

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE QUÍMICA



**EVALUACION DE UN PROCESO DE RECUPERACION DE TiO_2 A PARTIR DE
LODOS ROJOS PROVENIENTES DEL PROCESO BAYER DE CVG BAUXILUM,
ESTADO BOLIVAR-VENEZUELA**

Trabajo Especial de Grado presentado
ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela por la Br. Maricarmen
Rodríguez Comas para optar al título
de Licenciada en Química

Caracas, Mayo de 2016.

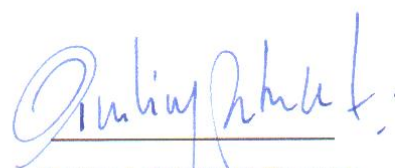
Yo Profesor: Santiago Marrero, Investigador del Centro de Geoquímica de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela y el Profesor: Paulino Betancourt, Investigador del Laboratorio de Desarrollo de Procesos de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela. Certificamos que, el presente Trabajo Especial de Grado, titulado:

“EVALUACION DE UN PROCESO DE RECUPERACIÓN DE TiO_2 A PARTIR DE LÓDOS ROJOS PROVENIENTES DEL PROCESO BAYER DE CVG BAUXILUM, ESTADO BOLÍVAR-VENEZUELA”.

Que presenta la Br. Maricarmen Rodríguez Comas, para aspirar al título de Licenciada en Química, ha sido realizado en el Laboratorio de Prospección Geoquímica y Laboratorio de tratamiento catalítico de efluentes, de la Escuela de Química de la Universidad Central de Venezuela, bajo nuestra dirección, durante el año 2015, y con esta fecha autorizamos su presentación.

Caracas, Mayo de 2016

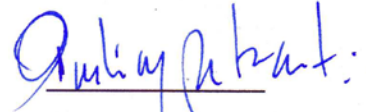

Santiago Marrero

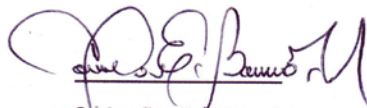

Paulino J. Betancourt Figueroa

Los abajo firmantes asignados por la Universidad Central de Venezuela, como integrantes del jurado examinador del trabajo Especial de Grado titulado: "EVALUACION DE UN PROCESO DE RECUPERACION DE TiO_2 A PARTIR DE LODOS ROJOS PROVENIENTES DEL PROCESO BAYER DE CVG BAUXILUM, ESTADO BOLIVAR-VENEZUELA".

Presentado por la Br. Maricarmen Rodríguez Comas, certificamos que este trabajo cumple con los requisitos exigidos por nuestra Magna Casa de Estudios para optar por el título de Licenciado en Química.


Santiago Marrero (Tutor)


Paulino Betancourt (Tutor)


Carlos Barrios (Jurado)


José Vicente Gutiérrez (Jurado)

RESUMEN

La producción de aluminio a través del proceso Bayer, genera cantidades importantes de un pasivo ambiental denominado "Lodos rojos". Estos lodos son almacenados en lagunas y debido a su elevado pH representan un riesgo para el ecosistema y las comunidades circundantes.

Los lodos rojos poseen como componentes mayoritarios los óxidos de hierro, silicio, aluminio y titanio. En base a esto se propone la recuperación de estos óxidos metálicos y como compuesto de mayor interés económico el TiO_2 (óxido de titanio (IV)).

En el presente trabajo de investigación se realizaron ensayos a escala de laboratorio de una fracción sólida de lodos rojos provenientes de la laguna 3C de la Corporación CVG-BAUXILUM. La metodología experimental consistió en la digestión ácida del sólido en un reactor Parr, a una temperatura de 180°C . Se realizaron así mismo, ensayos con muestras de lodo rojo neutralizado, bajo las mismas condiciones, significando un ahorro en el empleo de ácido sulfúrico.

En la primera fase del proceso se logró solubilizar y separar las especies de aluminio y hierro, tal como se esperaba, dejando en la fracción sólida los óxidos de silicio y titanio (SiO_2 y TiO_2), correspondiendo a un 82% de recuperación. Una vez obtenida la masa de SiO_2 y TiO_2 se realizó una hidrólisis con ácido nítrico en caliente, hallándose un aumento relativo en la concentración de TiO_2 , resultando así un método para preconcentrar el TiO_2 .

El ajuste de pH de la solución remanente de la digestión de lodos rojos a 8,5 unidades, precipita el 71 % como $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$, sin embargo, realizando el ajuste para la solución proveniente de lodos rojos neutralizados a 10,5 unidades, permitió precipitar únicamente el hierro presente en solución, lo cual es un aspecto económico importante en el proceso, ya que permite la recuperación de este elemento con un porcentaje de 80 %, siendo el pH óptimo para precipitar las

especies de hierro por encima de 10,5 unidades.

La factibilidad económica del método para separar SiO_2 y TiO_2 de lodos rojos indica que, la ganancia representa 6 veces más que la inversión, por lo que se considera factible y aún más si se toma en cuenta la utilización de lodos rojos neutralizados ya que sólo se utiliza un tercio del volumen de ácido sulfúrico de lodos rojos sin tratamiento obteniendo prácticamente el mismo rendimiento.

Palabras claves: *proceso Bayer, lodos rojos, neutralización, lixiviación, recuperación de titanio.*

AGRADECIMIENTOS

A Dios ante todo...

A mis padres Ivett y José por su amor, saber guiarme y darme lo más importante: la vida.

A mi hermano Jesús, por su compañía y apoyo.

A mi abuela Salvadora, por transmitirme su alegría y amor a través de la cocina.

A Fanny y Oly por brindarme un segundo hogar a lo largo de mi carrera, también a mis primas Mary y Yury por ser unas segundas hermanas.

A mí querida Universidad Central de Venezuela, por ofrecerme las herramientas necesarias para formarme profesionalmente y darme tantas experiencias enriquecedoras.

A la Facultad de Ciencias, por ser mí casa en estos años de estudio, y a todos los profesores que han contribuido en mi formación académica y profesional.

A mis amigos María Gabriela y Javier, por su compañía en los buenos y malos momentos, por su infinito apoyo y palabras de aliento, por las risas y hacer de la vida universitaria una experiencia inolvidable.

A Carlos. Aunque no esté físicamente con nosotros fue un amigo excepcional.

A Dani, no hay palabras para agradecer su gran apoyo en todo momento, por ofrecer su ayuda incondicional, por los consejos, risas, regaños y por siempre estar, así como a su cafetín por hacernos sentir como en casa.

A mis compañeros de estudio, que hicieron el camino más ameno, muchos se convirtieron en grandes amigos, porque quizá una de las principales cosas que aprendimos fue el valor de la amistad.

Al grupo de danza "Pisorrojo", espacio mágico donde me formé como bailarina en paralelo a mis estudios. A mi querido Elio Martínez, profesor de danza y amigo para toda la vida.

A mi Tutor Santiago Marrero por ser pilar principal en este trabajo de investigación, por su amistad y buena disposición de ayudarme, por su paciencia y dedicación.

A mi Tutor Paulino Betancourt por brindarme las herramientas necesarias para cumplir los objetivos de esta investigación, por su tiempo y disposición.

A los profesores José Gutiérrez y Carlos Barrios, jurados del presente trabajo, por sus valiosas recomendaciones.

Al personal técnico del ICT, IVIC, Facultad de Ingeniería UCV y demás departamentos que ofrecieron su valiosa ayuda, así como a todas las personas que, de una u otra manera han contribuido para lograr este sueño.

A todos los maestros del pasado, a todos los maestros del presente y a todos los maestros del futuro.

¡Gracias!

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	iv
AGRADECIMIENTOS.....	vi
ÍNDICE GENERAL.....	viii
ÍNDICE DE TABLAS.....	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
3. MARCO TEÓRICO.....	4
3.1 Aluminio y Bauxita.....	4
3.2 Obtención de alúmina: el proceso Bayer.....	4
3.3 El lodo rojo de bauxita.....	6
3.4 Recuperación de metales.....	7
3.5 Composición química del lodo rojo.....	8
3.6 Composición química del lodo rojo de CVG Bauxilum.....	9
3.7 Difracción de rayos X.....	10
3.7.1 Identificación de fases, método de polvo cristalino.....	12
3.8 Absorción atómica.....	12
3.8.1 Atomización de la muestra.....	13
3.8.2 Preparación de la muestra.....	14
4. OBJETIVOS.....	16
4.1 Objetivo General.....	16
4.2 Objetivos Específicos.....	16
5. ANTECEDENTES.....	17
6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	20
6.1. Reactivos.....	20
6.2. Esquema de separación.....	21
6.3. Purificación de las muestras obtenidas en la digestión.....	24

6.4. Separación de la mezcla SiO ₂ - TiO ₂ (Hidrólisis).....	25
6.5. Recuperación de Al y Fe	25
6.6. Análisis y caracterización	25
6.6.1 Difracción de rayos X.....	25
6.6.2 Espectroscopia de absorción atómica.....	26
7. RESULTADOS	29
7.1 LODO ROJO SIN TRATAMIENTO	29
7.1.1 Caracterización del sólido obtenido de la digestión	31
7.1.2 Purificación	32
7.1.3 Hidrólisis con HNO ₃	34
7.1.4 Recuperación de Fe y Al a partir del líquido remanente de la digestión con H ₂ SO ₄	37
7.1.5. Determinación de Fe por absorción atómica	40
7.2 LODO ROJO NEUTRALIZADO.....	41
7.2.1 Caracterización del sólido obtenido de la digestión	45
7.2.2 Purificación	45
7.2.3 Hidrólisis con HNO ₃	47
7.2.4 Recuperación de Fe a partir del líquido remanente de la digestión con H ₂ SO ₄	48
7.2.5 Determinación de Fe por absorción atómica	51
7.3 Factibilidad económica	52
8. CONCLUSIONES	54
9. RECOMENDACIONES	55
10. BIBLIOGRAFÍA	56
11. APÉNDICE.....	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química (intervalos de lodo rojo) -----	6
Tabla 2. Composición química en porcentaje del lodo rojo proveniente de la laguna 3C -----	9
Tabla 3. Reactivos utilizados durante el proceso de separación de titanio-----	20
Tabla 4. Pesos iniciales de las muestras -----	21
Tabla 5. Gramos obtenidos luego de la digestión de lodos rojos -----	31
Tabla 6. Gramos obtenidos luego de lavados para retirar sulfatos presentes-----	33
Tabla 7. Gramos antes del tratamiento con ácido nítrico -----	35
Tabla 8. Gramos obtenidos luego del tratamiento con ácido nítrico -----	35
Tabla 9. Valores obtenidos del ajuste de pH -----	38
Tabla 10. Gramos obtenidos luego de los lavados del sólido precipitado -----	39
Tabla 11. Resultados de Absorción Atómica -----	40
Tabla 12. Resultados de Absorción Atómica para el sólido recuperado con NaOH -	41
Tabla 13. Gramos obtenidos luego de la digestión de lodos rojos neutralizados-----	44
Tabla 14. Composición química de la suspensión de lodos rojos captados a la salida de la bomba de descarga, neutralizados con salmuera marina -----	44
Tabla 15. Gramos obtenidos luego de lavados para retirar sulfatos presentes -----	47
Tabla 16. Gramos antes del tratamiento-----	47
Tabla 17. Gramos obtenidos luego del tratamiento con ácido nítrico-----	48
Tabla 18. Valores obtenidos del ajuste de pH-----	49
Tabla 19. Gramos obtenidos luego de los lavados del sólido precipitado -----	50
Tabla 20. Resultados de Absorción Atómica -----	51
Tabla 21. Resultados de Absorción Atómica para el sólido recuperado con NaOH -	51
Tabla 22. Precios reportados de ácido sulfúrico y la mezcla de -----	52
Tabla 23. Comparación de inversión y ganancia del método empleado-----	53
Tabla 24. Concentraciones de Hierro en los líquidos separados -----	61
Tabla 25. Perlas de lodos rojos sin tratamiento-----	62
Tabla 26. Perlas de lodos rojos Neutralizados -----	62

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de rayos X del molibdeno obtenido en un tubo colidge -----	11
Figura 2. Procesos que tienen lugar durante la atomización-----	14
Figura 3. Esquema de separación de la muestra -----	21
Figura 4. Diagrama esquemático del reactor utilizado -----	23
Figura 5. Reactor Parr -----	23
Figura 6. Residuos obtenidos después de la digestión -----	24
Figura 7. Líquidos resultantes de la digestión ácida-----	24
Figura 8. Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance-----	26
Figura 9. Equipo de Absorción Atómica utilizado-----	27
Figura 10. Diagrama propuesto para el escalamiento del proceso-----	28
Figura 11. Muestra inicial de lodos rojos -----	29
Figura 12. Difractograma de lodos Rojos provenientes de CVG-Bauxilum -----	29
Figura 13. Sólido resultante de la digestión de lodos rojos provenientes de CVG-Bauxilum-----	30
Figura 14. Difractograma de Lodo rojo sin neutralizar (digestado) -----	32
Figura 15. Curvas de solubilidad de los óxidos de aluminio y sílice-----	33
Figura 16. Difractograma resultante de la digestión del lodo rojo sin neutralizar con el ácido sulfúrico 6N después de lavados -----	34
Figura 17. Muestra 2 hidrolizada con Ácido Nítrico-----	35
Figura 18. Segunda hidrólisis con Ácido Nítrico -----	36
Figura 19. Sólidos iniciales de muestras que se realizaron hidrólisis-----	36
Figura 20. Sólido obtenido de la precipitación del líquido remanente de la digestión con Hidróxido de sodio a pH final= 8,55 -----	38
Figura 21. Difractograma obtenido del sólido post lavado para retirar sulfato de sodio -----	39
Figura 22. Muestra inicial de lodos rojos neutralizados-----	41
Figura 23. Difractograma de lodos Rojos provenientes de CVG-Bauxilum neutralizados con salmuera marina-----	42
Figura 24. Sólido resultante de la digestión de lodos rojos neutralizados con salmuera marina -----	43
Figura 25. Difractograma de Lodo neutralizado (digestado sin lavar) -----	45
Figura 26. Sólido resultante de la digestión del lodo rojo neutralizado con el ácido sulfúrico 6N (después de lavados) -----	46
Figura 27. Muestra 3 hidrolizada con Ácido Nítrico-----	48
Figura 28. Sólido obtenido de la precipitación del líquido remanente de la digestión con Hidróxido de sodio a pH final= 10,29 -----	49

Figura 29. Difractograma obtenido del sólido post-lavado para retirar sulfato de sodio
----- 50

Figura 30. Diagrama de separación propuesto a partir de resultados experimentales
----- 52

1. INTRODUCCIÓN

La bauxita es un material de origen natural que contiene un alto porcentaje de hidróxidos de aluminio y por lo tanto es empleado en la producción de alúmina, a través del proceso químico Bayer, que se basa en una reacción con hidróxido de sodio bajo condiciones de calor y presión. El refinado de la bauxita a alúmina mediante el proceso Bayer implica la producción de una gran cantidad de un residuo sólido llamado "lodo rojo" [1]. El lodo rojo generalmente sale de la corriente del proceso como una suspensión altamente alcalina (pH 10-12,5) con 15 a 30% de sólidos y se bombea a distancia para su almacenamiento [2,3].

Los recursos de bauxita se estiman entre 55 a 75×10^9 toneladas, situados en África (33%), Oceanía (24%), América del Sur e Islas del Caribe (22%), Asia (15%), y en otros lugares (6%) [4]. Globalmente, aproximadamente unos 70 millones de toneladas de lodo rojo son generadas anualmente a partir del procesamiento de bauxita para la producción de aluminio [5]. Debido a su naturaleza cáustica, el lodo rojo es visto como un desecho peligroso que requiere condiciones especiales de manejo, con cuidados e instalaciones costosas de construcción necesarias para el almacenamiento seguro del lodo rojo y minimizar sus efectos adversos sobre el medio ambiente [6,7]. En la actualidad, se almacenan en la tierra cerca de las refinerías de alúmina, sin embargo, su alta alcalinidad representa un riesgo de contaminación potencial al agua, tierra y aire.

Los lodos rojos son un material complejo cuya composición química y mineralógica varía ampliamente, dependiendo de la fuente de bauxita y los parámetros tecnológicos del proceso. Su color rojo ladrillo, es debido a los óxidos de hierro. En la actualidad, la eliminación y la reuso de los lodos rojos constituyen el principal interés de la investigación de la industria del aluminio. Se ha propuesto a partir de estas investigaciones que el lodo rojo sea utilizado como absorbentes, materiales de construcción, catalizadores, pigmentos, agentes secuestrantes de CO_2 y H_2S , y agregado asfáltico [8,9]. Sin embargo, los lodos rojos también contienen una gama de componentes valiosos, como titanio, y en este sentido también puede

ser considerado como una fuente secundaria de materia prima para la recuperación de estos elementos. En las últimas dos décadas se han hecho esfuerzos para utilizar de forma beneficiosa este desecho industrial [10,11] y los usos del lodo rojo o lodo rojo modificado para tratamiento de suelos ácidos, de suelos portadores de metales pesados y de agua de desecho están entre las aplicaciones frecuentemente propuestas. El NaOH residual en el lodo rojo es capaz de neutralizar ácidos e inmovilizar metales pesados que se encuentran en solución formando hidróxidos insolubles del metal pesado. Adicionalmente, el lodo rojo contiene grandes cantidades de sesquióxidos, los cuales pueden absorber metales pesados en formas de especies aniónicas tales como el cromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) y arseniato (AsO_4^{3-}) cuando el lodo rojo es acidificado [12,13], o absorber especies catiónicas de metal pesado cuando el lodo rojo permanece sin acidificar [14, 15,16].

En Venezuela el aluminio primario se produce exclusivamente por CVG Bauxilum a partir de bauxita proveniente de Los Pijiguaos (estado Bolívar). En promedio, el proceso Bayer requiere 2,65 kg de bauxita para producir 1 kg de alúmina, la suspensión que contiene la bauxita restante, que se retira de los espesantes durante la etapa de clarificación del licor, constituye el mayor problema ambiental. Este subproducto, denominado residuos de bauxita o "lodo rojo", sobre una base seca se produce en casi una relación de 1 kg por cada kilogramo de alúmina y consta de varios óxidos metálicos de Fe, Al, Ti, Si, K, Na, V y Ga (dependiendo de la composición química inicial de bauxita, dado que no siempre se utiliza bauxita de Los Pijiguaos). Entre los componentes mayoritarios se tiene el TiO_2 (óxido de titanio (IV) en nomenclatura Stock) con un 3,2% en peso aproximadamente. El TiO_2 es el pigmento más utilizado en el mundo, que proporciona a los productos finales blancura y protección, usado en la producción de pinturas, la industria cerámica y la manufactura de cemento blanco. Los pigmentos de óxido de titanio (IV) también se utilizan como absorbentes de rayos UV en productos cosméticos como bronceadores, jabones, polvos cosméticos, cremas y pasta de dientes [17].

2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En Venezuela, específicamente en la región de Guayana se encuentran muchos de los depósitos minerales metálicos que en otras latitudes sustentan un imperio industrial. Entre estos minerales se encuentran el hierro, la bauxita, columbita, tierras raras y oro; cada uno de ellos sirven de base para las industrias de acero, aluminio, aeronáutica, energética y otras. La extracción y procesamiento de estos metales crea beneficios económicos, pero a su vez problemas ambientales. Durante la producción de aluminio se generan volúmenes considerables de un pasivo ambiental peligroso, cuyo destino final es el almacenamiento al aire libre en diques y lagunas, lo cual constituye un riesgo para los ecosistemas circundantes. La cantidad y característica de este pasivo tiene su origen en la metodología utilizada.

El proceso Bayer constituye la principal metodología usada industrialmente para la obtención de alúmina a partir de la Bauxita, para ello se requiere de grandes cantidades de hidróxido de sodio, que dejan en la segunda etapa de producción, toneladas de desechos llamados "lodos rojos". Dado el problema que presenta para el ambiente la descarga de estos lodos y los desechos sólidos del proceso, resulta razonable definir procesos que permitan recuperar compuestos de interés comercial presentes en el lodo, tales como el óxido de titanio (IV). Hacia esta búsqueda se enfoca la presente investigación, para lo cual primeramente se caracterizaron química y mineralógicamente los lodos rojos de partida y los productos obtenidos a partir del desarrollo de una metodología experimental a escala laboratorio para la posible recuperación del óxido de titanio (IV) como producto de interés.

3. MARCO TEÓRICO

A continuación, se presentan algunos aspectos teóricos relevantes publicados por distintos autores relacionados con la investigación planteada:

3.1 Aluminio y Bauxita

El Aluminio es el tercer elemento más abundante en la corteza terrestre y constituye el 7,3% (en peso) de la misma. En la naturaleza, sin embargo, sólo se encuentra en forma de combinaciones muy estables con otros materiales, de tal manera que su existencia no fue establecida hasta el año 1808 por Sir Humphrey Davy. Se necesitaron muchos años más de esfuerzo investigador para aislar el metal de su mineral y desarrollar un proceso de producción comercial viable [18]. El término bauxita es aplicado de forma genérica a la ocurrencia natural de la mezcla de minerales ricos en hidróxidos de aluminio [11], su origen está ligado a los procesos de meteorización y laterización que ocurren en el clima tropical húmedo, donde las rocas son transformadas drásticamente, y el aluminio enriquecido en mayor proporción que el hierro constituye un depósito 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 [27].

3.2 Obtención de alúmina: el proceso Bayer

La mayor parte de la producción mundial de bauxita se destina a la obtención de alúmina (Al_2O_3) mediante el proceso Bayer, la cual se procesa posteriormente, mediante el método electrolítico Hall-Heroult, para obtener aluminio. Las bauxitas gibbsíticas ($\text{Al}(\text{OH})_3$), como las de Surinam, son las más fáciles de digerir, seguidas por las bauxitas de tipo boehmítico ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) que es isoestructural con el diásporo. Las más difíciles de digerir son las bauxitas diaspóricas ($\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$), que requieren concentraciones cáusticas más altas, temperaturas de digestión muy altas (280-300 °C) y una co-digestión con cal (CaO) para extraer la alúmina (Al_2O_3).

Afortunadamente, la mayoría de las bauxitas comerciales son gibbsíticas, boehmíticas o mixtas gibbsíticas-boehmíticas, y por lo tanto son relativamente fáciles de procesar. Las bauxitas diaspóricas representan únicamente una pequeña proporción de la bauxita metalúrgica mundial.

Otro aspecto limitante, quizá más importante desde el punto de vista de este trabajo, del intercambio de bauxitas entre refinerías es la cantidad de residuo sólido (lodo rojo) generado en el proceso Bayer. Si una refinería está diseñada para procesar una bauxita de alta calidad con un “factor lodo rojo” bajo, entonces la sección de la refinería destinada al manejo del residuo poseerá una capacidad apropiada para ese tipo de bauxita particular. La sustitución de la bauxita por una con un factor lodo rojo más alto podría sobrecargar la sección de manejo del lodo, provocando una producción inferior en la refinería.

En el proceso Bayer, la bauxita es lavada, pulverizada, y disuelta en sosa cáustica (NaOH) a presión elevada y temperatura. El licor resultante contiene una disolución de aluminato de sodio y residuos de bauxita no disueltos ricos en hierro, silicio y titanio. Los residuos son sedimentados gradualmente en el fondo del tanque y se eliminan. Este residuo se denomina “lodo rojo”.

La disolución clara de aluminato de sodio se bombea a un tanque de grandes dimensiones, que se denomina “precipitador”. En este tanque se añaden partículas finas de alúmina para promover la precipitación de partículas de alúmina pura a medida que el licor es enfriado. Las partículas sedimentadas en el fondo del tanque se extraen, y se 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 sosa 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 refinería de bauxita en 1893. El proceso Bayer comprende por tanto cuatro etapas: (1) digestión, (2) clarificación

del licor, (3) precipitación del hidrato de alúmina ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y (4) calcinación de la alúmina [18].

3.3 El lodo rojo de bauxita

El lodo rojo de bauxita es un producto secundario de la obtención de alúmina (Al_2O_3) mediante el proceso Bayer. La cantidad de residuo generado, por tonelada de alúmina producida, varía en gran medida en función del tipo de bauxita utilizada, desde las 0,5 toneladas para la bauxita de factor lodo rojo bajo a las 2,5 toneladas para la bauxita de factor lodo rojo alto. En todo el mundo, la producción anual de lodo rojo supera los 60 millones de toneladas [25]. Sus propiedades físicas y químicas dependen principalmente de la bauxita original, y en menor medida, de la manera en que se procesa ésta. La bauxita está constituida principalmente por las formas monohidratadas ($\text{AlO}(\text{OH})$) y trihidratada de la alúmina ($\text{Al}(\text{OH})_3$), (hidróxido de aluminio) en varias proporciones. Las principales impurezas son los óxidos de hierro, silicio y titanio; otros elementos como el cinc, fósforo, níquel o cromo se encuentran como traza. El residuo de la producción de alúmina contiene las impurezas que no se disuelven significativamente, y la alúmina que no se extrajo durante el proceso Bayer. La mayoría de los productores de alúmina añaden cal (CaO) en algún momento del proceso; la cal añadida forma una serie de compuestos que finalmente terminan formando parte del residuo de la bauxita (lodo rojo). La tabla 1 da una idea de la gran variabilidad en la composición química que puede presentar el lodo rojo procedente de bauxitas con origen diferente.

Tabla 1. Composición química (intervalos de lodo rojo) [26]

Fe_2O_3	30-60%
Al_2O_3	10-20%
SiO_2	3-50%
Na_2O	2-10%

CaO	2-8%
TiO ₂	Traza-10%

El lodo rojo está constituido típicamente por una mezcla de óxidos insolubles, principalmente de hierro, titanio y silicio, junto con cal añadida durante el proceso de digestión, y productos minerales modificados como perovskita (CaTiO₃) y sodalita (Na₈Al₆Si₆O₂₄Cl₂). Las sodalitas constituyen el producto de desilicación (DSP), que precipita durante el proceso Bayer.

Históricamente, el lodo rojo se ha almacenado en sitios dispuestos para ello, puesto que desde el inicio de su producción se han propuesto pocos usos comerciales de este residuo. El vertido o almacenamiento supone una pérdida importante de alúmina y álcali para la industria; superando estas pérdidas los 1,5 millones de toneladas de álcali por año, si se asume un contenido medio en sodio en el lodo rojo del 3,5%. A excepción de la alcalinidad (pH 10-12), consecuencia de los licores cáusticos empleados en el proceso extractivo de la alúmina, el residuo es estable químicamente y esencialmente no tóxico. El lodo rojo generalmente se deposita en grandes extensiones de terreno, una vez que cesa la utilización de ese terreno, éste debe ser recuperado y revegetado. En ocasiones, se puede llegar a construir edificaciones sobre estos terrenos o plantar vegetación que se adapte a los altos valores de pH de este material, dependiendo del grado de humedad del residuo. Además del impacto ocasionado por la gran superficie de terreno ocupado por los lodos rojos, los principales problemas ambientales que se plantean derivan de su alcalinidad, lo que obliga a su confinamiento y al control de los lixiviados.

3.4 Recuperación de metales

Puesto que el lodo rojo contiene cantidades importantes de metales valiosos, la recuperación de estos metales ha sido estudiada empleando diversas tecnologías [21]. Se ha demostrado que la recuperación de metales, concretamente Al(III),

Fe(III), Na(I) y Ti(IV), a partir de disoluciones ácidas de lodo rojo es viable empleando diálisis Donnan (un proceso de equilibrio basado en membranas) donde se debe cumplir el principio de electroneutralidad, ya que la concentración de los iones cargados positivamente, a ambos lados de la membrana tiene que equilibrarse con la concentración de los iones de carga negativa [22].

Después de varios años de investigación en el campo de las propiedades de retención de nutrientes, algunos proyectos han alcanzado la fase de comercialización, en concreto la aplicación de lodo rojo en suelos arenosos australianos para aumentar su fertilidad conlleva la utilización de grandes cantidades del residuo; si bien es cierto que se requieren nuevas investigaciones para determinar completamente el potencial del material. El desarrollo de pigmentos, materiales cerámicos, plásticos y asfalto han alcanzado ya la fase de estudio piloto. En todo caso, cualquiera de las opciones de utilización del lodo rojo está muy lejos de ser capaz de absorber siquiera una mínima parte de la cantidad de lodo rojo generada por la industria del aluminio, por lo que el desarrollo de nuevas opciones de utilización, sobre todo aquellas que requieren un pretratamiento mínimo del residuo y que consuman grandes cantidades del mismo, debe ser contemplada por la sociedad y por la industria del sector [18].

3.5 Composición química del lodo rojo

El lodo rojo producido en la factoría de ALCOA (Aluminium Company Of America, por sus siglas en inglés) Europa de San Cibrao (España), presenta una fase sólida cuya composición está dominada por óxidos de Fe, Al y Ti, los cuales representan aproximadamente el 70% de su composición total. Contiene además una cantidad importante de compuestos de Si y compuestos alcalinos de Ca y Na. Destaca el gran contenido en Ti encontrado, en comparación con lodos rojos de otros orígenes. El lodo rojo contiene además pequeñas cantidades de diversos metales pesados (Cr, Cu, Ni) y de radionúclidos (U-238, Th-232 y sus isótopos). Las concentraciones de estos elementos en el lodo rojo son bajas y no suponen un impedimento para su reutilización. El análisis por difracción de rayos X del lodo rojo

de ALCOA, mostró que las formas cristalinas predominantes en el lodo rojo son hematita (Fe_2O_3) y rutilo (TiO_2), presentando también cantidades menores de los óxidos magnetita (Fe_3O_4), boehmita ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$), ilmenita (FeTiO_3), y el silicato de nombre sodalita el cual es un producto neoformado (formando parte del producto de desilicación, DSP por sus siglas en inglés), así como trazas de goethita ($\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$) y bayerita ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Esta composición mineralógica puede ser considerada, comparada con otros estudios, como típica del material, pero con la excepción de que este material presenta una elevada abundancia relativa de rutilo (TiO_2) [18].

3.6 Composición química del lodo rojo de CVG Bauxilum

En Venezuela, la composición química de los lodos rojos se presenta en la tabla 2, según análisis suministrado por CVG Bauxilum.

Tabla 2. Composición química en % (p/p) del lodo rojo proveniente de la laguna 3C, datos tomados del reporte de CVG Bauxilum [23]

$\text{Fe}_2\text{O}_3 (\pm 0,3)$	39,0
$\text{Al}_2\text{O}_3 (\pm 0,2)$	21,9
$\text{SiO}_2 (\pm 0,1)$	14,2
$\text{TiO}_2 (\pm 0,2)$	3,1
$\text{Na}_2\text{O} (\pm 0,1)$	2,2
$\text{CaO} (\pm 0,1)$	3,6
$\text{K}_2\text{O} (\pm 0,01)$	0,13
MgO	-

A continuación, se presentan las técnicas analíticas que se utilizarán para el estudio de recuperación de TiO_2 en lodos rojos:

3.7 Difracción de rayos X

Los rayos x forman parte del espectro electromagnético, la radiación producida tiene un comportamiento dual: onda-partícula. En la teoría de partícula la radiación es transmitida por un cuanto de energía denominado fotón. El fotón es un corpúsculo que lleva energía, pero no posee masa. En el vacío los fotones se desplazan a la velocidad de la luz, en líneas que pueden ser denominadas como rayos X [19].

En la teoría de ondas, los rayos X se propagan como ondas mostrando máximos y mínimos a través del campo eléctrico y magnético. La amplitud de estas ondas depende de una frecuencia, que es la distancia entre máximos denominada longitud de onda, y ambas son ortogonales a la dirección de propagación del rayo [19]. Los rayos X se producen debido a la transición de un electrón de nivel energético alto hacia un nivel permitido de menor energía. La transición del electrón entre las capas o niveles de un átomo es inducida por el bombardeo de materia con electrones de alta energía. Generalmente la radiación primaria se produce en un tubo de rayos X de tipo Coolidge [24]. Este consiste en un cilindro de vidrio y metal al vacío. Un filamento de tungsteno actúa como cátodo caliente (emisor de electrones) y blanco de cromo, cobre, molibdeno, plata u otro metal que actúa como ánodo [19].

La generación de líneas características producto del llenado de vacantes electrónicas obtenido en un tubo generador de rayos X se observa en la figura 1, en la misma se muestran las líneas características K

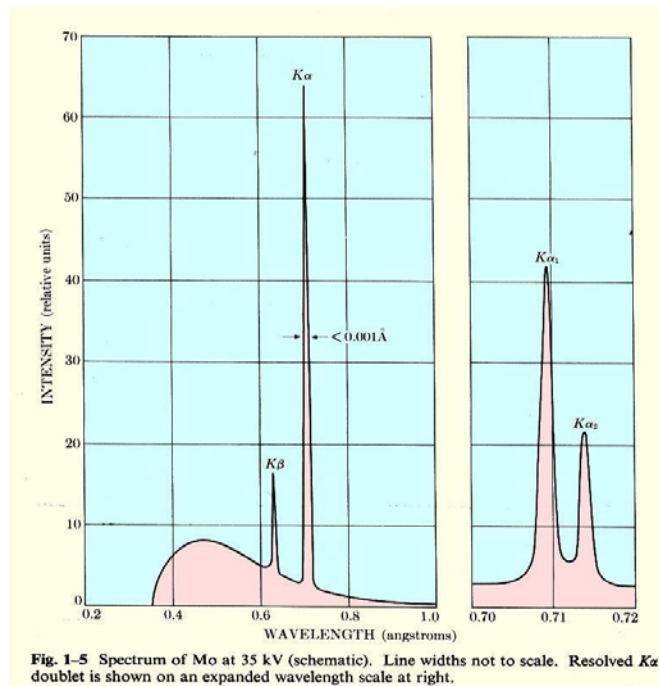


Figura 1. Espectro de rayos X del molibdeno obtenido en un tubo colidge (el ancho de banda no se encuentra a escala), tomado de Jenkins [24].

El fenómeno de la difracción de rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencias constructivas de ondas que se produce en determinadas direcciones de espacio. Este fenómeno es comparable a la propagación de ondas mecánicas en el agua a partir de dos perturbaciones generadas en distintos puntos. Para que dos ondas con la misma longitud de onda estén en fase y ocurra interferencia constructiva la diferencia de camino entre ellas debe ser cero o un múltiplo entero de la longitud de onda correspondiente.

Al igual que con los otros tipos de radiación electromagnética, la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa, da lugar a la dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación y el resultado es la difracción [24].

3.7.1 Identificación de fases, método de polvo cristalino

La identificación de una fase cristalina por este método se basa en el hecho de que cada sustancia en estado cristalino tiene un difractograma de rayos X que le es característico. Estos diagramas están coleccionados en fichas, libros y bases de datos del “Joint Committee on Powder Diffraction Standards” y agrupados en índices de compuestos orgánicos, inorgánicos y minerales. Se trata, por lo tanto, de encontrar el mejor ajuste del diagrama problema con uno de los coleccionados [24].

Actualmente existen programas informáticos que nos permiten realizar este proceso de manera automática; se cuenta además con las bases de datos JCPDS, lo cual facilita enormemente la identificación de fases cristalinas por el método de polvo [24].

3.8 Absorción atómica

La espectrometría de absorción atómica, ha sido el método más ampliamente utilizado durante casi medio siglo para la determinación de elementos en muestras analíticas. Los instrumentos para esta técnica consisten en una fuente de radiación, una zona de muestra, un selector de longitud de onda, un detector y un procesador de señal y de la lectura de salida. La zona de muestra en los instrumentos de absorción atómica es el atomizador que contiene la muestra gaseosa atomizada [20].

Los métodos analíticos basados en la absorción atómica son potencialmente muy específicos, ya que las líneas de absorción atómica son considerablemente estrechas y las energías de transición electrónicas son únicas para cada elemento [20].

En los métodos de absorción atómica se presentan dos tipos de interferencias. Las interferencias espectrales se producen cuando la absorción o emisión de una especie interferente se solapa o aparece muy próxima a la absorción o emisión del analito, de modo que su resolución por el monocromador resulta

imposible. Las interferencias químicas se producen como consecuencia de diversos procesos químicos que ocurren durante la atomización y que alteran las características de absorción del analito [20].

Para que exista una relación lineal entre la señal analítica (absorbancia) y la concentración, es decir, que se cumpla la ley de Beer, es necesario que la anchura de banda de la fuente sea estrecha respecto a la anchura de un pico de absorción. Sin embargo, incluso los monocromadores de buena calidad tienen anchuras de banda efectivas que son significativamente mayores que la anchura de las líneas de absorción atómica. En consecuencia, al hacer medidas de absorbancia atómica utilizando un espectrofotómetro normal equipado con una fuente de radiación continua, inevitablemente se obtienen curvas de calibrado no lineales. Además, las pendientes de las curvas de calibrado obtenidas con dicho equipo son pequeñas, porque solo una pequeña fracción de la radiación procedente de la rendija del monocromador es absorbida por la muestra; consecuentemente se obtienen sensibilidades bajas [20].

El problema creado por la limitada anchura de los picos de absorción atómica se ha resuelto empleando fuentes de líneas con anchuras de banda aún más estrechas que los picos de absorción [20].

3.8.1 Atomización de la muestra

El proceso por el cual la muestra se convierte en un vapor atómico se denomina atomización. La precisión y exactitud de los métodos atómicos dependen en gran medida de la etapa de atomización. En la primera columna de la figura 2 se enumeran diversos métodos de atomización:

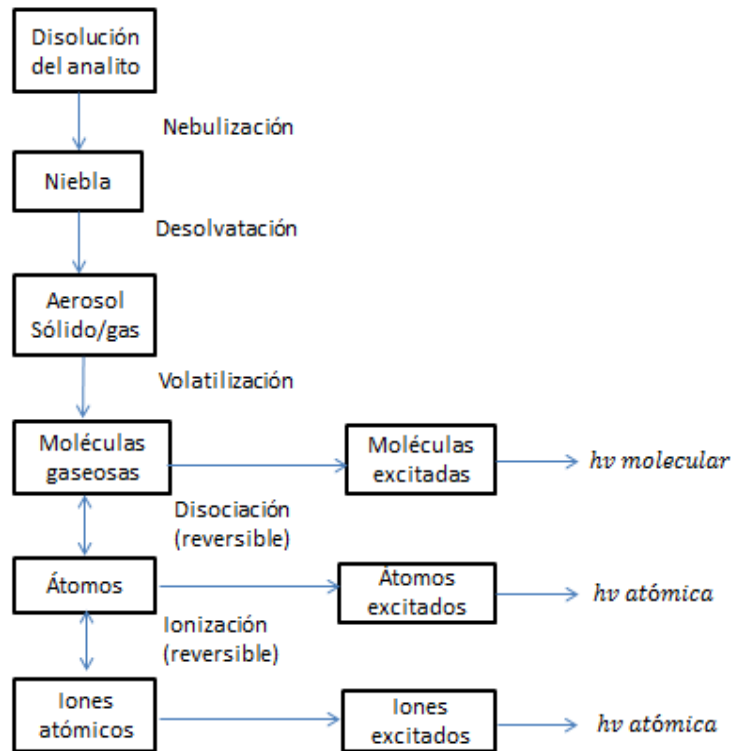


Figura 2. Procesos que tienen lugar durante la atomización, tomada de Skoog [20].

Cuando una muestra se atomiza, una importante fracción de los constituyentes metálicos se transforma en átomos gaseosos. Según la temperatura del atomizador, una cierta fracción de esos átomos se ionizan, originando así una mezcla gaseosa de átomos e iones elementales [20].

3.8.2 Preparación de la muestra

Una desventaja de los métodos espectroscópicos de llama es el requisito de que la muestra se ha de introducir en la fuente de excitación disuelta, por lo general en agua. Desafortunadamente, muchos materiales de interés, tales como suelos, tejidos animales, plantas, derivados del petróleo y minerales, no son directamente solubles en los disolventes habituales, y con frecuencia requieren un tratamiento

previo laborioso para obtener una disolución del analito adecuada para la atomización.

Alguno de los métodos más habituales para la descomposición y disolución de las muestras en los métodos de absorción atómica son: tratamiento con ácidos minerales en caliente; oxidación con reactivos líquidos como ácido sulfúrico, nítrico o perclórico (digestión húmeda); combustión en una bomba de oxígeno o en otro recipiente para evitar pérdidas del analito; digestión a elevada temperatura con reactivos como óxido bórico, carbonato sódico, peróxido sódico o piro sulfato potásico [20].

4. OBJETIVOS

4.1 Objetivo General

- Desarrollar y evaluar un método de recuperación de TiO_2 a partir de lodos rojos.

4.2 Objetivos Específicos

- Desarrollar un método de recuperación de TiO_2 a escala de laboratorio.
- Evaluar el rendimiento de la reacción en el método de recuperación de TiO_2 .
- Evaluar la factibilidad económica del escalamiento del proceso de recuperación de TiO_2 .

5. ANTECEDENTES

En la literatura se han reportado diversas investigaciones sobre la extracción de metales a partir de lodos rojos, así como la caracterización y tratamiento de los mismos.

Es importante resaltar que también se han realizado estudios a nivel biológico sobre la extracción de metales, tal como, un estudio realizado por **Quintero** [28] que estudió la biolixiviación microbiana de metales a partir de minerales para el potencial uso en la extracción de metales, demostrándose posteriormente su capacidad de biolixiviar hierro y aluminio, en condiciones variables de concentración de glucosa y de estos elementos en el medio de cultivo.

Scianna [19] llevó a cabo una investigación con lodos rojos que contienen aproximadamente 100ppm de galio (elemento de gran interés económico debido a su uso en la industria electrónica). De la extracción de los elementos de interés solo se consiguió la separación del torio, dado que las grandes concentraciones de hierro en la muestra fueron un inconveniente para la separación del galio.

En un trabajo sobre impacto ambiental, **Rubinos** [18] caracterizó química y mineralógicamente lodos rojos de bauxita, incluyendo sus propiedades superficiales y electroquímicas. Determinó que el lodo rojo de bauxita es un mineral cuya composición denominada por óxidos de Fe, Al y Ti y su granulometría fina le confiere propiedades potencialmente aprovechables para su incorporación en sistemas de almacenamiento, aislamiento y contención de residuos. Desde el punto de vista de la compatibilidad medioambiental, tanto los ensayos de disolución en diferentes medios, como el análisis de los lodos rojos compactados y los resultados de ensayos de lixiviación estándar mostraron que es seguro para el medio ambiente, y que los metales presentes en el residuo se encuentran en fases inertes y poco movilizables. Probablemente, la propiedad más interesante del material reside en su elevada capacidad de neutralización de ácidos y de atenuación de metales pesados y metaloides, muy superior a la de las arcillas utilizadas generalmente en sistemas

de impermeabilización. En conjunto los resultados obtenidos permiten concluir que el uso del lodo rojo como componente de sistemas de aislamiento de residuos tóxicos y peligrosos es una alternativa de reutilización del residuo posible.

Sobre la recuperación de titanio, **Leonardou y Oustadakis** [29] realizaron a escala de laboratorio la extracción de titanio a partir de lodos rojos. El proceso de lixiviación se basó en la extracción de este elemento con ácido sulfúrico diluido, a partir de lodos rojos bajo condiciones atmosféricas y sin utilizar ningún tipo de tratamiento previo. Llevaron a cabo un diseño estadístico y análisis de los experimentos con el fin de determinar los principales efectos e interacciones de los factores del proceso de lixiviación, que eran la concentración del ácido, temperatura y relación de sólido-líquido. La eficiencia de recuperación de titanio alcanzó un 64,5%. La caracterización del lodo rojo inicial, así como los residuos filtrados fue llevada a cabo por difracción de rayos X, TG-DTA y microscopía electrónica de barrido.

En este sentido, **Tsakiridis y Oustadakis** [31] llevaron a cabo una metodología experimental para la recuperación de TiO_2 utilizando un complejo Cyanex 272, para la recuperación de Titanio. Sintetizaron nanopartículas, confirmando su presencia mediante difracción de rayos X, TGA, y microscopía electrónica.

Pinto y Betancourt [17] realizaron un diseño teórico sobre la recuperación de varios óxidos metálicos, entre ellos el titanio, planteando a su vez la evaluación del proceso a escala piloto, sin embargo, no se llevaron a cabo los ensayos experimentales, y sobre estas bases se presenta esta investigación a nivel experimental.

Sarmiento [27] realizó una investigación en donde planteó un proceso de neutralización del residuo generado por CVG-Bauxilum, utilizando para ello salmueras marinas, con la finalidad de obtener un material con características adecuadas para almacenamiento y posibles aplicaciones futuras. Las muestras

fueron analizadas antes y después de la neutralización con salmueras marinas, mediante espectroscopia de absorción atómica con la finalidad de determinar las variaciones en la concentración de Na, K, Mg y Ca. Además, se usó 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 e hidrotalcita, indicando una notable preferencia de estos elementos por esta fracción denominada 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.

6. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se trabajó con dos tipos de muestras, una correspondiente a lodos rojos provenientes de CVG-Bauxilum, tal cual son descargados a la laguna 3C, y una muestra de lodos rojos proveniente de la bomba de descarga y previamente neutralizada con salmuera marina. Debido a que existe la posibilidad de que CVG-Bauxilum adopte este método de neutralización buscando disminuir el pH de los pasivos almacenados al margen del río Orinoco. Además, para efectos de la separación físico-química propuesta del TiO_2 a partir de muestras de lodo rojo es conveniente emplear lodos neutralizados. Los mismos han mostrado en trabajos anteriores [27] que el valor de pH final se encuentra en el intervalo de 8 a 8,5 significando esto, un ahorro sustancial en el empleo de ácido sulfúrico durante la digestión para la obtención de la mezcla inicial de $SiO_2 + TiO_2$.

6.1. Reactivos

Los reactivos utilizados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Reactivos utilizados durante el proceso de separación de titanio. Se indica la casa comercial donde fueron adquiridos y la pureza de los mismos

Reactivo	Casa	Pureza
Ácido sulfúrico	J. T. Baker	96,1%
Hidróxido de sodio	Sigma-Aldrich	99,0%
Ácido nítrico	Sigma-Aldrich	65,0%
Nitrógeno	AGA gases	99,0%

6.2. Esquema de separación

A continuación, se muestra un esquema general de la metodología empleada.

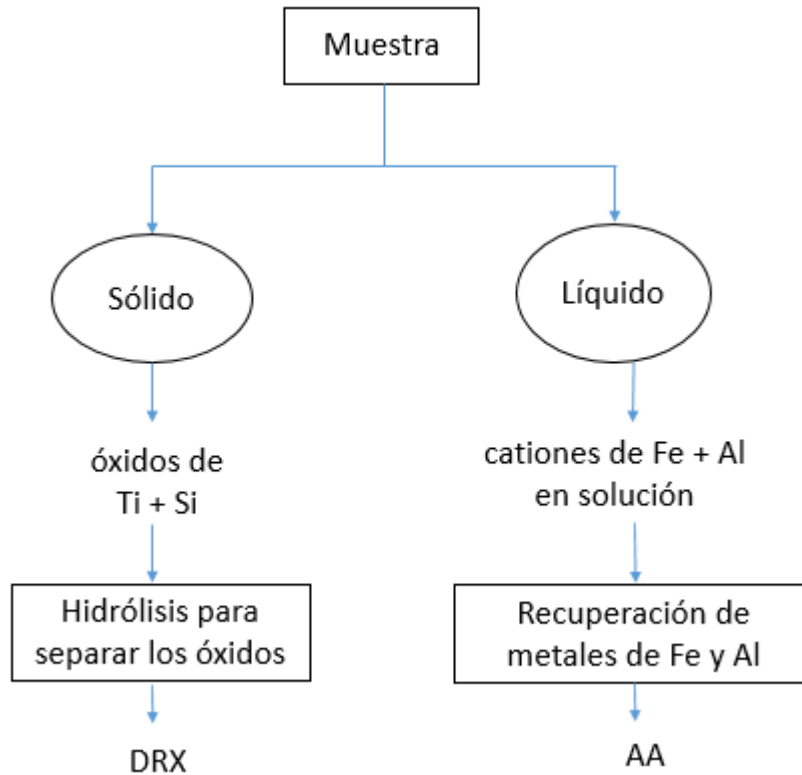


Figura 3. Esquema de separación de la muestra.

Para iniciar los experimentos se tomaron aproximadamente 50 gramos de cada muestra: lodos provenientes de la laguna 3C y lodos neutralizados, con sus respectivas réplicas. En la tabla 4 se muestran las cantidades pesadas.

Tabla 4. Pesos iniciales de las muestras

Muestra	Réplica 1	Réplica 2
Lodos rojos (laguna 3C)	50,04	50,02
Lodos rojos neutralizados	50,80	50,17

Una vez pesadas, las muestras de lodos rojos fueron llevadas a digestión en el reactor Parr en presencia de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 6 N siguiendo la metodología sugerida en la literatura [29]. Para ello fue necesario preparar una solución a partir de ácido concentrado. Calculando el volumen necesario para preparar un litro de solución se midieron 163,3 mL de ácido concentrado y se llevó a un (1) litro con agua destilada. Preparado el ácido 6 N, se midió su densidad y con este dato se calculó el volúmen de ácido necesario para digerir los lodos rojos sin neutralizar, 811 mL (ver Apéndice 1). Estos cálculos aplican para los lodos rojos no neutralizados y se fundamentan en la relación óptima propuesta por la literatura [29].

Considerando que los lodos rojos neutralizados poseen un pH de alrededor de 8,5 unidades se recalculó el volumen de ácido 6N a utilizar tomando en consideración la concentración de iones hidroxilos correspondientes a este pH. El volumen resultante de este cálculo fue 270,3 mL. Este cálculo se basó en la premisa de que para un pH de 8,5 (pH de los lodos rojos neutralizados) el pOH sería de 5,5 con una cantidad de OH^- de apenas $1,5 \times 10^{-4}$ moles para 50 gramos, es decir que prácticamente todo el ácido sulfúrico H_2SO_4 empleado se consume en la digestión de alúmina (Al_2O_3) y oxihidróxidos de hierro. Esto correspondería a $\frac{1}{4}$ del volumen de H_2SO_4 según los valores reportados por CVG Bauxilum y mostrados en la tabla 2 para la laguna 3C. Sin embargo, para asegurar que exista concentración de ácido en exceso se trabajó con $\frac{1}{3}$ del volumen utilizado para lodos rojos sin neutralizar.

Los 50 gramos de la muestra de lodos rojos sin neutralizar se digitaron en un reactor Parr con 811 mL del ácido sulfúrico 6 N y se llevaron a reacción durante un período de 4 horas a una temperatura de 180°C . Lo mismo se hizo con los lodos rojos neutralizados, pero utilizando una cantidad de 270 mL de ácido sulfúrico.

La figura 4 muestra el diagrama del reactor utilizado para la digestión ácida. El diagrama muestra el montaje experimental donde se realizó la digestión de los lodos rojos. En la primera parte del proceso se colocó la muestra en el reactor, éste se introdujo en el horno oscilante y se programó a una temperatura de 180°C . Antes se llenó el reactor con una atmósfera interna inerte y se hizo pasar gas nitrógeno

para desplazar el aire contenido en el reactor. La figura 5 muestra fotografías del reactor Parr en vista frontal y lateral.

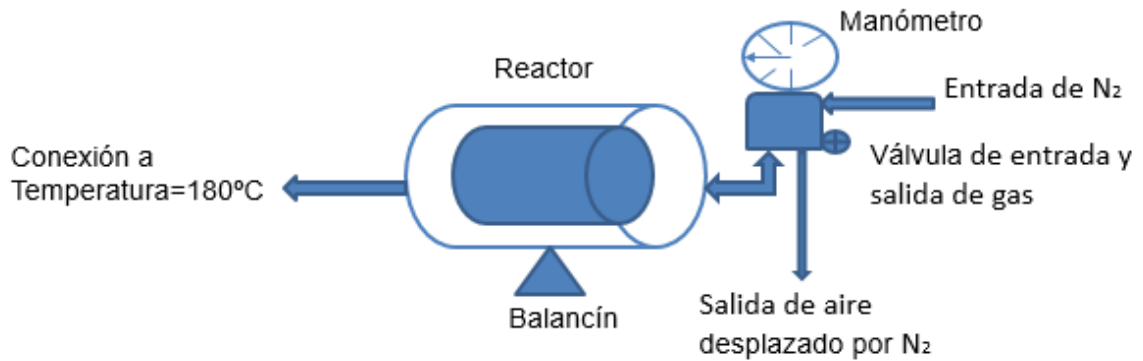


Figura 4. Diagrama esquemático del reactor utilizado.



Figura 5. Reactor Parr (vista frontal y vista lateral).

Los líquidos resultantes de la filtración fueron recolectados en cada caso, para ser analizados posteriormente por la técnica de espectroscopia de absorción atómica. La figura 6 muestra el residuo obtenido después de la digestión y la figura 7 los líquidos recolectados.

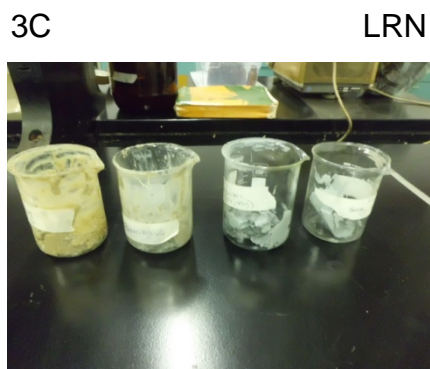


Figura 6. Residuos obtenidos después de la digestión, nótese la diferencia en coloración de los lodos rojos sin neutralizar (LR3C) con respecto a los neutralizados (LRN).



Figura 7. Líquidos resultantes de la digestión ácida.

6.3. Purificación de las muestras obtenidas en la digestión

Los sólidos obtenidos en la digestión (figura 6) fueron lavados con abundante agua destilada para eliminar sales solubles que pudieran haberse formado, entre ellas las sales de sulfato. Seguidamente se filtró y secó el sólido. El material obtenido debería estar constituido principalmente por los óxidos de silicio (SiO_2) y de titanio (TiO_2).

6.4. Separación de la mezcla SiO_2 – TiO_2 (Hidrólisis)

Para esta parte se tomaron 3 gramos del sólido lavado y seco, se trataron con 10 mL de ácido nítrico concentrado a una temperatura aproximada de 70 °C por 2 horas, dejándose reposar y enfriar para posteriormente ser separada por filtración, cuantificar su masa y caracterizar mediante difracción de rayos X.

Para la muestra de lodos rojos no neutralizados, se llevó a cabo una segunda hidrólisis.

6.5. Recuperación de Al y Fe

La precipitación de los óxidos de aluminio y de hierro, se realizó ajustando el pH a un valor básico para promover la precipitación de acuerdo a lo propuesto en trabajos anteriores [17]. Para ello, se realizaron pruebas agregando una solución saturada de hidróxido de sodio (NaOH) a medida que se iba monitoreando el pH. Al llegar al óptimo se observó la precipitación de compuestos. Se filtraron y secaron los sólidos para ser analizados por rayos X.

6.6. Análisis y caracterización

6.6.1 Difracción de rayos X

Los sólidos obtenidos se analizaron con un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance. Las condiciones experimentales se presentan a continuación:

Fuente: Cobre (Cu)



Figura 8. Difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance.

Con esta técnica se analizaron los sólidos de partida (lodos rojos y lodos rojos neutralizados), así como el material que se obtiene en cada parte del proceso a fin de ver las fases minerales presentes.

6.6.2 Espectroscopia de absorción atómica

De los sólidos obtenidos luego de los lavados para retirar sulfatos, se realizó el siguiente procedimiento, se tomaron 0,2 gramos de cada muestra y se colocaron en crisoles de grafito con metaborato de litio (LiBO_2). Utilizando para ello el método de fusión propuesto por Liberatore (1994) [32], posteriormente se fundió la muestra, durante una hora a una temperatura de 900°C y se obtuvieron cuatro (4) perlas, que se trataron con 30 mL de ácido nítrico (HNO_3) al 10%, a una temperatura de 50°C hasta completa disolución. Finalmente se dejó enfriar y filtrar para ser analizadas por espectroscopia de absorción atómica. Estos valores para Si y Ti en el sólido no pudieron ser determinados por problemas con el funcionamiento del equipo.

El líquido separado de la digestión, se analizó para el elemento Fe por espectroscopia de absorción atómica, ya que de igual manera se tuvo inconvenientes para analizar Al por fallas en el equipo.



Figura 9. Equipo de Absorción Atómica utilizado.

La figura 10 muestra el diagrama propuesto para el escalamiento piloto del proceso. Es importante resaltar que el esquema propuesto se presenta en esta investigación con modificaciones experimentales a escala de laboratorio.

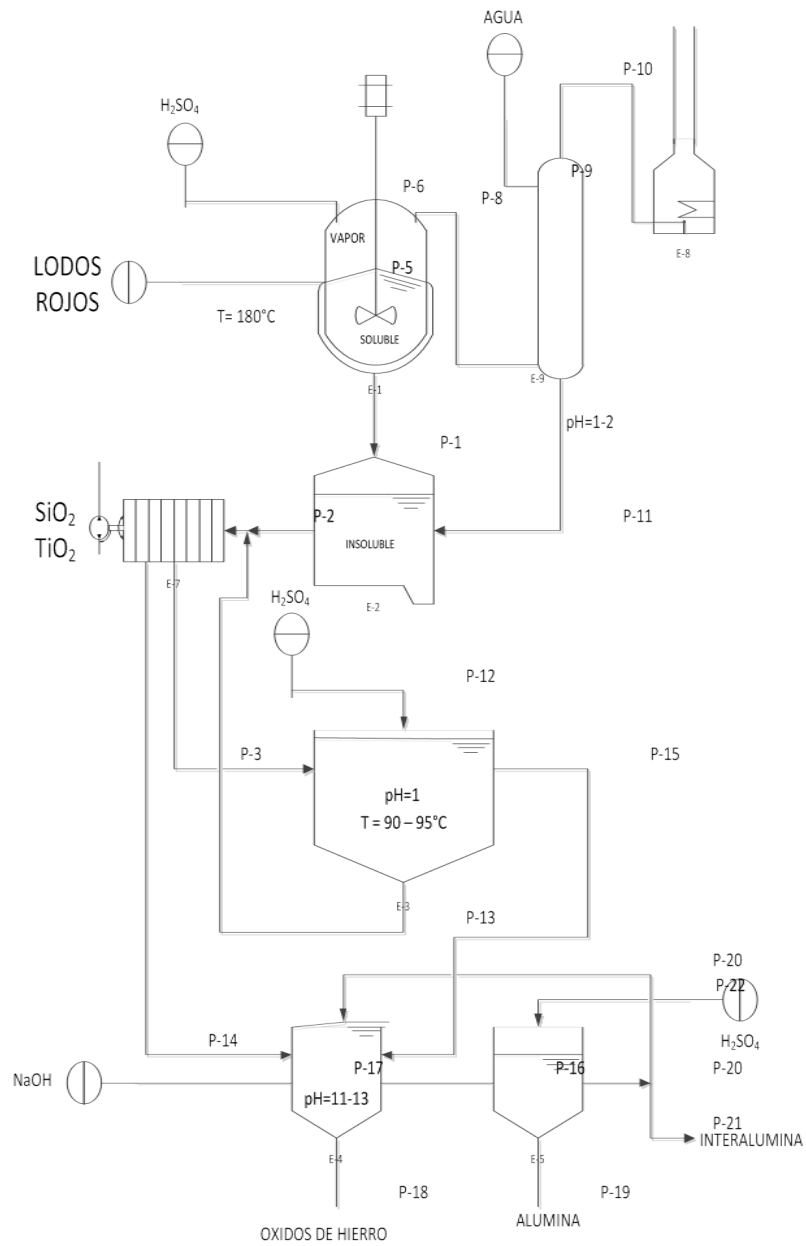


Figura 10. Diagrama propuesto para el escalamiento del proceso. Tomado de Pinto y Betancourt [17].

Tal como se expuso en la metodología experimental la muestra fue colocada en el reactor Parr y al finalizar las digestiones con ácido sulfúrico se observaron cambios significativos, de color rojo ladrillo inicial (figura 11) y posterior a reacción se obtuvo un sólido de color amarillo (figura 13). Estos cambios se consideran importantes dado que el hierro presente en el sólido se está disolviendo y parte de este, se combina con el sulfato del medio, formando la sal de sulfato de hierro (III) (ver reacción 2). La tabla 5 muestra las masas y el porcentaje de pérdida después de la digestión con ácido sulfúrico.

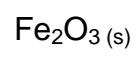
En la tabla 2 se muestra la composición del lodo rojo de la laguna 3C. A partir de estos datos se calculó la pérdida la cual debió ser de 82,7 %, que corresponde a la suma de SiO₂ y TiO₂, es decir, alrededor de 8,65 gramos (ver apéndice 2).



Figura 13. Sólido resultante de la digestión de lodos rojos provenientes de CVG-Bauxilum, obsérvese la coloración clara, indicativa de la ausencia de hierro en concentración apreciable.

Se propone que las siguientes reacciones ocurren durante la digestión de los lodos rojos:





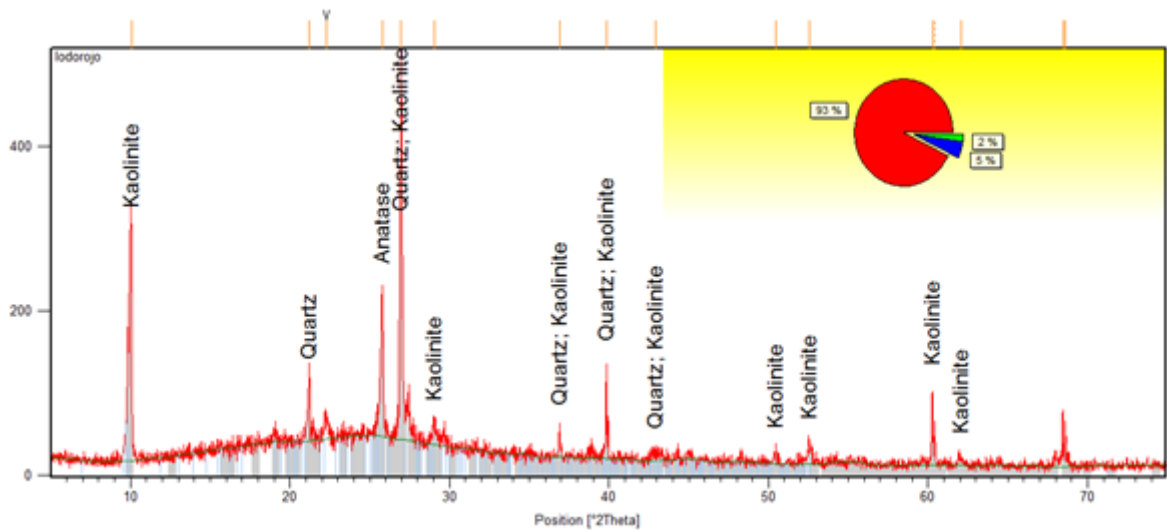


Figura 14. Difractograma de Lodo rojo sin neutralizar (digestado)

Las fases minerales presentes posterior a la digestión y antes del lavado con agua son Cuarzo (SiO_2), Anatasa (TiO_2) y sales de sulfatos.

7.1.2 Purificación

Se procedió al lavado de este sólido con agua destilada en frío, después de esto, fue secado y nuevamente pesado. Los resultados se muestran en la tabla 6; tal y como se observa en la tabla, estos resultados son acordes a lo esperado. Se obtuvieron en promedio 6,25 g de residuo sólido, correspondiente a $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$, por lo que se concluye que el resto de la masa obtenida corresponde a sales solubles producidas en la digestión, esta conclusión es soportada por los difractogramas obtenidos para estas muestras, en los cuales se observa que esta fase desaparece por los lavados, ya que ocurre la disolución de esta sal formada tal como se muestra en la reacción 3.

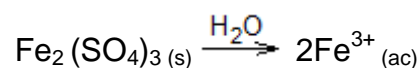


Tabla 6. Gramos obtenidos luego de lavados para retirar sulfatos presentes, esta masa corresponde a la suma de $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$

Muestra	Replica 1	Replica 2
$\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2$	5,48	7,05

Este resultado permite asegurar que la digestión ácida es efectiva. Expresado en términos de rendimiento, un 82% de recuperación de SiO_2 y TiO_2 se logró. La diferencia de 18 % puede ser atribuida a pérdidas de sólido durante los trasvases del material, así como también a la posible disolución por parte de la sílice en el sólido, a este valor de pH teóricamente existe cierta solubilidad de sílice (ver figura 15). Otra posible fuente de error puede estar asociada al porcentaje de humedad inicial de las muestras llevadas al reactor. Todos estos parámetros pudieran combinarse y estar afectando la reproducibilidad del dato generado, sin embargo, hay que resaltar que un rendimiento de 82 % es bastante aceptable.

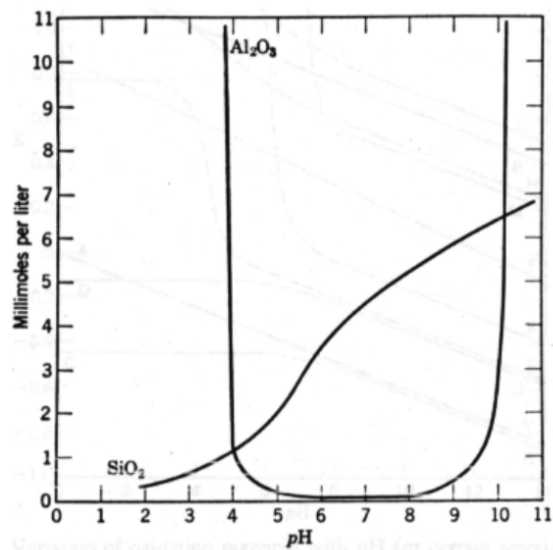


Figura 15. Curvas de solubilidad de los óxidos de aluminio y sílice.

Tomado de Mason, 1966 [33].

El difractograma presentado en la figura 16 permite observar que la pérdida de masa después del lavado es atribuida completamente a esta sal ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) nombrada como caolinita, ya que posterior al lavado sólo se observa la presencia de cuarzo y anatasa. En función de lo anterior puede concluirse que la recuperación de cuarzo y anatasa a partir lodo rojo utilizando el proceso de digestión con ácido sulfúrico a 180 °C procede con un 82 % de eficiencia.

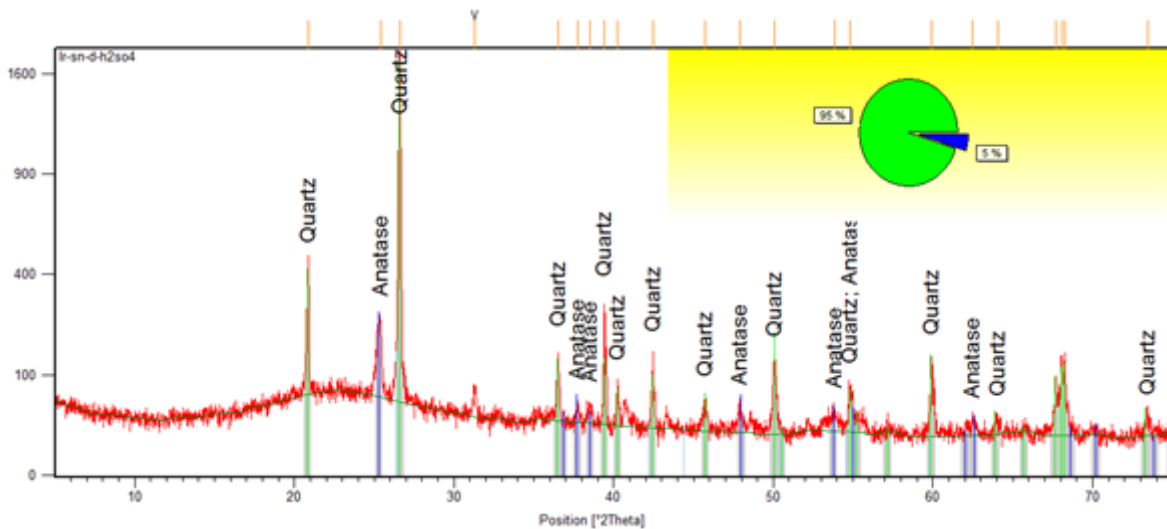


Figura 16. Difractograma resultante de la digestión del lodo rojo sin neutralizar con el ácido sulfúrico 6N después de lavados. Fases minerales presentes Cuarzo (SiO_2) y Anatasa (TiO_2).

7.1. 3 Hidrólisis con HNO_3

Una vez confirmada la presencia de cuarzo y anatasa como los constituyentes principales del sólido obtenido durante la digestión del lodo rojo, se procedió a realizar la hidrólisis correspondiente con el ácido nítrico, tal como se planteó en la metodología experimental se busca separar la mayor cantidad de cuarzo posible para concentrar el titanio en su forma anatasa. Posterior a la digestión, el sólido remanente fue filtrado, secado y pesado, encontrándose 1,49 gramos de sólido para la réplica 2 y 0,90 gramos para la réplica 1 (tablas 7 y 8), es decir, que se obtiene para la réplica 1 un porcentaje de pérdida de 70% y en el caso de la réplica 2 un 50,4% de pérdida con respecto al sólido inicial.

Tabla 7. Gramos antes del tratamiento con ácido nítrico

Muestra	Replica 1	Replica 2
Lodos rojos	3,01	3,00

Tabla 8. Gramos obtenidos luego del tratamiento con ácido nítrico

Muestra	Replica 1	Replica 2
SiO ₂ + TiO ₂	0,90	1,49

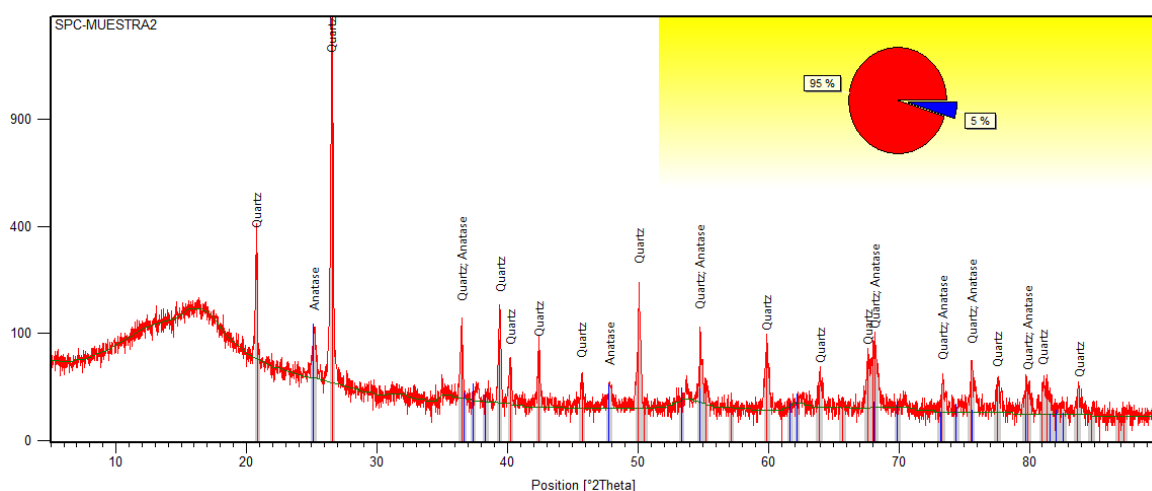


Figura 17. Muestra 2 hidrolizada con Ácido Nítrico. Obsérvese la aparición de una banda ancha a bajo ángulo (entre 8 y 18 grados 2theta).

El difractograma obtenido (figura 17) muestra claramente el proceso de disolución, obsérvese la aparición de una banda ancha a bajo ángulo (entre 8 y 18 grados 2theta) que es interpretada como una de las especies presentes que ha perdido apreciablemente cristalinidad.

Por otro lado, en este difractograma se observa que, a diferencia de lo esperado, el porcentaje de anatasa (TiO₂) en el sólido no aumentó. A partir de la relación de picos principales en el difractograma, se decidió verificar este hecho y se realizó una nueva hidrólisis sobre el residuo obtenido en la primera, para así estudiar

el comportamiento de los porcentajes de anatasa (TiO_2) y cuarzo (SiO_2) en función de las relaciones entre los picos principales.

La figura 18, muestra el difractograma obtenido para la segunda hidrólisis, en la misma se observa como aumenta la banda mencionada en la figura 17, y como aumenta de forma relativa el porcentaje de anatasa, ya que la relación de picos aumenta desde 0,26 (figura 17) hasta 0,68 (figura 18) con la relación pico TiO_2 / pico SiO_2 . Ocurre que el cuarzo se está disolviendo ocasionando un aumento relativo en la concentración de la anatasa, por lo que la separación con ácido nítrico procede.

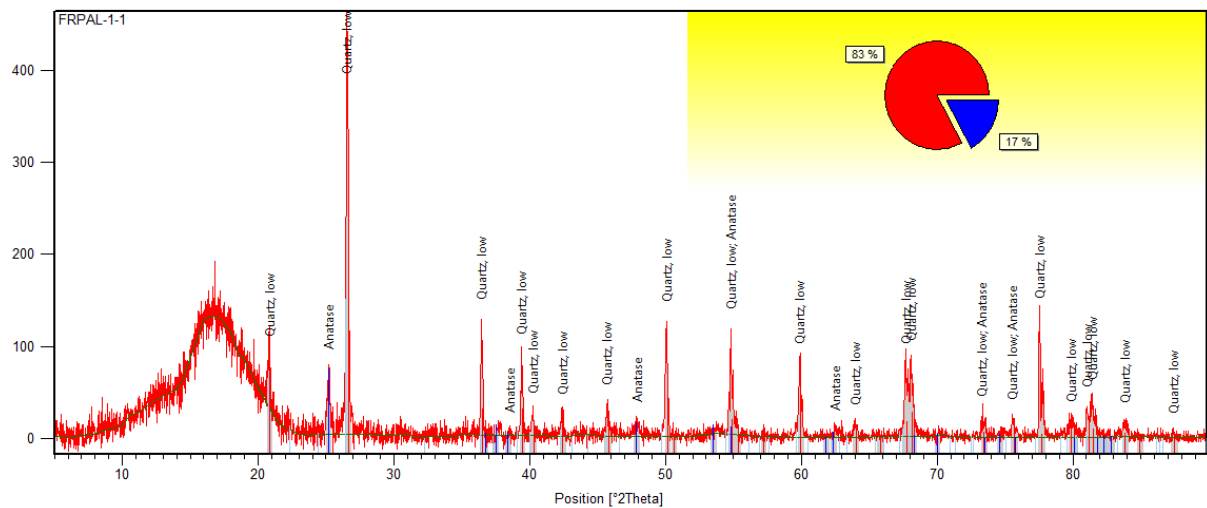


Figura 18. Segunda hidrólisis con Ácido Nítrico.



Figura 19. Sólidos iniciales de muestras 1 (izquierda sin tratamiento) y 4 (derecha neutralizada) que se realizaron hidrólisis.

7.1. 4 Recuperación de Fe y Al a partir del líquido remanente de la digestión con H₂SO₄

La solubilidad de muchas sustancias está fuertemente influenciada por el pH, por lo tanto, el hierro puede disolverse en soluciones débilmente ácidas y precipitar como hidróxido de Fe³⁺ si la solución se convierte en básica. Las solubilidades del Al y Si también están fuertemente condicionadas por el pH (figura 15). Entre pH de 5 y 9 el Al es insoluble, pero la solubilidad del Si aumenta al aumentar el pH. Bajo estas condiciones, el residuo puede hacerse cada vez más rico en Al, formándose hidróxidos de Al [34].

El líquido remanente de la digestión del lodo rojo, el cual teóricamente se encuentra concentrado en hierro y aluminio en solución, fue tratado con NaOH, a fin de precipitar el Fe y Al presente. Se separó el sólido obtenido a pH 8,55, ya que a ese valor precipitó la mayor cantidad de sólido y por encima de pH 9 el sólido se disolvió. En la tabla 9 se muestra el volumen de NaOH utilizado para llevar el pH del líquido remanente de la digestión desde un pH de 1 hasta un pH de 8,5 unidades. El sólido obtenido, es de coloración roja, y se espera que estuviese constituido principalmente por hidróxido de hierro (III) (Fe(OH)₃), sin embargo, a este pH también precipita el aluminio.

Equilibrios de especies insolubles



Tabla 9. Valores obtenidos del ajuste de pH

Muestra	V Muestra	V NaOH	pH	Gramos obtenidos
masa precipitada con NaOH ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Al}(\text{OH})_3$)	50,0	100,0	8,55	4,46

Por otra parte, en la figura 20 se observa que el difractograma obtenido no muestra ninguna fase contentiva de hierro a pesar de la coloración roja del sólido, donde predomina el sulfato de sodio y puede atribuirse a que es una especie más cristalina, además los oxihidróxidos de hierro precipitados son amorfos por lo cual no generan un espectro de rayos X.

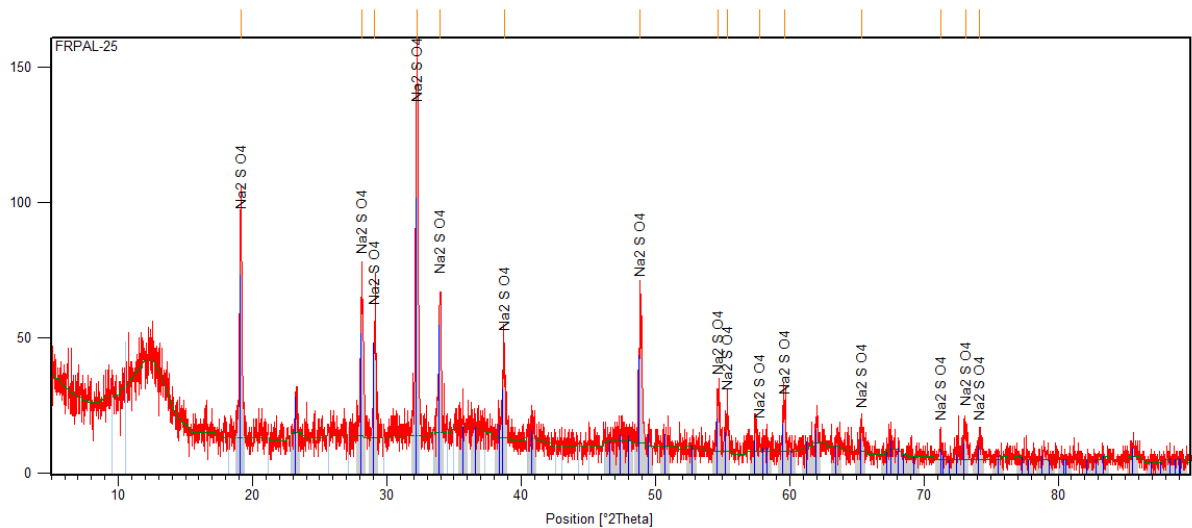


Figura 20. Sólido obtenido de la precipitación del líquido remanente de la digestión con Hidróxido de sodio a pH final= 8,55.

El difractograma obtenido para el sólido lavado (figura 21) indica que efectivamente los hidróxidos de hierro precipitados son amorfos y se observa además que en el difractograma existe fluorescencia característica del hierro.

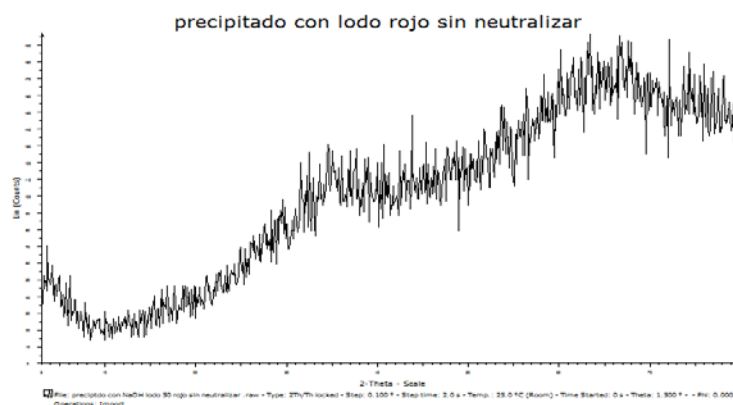


Figura 21. Difractograma obtenido de los compuestos precipitados de hierro.

La masa obtenida después de retirar el sulfato de sodio (tabla 10) indica que este compuesto está presente en un 70% del sólido precipitado. Este resultado plantea una limitante en el método de recuperación de hierro, ya que durante el proceso existe coprecipitación de hidróxidos de Fe y Al con sulfato de sodio, el cual se encuentra en gran cantidad. Esta limitante podría ser aprovechada si se logra recrystalizar y comercializar el sulfato de sodio presente en las aguas de lavado.

Tabla 10. Gramos obtenidos luego de los lavados del sólido precipitado

Muestra	Gramos post-lavados
masa precipitada con NaOH (Fe(OH) ₃ + Al(OH) ₃)	1,34

7.1 5. Determinación de Fe por absorción atómica

Las medidas arrojaron que hay solo una pequeña concentración de hierro presente en el sólido. Esto es corroborado por los datos obtenidos para hierro en el líquido remanente de la digestión. Respecto a lo último, la concentración obtenida en este líquido fue de 1,32 % de Fe (tabla 11), lo cual llevado al volumen de ácido añadido para la digestión y recalculado para los 50 gramos de muestra utilizados da un valor de 35 % como Fe_2O_3 , el cual es similar al valor reportado en la tabla 2 para el lodo rojo, lo que indica efectividad de la digestión para este elemento. Por otro lado, los cálculos para Al, Si y Ti no se pudieron determinar por problemas con el instrumental.

Tabla 11. Resultados de Absorción Atómica

Muestra	Fe (en %)	Al (en %)	Si (en %)	Ti (en %)
Sólido después de la digestión y lavado	0,001 ± 0,0001	-	-	-
Líquido remanente de la digestión	1,32 ± 0,1	-	-	-

El análisis por absorción atómica para el sólido luego de retirar sulfatos, indica que hay presencia de 55% de Fe como Fe_2O_3 , sin embargo, a pH final= 8,55 hay presencia de especies de aluminio, por lo que la masa obtenida corresponde a la suma de $Fe_2O_3 + Al_2O_3$. Por lo tanto, el % de recuperación de estos elementos como la suma con respecto a la masa obtenida, es de 71%.

Tabla 12. Resultados de Absorción Atómica para el sólido recuperado con NaOH

Muestra	% Reportado como $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$
masa precipitada con NaOH	$71,0 \pm 0,1$

7.2 LODO ROJO NEUTRALIZADO

A continuación, se muestran los resultados obtenidos para el lodo rojo mezclado previamente con salmuera marina en una relación 4/1 p/p lodo rojo/salmuera marina. La composición del material difiere sustancialmente de la composición del lodo rojo y está dada en la tabla 14, el pH medido para este material fue de 8 unidades.



Figura 22. Muestra inicial de lodos rojos neutralizados.

La figura 22 muestra la coloración rojiza característica del material de partida y al finalizar la digestión se observó un cambio de color en la solución, la cual se tornó verde oscuro mientras que el sólido obtenido fue de color gris verdoso (figura 24). Estos cambios de coloración indican al igual que para el caso de los lodos rojos

sin neutralizar, se está logrando disolver la mayor parte del hierro presente en el sólido lo cual permite por ende separarlo del mismo por filtración. Se proponen las mismas reacciones de disolución de las especies aluminio que para el caso anterior (reacción 1), sin embargo, el cambio de color está asociado a la formación de sales de sulfato de hierro (II) tal como se muestra más adelante.

A continuación, se presenta el difractograma obtenido para el lodo rojo neutralizado, en donde se puede observar que a diferencia del difractograma de lodos rojos sin tratamiento se incorpora la especie halita (NaCl) proveniente de la neutralización con salmuera marina.

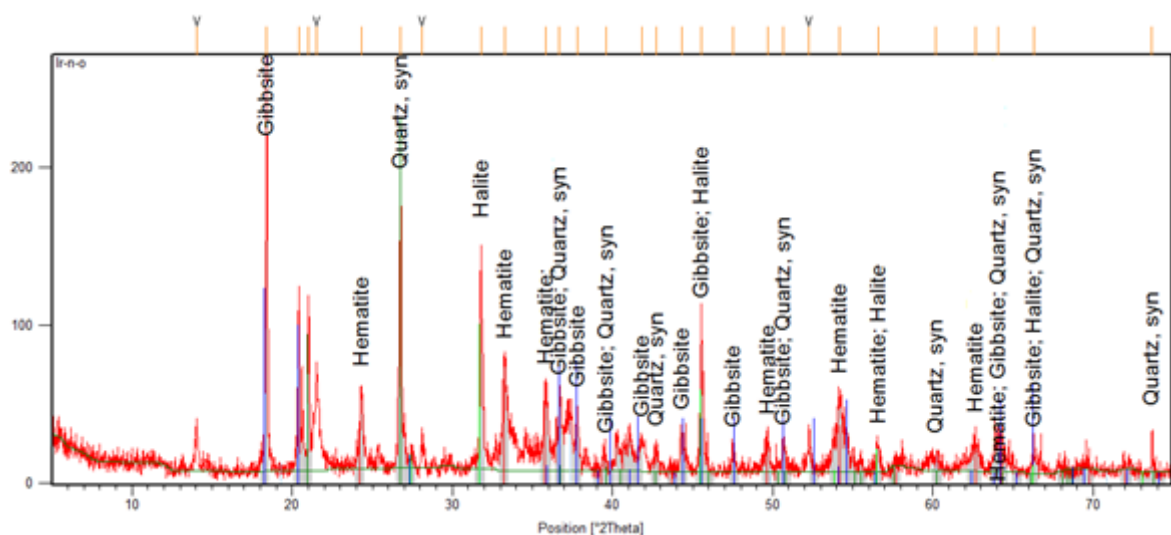


Figura 23. Difractograma de lodos Rojos provenientes de CVG-Bauxilum neutralizados con salmuera marina. Fases minerales presentes: Gibbsita (Al (OH)₃), Cuarzo (SiO₂), Hematita (Fe₂O₃) y Halita (NaCl).

Las cantidades de sólido obtenidas después del proceso de digestión se muestran en la tabla 13. Los resultados obtenidos indican un promedio de pérdida de masa de 28 % para la réplica 1 y 39 % para la réplica 2, asumiendo que el porcentaje de SiO₂ + TiO₂ en el lodo rojo neutralizado es 21,5 % (tabla 14), el

porcentaje de pérdida debería ser de 78,5 %. Estos valores al igual que para el caso de los lodos rojos sin neutralizar indican que existe precipitación de nuevos compuestos durante la digestión.

En la figura 24 se muestra la fotografía del sólido obtenido, donde se observa el cambio de coloración del sólido que da indicios de la disolución del hierro y la formación de nuevas especies.

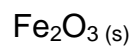


Tabla 13. Gramos obtenidos luego de la digestión de lodos rojos neutralizados

Muestra	Réplica 1		Réplica 2	
	Masa post-digestión ($\pm 0,01$)	% pérdida ($\pm 0,01$)	Masa post-digestión ($\pm 0,01$)	% pérdida ($\pm 0,01$)
SiO ₂ + TiO ₂ + Sulfatos	36,40	28,00	30,42	39,00

Tabla 14. Composición química de la suspensión de lodos rojos captados a la salida de la bomba de descarga, neutralizados con salmuera marina % (p/p), datos tomados de Sarmiento, Marcano y Hernández [27, 35, 36]

Fe ₂ O ₃ ($\pm 0,3$)	20,0
Al ₂ O ₃ ($\pm 0,2$)	22,0
SiO ₂ ($\pm 0,1$)	18,5
TiO ₂ ($\pm 0,2$)	3,0
Na ₂ O ($\pm 0,1$)	7,6
CaO	---
K ₂ O ($\pm 0,01$)	1,30
MgO ($\pm 0,1$)	6,8

7.2.1 Caracterización del sólido obtenido de la digestión

En la figura 25 se muestra el difractograma del residuo de la digestión antes de los lavados de lodos rojos neutralizados, donde además de cuarzo y anatasa hay presencia de sulfato de magnesio y aluminio, al igual que en el caso de los lodos rojos explica la mayor cantidad de masa obtenida con respecto a la esperada.

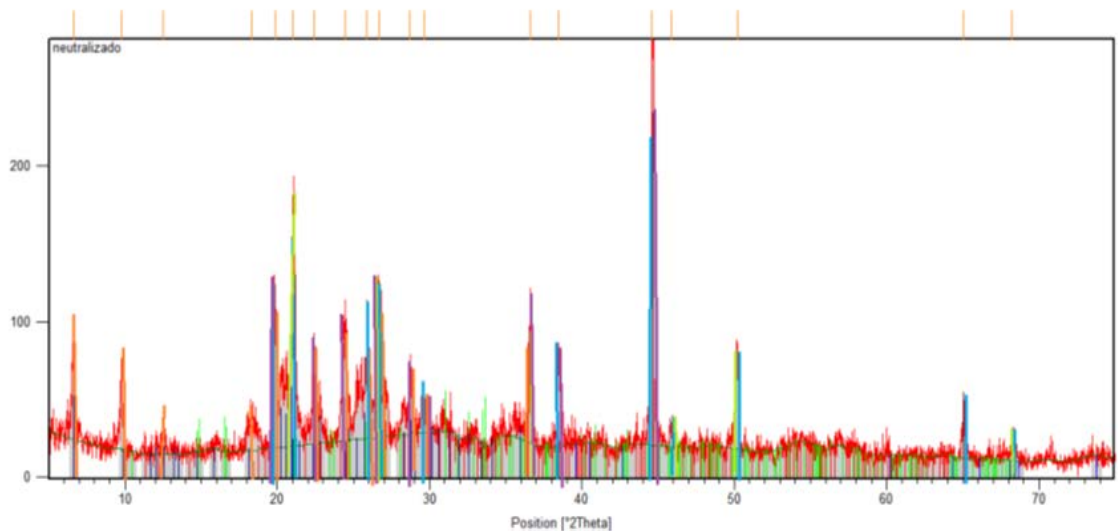


Figura 25. Difractograma de Lodo neutralizado (digestado sin lavar)

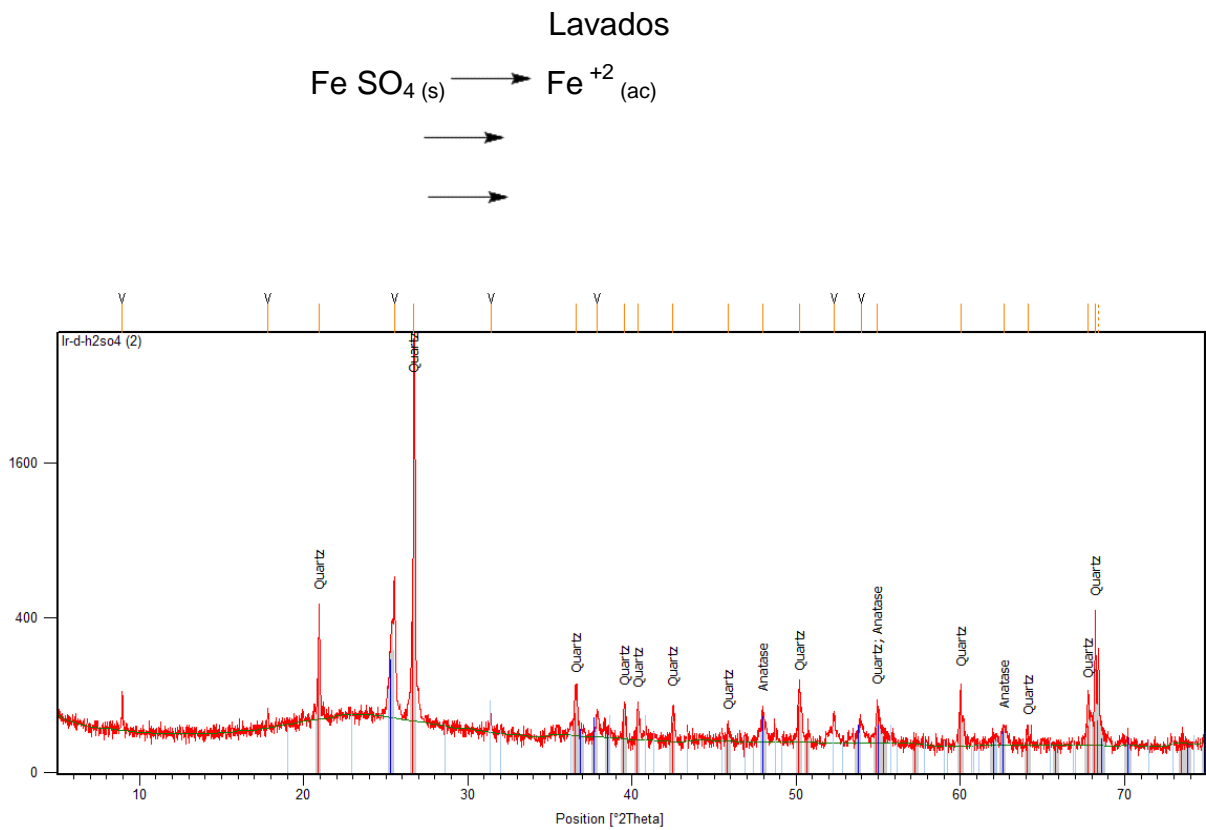
Especies formadas: ● Alunógeno (Sulfato de Aluminio) $(Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O)$ y
● Epsomita $(MgSO_4 (H_2O)_7)$.

Reacciones involucradas en la formación de nuevas especies:



neutralización se introducen una gran cantidad de magnesio en el sistema, el cual puede reaccionar con el sulfato proveniente del ácido utilizado en la digestión como se muestra en las reacciones 6 y 7.

El difractograma obtenido para el sólido después del lavado se muestra en la figura 26, en el mismo se ve evidencia la eficacia de la digestión ya que el sólido está compuesto enteramente de cuarzo y anatasa. En función de estos resultados las reacciones asociadas al proceso de digestión son las mismas propuestas para el lodo rojo, adicionando la precipitación de sulfato de magnesio, aluminio y hierro, que desaparecen luego de los lavados.



a obtener sería de 10,75 gramos, por lo cual en términos de eficiencia resultado de la réplica 1 implica una eficiencia de 80 % muy parecido a la eficiencia obtenida para los lodos rojos sin neutralizar la cual fue de 82 %. Sobre esta base se puede asegurar que en términos económicos la obtención de anatasa a partir de los lodos rojos neutralizados es más factible que a partir de los lodos rojos sin neutralizar, ya que se obtiene un rendimiento igual con menos consumo de ácido sulfúrico.

Tabla 15. Gramos obtenidos luego de lavados para retirar sulfatos presentes

Muestra	Replica 1 $\pm 0,01$ (g)	Replica 2 $\pm 0,01$ (g)
SiO ₂ + TiO ₂	8,54	5,19

7.2.3 Hidrólisis con HNO₃

Luego del tratamiento con ácido nítrico, se filtró y se secó la muestra encontrándose aproximadamente 1,5 gramos del sólido, es decir la mitad del sólido inicial lo cual indica que efectivamente hay disolución de cuarzo, el espectro de rayos X (figura 27) obtenido muestra que efectivamente el porcentaje de anatasa aumenta relativamente. De estos resultados se desprende que la hidrólisis con ácido nítrico al igual que en el caso anterior, es un medio que pudiese permitir la recuperación de óxido de titanio en su forma anatasa.

Tabla 16. Gramos antes del tratamiento

Muestra	Replica 1	Replica 2
SiO ₂ + TiO ₂	3,01	3,00

Tabla 17. Gramos obtenidos luego del tratamiento con ácido nítrico

Muestra	Replica 1	Replica 2
SiO ₂ + TiO ₂	1,89	1,65

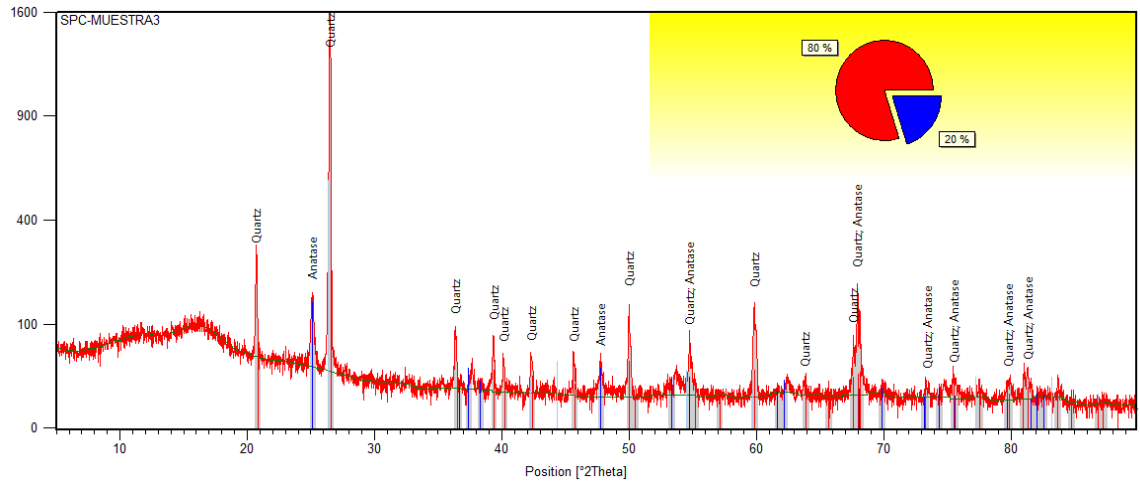


Figura 27. Muestra 3 hidrolizada con Ácido Nítrico.

7.2.4 Recuperación de Fe a partir del líquido remanente de la digestión con H₂SO₄

Al igual que para la muestra de lodos rojos sin tratamiento, se realizaron varias pruebas de variaciones de pH. Se tomaron 25 mL del líquido proveniente de la digestión de los lodos rojos neutralizados y al aumentar el pH con NaOH se fue observando la aparición de un precipitado verde en forma de coloide gelatinoso, que al llegar a un pH de 10,29 fue posible separar, para posteriormente ser secado, pulverizado y ser analizado por rayos X. La tabla 18 muestra la masa de sólido recuperado.

La coloración característica del precipitado da indicios que estamos en presencia de hidróxido de hierro (II) y se propone la siguiente reacción de equilibrio.



Tabla 18. Valores obtenidos del ajuste de pH

Muestra	V Muestra	V NaOH	pH	Gramos obtenidos
masa precipitada con NaOH (Na ₂ SO ₄ + Fe(OH) ₂)	25,0	50,0	10,29	8,89

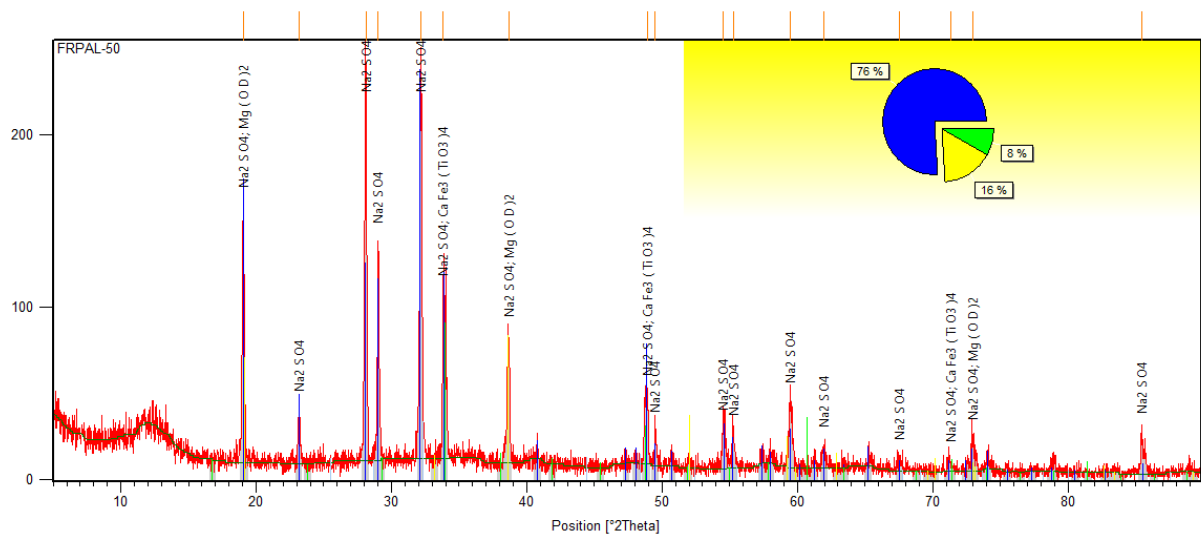


Figura 28. Sólido obtenido de la precipitación del líquido remanente de la digestión con Hidróxido de sodio a pH final= 10,29.

Como puede verse en el difractograma obtenido, se obtiene en ambos casos como especie mayoritaria el sulfato de sodio, lo cual es explicable ya que, por el medio ácido de la digestión la cual fue realizada con ácido sulfúrico (aporte de sulfatos) y el hidróxido de sodio agregado para aumentar el pH, hace que la reacción más favorecida es la reacción para precipitar el Na₂SO₄.

Para este caso se obtuvieron 8,8915 gramos de sólido a pH 10,3; partiendo de 25mL y agregando 50 mL de hidróxido de sodio (NaOH), de los cuales se obtuvo un porcentaje de 66.2% como Na₂SO₄, que posterior a los lavados el sólido queda representado como un 33,8% de Fe(OH)₂ tal como se muestra expresado en la tabla 19 por la masa post-lavados.

Tabla 19. Gramos obtenidos luego de los lavados del sólido precipitado

Muestra	Gramos post-lavados
masa precipitada con NaOH (Fe(OH) ₂)	3,00

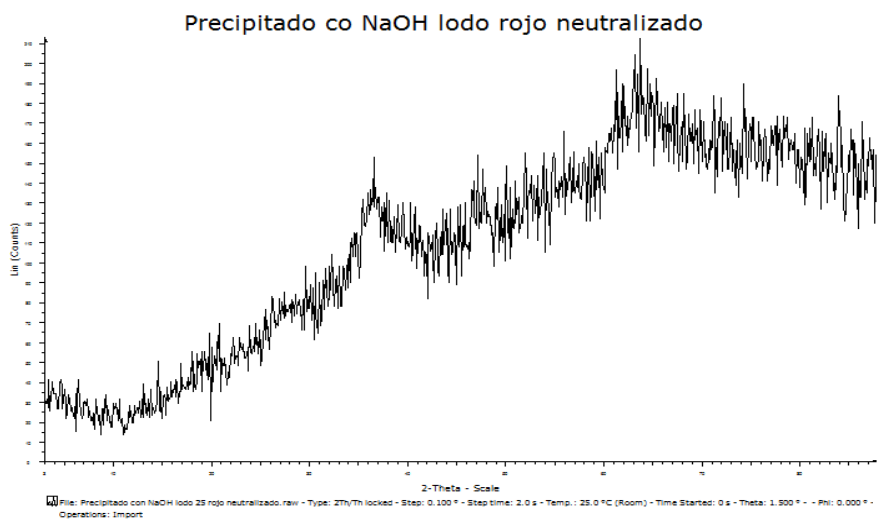


Figura 29. Difractograma obtenido de los compuestos precipitados de hierro.

7.2.5 Determinación de Fe por absorción atómica

Tabla 20. Resultados de Absorción Atómica

	Fe (en %)	Al (en %)	Si (en %)	Ti (en %)
Sólido después de la digestión y lavado	0,0012 ± 0,0001	-	-	-
Líquido remanente de la digestión	3,5 ± 0,1	-	-	-

Los resultados de absorción atómica para los lodos rojos neutralizados son similares al caso de los lodos rojos ya que la primera parte del proceso deja a las especies de hierro y aluminio en solución. El sólido precipitado con NaOH luego de remover el sulfato de sodio, también fue analizado por absorción atómica, encontrándose un 80% como Fe₂O₃.

A diferencia de lo encontrado para los lodos rojos, no se espera la presencia de especies de aluminio, ya que a un pH de 10,29 se solubilizan estas especies.

Tabla 21. Resultados de Absorción Atómica para el sólido recuperado con NaOH

Muestra	% Reportado como Fe ₂ O ₃
masa precipitada con NaOH	80,0 ± 0,1

En función de los resultados se propone la modificación del esquema inicial de separación por el siguiente:

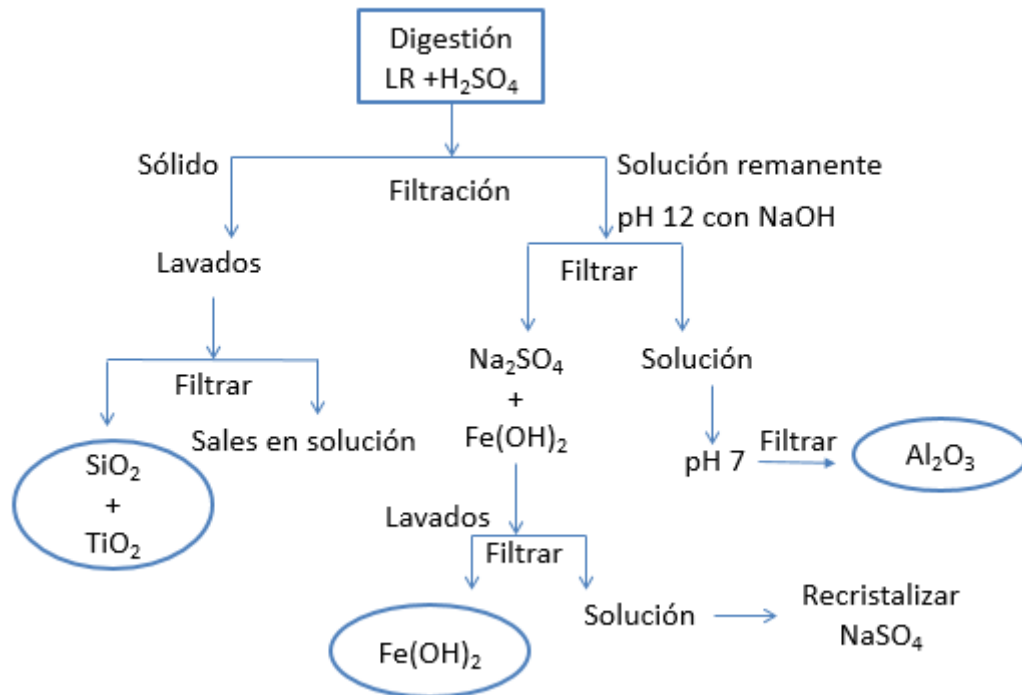


Figura 30. Diagrama de separación propuesto a partir de resultados experimentales.

7.3 Factibilidad económica

El método presentado sólo pudo ser evaluado en la primera parte del proceso, es decir la digestión con ácido sulfúrico que permite separar el SiO_2 y TiO_2 del lodo rojo. La tabla 22 muestra los precios en el mercado para el ácido sulfúrico concentrado y para el producto obtenido luego de la digestión.

Tabla 22. Precios reportados de ácido sulfúrico y la mezcla de óxidos de silicio y titanio (tomado de Sigma-Aldrich)

Producto	Precio (en \$)	Cantidad
H ₂ SO ₄ (95,0-98,00%)	81,70	1L
SiO ₂ + TiO ₂	100	10g

Recordando que, para digerir 50 g de lodos rojos fueron necesarios 163,3 mL de ácido concentrado, para la digestión de 1 kg de muestra serán necesarios 3 L de ácido sulfúrico, que representan en costo aproximadamente 250\$.

Si por cada 50g de lodos rojos 8,65 g corresponden a la mezcla de SiO₂ + TiO₂, para digerir 1kg de muestra se obtienen 173 gramos. Asumiendo que de esta mezcla puede recuperarse el titanio presente, los cálculos indican factibilidad económica hasta este punto, con ganancias del orden de 1480\$/kilo de (SiO₂ + TiO₂). La factibilidad económica aumentaría con la utilización de lodos rojos neutralizados, ya que solo se utilizaría 1/3 del volumen utilizado para lodos rojos, obteniéndose una ganancia similar.

Tabla 23. Comparación de inversión y ganancia del método empleado

Inversión (en Bs)	Ganancia (en Bs)
102.500	606.800

8. CONCLUSIONES

- En el desarrollo del método de recuperación de TiO_2 a escala de laboratorio, se encontró que en la primera parte se logra separar los compuestos SiO_2 y TiO_2 de la mezcla inicial de lodos rojos, recuperándolo con un 82 %, que significa un buen rendimiento.
- Los análisis de rayos X confirman que el método es efectivo en la primera separación y que el sólido obtenido está constituido de óxidos de silicio (cuarzo) y titanio (anatasa).
- En términos de rendimientos y costos, la factibilidad económica es buena, ya que la ganancia es 6 veces mayor que la inversión.
- El uso de lodos rojos neutralizados significa un ahorro sustancial de ácido sulfúrico, aumentando así la factibilidad económica.
- La recuperación de Fe y Al está alrededor de 80% para los líquidos remanentes de la digestión.

9. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar medidas con la técnica de espectroscopia de absorción atómica para los elementos Al, Ti y Si después de la digestión, tanto en sólidos como en líquidos para poder realizar un balance de masa y energía, y así evaluar la factibilidad económica del método en términos del rendimiento el cual no pudo ser evaluado en este trabajo por fallas con el instrumental.

10. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Brunori, C. Cremisini, P. Massanisso, V. Pinto, L. Torricelli. **Reuse of a treated red mud bauxite waste: Studies on environmental compatibility**, J. Hazard, Mater. 117 (1) (2005) 55-63.
- [2] A. R. Hind, S. K. Bhargava, S. C. Grocott. **The surface chemistry of Bayer Process solids: a review, colloids surf. A: physicochem. Eng. Aspect** 146(1-3) (1999)359-374.
- [3] I. Paspaliaris, A. Karalis. **The effect of various additives on diasporic bauxite leaching by the Bayer Process**, Light Met. (1993) 35-39.
- [4] Soner Altundogan, H., Attundogan, S., Tumen, F., Bildik, M., 2000. **Arsenic removal by red mud. Waste Manag.** 20, 761-767.
- [5] <http://www.redmud.org/home.html> (Consultada en abril 2015).
- [6] C.B. Patel, V.K.Jain, G.S.Pandey. **Micro pollutants in red mud waste of aluminum plant, int. J. Environ. Anal. chem.** 25 (1986) 269-274.
- [7] P. M. Prasad, H.K. Chandwani, H. Mahadevan. **Disposal practices for bauxite tailings at the alumina refineries, trans. Indian Inst. Met.** 49 (1996) 817-839.
- [8] K. Guclu, R.J .Apak. **Modeling of copper (II), cadmium (II), and lead (II) adsorption on red mud from metal-EDTA mixture solutions, J. Colloid Interface Sci.** 228 (2) (2000) 238-252.
- [9] A. Akinci, H. Akbulut, F. Yilmaz. **The effect of the red mud on polymer crystallization and the interaction between the polymer-filler, Polym. Plastics Technol. Eng.** 46 (1) (2007) 31-36.
- [10] J.C.Knight, A.S.Wagh, W.A.Reid. **The mechanical properties of ceramics from bauxite waste**, J.Mater.Sci.21 (1986) 2179-2184.

- [11] R. Paramguru, Rath, P y Misra, V. (2005). **Trends In red mud utilization - a review. Mineral Processing & Extractive Metal**, 26, 1-29.
- [12] J.Pradhan,S.N.Das,R.S.Thakur. **Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud,J.colloid interface Sci.**217 (1999) 137-141.
- [13] U.Danis. **Chromate removal from water using red mud and cross flow microfiltration**, Desalination 181 (2005) 135-143.
- [14] R. Apak,E.Tutem,M.Hungal,J.Hizal. **Heavy metals cation retention by unconventional sorbents (red mud and fly ashes)**, water Res.32 (1998) 430-440.
- [15] C.Lin,G.Maddocks,J.Lin,G.Lancaster,C.Chu. **Acid neutralizing capacity of two bauxite residues and their potential applications for treating acid sulfate soil and water**, Aust.J.Soil Res.42 (2004) 649-657.
- [16] C.Lin.X.Long,S.Mai,S.Xu,C.Chu,D.Jiang. **Effects of multi-conditioners on minesite acid sulfate soils for vetiner grass growth**, Pedosphere 14 (3) (2004) 371-378.
- [17] P. Betancourt, C. Pinto. **Proceso para el tratamiento de lodos rojos: Recuperación de óxidos metálicos de interés económico**. Proyecto sometido al CNTQ (2012-2013).
- [18] D. Rubinos. **Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos** (Universidad de Santiago de Compostela, España, noviembre de 2007).
- [19] Y. Scianna. **Determinación y posible extracción de Torio y Galio en los lodos rojos del cerro los Pijiguaos**. (Universidad Simón Bolívar, mayo de 2005).
- [20] D. Skoog, J. Holler, Nieman. Timothy. **Principios de análisis instrumental**, España 2001, quinta edición, editorial Mc Graw Hill.

- [21] Y. Çengelöğlü. Ph. D. thesis, Selcuk University, 1991. Citado en Çengelöğlü, Y.; Kir, E.; Rezos, M. 2001. **Recovery and concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from red mud. J. Colloid Interface.Sci.**, 244, 342 – 346.
- [22] Çengelöğlü, Y.; Kir, E.; Rezos, M. 2001. **Recovery and concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV), and Na(I) from red mud. J. Colloid Interface.Sci.**, 244, 342 – 346.
- [23] Certificación de material de CVG-Bauxilum, marzo 2014.
- [24] R. Jenkins, R. Snyder. **An Introduction to X Ray Spectrometry.** John Wiley and sons, INC. Nueva York (1996).
- [25] International Bauxite Tailings Workshop. 1992. Proc. of **An International Bauxite Tailings Workshop.** 2-6 November Perth, Western Australia. The Australian Bauxita and alumina producers & Allied Colloids.
- [26] International Aluminium Institute. 2002. **“The Aluminum Industry”**. <http://www.World-aluminum.org> (Consultada en marzo 2015).
- [27] N. Sarmiento. **Evaluación de la efectividad de las salmueras marinas en la neutralización de los residuos producidos por la refinería de bauxita de los Pijiguaos**, Edo. Bolívar-Venezuela. (Universidad Central de Venezuela, septiembre de 2013).
- [28] D. Quintero. **Biolixiviación de Aluminio y hierro presente en bauxita gibbsitica usando cepas heterótrofas indígenas.** (Universidad de los Andes, Venezuela, octubre de 2003).
- [29] S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis. **Titanium leaching from red mud by diluted sulfuric acid at atmospheric pressure.** Laboratory of Metallurgy, National Technical University of Athens, January 2008.
- [30] Unidad de análisis térmico, laboratorio de análisis térmico, ciudad universitaria de cantoblanco, Universidad Autónoma de Madrid, 2008.

[31] P.E. Tsakiridis, P. Oustadakis. **Synthesis of TiO₂ nano-powders prepared from purified sulphate leach liquor of red mud.** School of Mining and Metallurgical Engineering, National Technical University of Athens, Greece, August 2011.

[32] P. Libertore. **Determination of trace elements in geological samples by ICP-AES.** Instruments at work. Australia, September 1994.

[33] P. Mason. **Adsorption of hydrocarbon gas mixtures at high pressure.** November 1966.

[34]<http://www.ugr.es/~agcasco/personal/restauracion/teoria/Tema09.htm>
(consultada en abril 2016).

[35] J. Marcano. **Estudio sobre la neutralización de la fracción seca de lodos rojos, derivadas de la bauxita de los Pijiguaos utilizando salmueras marinas.** (Universidad Central de Venezuela, octubre de 2013).

[36] R. Hernandez. **Determinación de la composición química y mineralógica de lodos rojos (BAUXILUM) posterior a su neutralización con salmueras marinas.** (Universidad Central de Venezuela, octubre de 2015).

11. APÉNDICE

- 1) D (H₂SO₄): 1,8 g/mL
PM (H₂SO₄): 98 g/mol
N: neq/L: 6 equiv/Lsol neq: PM/2: 49 eq x6: 294g
D: m/V
V:m/D: 294g/1,8g/mL: 163,3mL
D (H₂SO₄) 6N: 1,17159g/mL

La relación óptima según S. Leonardou y P. Oustadakis para tratar 50g de lodos rojos, es utilizar 950g de H₂SO₄, por tanto, se calculó el volumen necesario de ácido para lograr este peso.

D: m/V

V:m/D: 950g/1,17159: 811 mL

- 2) En la tabla 2 se reportan los porcentajes para la laguna 3C:

$$\begin{array}{l} 14,2 \% \text{ SiO}_2 \\ 3,1 \% \text{ TiO}_2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 14,2 \\ 3,1 \end{array}} \right\} 17,3 \% (\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2)$$

50 g → 100%

X ← 17,3% x=8,65 gramos como SiO₂ +TiO₂

Luego de la purificación se obtienen aproximadamente 7 g que representan un 82% de recuperación.

- 3) Se prepararon patrones para medir titanio, aluminio y hierro.

Rango de calibración:

Hierro: 0-10 mg/L

Aluminio y Titanio: 0-200 mg/L

Patrón de hierro: se preparó una madre de 100 ppm de hierro, tomando una alícuota de 10 mL y enrasando a 100 mL. De esta solución madre se prepararon patrones de 2, 4, 6,8 y 10 ppm colocando sucesivamente 1, 2, 3,4 y 5 mL de la solución madre y llevando a un volumen final en cada caso de 50 mL.

Patrones de aluminio y titanio: en cada caso se prepararon patrones de 20, 40, 80, 100 y 200 mg/L colocando sucesivamente 1, 2, 4, 5 y 10 mL de los patrones iniciales y llevando a un volumen final de 50 mL en cada caso.

Patrones de Silicio: Se prepararon patrones de 40, 80 y 140 mg/L colocando sucesivamente 1, 2 y 3,5 mL del patrón inicial de 1000 ppm y llevando a un volumen final de 25 mL.

4) Valores de absorción atómica

Tabla 24. Concentraciones de Hierro en los líquidos separados

Muestra	Concentración (mg/L)
Líquido 1 de la digestión con ácido sulfúrico de lodos rojos sin neutralizar	6,60
Líquido 2 de la digestión con ácido sulfúrico de lodos rojos neutralizados	8,86

Concentraciones de Fe en las muestras:

- Líquido 1= $6,60 \times 100 / 10 \times 100 / 5 \times 100 / 10 = 13200 \text{ mg/L}$

$3200 \text{ mg/L Fe} \times 160 \text{ mg Fe}_2\text{O}_3 / 112 \text{ mg Fe} = 18557,14 \text{ mg/L como Fe}_2\text{O}_3$

- Líquido 2= $8,86 \times 100 / 5 \times 100 / 5 \times 100 / 10 = 35440 \text{ mg/L}$

$35440 \text{ mg/L Fe} \times 160 \text{ mg Fe}_2\text{O}_3 / 112 \text{ mg Fe} = 50628,60 \text{ mg/L como Fe}_2\text{O}_3$

Tabla 25. Perlas de lodos rojos sin tratamiento

Perla	Fe(mg/L)
1	(Conc) 11,30
2	(Conc) 10,27

Realizando la transformación correspondiente:

$11,3\text{mg/L Fe} \times 160\text{mg Fe}_2\text{O}_3/112\text{mg Fe} = 16,14 \text{ mg/L como Fe}_2\text{O}_3$

$10,27\text{mg/L Fe} \times 160\text{mg Fe}_2\text{O}_3/112\text{mg Fe} = 14,70 \text{ mg/L como Fe}_2\text{O}_3$

Tabla 26. Perlas de lodos rojos Neutralizados

Perla	Fe(mg/L)
3	(Conc) 14,05
4	(Conc) 10,00

Realizando la transformación correspondiente:

$14,05\text{mg/L Fe} \times 160\text{mg Fe}_2\text{O}_3/112\text{mg Fe} = 20,07 \text{ mg/L como Fe}_2\text{O}_3$

$10\text{mg/L Fe} \times 160\text{mg Fe}_2\text{O}_3/112\text{mg Fe} = 14,28 \text{ mg/L como Fe}_2\text{O}_3$

- 5) Datos del sólido precipitado con NaOH para absorción atómica
Lodos rojos sin tratamiento: 1,2 gramos de muestra – 65 mg/L
Lodos rojos neutralizados: 1,3 gramos de muestra – 100 mg/L