durante más tiempo, en su trabajo utilizan salmueras naturales provenientes de un acuífero en Canadá que presenta una salinidad de 33% y concluyen que el lodo rojo es un material útil para la neutralización de drenajes ácidos provenientes de las minas y que la adición de salmueras aumenta el efecto de neutralización a largo plazo, al parecer la adición de salmueras marinas proporciona un incremento en su capacidad de neutralización ácida debido a la formación de carbonatos tomados de las salmueras, que forman compuestos del tipo hidrotalcita.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La metodología experimental desarrollada en el presente trabajo fue estructurada en tres etapas: campo, laboratorio y oficina.

4.1. ETAPA DE CAMPO

El trabajo de campo fue realizado en mayo de 2012 por CVG Bauxilum, en Puerto Ordaz, Edo. Bolívar, Venezuela. Donde se recolectó por parte de la empresa una (1) muestra del residuo producido durante la refinación de Bauxita de Los Pijiguaos, exactamente la fracción de descarga inmediata encontrada en la Bomba GEHO. La muestra es una suspensión que consta de una fracción líquida, licor cáustico (LC) residual del proceso Bayer y una fracción sólida denominada lodos rojos (LR). En la figura 3 se observa la ubicación donde fue tomada la muestra.

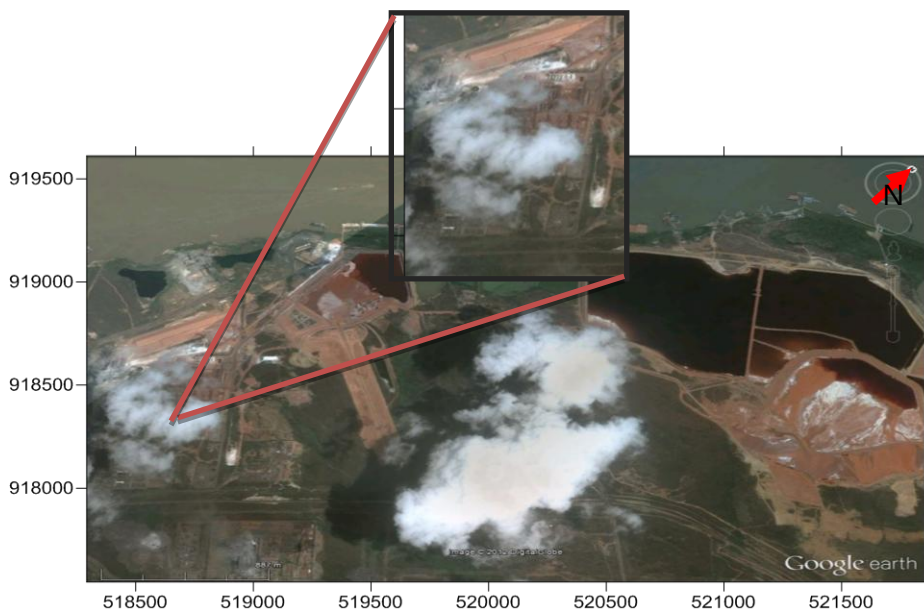


Figura 3. Ubicación de la toma de muestra, imagen satelital de CVG Bauxilum tomada y modificada de Google earth, 2012.

La muestra de salmueras marinas fue tomada, en la Península de Araya ubicada en el estado Sucre, Venezuela. Para la recolección fueron usados bidones de polietileno previamente curados con salmueras marinas.

4.2. ETAPA DE LABORATORIO

La muestra inicial fue dividida en dos sub-muestras, una de ellas es tratada directamente con salmueras marinas y la otra filtrada mediante filtración simple, la figura 4 ilustra el proceso.

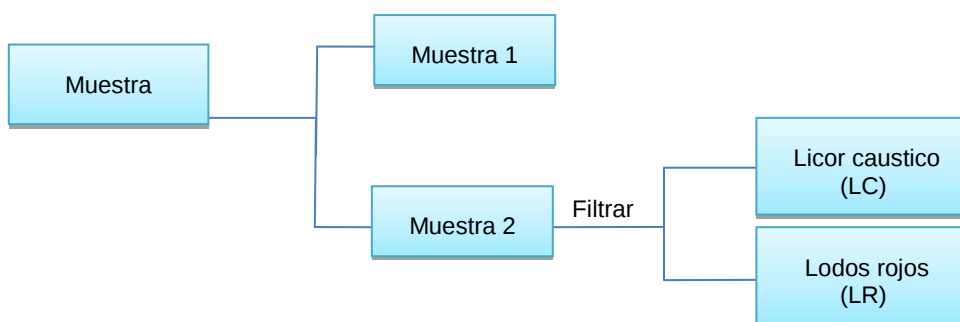


Figura 4. División de la muestra inicial

La muestra 1 y el producto de la filtración de la muestra 2 fueron tratados con salmueras marinas y permanecieron en agitación por 72 horas empleando una modificación de la metodología utilizada por Tosiani y Fernandes (2010). El producto de este tratamiento es denominado muestra tratada 1 (MT1), licor cáustico tratado (LCT) y lodos rojos tratado (LRT). Estos ensayos de neutralización fueron realizados variando las relaciones de salmuera marina y muestra, las cantidades específicas pueden ser observadas en las tablas 11, 12 y 13, posteriormente las muestras fueron filtradas la (fig. 5).

Tabla 11. Ensayos de neutralización de lodos rojos/salmueras marinas.

Ensayo Nro.	LR (g)	SM (ml)
1	15	25
2	20	25
3	25	25
4	50	25

Tabla 12. Ensayos de neutralización de licor cáustico/salmueras marinas.

Ensayo Nro.	LC (ml)	SM (ml)
1	25	25
2	50	25
3	75	25
4	100	25

Tabla 13. Ensayos de neutralización de muestra 1/salmueras marinas.

Ensayo Nro.	M 1 (g)	SM (ml)
1	25	25
2	50	25
3	75	25
4	100	25

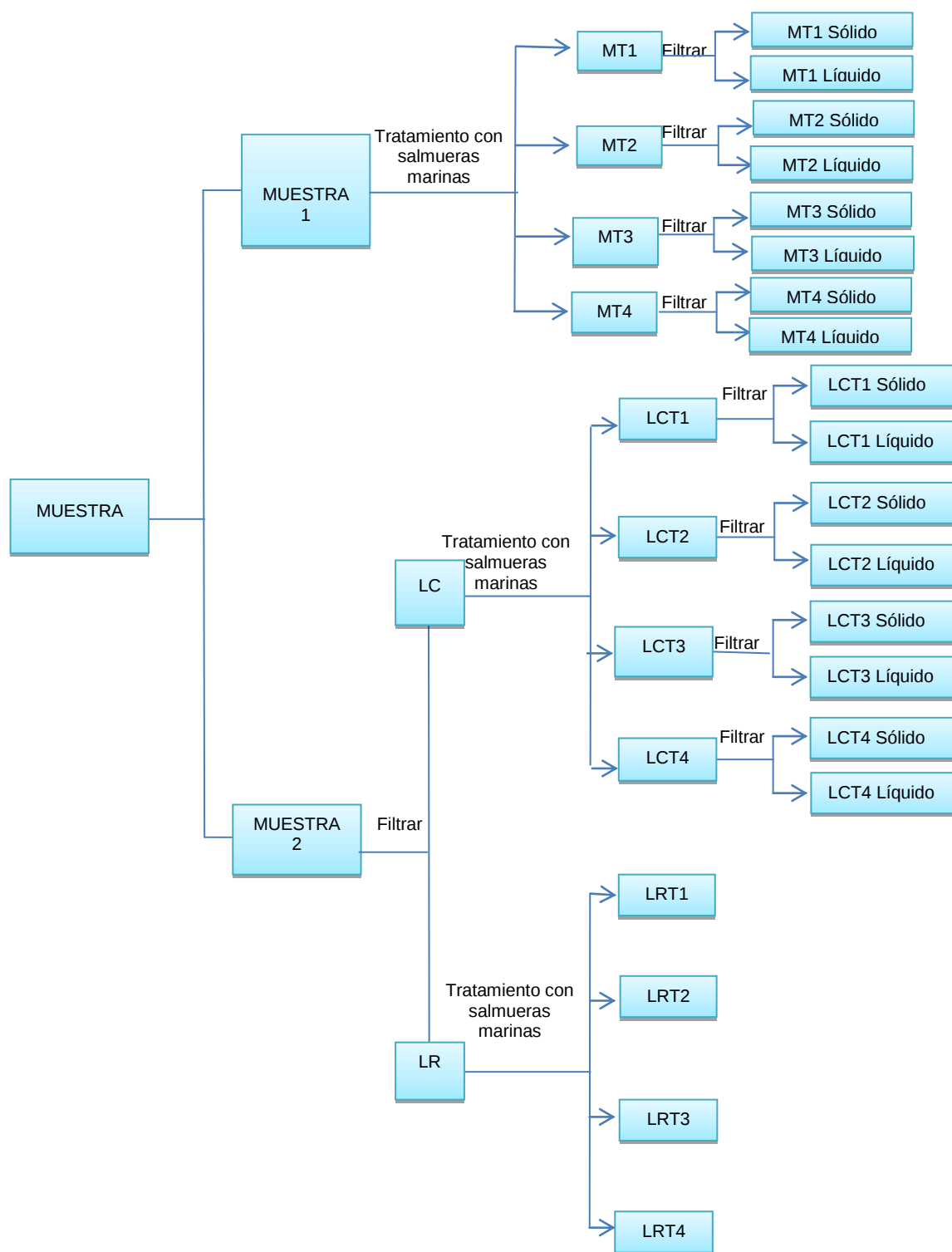


Figura 5. Esquema experimental ensayos de neutralización

La población de muestras obtenidas finalizada la etapa de neutralización y filtración es de treinta y dos (32) a las cuales se les determinó pH, alcalinidad y conductividad eléctrica según la metodología empleada por Belyaeva *et al.*, 2012. Nueve (9) muestras corresponden a sólidos y diez (10) muestras a líquidos, el resto son suspensiones de LR en LC.

Las 9 muestras sólidas fueron mezcladas con metaborato (LiBO_2) en una relación 1:5 para preparar perlas de fusión, según la metodología propuesta por Liberatore (1993). Las muestras obtenidas se disolvieron en HNO_3 al 10% y en conjunto con las 10 muestras líquidas se les determinó la concentración de Na y K empleando la técnica de espectroscopia de emisión atómica y espectroscopia de absorción atómica para la determinación de las concentraciones de Mg y Ca, en ambas técnicas la fuente de excitación es la llama.

El análisis mineralógico fue realizado a 4 muestras correspondientes a lodo rojo (LR), Muestra 1 tratada (MT1), lodos rojos tratados (LRT) y al precipitado generado al tratar el licor cáustico (LCT). Las muestras seleccionadas fueron las que presentaron mayor cantidad de precipitado el cual se secó en una estufa a 60°C aproximadamente, una vez seco una pequeña cantidad fue pulverizada en un mortero de ágata, con la finalidad de homogeneizar y por último fue llevada al equipo de difracción de rayos X.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación serán presentados y discutidos los resultados químicos y mineralógicos correspondientes al tratamiento de neutralización del residuo de descarga inmediata producido por CVG-Bauxilum, muestra que ha sido identificada como M1. Del mismo modo se presentan los resultados del tratamiento de las muestras producidas a partir de la filtración de M1, denominadas licor cáustico (LC) a la fracción líquida y lodo rojo (LR) para la fracción sólida.

5.1 RESULTADOS DE PH

A continuación serán presentados y discutidos los resultados de pH de los lodos rojos, del licor cáustico y la muestra M1, así como la variación del mismo al ser tratadas las muestras con salmueras marinas.

5.1.1. VARIACIÓN DE pH AL TRATAR LOS LODOS ROJOS CON SALMUERAS MARINAS

El pH obtenido para los lodos rojos fue de 12,5 y los datos relacionados a las variaciones de pH al tratar la muestra con salmueras marinas en diferentes relaciones LR/SM en g/mL pueden ser observados en la figura 6. Nótese que es posible obtener un valor de pH cercano a las 7 unidades empleando una relación LR/SM de 50/25(g/ml). Por otra parte, en relación a la neutralización con agua de mar Fernandes (2012) realiza el tratamiento de neutralización de lodos rojos provenientes de CVG-Bauxilum y obtiene una disminución de 2 unidades de pH empleando una relación LR/Agua de mar 5/25 (g/mL). En este sentido, este estudio revela que la eficiencia de las salmueras marinas en el tratamiento de neutralización de este sólido es mayor, en comparación con el tratamiento con agua de mar, ya que con la utilización de salmueras marinas se logró obtener una disminución de hasta 5 unidades de pH en la muestra tratada, empleando una mayor relación LR/SM.

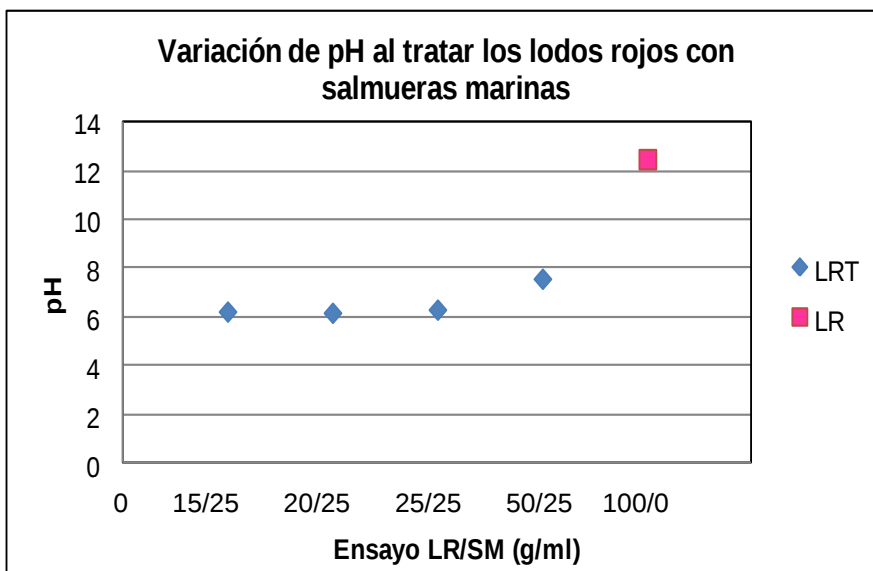


Figura 6. Variaciones de pH al tratar la muestra de lodos rojos con salmueras marinas.

5.1.2. VARIACIÓN DE pH AL TRATAR EL LICOR CÁUSTICO CON SALMUERAS MARINAS

El pH del licor cáustico asociado a la muestra M1 fue de 13,81 y las variaciones en el mismo una vez tratada la muestra con salmueras marinas en distintas proporciones, pueden ser observadas en la figura 7, estos resultados indican que con el tratamiento, es posible lograr al igual que en el caso de la fracción sólida (LR), una disminución del pH de hasta 5 unidades pero en este caso empleando una relación LC/SM de 100/25(ml/ml).

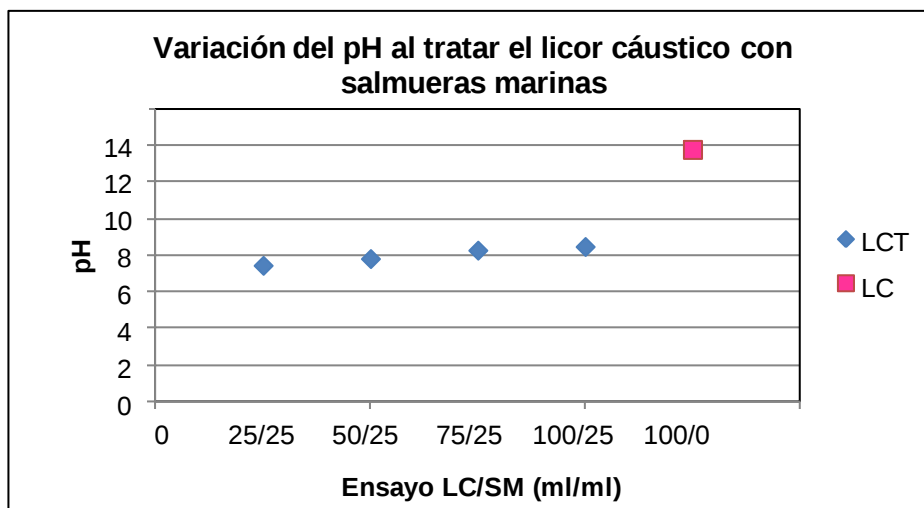


Figura 7. Variaciones de pH al tratar la muestra de licor cáustico con salmueras marinas.

5.1.3. VARIACIÓN DE pH AL TRATAR LA MUESTRA M1 CON SALMUERAS MARINAS

Los datos relacionados a los cambios en el pH al tratar la muestra 1 pueden ser observados en la figura 8, nótese que es posible obtener un valor de pH cercano a las 8 unidades empleando una relación M1/SM de 100/25(ml/ml), lo cual es un valor aceptable si se pretende reutilizar este residuo, basándonos en los criterios de calidad admisibles para la preservación de la flora y la fauna. Además, considerando la Ley de residuos y desechos industriales publicada en Gaceta Oficial en noviembre de 2004. Los resultados permiten proponer la relación 100/25 como óptima y probar que la neutralización con salmueras marinas es más eficiente en comparación con la neutralización con agua de mar, ya que con cantidades menores de salmueras marinas es posible neutralizar cantidades mayores del residuo, esto implica en el caso de Venezuela menores costos de transporte de salmueras marinas desde las costas de oriente hasta la planta procesadora de alúmina en Puerto Ordaz, en comparación con los costos de transporte que generaría el agua de mar.

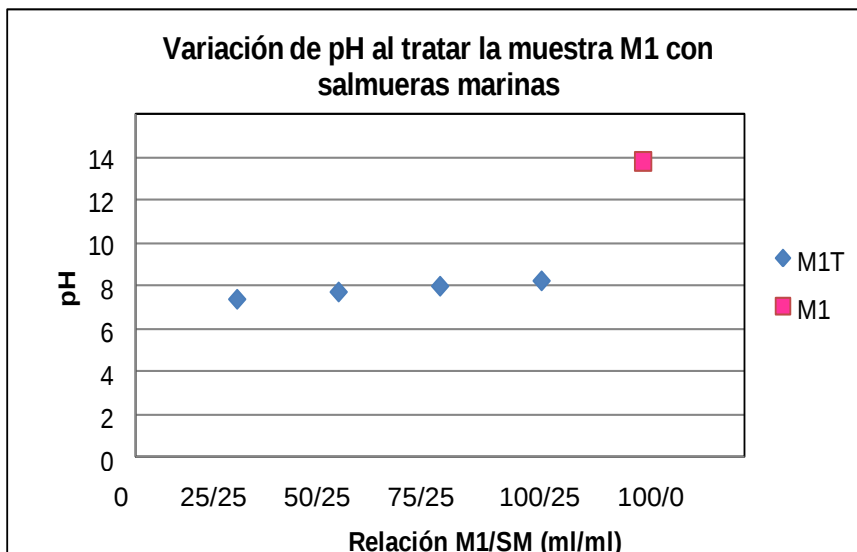


Figura 8. Variaciones de pH al tratar la muestra M1 con salmueras marinas.

5.2 RESULTADOS DE ALCALINIDAD

A continuación serán presentados y discutidos los resultados de alcalinidad del licor cáustico y la muestra M1, así como la variación de la misma al ser tratadas las muestras con salmueras marinas.

5.2.1 VARIACIÓN DE LA ALCALINIDAD AL TRATAR EL LICOR CÁUSTICO CON SALMUERAS MARINAS

La alcalinidad correspondiente al licor cáustico y de las muestras producto de su tratamiento con salmueras marinas, pueden ser observadas en la tabla 14 los resultados indican que es posible disminuir la alcalinidad del licor cáustico empleando salmueras marinas, esto puede ser ocasionado por la precipitación de carbonatos e hidroxycarbonatos del tipo hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Tabla 14. Valores de alcalinidad al tratar el licor cáustico con salmueras marinas.

Muestra	Alcalinidad total mg/L ($\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$)
LC	37440
LC/SM 25/25	15360
LC/SM 50/25	19200
LC/SM 75/25	21600
LC/SM 100/25	25200

La variación de la alcalinidad puede ser mejor apreciada en la figura 9, donde se observa que a mayor cantidad de licor cáustico empleado durante el ensayo la alcalinidad total aumenta, los resultados son cónsonos con los obtenidos para el pH de estas muestras, donde la tendencia indica que a mayor cantidad de licor cáustico empleado durante el ensayo, el valor de pH es mayor. Este comportamiento puede ser atribuido a la naturaleza alcalina del licor cáustico la cual conlleva a un aumento progresivo en los resultados de alcalinidad a medida que la cantidad de licor cáustico empleada es mayor.

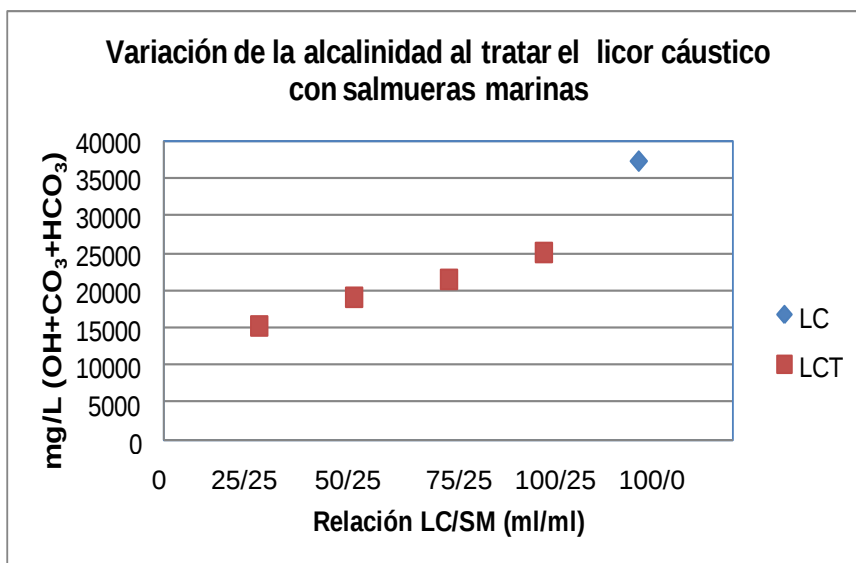


Figura 9. Variación de la alcalinidad al tratar el licor cáustico con salmueras marinas.

5.2.2 VARIACIÓN DE LA ALCALINIDAD AL TRATAR LA MUESTRA M1 CON SALMUERAS MARINAS

La alcalinidad correspondiente a la muestra M1 y las muestras producto de su tratamiento con salmueras marinas, pueden ser observadas en la tabla 15. Los resultados son similares a los obtenidos para el licor cáustico sin tratar y muy superior al de la muestra M1, lo que sugiere que no hay una mejora en la mezcla M1/SM desde el punto de vista de disminuir la alcalinidad, esto tiene sentido si consideramos que tanto la muestra M1, la cual consta de lodo rojo y licor cáustico, como las salmueras marinas presentan alcalinidades elevadas.

Tabla 15. Valores de alcalinidad al tratar la muestra M1 con salmueras marinas.

Muestra	Alcalinidad total mg/L ($\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$)
M1/SM 25/25	25214
M1/SM 50/25	32417
M1/SM 75/25	34217
M1/SM 100/25	37817
M1/SM 100/0	20570

La variación de la alcalinidad puede ser apreciada mejor en la figura 10, donde se observa que a mayor cantidad de M1 empleada durante el ensayo la alcalinidad total aumenta hasta alcanzar un valor de 37817 mg/L de ($\text{OH}^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^-$) en la relación M1/SM 100/25(ml/ml).

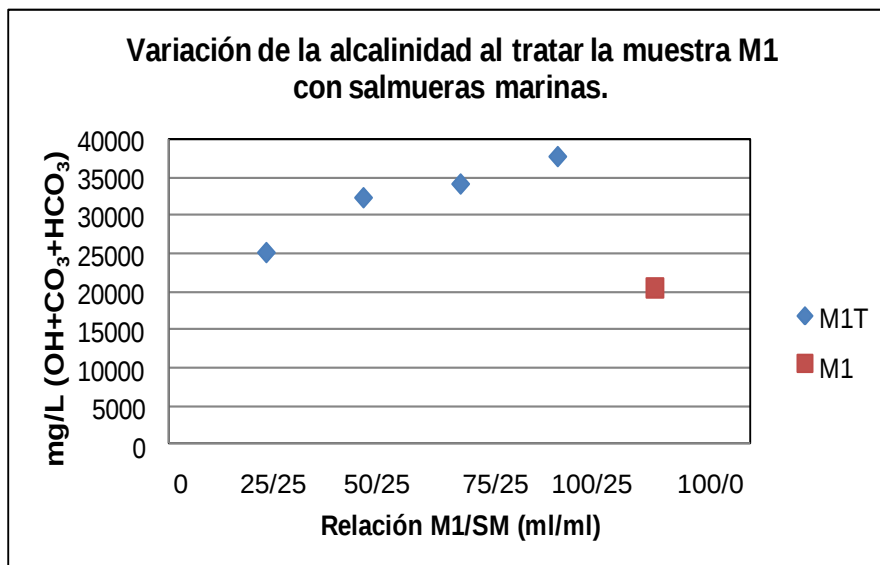


Figura 10. Variación de la alcalinidad al tratar la muestra M1 con salmueras marinas.

5.3 RESULTADOS DE CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Los resultados obtenidos para la conductividad eléctrica pueden ser observados en las tablas 16 y 17, cabe destacar que para las muestras sólidas correspondientes a lodos rojos y lodos rojos tratados, los resultados de conductividad eléctrica en todos los casos fueron cercanos a los 0 mS/cm es por ello que no son reportados.

5.3.1 VARIACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA AL TRATAR EL LICOR CÁUSTICO CON SALMUERAS MARINAS

La conductividad eléctrica del licor cáustico fue de 80,2 mS/cm y el producto del tratamiento con salmueras marinas genera conductividades eléctricas por encima de este valor en todos los casos (Ver tabla 16); sin embargo, las muestras producto del tratamiento del licor cáustico muestran una tendencia entre ellas, indicando que a mayor cantidad de licor cáustico, menor conductividad eléctrica. Ante este hecho, es importante mencionar que experimentalmente es observada la formación de un

precipitado, el cual aumenta en cantidad a medida que la relación LC/SM es mayor. En relación a lo anterior se puede inferir que el precipitado está incorporando iones móviles en su estructura, disminuyendo así la conductividad de las muestras de licor cáustico tratado (LCT).

Tabla 16. Valores de conductividad eléctrica al tratar el licor cáustico con salmueras marinas.

Muestra	Conductividad mS/cm
LC	80,2
LC/SM 25/25	148,5
LC/SM 50/25	123,3
LC/SM 75/25	99,3
LC/SM 100/25	93,2

5.3.2 VARIACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA AL TRATAR LA MUESTRA M1 CON SALMUERAS MARINAS

Las muestras M1 tratadas (M1T) presentan una disminución en la conductividad eléctrica, los resultados pueden observarse en la tabla 17. En comparación con el tratamiento de la muestra de LC, podemos decir que el tratamiento de la muestra M1 genera conductividades eléctricas inferiores para todos los ensayos, este hecho puede indicar que la presencia del sólido (LR) en la muestra M1 contribuye a la inmovilización de los iones que estaban presentes en la solución, ocasionando una disminución en la capacidad para conducir la electricidad.

Tabla 17. Valores de conductividad eléctrica al tratar la muestra M1 con salmueras marinas.

Muestra	Conductividad mS/cm
M1	61,3
M1/SM 25/25	60,3
M1/SM 50/25	59,3
M1/SM 75/25	50,4
M1/SM 100/25	43,2

5.4 DETERMINACIÓN ELEMENTAL DE Na, K, Mg Y Ca

La técnica empleada para determinar la concentración de los elementos Na y K fue EEA-llama, mientras que para la determinación de Mg y Ca la técnica empleada fue EAA-llama, mediante un instrumento marca Perkin Elmer, modelo 200. Las condiciones de trabajo y el rango espectral abarcado son presentadas en los apéndices. Para realizar los análisis fue necesario realizar un gran número de diluciones a las muestras las cuales pueden ser observadas en los apéndices M, Ñ, P y R al igual que los resultados de la precisión y exactitud de la metodología. Los parámetros estadísticos fueron obtenidos mediante análisis por triplicado de la muestra LR/SM 50/25(g/mL) la cual fue seleccionada aleatoriamente, la exactitud fue evaluada mediante el uso de una muestra de agua francesa de marca comercial Evian, dicha muestra presenta valores conocidos de los elementos de interés, por lo cual fue implementada como material de referencia.

5.4.1 DETERMINACIÓN ELEMENTAL DE Na

- **Determinación elemental de Na en las muestras de lodos rojos tratados con salmueras marinas**

El tratamiento de los lodos rojos con salmueras marinas se realizó mediante la mezcla y posterior evaporación del líquido generado, ya que al realizar la mezcla, la formación de una pasta imposibilitaba el proceso de filtración. Por esta razón este ensayo no permite

establecer la forma en que el Na está siendo incorporado a los lodos rojos, solo es posible establecer la concentración de Na total obtenida al secar la muestra. Como se observa en la figura 11, los porcentajes obtenidos corresponden al producto de mezclar SM y LR en las distintas proporciones estudiadas y no representan movilización de ningún tipo (ver apéndice T).

Por otro lado, los ensayos de neutralización realizados para el licor cáustico revelan la precipitación de un compuesto identificado como el mineral halita (NaCl), por lo que se hace evidente que parte de este Na precipita producto de la interacción de los lodos rojos con las salmueras marinas y no solo producto de la evaporación.

El espectro obtenido utilizando la técnica de difracción de rayos X (ver figura 22) para la muestra de lodos rojos sin tratamiento, no presenta ninguna señal asociada con minerales de Na, mientras que el espectro obtenido para la muestra de lodos rojos tratados indica, como se mencionó anteriormente, que la presencia de Na está asociada con un compuesto identificado como el mineral halita (NaCl).

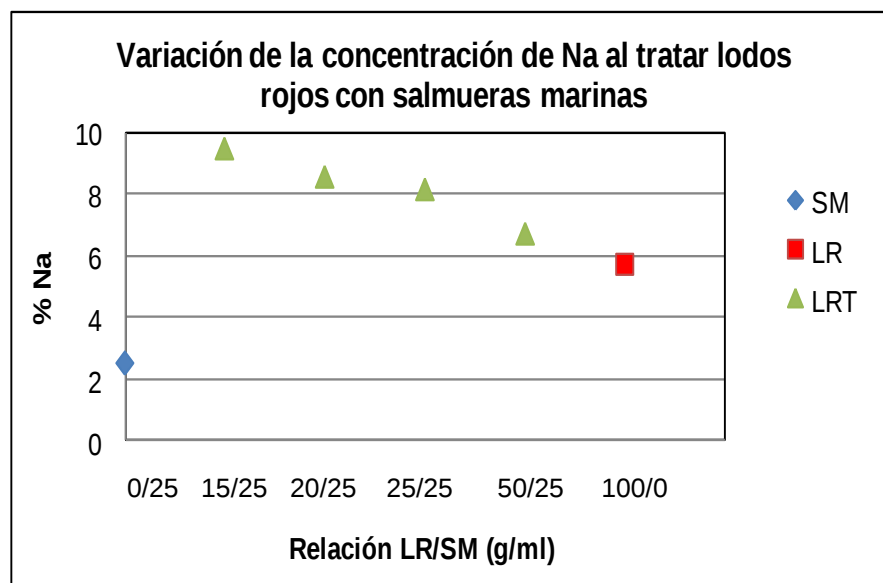


Figura 11. Concentración de Na en las muestras de Lodos Rojos y Lodos Rojos tratados con salmueras marinas.

- **Determinación elemental de Na en las muestras de licor cáustico tratado con salmueras marinas**

Dado que el ensayo anterior no permitía establecer la dinámica en la interacción LR/SM se realizaron ensayos de neutralización con la fracción líquida producto de la filtración de la muestra M1 que como se mencionó anteriormente está constituida por lodos rojos y licor cáustico.

El resultado de los análisis químicos para Na de la fracción líquida y sólida, productos del tratamiento del licor cáustico con salmueras marinas, puede ser observado en la figura 12, donde también se encuentran las concentraciones correspondientes al licor cáustico (LC) y las salmueras marinas (SM). Las concentraciones de Na en la fracción líquida disminuyen a medida que aumenta la cantidad de licor cáustico usada en el ensayo desde un valor de 1,3% en la relación 25/25 hasta 1,9% en la relación 100/25, este hecho puede ser atribuido a un proceso de dilución, ya que el licor cáustico presenta una concentración de Na inferior a la que está presente en las salmueras marinas. Por otro lado, la concentración de Na en el sólido precipitado muestra un comportamiento inverso, incrementando a medida que aumenta la proporción de licor cáustico, indicando precipitación creciente de fases sólidas que incorporan este elemento.

El análisis mediante difracción de rayos X, indica la presencia de un compuesto identificado como halita (NaCl) (ver figura 24), esto sugiere que parte del Na está siendo inmovilizado en esta fase mineral. De este modo, el aumento en la concentración de Na puede ser fácilmente entendido, debido a que la salmuera marina aporta suficiente ión cloruro para precipitar NaCl a medida que se incorpora Na a la mezcla, por medio del licor cáustico.

Es importante resaltar el comportamiento que muestra la fracción sólida correspondiente a la relación LC/SM 100/25(ml/ml), debido a que presenta una disminución de Na, esto no es lo esperado, pues este valor debería ser mayor o

ligeramente menor en caso de que el ión Cl^- haya sido agotado, al punto de que el producto $[\text{Na}^+][\text{Cl}^-]$ ya no supere el K_{ps} del NaCl . Por otra parte, será observado en la discusión para Mg que en este ensayo LC/SM 100/25(ml/ml), se observa un aumento importante en la concentración de este elemento, lo que indica precipitación de nuevas fases que incorporan Mg en su estructura cristalina, lo que puede explicar la disminución relativa del Na como consecuencia de la formación de compuestos ricos en Mg.

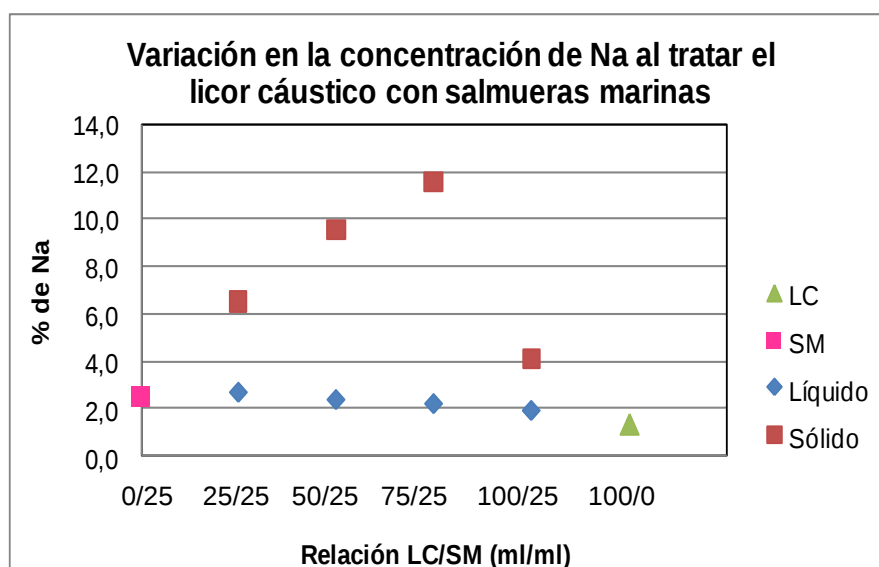


Figura 12. Concentración de Na en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento del licor cáustico con salmueras marinas.

- **Determinación elemental de Na en la muestra M1 tratada con salmueras marinas**

Las concentraciones de Na al tratar la muestra 1 con salmueras marinas presenta una ligera disminución en la fracción líquida a medida que se incrementa la cantidad de muestra M1 empleada en el ensayo. La relación M1/SM 100/25(ml/ml) presenta una concentración de Na de aproximadamente el 2% y ha sido propuesta como óptima ya que además de presentar una disminución en la concentración de Na, también presenta una disminución del pH lo que es favorable desde el punto de vista ambiental o en el

caso de que se pretenda reutilizar el líquido en los procesos industriales de planta, obteniéndose un material con características más adecuadas para su almacenamiento o posterior utilización.

Por otro lado, el Na es incorporado a la fase sólida por un compuesto identificado como el mineral halita (NaCl), tal como lo muestra el espectro de rayos X (ver figura 26). Esta incorporación de Na en el sólido es desfavorable si se considera la posibilidad de usar estos lodos en procesos de revegetación debido a que puede causar salinización de los suelos tal como lo indican Fernandes (2012) y Barrantes (2011) siendo este uno de los problemas más importantes en la agricultura, pues las elevadas concentraciones de Na limitan severamente la producción de cultivos alterando la homeostasis de cationes esenciales y microelementos en las plantas (Kudo *et al.*, 2010).

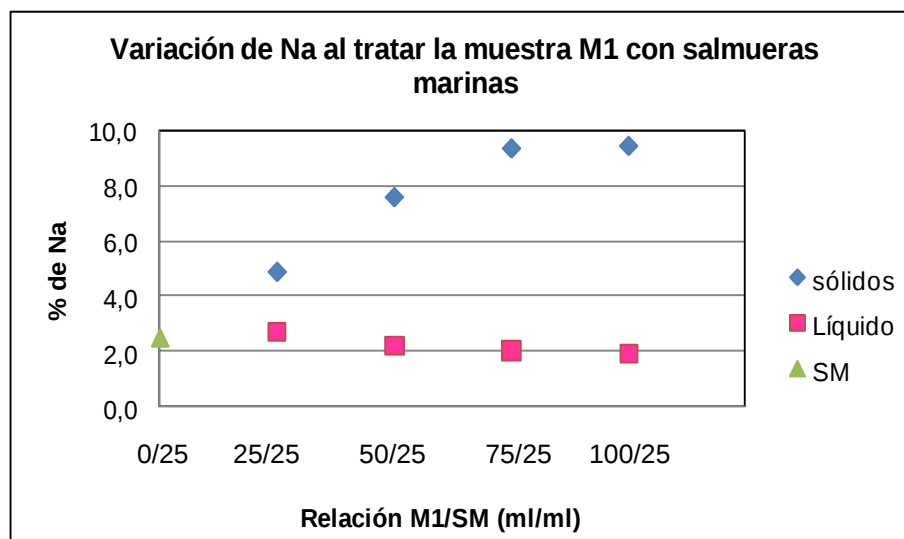


Figura 13. Concentración de Na en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento de la muestra M1 con salmueras marinas.

- **Coeficiente de partición para el Na**

Considerando la cantidad de Na total presente en el licor cáustico, en conjunto con el Na presente en el lodo rojo, una vez realizado el tratamiento con salmueras marinas de

la muestra M1, es posible determinar el coeficiente de partición para este elemento. Los resultados se presentan en la tabla 18, la inspección de estos valores sugiere que el coeficiente de partición K para $\text{Na}^{\text{LR/LC}}$ es superior a 1 indicando una notable preferencia del elemento por la fase sólida denominada como lodos rojos (LR).

Tabla 18. Coeficiente de partición de Na en la muestra M1T.

M1/SM	% Na Sólido	% Na Líquido	Coeficiente de partición k para el Na
25/25	4,9	2,7	1,8
50/25	7,6	2,2	3,4
75/25	9,3	2,1	4,5
100/25	9,4	2,0	4,8

5.4.2 DETERMINACIÓN ELEMENTAL DE Mg

- **Determinación elemental de Mg en las muestras de lodos rojos tratados con salmueras marinas**

La figura 14 indica la concentración de Mg total, producto del tratamiento de los lodos rojos con salmueras marinas y posterior evaporación. Como era de esperarse hay un aumento en la concentración a medida que la cantidad de salmueras marinas es mayor con relación al sólido, debido a que el resultado obtenido hace referencia a la concentración de Mg total y la tendencia gobernada por dilución de las salmueras marinas al añadir el lodo rojo.

El valor inicial para el lodo rojo sin tratamiento se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica utilizada (1ppm), mientras que para la relación LR/SM 15/25(g/mL) esta concentración alcanza el 3% y disminuye de manera lineal hasta la relación 50/25 donde la concentración es de 1,2%. El espectro de difracción de rayos X indica que el Mg puede estar siendo incorporado a la fase sólida formando compuestos como fosfato complejo de calcio-magnesio y hierro, además de sulfato de magnesio

hidratado (Ver figura 23). Sin embargo, no se descarta la posibilidad que estos compuestos precipitados sean producto de la evaporación de las salmueras marinas. Llama la atención que no se observan en este espectro fases como las hidrotalcitas ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) reportadas por Menzies *et al.* (2004) y Palmer *et al.* (2004); esto puede atribuirse a una mayor estabilidad del fosfato reportado en relación a las hidrotalcitas o que la señal de la hidrotalcita se encuentra opacada por el resto de los compuestos presentes, tal como es el caso para la muestra de LC/SM que es discutido mas adelante.

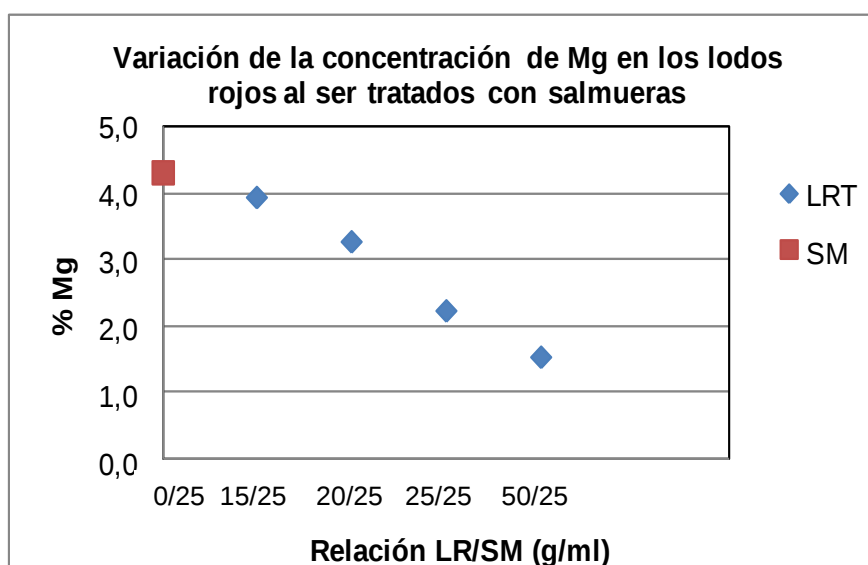


Figura 14. Concentración de Mg en el lodo rojo tratado con salmueras marinas.

- **Determinación elemental de Mg en las muestras de licor cáustico tratado con salmueras marinas**

Los resultados obtenidos por la interacción de las salmueras marinas con el licor cáustico pueden ser observados en la figura 15, la inspección de estos valores indican una disminución en la concentración de Mg en la fracción líquida lo que puede atribuirse a una dilución al incrementar la cantidad de licor cáustico, el cual no contiene valores detectables de Mg, o puede ser atribuido a que el Mg está siendo inmovilizado formando un compuesto del tipo hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), lo que puede

apoyar los planteamientos realizados en diferentes investigaciones (Hanahan *et al.*, 2004; Menzies *et al.*, 2004; Palmer *et al.*, 2008; Johnson *et al.*, 2010). Sin embargo, la presencia de cloruro de sodio (NaCl) en la muestra impide la visualización de la señal de hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) en el espectro de rayos X, por lo que fue necesario realizar un lavado de las muestras con agua destilada, para retirar el cloruro de sodio y volver a realizar el análisis, el espectro obtenido puede ser observado en la figura 25 donde se observa claramente la señal de hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

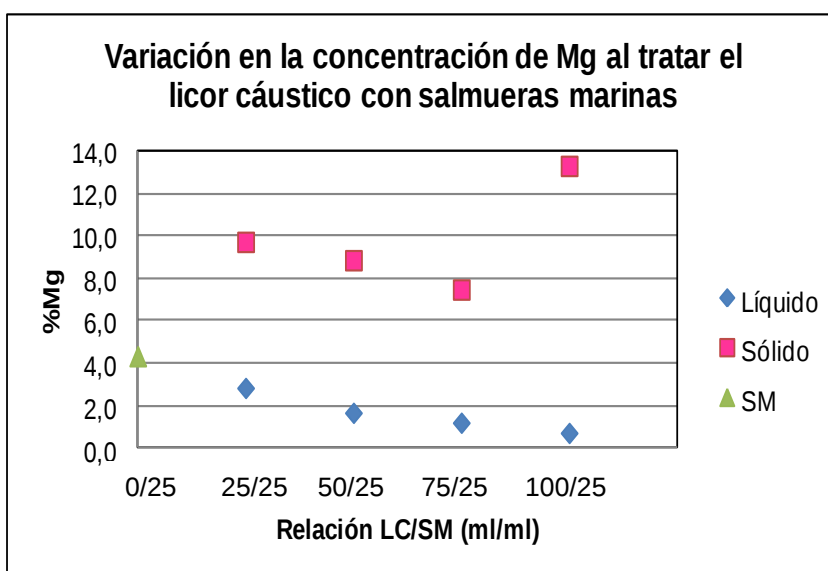


Figura 15. Concentración de Mg en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento de la muestra de LC con salmueras marinas.

- **Determinación elemental de Mg en la muestra M1 al ser tratada con salmueras marinas**

La figura 16 muestra una comparación de las concentraciones de Mg en la fracción líquida y la fracción sólida generada a partir del tratamiento de la muestra 1, nótese que las mayores concentraciones de Mg están presentes en la fracción sólida. El espectro de difracción de rayos X muestra la señal de un compuesto neoformado producto del

tratamiento de esta muestra con las salmueras marinas, este compuesto es identificado bajo la forma mineral de zafirina $((Al_5Mg_4)(Al_4Si_2)O_{20})$, aunque el espectro de rayos X coincide bastante bien con este mineral es importante señalar que las condiciones de formación relacionadas con altas temperaturas y presiones en ambientes ígneos y metamórficos hacen dudar de la presencia del mismo. En base a esto se infiere que pudiera tratarse de un mineral con una estructura muy parecida a la de la zafirina.

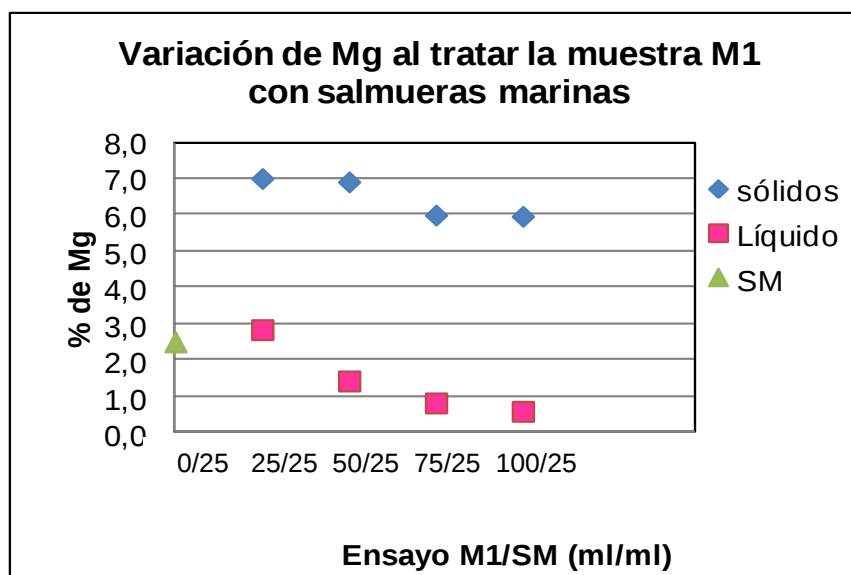


Figura 16. Concentración de Mg en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento de la muestra M1 con salmueras marinas.

- **Coeficiente de partición del Mg**

Los valores de concentración tanto de la fracción sólida como del líquido obtenido al tratar la muestra M1, permite estudiar el coeficiente de partición de magnesio para los diferentes ensayos, la tabla 19 muestra los resultados. La inspección de estos valores sugiere que el coeficiente de partición K para $Mg^{LR/LC}$ es superior a 1 en todos los casos, sugiriendo que la mayor afinidad de este elemento es hacia la fase sólida denominada como LR. Esta afinidad aumenta a medida que la cantidad de muestra agregada al ensayo es mayor. Es decir, que a mayor cantidad de muestra M1 es mayor la cantidad de Mg, proveniente de las salmuera marinas, que es inmovilizado en los

lodos rojos, formando fases minerales de Mg como la hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). La concentración de Mg en la fracción líquida permite inferir que para relaciones superiores a la M1/SM 100/25, sería posible neutralizar efectivamente, puesto que aún existe suficiente Mg disponible en la solución.

Tabla 19. Coeficiente de partición de Mg en la muestra M1T.

M1/SM	% Mg Sólido	% Mg Líquido	<i>Coeficiente de partición k para Mg</i>
25/25	7,0	2,8	2,5
50/25	6,9	1,4	4,9
75/25	6,0	0,8	7,3
100/25	6,0	0,6	10,2

5.4.3 DETERMINACIÓN ELEMENTAL DE Ca

- **Determinación elemental de Ca en las muestras de lodos rojos tratados con salmueras marinas**

La concentración de Ca en los diferentes ensayos disminuye una vez el lodo rojo es tratado con salmueras marinas, esto difiere a los tratamientos realizados por Fernandes (2012); Johnston *et al.* (2010) y Hanahan *et al.* (2004) quienes en sus tratamientos con agua de mar, obtienen un incremento en la concentración del Ca en el lodo rojo. La figura 17 muestra el comportamiento de este elemento al tratar los lodos rojos con salmuera marina, observándose que la concentración de calcio disminuye a medida que la cantidad de salmuera marina usada en el tratamiento es mayor, esta disminución puede ser atribuida a dilución o a una disminución relativa debido a la formación de nuevas fases minerales como halita, fosfatos, sulfatos y carbonatos.

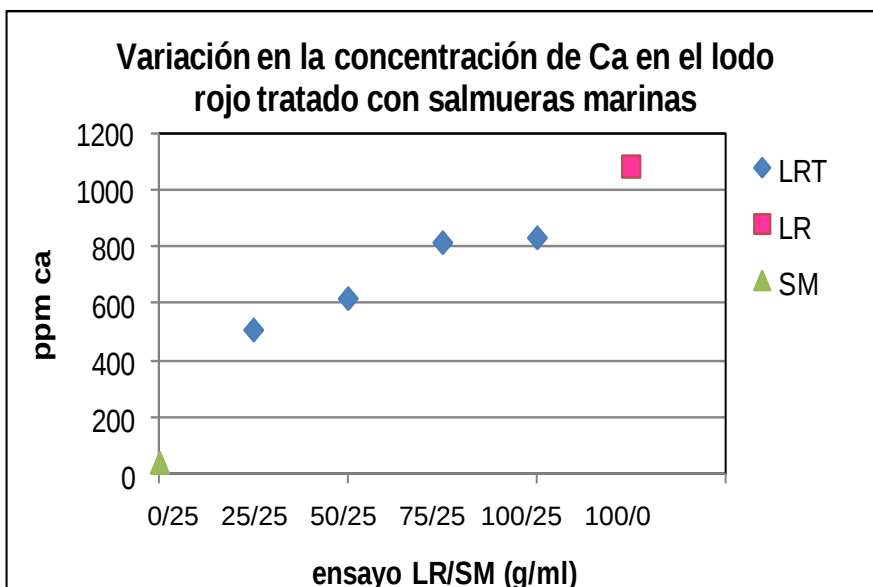


Figura 17. Concentración de Ca para las muestras de lodos rojos tratados y sin tratamiento.

- **Determinación elemental de Ca en las muestras de licor cáustico tratadas con salmueras marinas**

En la figura 18 es posible observar el aumento en la concentración de calcio en la fracción sólida producto del tratamiento del licor cáustico con salmueras marinas, esto sugiere que dicho elemento está siendo inmovilizado formando una nueva fase mineral tal como lo indican Johnston *et al.* (2010) y Hanahan *et al.* (2004) reportando la presencia de carbonatos CaCO_3 e hidroxycarbonatos de calcio del tipo $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, estas fases minerales no son identificadas en el espectro de rayos X posiblemente porque la concentración en la muestra es menor al 5%.

La concentración de Ca en la relación LC/SM 100/25 disminuye significativamente, esto puede ser atribuido, al igual que para el caso del Na a una disminución relativa producto de la precipitación en mayor proporción de compuestos tipo hidrotalcitas ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), lo cual ha sido demostrado en este estudio.

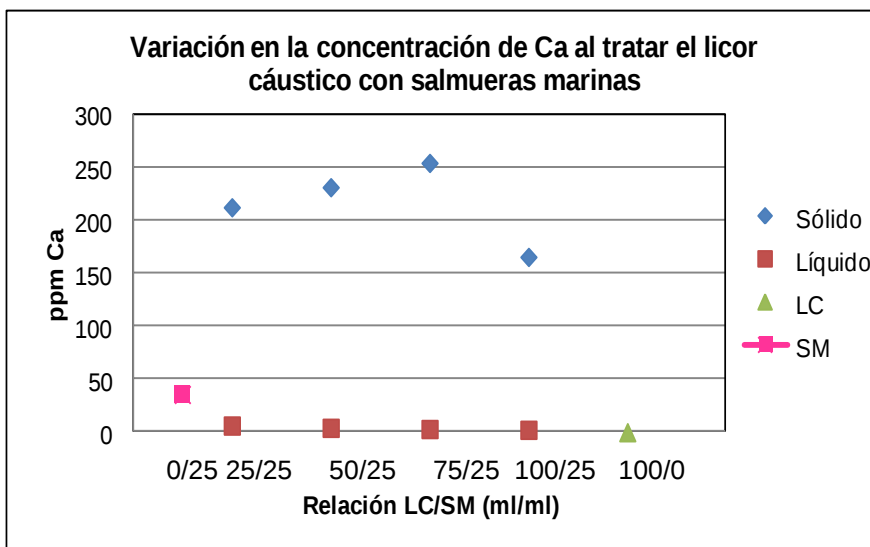


Figura 18. Concentración de Ca en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento del licor cáustico con salmueras marinas.

- **Determinación elemental de Ca en la muestra M1 tratada con salmueras marinas**

El comportamiento en la concentración de Ca al tratar la muestra M1 puede ser observado en la figura 19, donde la fracción sólida y líquida presentan un comportamiento similar. Por otro lado, las mayores concentraciones de Ca se encuentran en la fracción sólida, posiblemente debido a la formación de carbonatos e hidroxycarbonatos, tal como lo indican Hanahan *et al.* (2004) y Johnston *et al.* (2010) que no son identificados en el espectro de rayos X debido a las bajas concentraciones presentes.

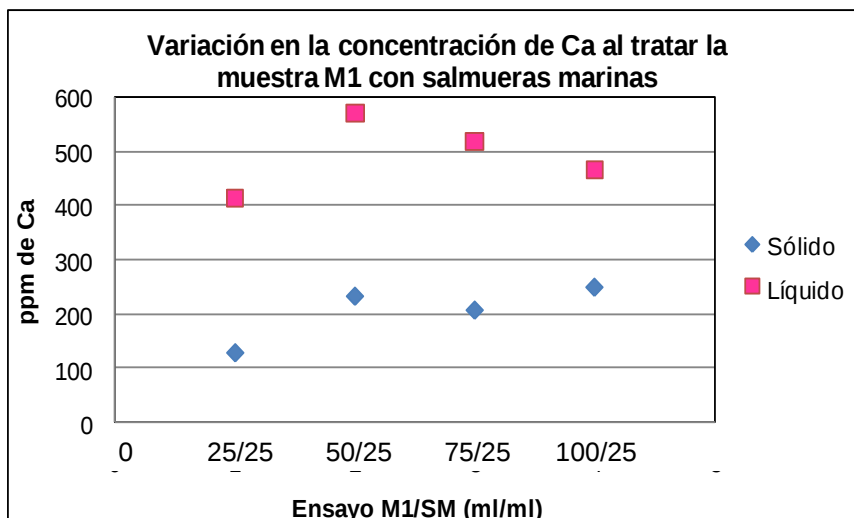


Figura 19. Concentración de Ca en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento de la muestra M1 con salmueras marinas.

- **Coeficiente de partición del Ca**

Los valores de concentración tanto de la fracción sólida como del líquido obtenido al tratar la muestra M1, permite estudiar el coeficiente de partición de calcio para los diferentes ensayos, la tabla 17 muestra los resultados, la inspección de estos valores sugiere que el coeficiente de partición K para $\text{Ca}^{\text{LR/LC}}$, es inferior a 1 en todos los casos sugiriendo que la preferencia del Ca es por la fase líquida denominada como LC; sin embargo, la afinidad por la fracción sólida aumenta hasta valores de 0,5 a medida que la cantidad de muestra usada en el ensayo es mayor en comparación con la cantidad de salmueras marinas. Estos valores corroboran que existe poca incorporación de Ca en la fracción sólida.

Tabla 20. Coeficiente de partición de Ca en la muestra M1T.

M1/SM	ppm Ca Sólido	ppm Ca Líquido	Coeficiente de partición k para Ca
25/25	129	413	0,3
50/25	233	571	0,4
75/25	208	520	0,4
100/25	250	467	0,5

5.4.4 DETERMINACIÓN ELEMENTAL DE K

Las concentraciones de K para los diferentes ensayos pueden ser observadas en las figuras 20 y 21, cabe destacar que los ensayos de LRT no presentan valores de concentración de K detectables para la técnica aplicada ($< 0,1\text{ppm}$).

- **Determinación elemental de K en las muestras productos del tratamiento del licor cáustico con salmueras marinas**

Las concentraciones de K para los diferentes ensayos pueden ser observadas en la figura 20, los resultados indican que la concentración de K disminuye en la fracción líquida a medida que se aumenta la cantidad de LC, por su parte el comportamiento para la fracción sólida es totalmente inverso, indicando que posiblemente el K está siendo inmovilizado formando una nueva fase mineral; sin embargo, estas fases minerales no logran ser identificadas mediante la técnica de difracción de rayos X, posiblemente porque la concentración en la muestra es inferior al 5%.

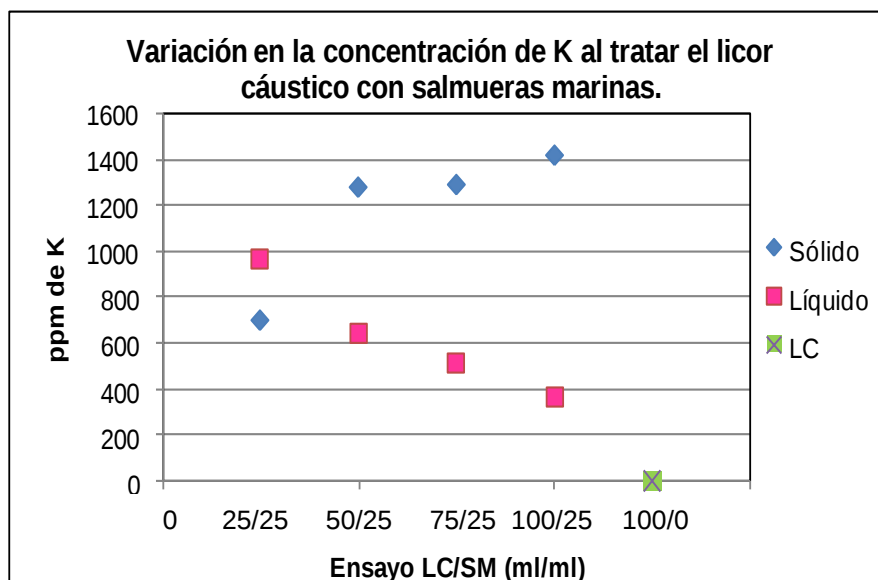


Figura 20. Concentración de K en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento del licor cáustico con salmueras marinas.

- **Determinación elemental de K en la muestra M1 al ser tratada con salmueras marinas**

La figura 21 muestra la variación en la concentración de K en el tratamiento de la muestra M1, donde la concentración disminuye significativamente en la fracción líquida a medida que aumenta la relación M1/SM, lo que puede deberse a que el K está siendo incorporado en la fracción sólida formando un nuevo compuesto o está siendo sorbido sobre la superficie del sólido; sin embargo, la concentración en el sólido presenta un aumento poco significativo.

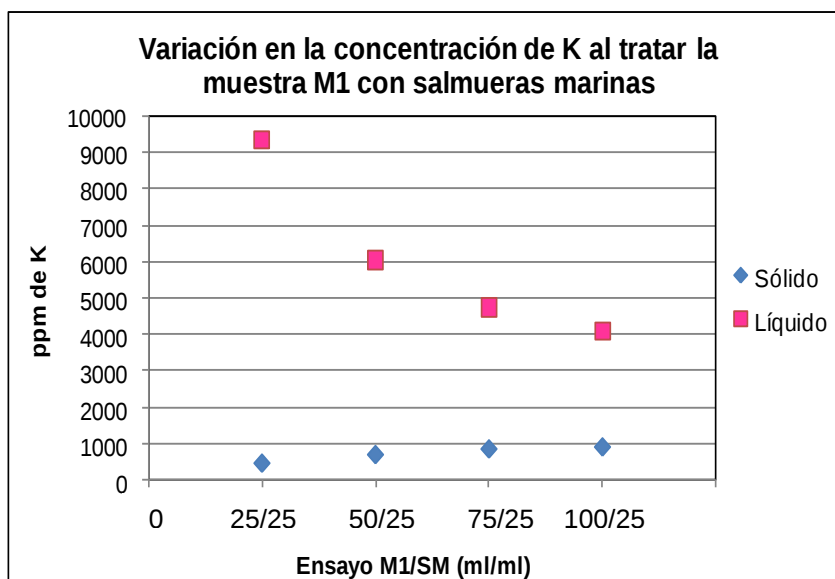


Figura 21. Concentración de K en las fracciones líquidas y sólidas producto del tratamiento de la muestra M1 con salmueras marinas.

- **Coeficiente de partición del K**

Los valores de concentración tanto de la fracción sólida como del líquido obtenido al tratar la muestra M1, permite estudiar el coeficiente de partición de este elemento para los diferentes ensayos, la tabla 17 muestra los resultados, la inspección de estos valores sugiere que el coeficiente de partición K para $K^{L/LC}$ es muy inferior a 1,

acercándose casi a valores de 0 lo que indica una notable preferencia del elemento por la fase líquida denominada como LC.

Tabla 21. Coeficiente de partición de K en la muestra M1T.

M1/SM	ppm K Sólido	ppm K Líquido	Coeficiente de partición k para K
25/25	493	9376	0,1
50/25	726	6072	0,1
75/25	880	4782	0,2
100/25	934	4135	0,2

5.5 RESULTADOS DEL ANÁLISIS MINERALÓGICO

El equipo empleado para la realización de los análisis mineralógicos fue un difractometro Bruker modelo D-8 advance, equipado con tubo de cobre y operado a condiciones de 35 Kv y 25 mA, a una velocidad de barrido de 3°/min.

El espectro de RX para los lodos rojos sin tratamiento (figura 22), indica la presencia de fases minerales como gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), cuarzo (SiO_2), hematita (Fe_2O_3) y anatasa (TiO_2); mientras que para los lodos rojos tratados se observa la incorporación de compuestos químicos, bajo la forma de minerales identificados como halita (NaCl), zafirina ($(\text{Al}_5\text{Mg}_4)(\text{Al}_4\text{Si}_2)\text{O}_{20}$), calcita (CaCO_3) y sulfato de magnesio hexahidratado ($\text{MgS}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (ver figura 23).

El espectro de RX correspondiente a la fracción sólida obtenida durante el tratamiento del licor cáustico con salmueras marinas, indica la formación de dos compuestos con estructuras minerales correspondientes a Halita (NaCl) y gibbsita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (ver figura 24). Es relevante que en este espectro no se observa ninguna señal correspondiente a minerales de Mg, a pesar que los análisis químicos para esta muestra arrojan una concentración del 10% para este elemento. Es por ello que fue realizado el lavado de la muestra con agua destilada, con la finalidad de disolver el

cloruro de sodio presente y concentrar la muestra en las otras especies minerales no solubles. Posteriormente la muestra fue analizada mediante difracción de RX, el espectro obtenido puede ser observado en la figura 25, donde se identifica claramente la señal de la hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$).

Finalmente el análisis mineralógico realizado a la fracción sólida producto del tratamiento de la muestra M1, indica la presencia de halita (NaCl), cuarzo (SiO_2), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), gohetita ($\text{FeO}(\text{OH})$), bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$), hematita (Fe_2O_3) y zafirina ($(\text{Al}_5\text{Mg}_4)(\text{Al}_4\text{Si}_2)\text{O}_{20}$) (ver figura 26). Sin embargo, por las condiciones de formación del mineral zafirina, puede inferirse que se trata de otro mineral con una estructura cristalina similar a la de la zafirina, por lo cual arroja una señal muy similar a la de este mineral. Por otro lado, como era de esperarse para esta muestra M1, la cual es compuesta de lodos rojos y licor cáustico, se observan los minerales obtenidos al tratar cada una de estas fases por separado; sin embargo, no se observa la señal de las hidrotalcitas ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), posiblemente por la misma causa que no se observó en el caso anterior para el licor cáustico tratado.

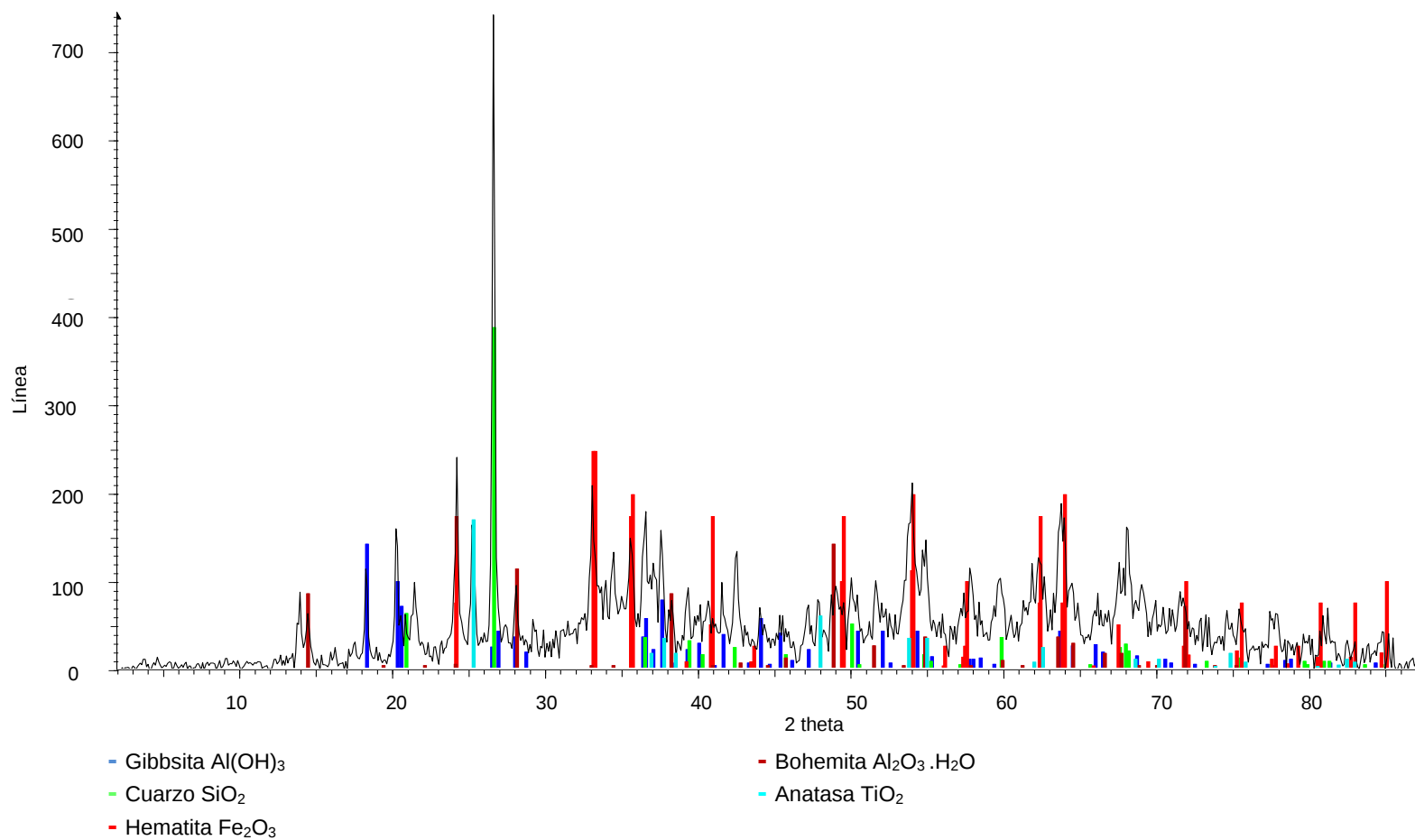


Figura 22. Espectro de difracción de RX para los lodos rojos.

Estudio de parámetros físicos, químicos y mineralógicos en residuos de la refinería de bauxita de Los Pijiguaos, antes y después de ser neutralizados con salmueras marinas.

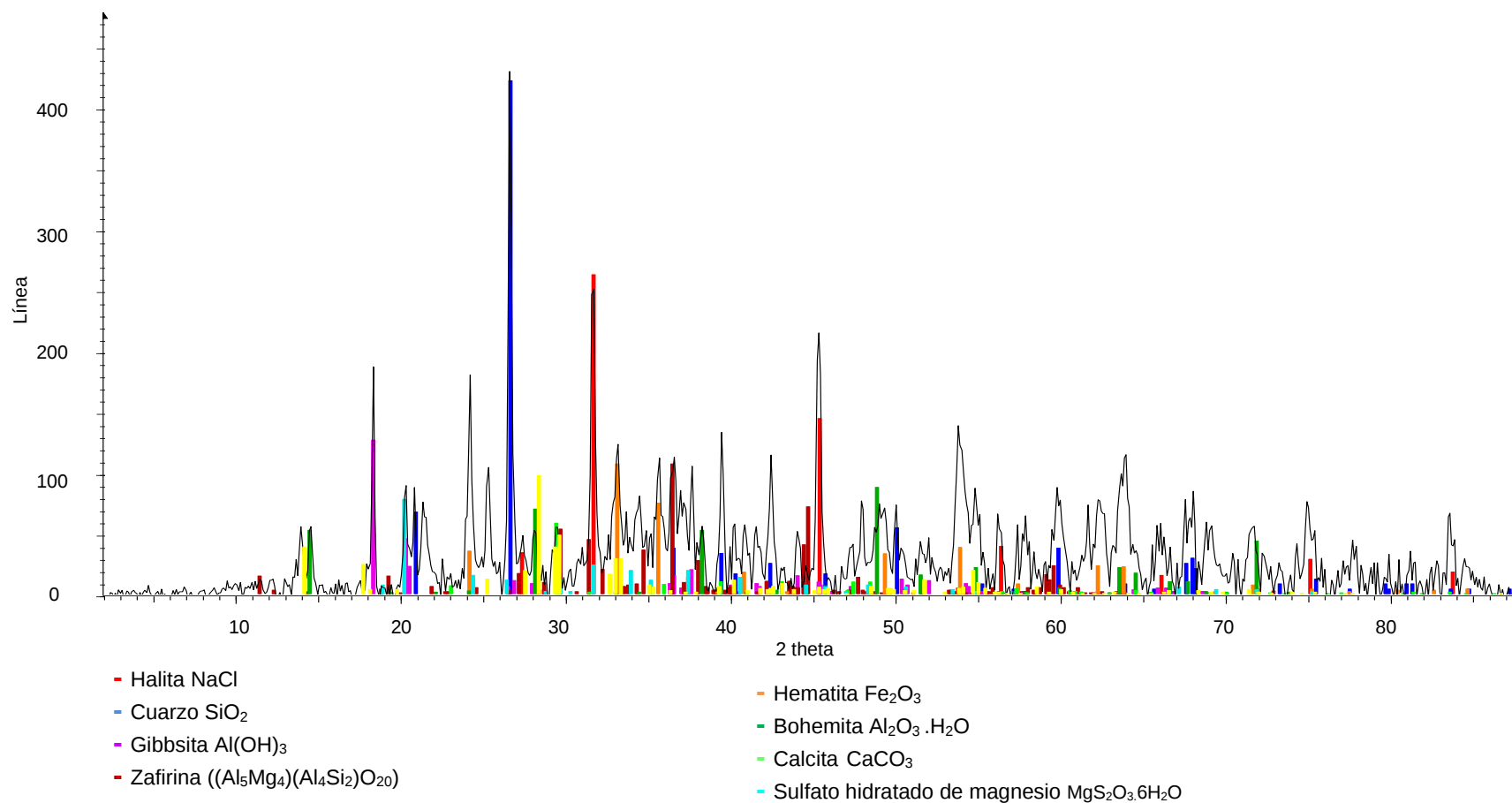


Figura 23. Espectro de difracción de RX para los lodos rojos tratados con salmueras marinas.

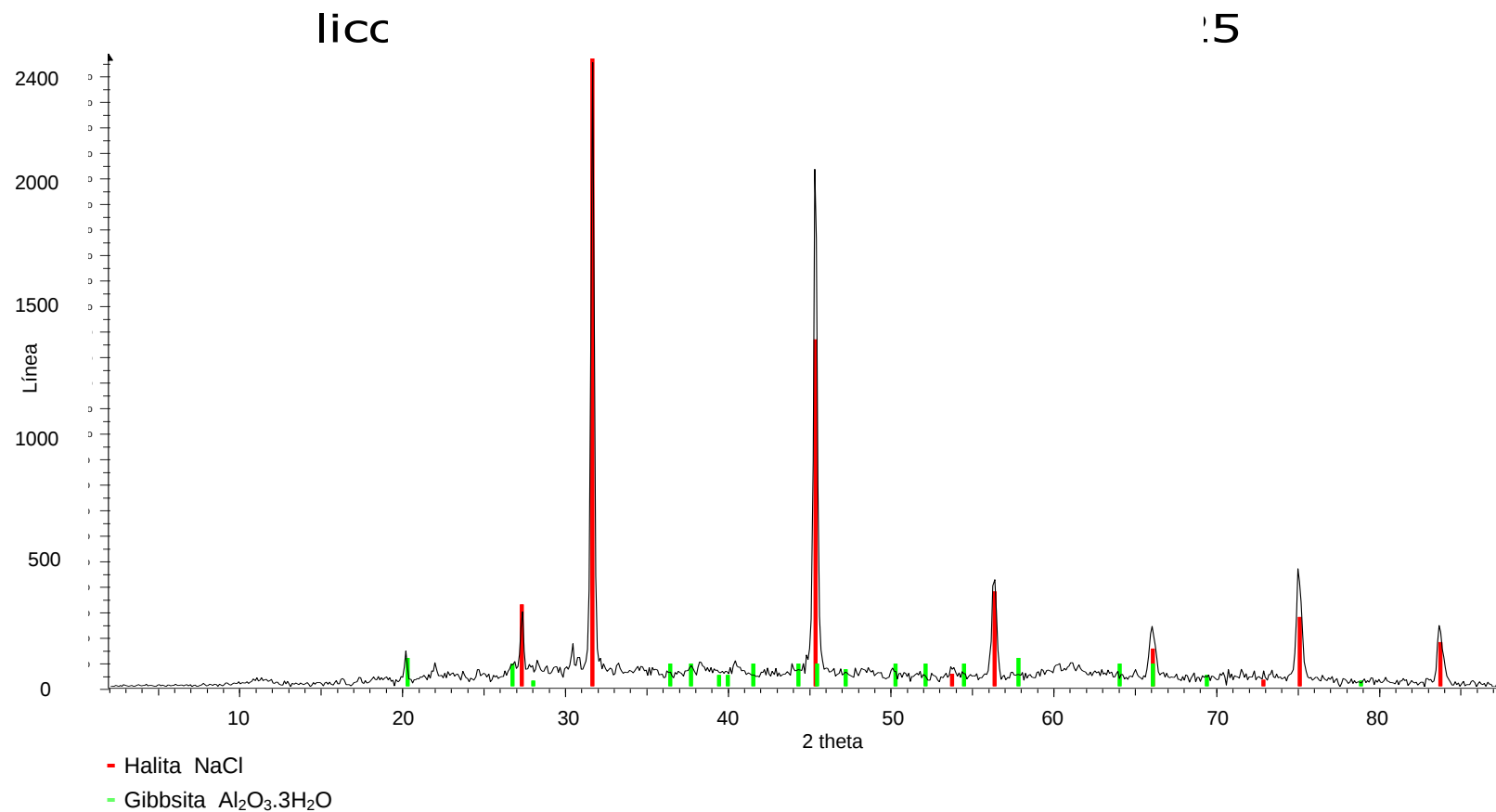


Figura 24. Espectro de difracción de RX el licor cáustico tratado con salmueras marinas.

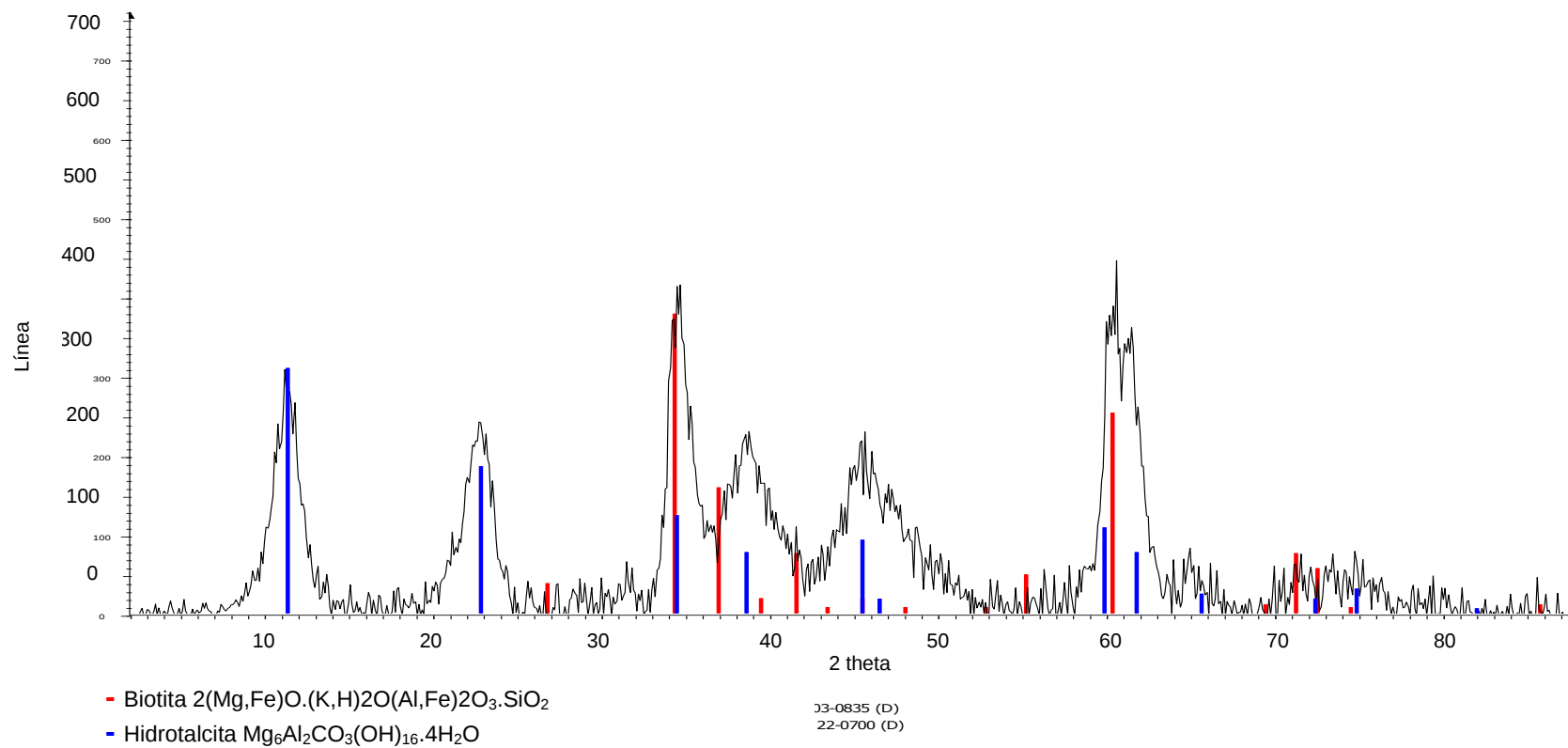


Figura 25. Espectro de difracción de RX para el licor cáustico tratado con salmueras marinas y posteriormente lavado con agua destilada.

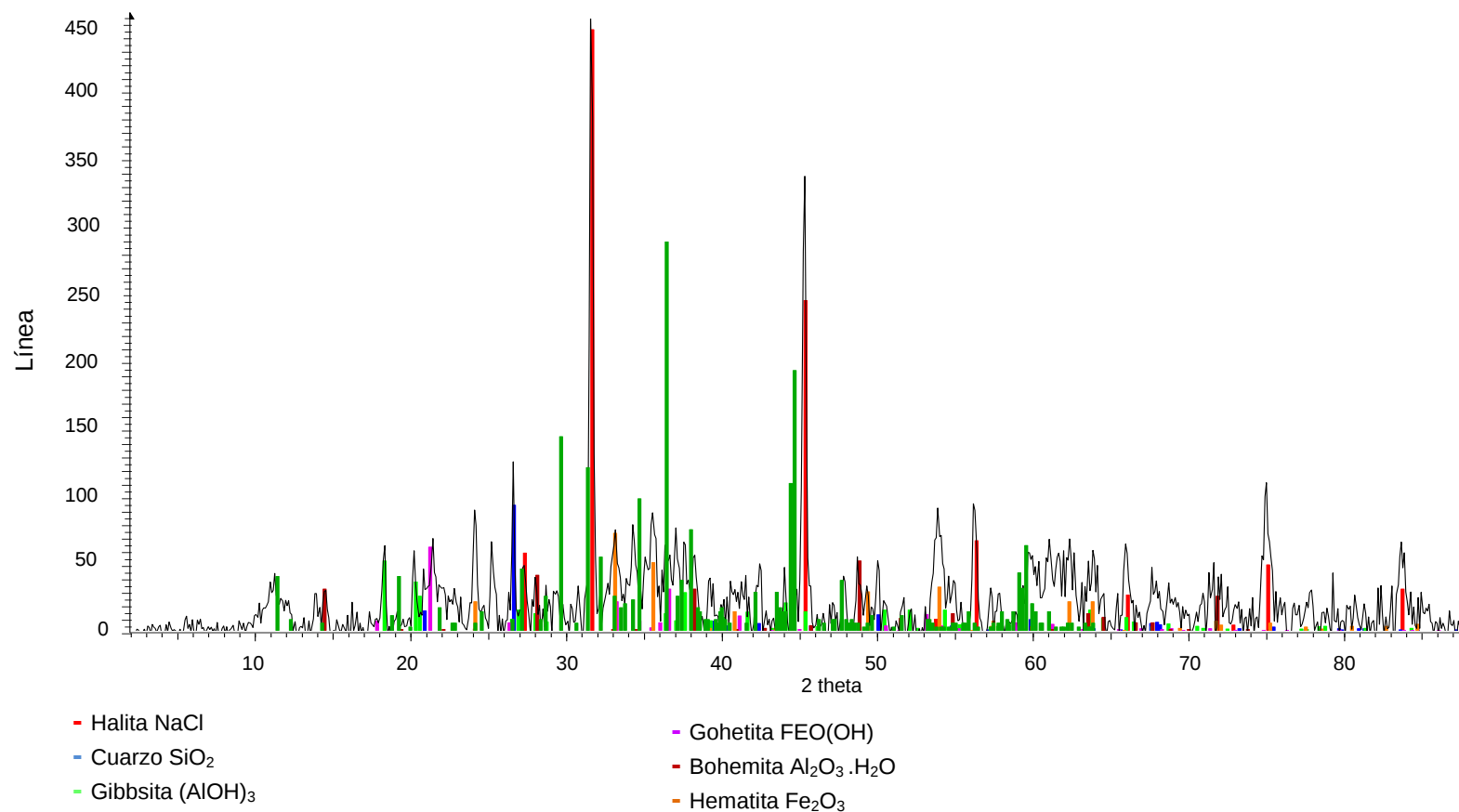


Figura 26. Espectro de difracción de RX para la muestra M1 tratada con salmueras marinas.

6. CONCLUSIONES

1. El uso de salmueras marinas en el tratamiento de neutralización del residuo de descarga inmediata producido por CVG-Bauxilum es efectivo. Obteniéndose que en una relación muestra/salmueras marinas de 4/1 es posible obtener un valor de pH cercano a las 8 unidades.
2. Se requieren aproximadamente 325.000 litros de salmueras marinas para neutralizar una producción estimada de 1.300.000 toneladas/mes de lodos rojos.
3. Al tratar el residuo de descarga inmediata producido por CVG-Bauxilum, la mayor parte del Na proveniente de las salmueras marinas es incorporado a la fracción sólida, bajo la forma principal del mineral halita (NaCl), indicando una notable preferencia del elemento por esta fracción denominada como lodos rojos (LR).
4. Al tratar el residuo de descarga inmediata producido por CVG-Bauxilum, la mayor parte del Mg proveniente de las salmueras marinas es incorporado a la fracción sólida, como un compuesto identificado como hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), indicando una notable preferencia del elemento por esta fracción denominada como lodo rojo (LR).
5. El coeficiente de partición K para $K^{\text{LR/LC}}$ es muy inferior a 1, acercándose casi a valores de 0 lo que indica una notable preferencia del elemento por la fase líquida denominada como licor cáustico (LC).
6. El coeficiente de partición K para $\text{Ca}^{\text{LR/LC}}$, es inferior a 1 en todos los casos sugiriendo que la preferencia de este elemento es por la fase líquida denominada como licor cáustico (LC).
7. La neutralización con salmueras marinas genera compuestos, identificados como los minerales halita (NaCl), hidrotalcita ($\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), calcita (CaCO_3) y sulfato de magnesio hidratado ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

7. RECOMENDACIONES

- 1- Realizar ensayos pilotos de neutralización del residuo de descarga inmediata producido por CVG-Bauxilum a escala de toneladas, con la finalidad de comparar la efectividad de la neutralización con los resultados obtenidos a escala de laboratorio.
- 2- Realizar análisis mineralógicos empleando microscopio óptico y lupa, a la fracción sólida de lodos rojos y lodos rojos tratados con salmueras marinas, con la finalidad de identificar fases minerales que se encuentren en concentraciones menores al 5%.

8. BIBLIOGRAFÍAS

- Altundogan S. Altundogan S. Tümen, F y Bildik, M. (2000), "Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud", Waste Management, 20, 761-767.
- Antunes, M. Da Conceicao, F y Navarro, G. (2011). Caracterização da Lama Vermelha Brasileira (Resíduo do Refino da Bauxita) e Avaliação de suas Propriedades para Futuras Aplicações: cleaner production initiatives and challenges for a sustainable world. International workshop advances in cleaner production, mayo 18th-20ndth.
- Barrantes, J. (2011) Estudio de los lixiviados del lodo rojo usando yeso para su neutralización y la evaluación de su toxicidad mediante la germinación de semillas de *lycopersicon esculentum* (tomate). Trabajo especial de grado. Universidad central de Venezuela, Facultad de Ciencias Escuela de Química, Caracas.
- Brunori, C. Cremisini, C. D'Annibale, L. Massanisso, P y Pinto, V. (2005a). A kinetik study of trace element leachability from abandoned-mine-polluted soil treated with SS-MSW compost and red mud. Comparison with results from sequential extraction. Analytical Bioanalytical Chemistry, 181, 1347-1354.
- Brunori, C., Cremisini, C., Massanisso, P., Pinto, V. Torricelli, L. (2005b). Reuse of treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. Journal of Hazardous Materials B 117, 55-63.
- Constitución de la República Bolivariana de Venezuela. Ley de residuos y desechos sólidos. Publicado en gaceta oficial (N°38.068). (2004, Noviembre 18), [transcripción en línea]. Disponible: <http://www.ciemi.org.ve/pdf/LeydeResiduosyDesechosSolidos.pdf> [consulta: 2013, Febrero 15].
- Constitución de la República Bolivariana de Venezuela. Ley orgánica del ambiente. Publicado en gaceta oficial (N°5.833). (2004, Noviembre 18), [transcripción en línea]. Disponible: <http://www.ciemi.org.ve/doc/Leyorganicaambiental.doc> [consulta: 2013, Febrero 15].
- Courtney R. y Mullen G. (2009), Use of Germination and seedling Performance Bioassays for Assessing Revegetation Strategies on Bauxite residue. Water Air soil pollt 197, 15-22.

- Doye, I y Ducesne, J. (2005). Column Leaching Test to Evaluate the Use of Alkaline Industrial Wastes to Neutralize Acid Mine Tailings. *Journal of environmental engineering*, 131, 1221-1229.
- Eugster H. Harvie C y Weare J. (1980) Mineral equilibria in a six-component seawater system, -Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-H₂O at 25°C. *Geochim.Cosmochim. Acta* 44, p. 1335-1347.
- Fernandes, M. Tosiani, T y Ramirez, A. (2011). Aplicación del test de fitotoxicidad (OPPTS 850.4200) utilizando extractos de lodos rojos sin tratamiento y neutralizados con agua de mar. *Memorias del congreso venezolano de ecología*, 571p.
- Fernandes, M. (2012). Estudio de enmiendas sobre lodos rojos. Trabajo de grado de maestría. Universidad central de Venezuela, Facultad de Ciencias Escuela de Química, Caracas.
- Genç, H. Tjell, J. McConchie, D. Schuiling, O. (2003). Adsorption of arsenate from water using neutralized red mud. *Journal of colloid and interface science*, 264, 327–334.
- Glenister D y Thornber M. (1985). Alkalinity of red mud and its application for the management of acid wastes. *Chemical*, 85, 100–113.
- Hanahan, C. Mc Conchie, D. Pohl, J. Creelman, R. Clark, M y Stocksiek, C. (2004). Chemistry of seawater neutralization of bauxite refinery residues (red mud). *Environmental engineering science*, 21 (2), 125-138.
- Johnston, M. Clark, M. McMahon, P y Ward, N. (2010). Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization. *Journal of Hazardous Materials*, 182, 710–715.
- Khaitan, S., Dzombak, D., Lowry, G. (2009a). Chemistry of the acid neutralization capacity of bauxite residue. *Environmental Engineering Science*, 26 (5), 873-881.
- Khaitan, S., Dzombak, D., Lowry, G. (2009b). Mechanisms of neutralization of bauxite residue with acidic fly ash. *Environmental Engineering Science*, 26 (2), 431-440.
- Klein, C. Hurlburt, C. (2001). *Manual de mineralogía*, tomo II, editorial reverté. 370-679.
- Kudo, N. Sugino, T. Oka, M y Fujiyama, H. (2010). Sodium tolerance of plants in relation to ionic balance and the absorption ability of microelements. *Soil Science and Plant Nutrition*, 56, 225-233.

- Rubinos, D. (2008), Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligroso. Universidad Santiago de Compostela, La Coruña-España, 789.
- Liberatore, P. (1993). Determination of majors in geological samples by ICP-AES. Varian Australia Pty Ltd, Australia, 1-4.
- Lin, Y y Juang, R. (2009). Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: a review. Journal of environmental Management, 90,1336-1349.
- Lisen M. Tovar C y Ruiz L. (2006). Estudio Exploratorio de la Siembra del Vetiver en un Área Degradada por el LR. The Fourth Internacional Conference on Vetiver – ICV4. Artículo disponible en The Vetiver Network Internacional <http://www.vetiver.org>.
- Liu, W. Yang, J y Xiao, B. (2009). Review on treatment and utilization of bauxite residues in China. International Journal of Mineral Processing, 93, 220-231.
- Menzies, N. Fulton, I. y Morrel, W. (2004). Seawater neutralization of Alkaline bauxite residue and implications for revegetation. Journal of Environmental Quality, 33, 1877–1884.
- Meyer, M. Happel, U. Hausberg, J y Wiechowsky, A. (2002). The geometry and anatomy of the Los Pijiguaos Bauxite deposit, Venezuela. Ore Geology Reviews, 20, 27–54.
- Moreno, R. (2012). Determinación de la concentración de los iones mayoritarios del agua de mar y de su comportamiento con el avance del proceso de evaporación. Trabajo especial de grado. Universidad central de Venezuela, Facultad de Ciencias Escuela de Química, Caracas.
- Paradis, M. Duchesne, J. Lamontagne, A y Isabel, D. (2007). Long-Term neutralization potential of red mud bauxite with brine amendment for neutralization of acidic mine tailings. Applied geochemistry, 22, 2336-2333.
- Palmer, S y Frost, R. (2008) Characterization of bauxite and seawater neutralized bauxite residue using XRD and vibrational spectroscopic techniques. Journal Mater Science, 44, 55-63.

- Paramguru, R. Rath, P y Misra, V. (2005). Trends In red mud utilization - a review. Mineral Processing & Extractive Metal, 26, 1-29.
- Pérez R. Guitián R y De Aza Pendás S., (1999). Obtención industrial de materiales cerámicos a partir de lodos rojos del proceso Bayer. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica. Vidrio, 38(3), 220-226.
- Power, G. Gräfe, M y Klauber, C. (2011). Bauxite residue issues: I Current management, disposal and storage practices. Hidrometallurgy, 108, 33-45.
- Rubinos, D. (2008), Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligroso. Universidad Santiago de Compostela, La Coruña-España. 789.
- Salazar K. Secretary U.S. Department of the Interior, and Kimball S. Acting Director U.S. Geological Survey (2009), Mineral Commodity Summaries, United States Government Printing Office, Washington.
- Silva, E. Alves, M y Da Motta, M. (2007). Lama vermelha da industria de beneficiamiento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. Revista Matéria, 12, 322-338.
- Skoog, D. West, D. Haller, J. y Croudi, S. (2001). Química Analítica. Séptima edición. Mc Graw Hill. México. 795
- TAA (The Aluminum Association). (2000). Technology roadmap for bauxite residue treatment and utilization. The Aluminum Association, Washington, D.C.
- Tor, A. Cengeloglu, Y y Ersoz, M. (2009). Increasing the phenol adsorption capacity of neutralized red mud by application of acid activation procedure. Desalination, 242, 19-28.
- Tosiani, T. Fernandes, M. (2010). Neutralización de lodos rojos provenientes de la planta Bauxilum. Jornadas de Investigación y Extensión Facultad de Ciencias.
- Wang, S. Ang, H. Tadé, M. (2008). Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. Chemosphere, 72, 1621-1635.
- Warren, J. (2006). Evaporites: Sediments, resources and hydrocarbons. 1ra. Edición. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Alemania. 1036.

- Wehr, J. Fulton, I y Menzies, N. (2006). Revegetation strategies for bauxite refinery residue: a case study of alcan gove in northern territory, Australia. *Environmental Management*, 37(3), 297-306.
- Wong, J. Ho, G. (1988). Neutralization and cation dissolution characteristics of bauxite refining residue. En: M. M. Varna and J. H. Johnson , Jr(eds.) *Hazardous and Industrial Waste Proc. Of the 20th Mid-Atlantic Industrial Waste Conf.* Howard Univ Washintong, D. C., 19-21.
- Wong, J. W.; Ho, G. E. (1995). Cation exchange behavior of bauxite refining residues from Western Australia. *J. Environ. Qual*, 24, 461-466.
- Woodard HJ, Hossner L, y Bush J. (2008) Ameliorating caustic properties of aluminum extraction residue to establish a vegetative cover, *Journal of Environmental Science and Health*, 43, 1157-1166.
- Yadav, V. Prasad, M. Khan, J. Amritphale, S. Singh, M y Raju, C. (2010). Sequestration of carbón dioxide (CO₂) using red mud. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 741-748.
- Zhang, S. Liu, C. Luan, Z. Peng, X. Ren, H y Wang, J. (2008). Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 741-748.

9. APÉNDICE

Apéndice A. Gramos de muestras empleado para el ensayo de neutralización de lodos rojos.

Ensayo LR/SM	LR g $\pm 0,001$	SM g $\pm 0,001$
LRT1	15,001	25,017
LRT2	20,008	25,001
LRT3	25,004	25,015
LRT4	50,012	25,019

Apéndice B. Densidad de la muestra de salmueras marinas (SM), licor cáustico (LC), y de las muestras producto de los ensayos de neutralización.

Muestra	Densidad g/mL $\pm 0,001$
SM	1,001
LC	1,002
M1	0,787
MT1	1,163
MT2	1,134
MT3	1,087
MT4	1,083
LCT1	1,139
LCT2	1,069
LCT3	1,082
LCT4	1,067

Apéndice C. Sólidos totales

Muestra	Sólidos totales g±0,001
M1	0,500
MT1	0,556
MT2	0,569
MT3	0,575
MT4	0,600
LCT1	0,200
LCT2	0,223
LCT3	0,282
LCT4	0,327

Apéndice D. Valores de pH, transcurridas 72 horas de agitación de cada uno de los ensayos

Ensayo	pH
LC	13,80
LCT1	7,47
LCT2	7,84
LCT3	8,30
LCT4	8,50
M1	13,9
MT1	7,43
MT2	7,77
MT3	8,04
MT4	8,29
LR	12,5
LRT1	6,23
LRT2	6,18
LRT3	6,31
LRT4	7,58

Apéndice E. Gramos de muestra empleados para la preparación de las perlas de fusión y volumen en el que fueron aforadas

Muestra sólida	Relación	Peso en g $\pm 0,001$	mL $\pm 0,1$
LR		0,208	100
M1/SM	25/25	0,202	50
M1/SM A	50/25	0,243	50
M1/SM B	50/25	0,228	50
M1/SM C	50/25	0,212	50
M1/SM A	75/25	0,211	50
M1/SM	100/25	0,210	50
LR/SM	15/25	0,206	50
LR/SM	20/25	0,237	50
LR/SM	25/25	0,206	50
LR/SM	50/25	0,215	50
LC/SM	25/25	0,251	50
LC/SM	50/25	0,252	50
LC/SM	75/25	0,251	50
LC/SM	100/25	0,253	50

Apéndice F. Concentración de Na, Mg, Ca y K en la muestra de salmueras marinas

Muestra	%Na $\pm 0,003$	%Mg $\pm 0,03$	mg/L Ca $\pm 0,7$	% K $\pm 0,03$
SM	2,550	4,33	35,7	1,64

Apéndice G. Concentración de Na, Mg y Ca de las muestras de lodos rojos y lodos rojos tratados con salmueras marinas

Ensayo	Relación LR/SM	% Na ±ER	% Mg ±ER	mg/L Ca ± ER
LR		5,680±0,006	-	1083±23
LRT1	15/25	3,950±0,004	3,93±0,03	509±11
LRT2	20/25	4,020±0,004	3,26±0,02	619±13
LRT3	25/25	4,861±0,005	2,22±0,02	816±17
LRT4	50/25	5,78±0,006	1,52±0,01	833±18

ER=Error Relativo

Apéndice H. Concentración de Na, Mg, Ca y K en las muestras sólidas producto del tratamiento del licor cáustico con salmueras marinas

Ensayo	Relación LC/SM	%Na ±ER	%Mg ±ER	mg/L Ca ±ER	mg/L K ±ER
LCT 1	25/25	6,49±0,01	9,73±0,07	213±4	701±13
LCT2	50/25	9,53±0,01	8,86±0,06	232±5	1282±23
LCT3	75/25	11,50±0,01	7,48±0,05	255±5	1294±23
LCT4	100/25	4,10±0,01	13,31±0,09	166±3	1422±26

ER=Error Relativo

Apéndice I. Concentración de Na, Mg, Ca y K en las muestras líquidas producto del tratamiento del licor cáustico con salmueras marinas

Ensayo	Relación LC/SM	% Na ±ER	%Mg ±ER	mg/L Ca ±ER	mg/L K ±ER
LC		1,30±0,01	-	-	1,88±0,03
LCT 1	25/25	2,66±0,01	2,83±0,02	6,3±0,1	964±17
LCT2	50/25	2,35±0,01	1,66±0,01	4,14±0,09	643±12
LCT3	75/25	2,18±0,01	1,19±0,01	3,00±0,06	515±9
LCT4	100/25	1,90±0,01	0,71±0,01	2,26±0,05	372±7

ER=Error Relativo

Apéndice J. Concentración de Na, Mg, Ca y K de las muestras sólidas producto del tratamiento de la muestra M1 con salmueras marinas

Ensayo	Relación M1/SM	% Na ±ER	%Mg ±ER	mg/L Ca ±ER	mg/L K ±ER
MT1	25/25	4,901±0,005	7,01±0,05	129±3	493±9
MT2 A	50/25	7,58±0,01	6,91±0,05	231±5	724±13
MT2 B	50/25	7,58±0,01	6,93±0,05	230±5	750±14
MT2 C	50/25	7,60±0,01	7,00±0,05	239±5	731±13
MT3	75/25	9,32±0,01	6,00±0,05	208±4	880±16
MT4	100/25	9,41±0,01	5,96±0,04	250±5	934±17

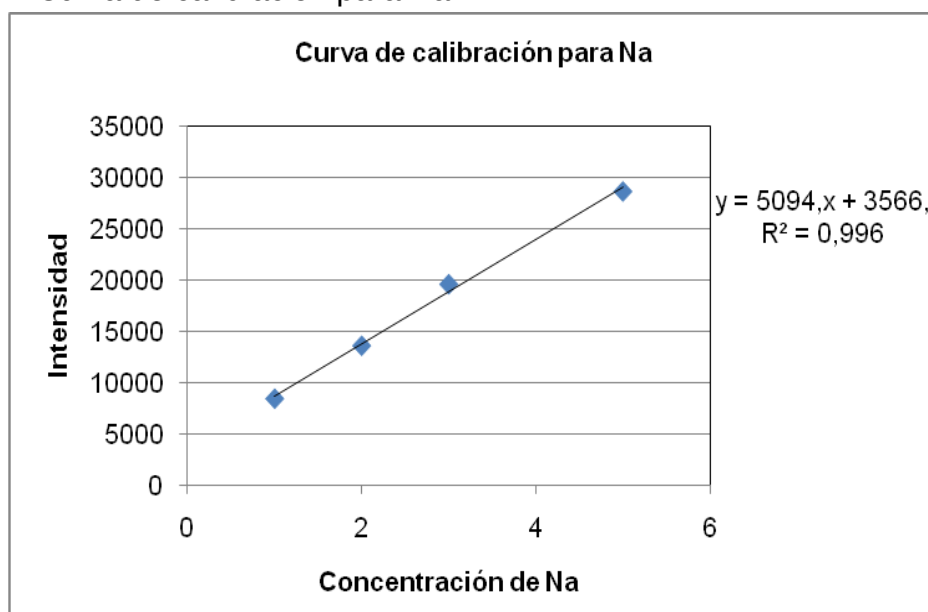
ER=Error Relativo

Apéndice K. Concentración de Na, Mg, Ca y K de las muestras líquidas producto del tratamiento de la muestra M1 con salmueras marinas

Ensayo	Relación M1/SM	% Na ±ER	% Mg ±ER	mg/L Ca ±ER	mg/L K ±ER
MT1	25/25	2,720±0,003	2,84±0,02	413±9	0,94±0,02
MT2	50/25	2,210±0,002	1,42±0,01	571±12	0,61±0,01
MT3	75/25	2,050±0,002	0,820±0,006	520±11	0,48±0,01
MT4	100/25	1,960±0,002	0,590±0,004	467±10	0,41±0,01

ER=Error Relativo

Apéndice L. Curva de calibración para Na

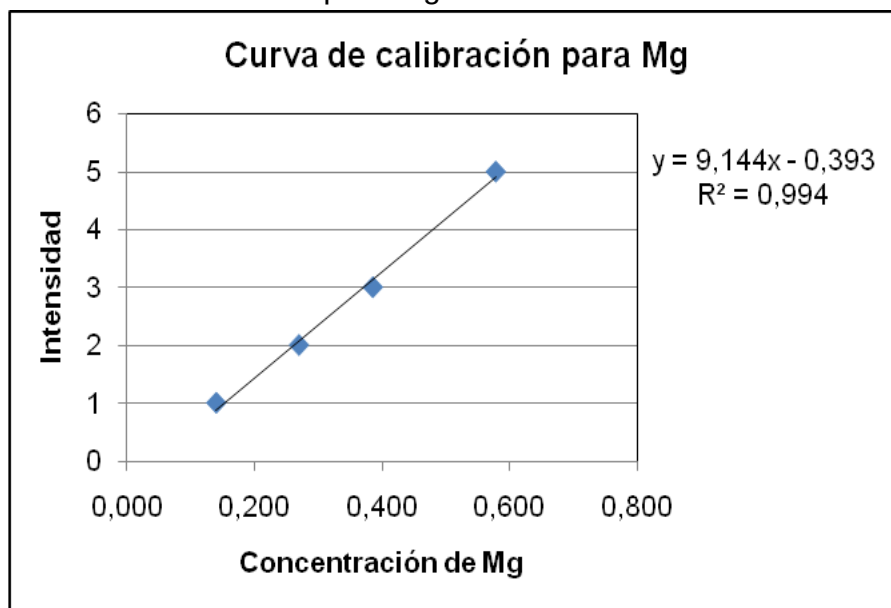


Apéndice M. parámetros estadísticos de precisión para Na

Muestra	Señal	Na ppm	Factor de dilución	g muestra	Na %
Patrón 1	8404	1			
Patrón 2	13588	2			
Patrón 3	19614	3			
Patrón 4	28698	5			
MT2A		1,84	10000	0,243	7,58
MT2B		1,73	10000	0,228	7,58
MT2C		1,60	10000	0,212	7,60
Concentración promedio					7,59
DE					0,01
CV					0,1

DE=Desviación Estándar, CV=Coeficiente de Variación

Apéndice N. Curva de calibración para Mg

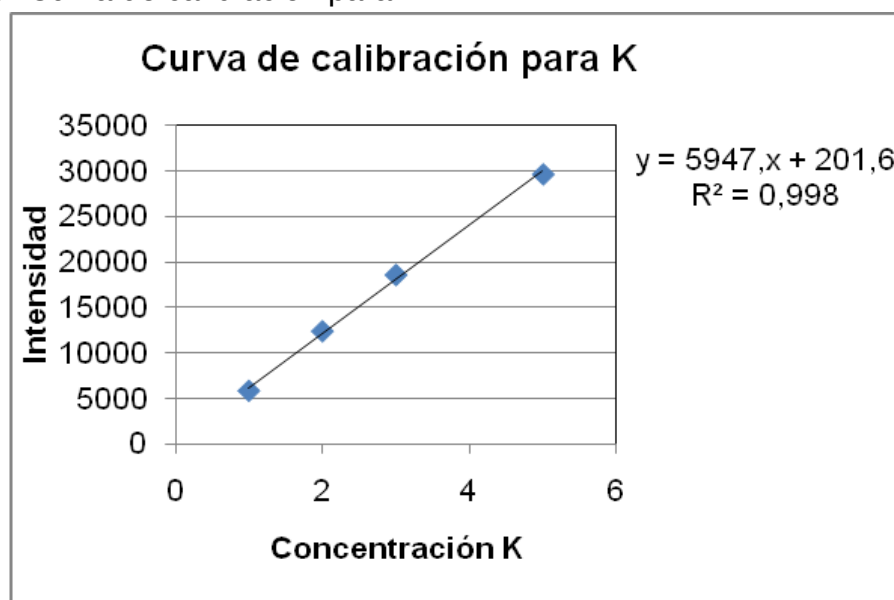


Apéndice Ñ. parámetros estadísticos de precisión para Mg

Muestra	Señal	Mg ppm	Factor de dilución	g muestra	Mg %
Patrón 1	0,140	1			
Patrón 2	0,270	2			
Patrón 3	0,386	3			
Patrón 4	0,579	5			
MT2A		1,68	10000	0,243	6,91
MT2B		1,58	10000	0,228	6,93
MT2C		1,49	10000	0,212	7,00
Promedio					6,95
DE					0,05
CV					0,7

DE= Desviación estándar, CV= Coeficiente de variación

Apéndice O. Curva de calibración para K

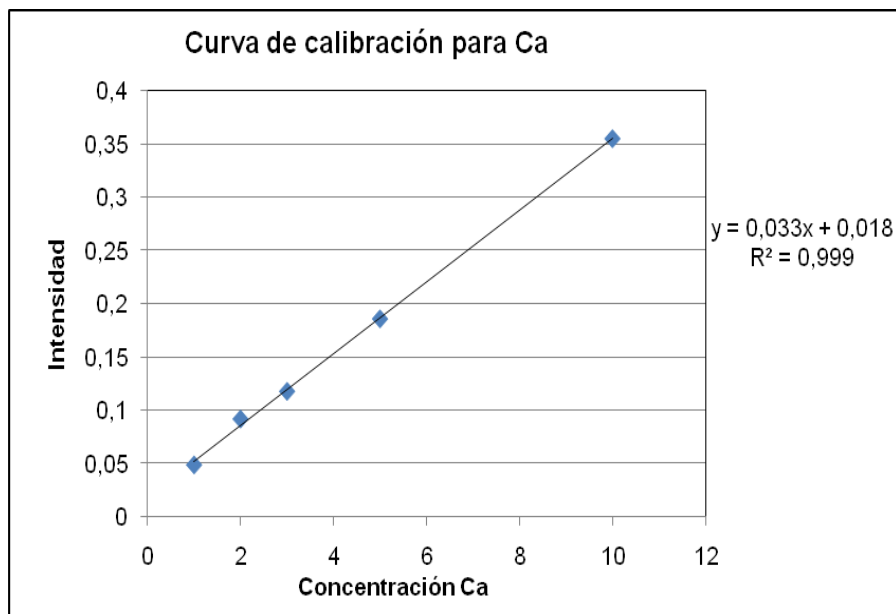


Apéndice P. parámetros estadísticos de precisión para K

Muestra	Señal	K ppm	Factor de dilución	g muestra	ppm de K en la muestra
Patrón 1	0,140	1			
Patrón 2	0,270	2			
Patrón 3	0,386	3			
Patrón 4	0,579	5			
MT2A		1,76	100	0,243	724
MT2B		1,71	100	0,228	750
MT2C		1,55	100	0,212	731
Promedio					735
DE					13,5
CV					1,8

DE= Desviación estándar, CV= Coeficiente de variación.

Apéndice Q. parámetros estadísticos de precisión para Ca



Apéndice R. parámetros estadísticos de precisión para Ca

Muestra	Señal	Ca ppm	Factor de dilución	g muestra	ppm de Ca en la muestra
Patrón 1	0,140	1			
Patrón 2	0,270	2			
Patrón 3	0,386	3			
Patrón 4	0,579	5			
MT2A		1,12	50	0,243	231
MT2B		1,05	50	0,228	230
MT2C		1,01	50	0,212	239
Promedio					233
DE					4,93
CV					2,1

DE=Desviación Estándar, CV=Coeficiente de Variación.

Apéndice S. parámetros estadísticos de exactitud para la muestra de referencia

Elemento	Concentración conocida (mg/L)	Concentración obtenida (mg/L)	% de Error $((V_m - V_r)/V_r) \times 100$	% de exactitud $(100 - \%E)$
Na	5,7	5,910	3,68	96,32
Mg	24	24,100	0,42	99,59
K	0,75	0,701	6,5	93,5
Ca	78	79,093	1,29	98,7

V_m =Valor medido; V_r =Valor Real. %E= Porcentaje de error.

Apéndice T. Cálculos de Na Total obtenido al mezclar LR y SM en diferentes proporciones.

Relación LR/SM (g/ml)	LR g ($\pm 0,001$)	SM g ($\pm 0,001$)	g de Na en el LR	g de Na en la SM	Na total
15/25	15,001	25,017	0,86	0,63	1,49
20/25	20,008	25,001	1,14	0,63	1,77
25/25	25,004	25,015	1,43	0,63	2,06
50/25	50,012	25,019	2,85	0,63	3,48

Estos resultados fueron obtenidos, considerando las concentraciones de Na del lodo rojo y las salmueras marinas que fueron 5,7% y 2,5% respectivamente.