

UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
Facultad de Ciencias - Facultad de Ingeniería  
Postgrado en Geoquímica



Estudio de enmiendas sobre lodos rojos.

Study on red mud amendments

Trabajo de Grado de Maestría presentado  
ante la ilustre Universidad Central de  
Venezuela, por la Lic. María Chaveli  
Fernandes De Sousa, para optar al título de  
Magíster Scientiarum en Geoquímica.

CARACAS, SEPTIEMBRE DE 2012



**UNIVERSIDAD CENTRAL DE VENEZUELA  
FACULTAD DE CIENCIAS  
COMISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**



Comisión de Estudios de  
Postgrado

### **VEREDICTO**

Quienes suscriben, miembros del jurado designado por el Consejo de la Facultad de Ciencias de la Universidad Central de Venezuela, para examinar el **Trabajo de Grado** presentado por la **Lic. MARÍA CHAVELI, FERNANDES DE SOUSA**, titular de la cédula de identidad N° 14.412.277, bajo el título "**ESTUDIO DE ENMIENDAS SOBRE LODOS ROJOS**", a fin de cumplir con el requisito legal para optar al grado académico de Magíster Scientiarum Mención: Geoquímica, dejan constancia de lo siguiente:

*BB*  
*APP*  
*2012-10-03*

1.- Leído como fue dicho trabajo por cada uno de los miembros del jurado, se fijó el día miércoles 3 de octubre de 2012, a las 8:00 a.m., para que la Lic. María Chaveli, Fernandes De Sousa lo defendiera en forma pública, lo que ésta hizo en el salón de seminarios "Dr. Augusto Bonazzi" del Instituto de Ciencias de la Tierra, mediante un resumen oral de su contenido, luego de lo cual respondió satisfactoriamente a las preguntas que le fueron formuladas por el jurado, todo ello conforme con lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado.

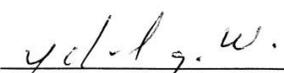
2.- Finalizada la defensa del trabajo, el jurado decidió aprobarlo, por considerar, sin hacerse solidario con la ideas expuestas por el autor, que se ajusta a lo dispuesto y exigido en el Reglamento de Estudios de Postgrado.





En fe de lo cual se levanta la presente ACTA, a los tres días del mes de octubre de 2012, conforme a lo dispuesto en el Reglamento de Estudios de Postgrado, actuó como coordinador del jurado, el tutor Dr. Tommaso Tosiani.

  
Dra. Anna Gann / C.I. 2.969.400  
Facultad de Ciencias - UCV

  
Dr. Williams Meléndez / C.I. 4.680.564  
Facultad de Ciencias - UCV

  
Dr. Tommaso Tosiani / C.I. 4.098.396  
Facultad de Ciencias - UCV



## Agradecimientos.

Primero quiero agradecer infinitamente a Dios que me ha permitido culminar con éxito esta etapa de mi vida.

También le doy gracias a la Universidad Central de Venezuela, por permitirme vivir en ella años inolvidables de mi vida y en donde he aprendido que el conocimiento no tiene límites.....

A mis padres, que con su esfuerzo y dedicación me han ayudado a cumplir esta meta, sin su ayuda esto no sería posible!!!...

No podría dejar de agradecer a las personas que compartieron conmigo tantos años y que me han acompañado en esta etapa, le agradezco a Dios haberme permitido conocer excelentes amigos en la UCV: Beatriz, Adriana H, Paola, Renata, Haeny, Nacarith, Jean Carlos, Luis G, Adriana L.

Un especial agradecimiento al profesor Armando José Ramírez Rojas, por brindarme su apoyo incondicional durante la realización de este trabajo, por regalarme su amistad y permitirme compartir tan gratos momentos... sé que desde el cielo celebra la culminación de esta investigación. Siempre lo tengo presente Profe y lo extraño mucho....GRACIAS POR TODO PROFE!!!!!!.....

También quiero agradecer a mi tutor Tommaso Tosiani, a mis jurados, el Prof Williams Meléndez y a la Profa Anna Gann, por sus recomendaciones en la realización de este trabajo.



## RESUMEN

El presente trabajo consistió en la realización de diferentes tipos de neutralización (agua de mar, yeso comercial y fosfoyeso) sobre los lodos rojos de CVG – Bauxilum. Así mismo fue determinado el efecto que puede presentarse cuando son dispuestos los lodos rojos enmendados en un suelo de sabana.

La composición química y mineralógica de los lodos rojos dependerá del tipo de bauxita procesada y de las condiciones de digestión aplicadas por cada planta productora de alúmina. Sin embargo, hay semejanzas entre la composición de los lodos rojos de CVG- Bauxilum determinada en este trabajo, con los producidos por la empresa Alunorte (bauxita proveniente del estado de Para, en Brasil).

La neutralización de los lodos rojos con agua de mar genera posiblemente nuevas fases minerales como hidróxidos insolubles ( $Mg_3(OH)_6$ ), carbonatos ( $CaCO_3$  y  $MgCO_3$ ) o hidroxicarbonatos ( $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ,  $CaAl_2(CO_3)_2(OH)_4 \cdot 3 H_2O$ ). El método 1311- TCLP no fue aplicado a los lodos rojos “crudos” (sin tratamiento) ni a las fracciones neutralizadas con agua de mar, ya que los elementos a evaluar no excedieron el 0,5 % en la composición elemental.

Al determinar el efecto de las mezclas de lodos rojos enmendados con un suelo de sabana, pudo observarse que el pH cambia de 5,69 (suelo sin mezclas) hasta valores de 9,35 (suelo + lodos rojos enmendados con 5% de fosfoyeso). Existe un cambio considerable en la conductividad cuando el suelo es mezclado con lodos rojos enmendados ya que alcanza valores tan elevados como 17,83 mS/cm (suelo + lodos rojos enmendados con 10% de yeso).

Simulando el efecto de algunas semanas de lluvia sobre el suelo con lodos rojos enmendados, fueron recolectadas alícuotas de solución del suelo.



A partir de la tercera alícuota recolectada (equivalentes a 121 días de lluvia), las mezclas suelo – lodos rojos enmendados poseen una concentración de Na más o menos constante de 100 mg/L (equivalente a 4,35 m mol/L de Na) superando ligeramente el promedio mundial (3,84 – 0,16) m mol/L de Na. El test de toxicidad: germinación de semillas / longitud de raíz, *OPPTS 850.4200 (EPA)* permitió evaluar que los primeros 40 días de lluvia sobre un suelo con 850 t ha<sup>-1</sup> de lodos rojos enmendados, podrían tener concentraciones no aptas para posibles planes de revegetación ya que presentan los índices de germinación más bajos.

Palabras claves: Lodos rojos; neutralización; agua de mar; fosfoyeso; yeso.



## **ABSTRACT**

The present work was the production of different types of neutralization (sea water, commercial gypsum and phosphogypsum) on red mud CVG - Bauxilum. Also determine the effect that can occur when red mud amended arranged in a savanna soil.

The red mud accumulation worldwide has reached to 2007 an estimated 2700 million tonnes, rising to 120 million tonnes each year.

The chemical and mineralogical composition of red mud depend on the type of bauxite processed and digestion conditions applied by each plant. But there are similarities between the compositions of the red mud of the CVG-Bauxilum with those produced by the company Alunorte (bauxite from the state of Para, Brazil).

Neutralization of red mud with seawater possibly generates new mineral phases as insoluble hydroxides ( $Mg_3(OH)_6$ ), carbonates ( $CaCO_3$  and  $MgCO_3$ ) or hydroxy-carbonate ( $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ,  $CaAl_2(CO_3)_2(OH)_4 \cdot 3H_2O$ ).

Method 1311 - TCLP was not applied to the red mud "raw" (untreated) or fractions neutralized with sea water, because the elements to assess not exceed 0,5% in the elemental composition.

Determining the effect of mixtures of red mud amended with a savanna soil could be observed that the pH changes from 5.69 (soil without mixtures) to values of 9.35 (soil + red mud amended with 5% of phosphogypsum). There is a significant change in conductivity when the soil is mixed with red mud amended as it reaches values as high as 17.83 mS / cm (soil amended with red mud + 10% gypsum). Extraction with water to estimate the species "soluble" available, easily exchangeable (Ca, Mg, K and Na) has been routinely practiced in the studies of



revegetation of the waste processing bauxite. From the third aliquot collected (75 ml of soil solution), mixed soil - amended red mud have a concentration of Na more or less constant at 100 mg / L (equivalent to 4.35 mmol / L Na) slightly surpassing the world average (3.84 - 0.16) mmol / L Na. To achieve these concentrations in soil solution, it is necessary that elapses approximately 81 days of rain in the soil with the addition of 850 t ha<sup>-1</sup> of red mud amended.

The toxicity tests: germination of seeds / root length, OPPTS 850.4200 (EPA) allowed evaluation of the first 25 ml of soil solution concentrations obtained may be unsuitable for any revegetation plans on the ground because they have germination rates lower.

KeyWords: Red mud; neutralization; sea water; phosphogypsum; gypsum



## ÍNDICE

1. Introducción .....	1
2. Fundamento teórico.....	5
2.1 Bauxita .....	5
2.2 Desechos .....	11
2.3 Características de los lodos rojos .....	17
3. Trabajos previos. ....	21
3.1 Neutralización (o enmienda). ....	21
3.2 Aplicaciones o usos de los lodos rojos dirigidas a su remediación. ....	26
3.2.1 Uso de lodos rojos como adsorbentes.....	26
3.2.2 Lodos rojos en el tratamiento de suelos contaminados.....	33
3.3 Uso de los lodos rojos en planes de revegetación. ....	34
3.3.1 Uso de yeso y agua de mar como enmienda en planes de revegetación. ....	32
3.3.2 Uso de fosfoyeso como enmienda en planes de revegetación. ....	38
4. Metodología Experimental. ....	46



4.1 Muestra de lodos rojos. ....	46
4.2 Composición química y mineralógica. ....	48
4.3 Neutralización de lodos rojos con agua de mar. ....	49
4.4 Neutralización de lodos rojos con fosfoyeso y yeso. ....	49
4.5 Interacción de lodos rojos con y sin enmienda con un suelo de sabana. ....	50
5. Presentación de Resultados y Discusión .....	56
5.1 Determinación de la composición elemental de los lodos rojos utilizados. en este estudio.....	56
5.2 Neutralización de los lodos rojos.....	59
5.2.1 Neutralización con agua de mar.....	59
5.3 Evaluación de la toxicidad del lavado o lixiviado del residuo. Test EPA Método 1311 – TCL.....	67
5.4 Extractos obtenidos de la solución del suelo.....	67
5.4.1 Determinación del pH y la conductividad eléctrica en los extractos.....	71
5.4.2 Determinación de la concentración de K, Ca, Na y Mg en los Extractos obtenidos.....	77



5.5 Test de toxicidad: germinación de semillas / longitud de raíz, OPPTS 850.4200EPA.....	87
6. Conclusiones .....	94
7. Recomendaciones.....	96
8. Referencias.....	97
APENDICE A – Cantidades de muestra en las columnas.....	109
APENDICE B – Datos de pluviosidad en el estado Bolívar.....	110
APENDICE C – Días transcurridos en la obtención de las alícuotas y volumen total recolectado.....	112
APENDICE D – Test de toxicidad: germinación de semillas.....	114
APENDICE E – Datos arrojados por el programa ImageJ .....	115



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 - Reservas de bauxita por región en el mundo.....	6
Tabla 2- Explotación mundial de bauxita y reservas.....	7
Tabla 3 – Producción de bauxita en la industria metalúrgica a nivel mundial.....	8
Tabla 4- Análisis textural de varios residuos obtenidos del procesamiento de la bauxita....	18
Tabla 5- Composición elemental (%) y pérdida por ignición (LOI) del residuo en el procesamiento de la bauxita.....	20
Tabla 6 - Concentración de Ca, Mg y Na en el agua de mar antes y después del tratamiento del lodo rojo. ....	25
Tabla 7– Costo de algunos adsorbentes.....	27
Tabla 8- Aumento del área superficial del lodo rojo utilizando algunos activadores.....	28
Tabla 9- Uso de lodo rojo como adsorbente de algunas especies en medio acuoso.....	30
Tabla 10- Uso de los lodos rojos como remediador de suelos.....	34
Tabla 11- Análisis químico al extracto soluble en sistemas que contienen lodos rojos enmendados.....	41
Tabla 12 - Composición química de los lodos rojos de CVG-Bauxilum. ....	56
Tabla 13 - Composición mineralógica en los lodos rojos de este estudio.....	58



Tabla 14 - Composición química de los lodos rojos de la planta Alunorte, Brasil.....	59
Tabla 15 - Concentración de Ca, Mg y Na en el agua de mar antes y después del contacto con los lodos rojos.....	59
Tabla 16 - Composición mineralógica, pH y conductividad en los LRT con agua de mar...	61
Tabla 17 - Composición de los lodos rojos tratados con agua de mar.....	64
Tabla 18 - Composición química del fosfoyeso del Complejo Petroquímico Morón.....	65
Tabla 19 - Composición mineralógica del fosfoyeso.....	66
Tabla 20 - Agua deionizada utilizada en las eluciones.....	68
Tabla 21 – Composición total de cationes de soluciones del suelo en suelos del mundo....	80
Tabla 22 – Distribución de cationes así como complejos metal-ligando para la solución del suelo.....	86
Tabla A1 - Cantidades de suelo, lodos rojos (LR), fosfoyeso (FY) y yeso comercial (Y) utilizado en este estudio.....	109
Tabla B1 – Registro de pluviosidad en el estado Bolívar desde el año 1977 hasta 2002 en mm de lluvia.....	110
Tabla D - Semillas germinadas y porcentaje de germinación.....	114



Tabla E – Medidas de longitud de raíz para el ensayo control.....115

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Proceso *Bayer*.....11

Figura 2 - Producción de residuo a nivel mundial y cantidad almacenada.....13

Figura 3 - Planta CVG- Bauxilum.....16

Figura 4 - Laguna de lodos rojos en CVG-Bauxilum.....16

Figura 5 – (a) Determinación del pH del LRT (0,5g/30 ml agua destilada), para diferentes relaciones de tratamiento de LR/agua de mar. (b) Valores de pH en LR y LRT, en función de moles  $[H^+]$  agregados por cada Kg de sólido.....26

Figura 6 - Muestras de lodos rojos después de secar en la estufa. ....46

Figura 7- Lagunas de lodos rojos en CVG-Bauxilum.....47

Figura 8 - Diagrama en la preparación de columnas. .... 52

Figura 9 - Cantidad de agua que fue añadida a las columnas.....53

Figura 10 - Cilindros de cloruro de polivinilo. (A) agua deionizada. (B) columna de PVC. (C) obtención de los extractos de 25 ml .....54



Figura 11 - Montajes realizados en el laboratorio .....	54
Figura 12 - Espectro de rayos X de los lodos rojos de CVG-Bauxilum.....	52
Figura 13 - Espectro de rayos X de los lodos rojos tratados con agua de mar en relación 5 /25.....	55
Figura 14 - Comparación entre los espectros LRC y LRT (agua de mar).....	62
Figura 15 - Espectro de rayos X del fosfoyeso del Complejo Petroquímico Morón - estado Carabobo.....	66
Figura 16 - Relación entre el volumen recuperado de H <sub>2</sub> O en el suelo y en las mezclas suelo + lodos rojos enmendados con respecto al tiempo trascorrido de elución.....	69
Figura 17 – pH de la solución del suelo y días de lluvia que deben transcurrir para alcanzar los valores reportados.....	73
Figura 18 - Conductividad de la solución del suelo y días de lluvia que deben transcurrir para alcanzar los valores reportados.....	74
Figura 19 - Concentración de K (mg/L) y días de lluvia que deben transcurrir para alcanzar estos valores.....	78
Figura 20 - Concentración de Na (mg/L) y días de lluvia que deben transcurrir para alcanzar estos valores.....	79
Figura 21 - Concentración de Ca (mg/L) y días de lluvia que deben transcurrir para alcanzar estos valores.....	83



Figura 22 - Concentración de Mg (mg/L) y días de lluvia que deben transcurrir para alcanzar estos valores.....	84
Figura 23 – Porcentaje relativo de germinación de semillas.....	88
Figura 24 –Fotografía de las raíces germinadas e imagen digital utilizada en el programa ImageJ. (raíces utilizadas en los extractos de SLRT F10%).....	89
Figura 25 – Porcentaje relativo de crecimiento de raíz.....	90
Figura 26 – Índice de germinación utilizando los extractos.....	92



## 1. INTRODUCCIÓN

La alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es obtenida a través del proceso Bayer, que consiste en hacer reaccionar la bauxita con NaOH concentrado, bajo condiciones de presión y temperaturas elevadas (Wehr *et al.*, 2006).

La producción de 1 tonelada de alúmina genera de 1 a 1,5 toneladas de desecho llamado *lodos rojos* (Genç *et al.* 2003; Brunori *et al.* 2005b; Atasoy, 2007; Tian *et al.* 2008; Zhang *et al.* 2008a; Malik *et al.* 2009; Power *et al.*, 2011). Los lodos rojos son desechos altamente alcalinos y poseen concentraciones elevadas de sodio, su composición mineralógica incluye óxidos de hierro, cuarzo y óxidos de aluminio residual.

Venezuela es un productor de alúmina y no escapa de los inconvenientes que implica dicho proceso, tal es el caso de poseer pasivos ambientales llamados *lagunas de lodos rojos*. Las lagunas de lodos rojos representan el mayor inconveniente en la producción de alúmina y su almacenamiento constituye un problema ambiental, debido principalmente a su naturaleza caustica (Brunori *et al.*, 2005b). Estos desechos requieren un almacenamiento seguro para prevenir la contaminación de suelos y aguas subterráneas. También, el polvo formado (predominantemente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) en la superficie del residuo seco representa un riesgo a la salud tanto de la vida silvestre como humana, cuando es transportado grandes distancias a través de las corrientes de aire.

La acumulación de lodos rojos a nivel mundial ha alcanzado hasta el 2007 un estimado de 2700 millones de toneladas, incorporándose 120 millones de toneladas cada año (Power *et al.*, 2011). En los últimos años algunos investigadores han enfocado su atención en lograr una



manera efectiva de neutralizar (enmendar) este material, utilizando para ello yeso, agua de mar, CO<sub>2</sub>, ácidos, entre otros. Esto con la finalidad de obtener un material con características más adecuadas para su almacenamiento y si es posible, poder darle una utilidad.

Con el fin de promover el desarrollo y fortalecimiento de la industria del aluminio en Venezuela, es necesario enfocar futuras investigaciones en torno a la recuperación y tratamiento efectivo de estos desechos y como resultado final, lograr la remediación de las lagunas de lodos rojos.

En nuestro país se producen cuatro millones de toneladas anuales de bauxita y esto genera dos millones de toneladas de lodos rojos al año que, al final del proceso, se convierten en el gran problema ambiental de CVG Bauxilum, empresa que, según reporta Guzmán (2005) en un artículo periodístico, estimaba invertir 117 millones de dólares para solventar esta situación.

En las últimas décadas, todos los esfuerzos que han sido realizados en cuanto a darle uso a este residuo en los países productores de alúmina, han demostrado la posibilidad de mejorar el material desde un punto de vista ambiental y en este sentido, una solución satisfactoria y efectiva ha sido la aplicación de una capa vegetal en suelos que contengan porciones de este desecho enmendado, de manera que sea posible la estabilización del material. Como consecuencia de ello, podría crearse un hábitat natural que complementarían el ecosistema circundante a las empresas procesadoras de bauxita. Además, para continuar con el desarrollo y fortalecimiento de la industria del aluminio, se hace necesario enfocar las investigaciones en torno a la recuperación y tratamiento efectivo de estos desechos y como resultado final, lograr la remediación de las lagunas de lodos rojos presentes en las cercanías de Río Orinoco.



Adicionalmente, la enmienda de estos desechos con fosfoyeso, estaría dirigida también a darle un uso a éste pasivo ambiental que genera la industria petroquímica y más aún recientemente en nuestro país ha sido propuesta la utilización de este material para planes de fertilización. El fosfoyeso podría utilizarse como abono en la cadena productiva del sector agrícola debido a las bondades que posee, según afirmó Hugo Ramírez, experto en la aplicación de este producto en Horticultura de la Universidad Centro Occidental Lisandro Alvarado (UCLA), en el estado Lara (Pequiven: Petroquímica de Venezuela, 2010).

Este trabajo de grado está orientado a la investigación de posibles enmiendas que puedan aplicarse a los lodos rojos. Asimismo, determinar la concentración de las especies solubles cuando el residuo enmendado es puesto en contacto con suelos de tipo arenoso, con el propósito de utilizar mezclas de suelos con lodos rojos como sustrato para sostener vegetación.

Para alcanzar estos objetivos es necesario conocer la composición química y mineralógica de los lodos rojos. También, realizar ensayos de toxicidad que proporcionen información acerca del potencial que posee este desecho en liberar elementos químicos que sean inhibidores en el crecimiento de plantas. Utilizar como enmienda agua de mar, yeso y fosfoyeso en diferentes proporciones, para conseguir como producto final un residuo con características adecuadas en su reutilización, especialmente si es dispuesto en un suelo arenoso para así dirigir estos resultados a futuros planes de revegetación.

Por todo lo anteriormente expuesto, este trabajo plantea los siguientes objetivos:



**Objetivo General:**

➤ Determinar la manera efectiva de enmendar los lodos rojos que genera el procesamiento de la bauxita de Los Pijiguaos y orientar estos resultados a propósitos de revegetación, como posible uso del material.

**Objetivos Específicos:**

❖ Efectuar la neutralización de los lodos rojos de CVG – Bauxilum con agua de mar, yeso y fosfoyeso (proveniente del Complejo Petroquímico Morón).

❖ Determinar la concentración de Na, K, Mg y Ca del lixiviado una vez que el lodo rojo con y sin enmiendas, es puesto en contacto en diferentes proporciones con un suelo de sabana.

❖ Evaluar la toxicidad del material enmendado y sin tratamiento, utilizando protocolos específicos como TCLP y de germinación de semillas.



## 2. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 2.1 Bauxita

El término bauxita es aplicado de forma genérica a la ocurrencia natural de la mezcla de minerales ricos en óxidos de aluminio hidratados. Los depósitos de bauxita son formados debido a la meteorización “in situ” de diferentes tipos de roca, en el cual un número de diferentes minerales coexisten en el depósito (Paramguru *et al.*, 2005).

Las principales fases minerales de la bauxita son la gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , la boehmita ( $\gamma \text{AlO}(\text{OH})$ ) y la diáspora ( $\alpha \text{AlO}(\text{OH})$ ) y dependiendo de su origen cualquiera puede ser la especie dominante (Hulburt y Klein, 1991). También puede presentarse hematita como principal impureza (Newson *et al.*, 2006) así como óxidos de silicio y titanio, mientras que los elementos zinc, fósforo, níquel y vanadio pueden encontrarse como traza.

Por medio de la bauxita puede obtenerse la alúmina (proceso Bayer) y posteriormente puede ser llevada a aluminio puro (proceso Hall-Héroult). El aluminio es un metal ampliamente utilizado por ser liviano, posee una elevada dureza, es maleable, dúctil y fácilmente reciclable; siendo después del hierro, el metal con mayor demanda a nivel mundial. Sus aplicaciones más importantes incluyen construcción, medios de transporte y electricidad (Van Berkel *et al.*, 2008).

La composición típica de la bauxita utilizada industrialmente es 40-60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  combinado con 12-30 % de  $\text{H}_2\text{O}$ ; 7-30 % de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1-15 %  $\text{SiO}_2$  libre y combinado; 3-4 % de  $\text{TiO}_2$  y 0,05-0,2 % de F,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  (Díaz, 2004). En la Tabla 1 puede observarse la proporción de reservas de bauxita que existe en varias regiones del mundo.



**Tabla 1** - Reservas de bauxita por región en el mundo. Tomado de Smith 2009.

<b>Región</b>	<b>Reserva de Bauxita (%)</b>
África	33
Oceanía	24
América del sur y el Caribe	22
Asia	15
Otros	6

En la Tabla 2 puede encontrarse la cantidad explotada de bauxita para el año 2006 y 2007 por los productores más importantes del mineral, así como la estimación de reservas. En la Tabla 3 puede observarse el tipo de mena que posee cada país que explota y comercializa la bauxita.

Se estima como reserva total mundial de bauxita de 55 a 75 mil millones de toneladas, incluyendo las que son recuperables económicamente con ayuda de tecnologías actuales (Smith, 2009).

En nuestro país fue creada a través de la Corporación Venezolana de Guayana, la empresa Bauxilum para la explotación de la bauxita de Los Pijiguaos (minas de Cerro Páez, en el estado Bolívar). La bauxita se extrae y tritura en la mina de Los Pijiguaos y es enviada a través del Orinoco hasta el parque industrial de Matanzas en Ciudad Guayana, donde está instalado el resto del complejo industrial para la transformación de bauxita en alúmina (CVG Bauxilum, 2012).

La planta de alúmina de CVG Bauxilum fue constituida en 1977 por la Corporación Venezolana de Guayana y Alusuisse. Comienza sus operaciones en 1983 con una capacidad



instalada de 1.000.000 toneladas por año. En la actualidad la planta de alúmina tiene una capacidad máxima de 2.000.000 toneladas por año. El diseño y construcción de la planta de alúmina fue hecho por ALESA Alusuisse Engineering LTD. Allí es aplicado el proceso *Bayer* para asegurar una buena producción y eficiencia en la extracción de alúmina de alto grado, partiendo del mineral de bauxita (CVG Bauxilum, 2012).

**Tabla 2** - Explotación mundial de bauxita y reservas. Tomado de Smith 2009.

País	Explotación		Reserva Base <sup>1§</sup>
	2006(10 <sup>6</sup> T)	2007 (10 <sup>6</sup> T)	(10 <sup>6</sup> T)
Australia	62,30	64,00	7900
China	21,00	32,00	2300
Brasil	21,00	24,00	2500
Guinea	14,50	14,00	8700
Jamaica	14,90	14,00	2500
India	12,70	13,00	1400
Rusia	6,60	6,00	250
<u>Venezuela</u>	<u>5,50</u>	<u>5,50</u>	<u>350</u>
Surinam	4,92	5,00	600
Kazakhstan	4,80	4,90	450
Guyana	1,40	2,00	900
USA	-	-	40
Otros países	5,46	6,80	4000
Total mundial	178,00	190,00	32000

<sup>1§</sup> El término “Reserva Base” indica la parte de la fuente en que puede conocerse los criterios físicos y químicos mínimos relacionados con la pureza, espesor y profundidad. También incluye aquellas fuentes que son económicamente importantes (Smith, 2009).

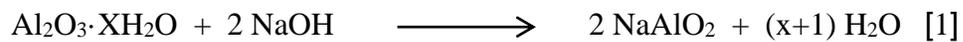


**Tabla 3** – Producción de bauxita en la industria metalúrgica a nivel mundial. (miles de toneladas métricas). Tomado de Paramguru *et al.*, 2005.

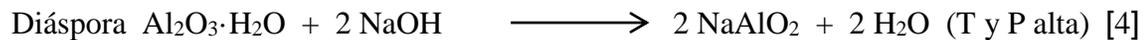
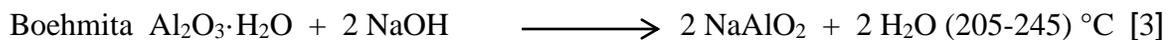
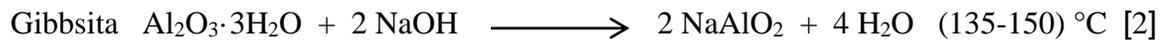
País	Tipo de mena
Australia	G & B (20%)
Brasil	G
China	D
Ghana	G
Grecia	D
Guinea	B & D (10%)
Guayana	G
Hungría	B
India	G
Indonesia	G
Jamaica	G
Malasia	G
Rumanía	D
Sierra Leona	G
Surinam	G
Turquía	D
(ex) USSR	B
Venezuela	G
Yugoslavia	B
Otros	D
Total mundial	
Total G (gibsite)	69,6 %
Total B (boehmita)	24,6 %
Total D (diáspora)	5,8 %



El proceso *Bayer* consiste en hacer reaccionar el mineral con NaOH concentrado, bajo condiciones de presión y temperaturas elevadas (Wehr *et al.*, 2006). Durante la digestión caústica, el óxido de aluminio pasa a solución como un aluminato de sodio (soluble), debido a su carácter anfotérico, tal como es señalado en la reacción [1].



La facilidad de la digestión caústica decrece en el orden señalado en las reacciones [2], [3] y [4].



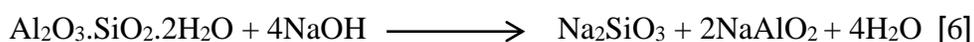
El hidrato de alúmina cristalina es extraído del licor de digestión mediante hidrólisis, (reacción [5]).



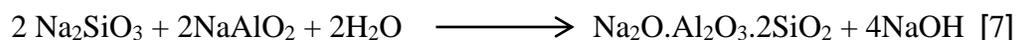
En este paso, el ajuste de las condiciones de precipitación tal como el “sembrado” de cristales, la temperatura de precipitación y la velocidad de enfriamiento, pueden controlar la naturaleza del producto.



El hidróxido de sodio también disuelve la sílice para formar silicato de sodio, el cual puede contaminar la alúmina. Por lo tanto, es necesario controlar la sílice. Esto se lleva a cabo generalmente durante o antes de la etapa de digestión implicando la disolución de la caolinita, como puede observarse en la reacción [6].



La reacción de la caolinita da lugar a pérdida apreciable de hidróxido de sodio, pero el cuarzo es menos reactivo bajo estas condiciones y pasa a formar parte de los *lodos rojos*. La desilicación (reacción [7]), es realizada a través de la precipitación de sodalita.



La disolución es necesaria para saturar el líquido a un punto donde la sodalita formada actúa como una semilla para precipitar más sodalita. Se requieren de 4 a 5 toneladas (T) de bauxita para producir 2 T de alúmina, de las cuales puede obtenerse 1 T de aluminio (Van Berkel *et al.*, 2008). La Figura 1 muestra un diagrama simplificado del procedimiento que aplica la industria, para realizar la extracción de alúmina a partir de la bauxita.

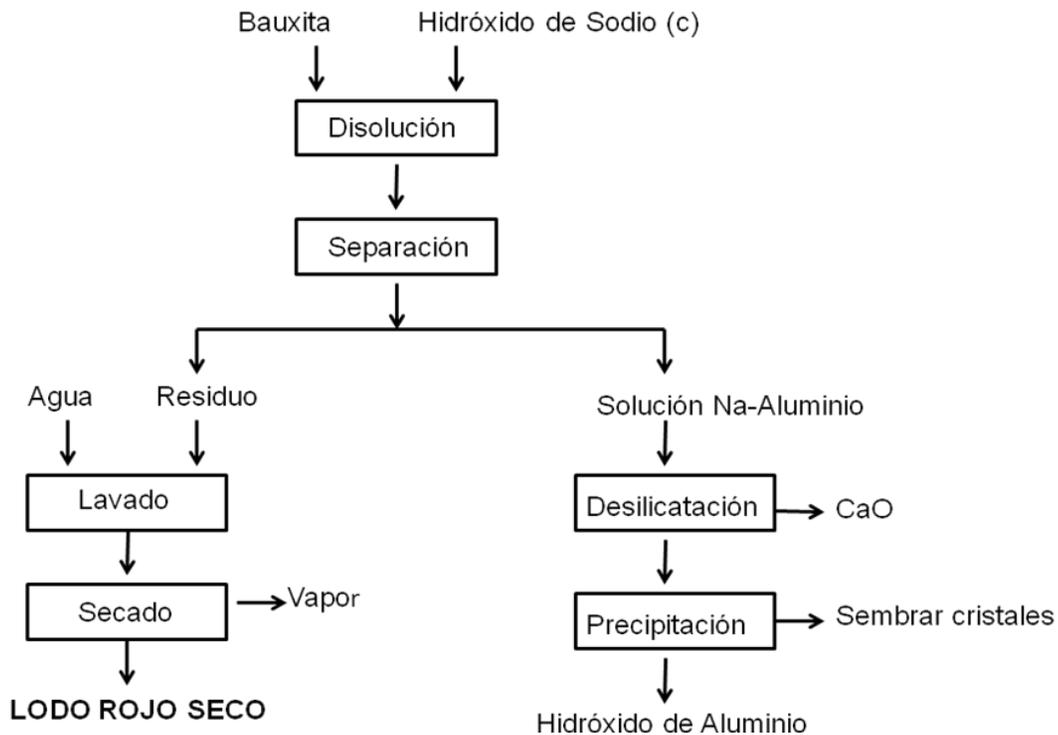


Figura 1- Proceso Bayer. Modificado de Ma S –h *et al.* (2009).

## 2.2 Desechos.

En el proceso *Bayer* son obtenidos varios residuos y Wehr *et al.* (2006) explican que los desechos pueden ser separados en: residuo arenoso y *lodos rojos*, siendo variable la proporción entre refinerías. La proporción entre residuo arenoso y lodo rojo depende de la mena de bauxita y de los parámetros operacionales utilizados en el proceso *Bayer*, en particular la pulverización y la temperatura de digestión (Wehr *et al.*, 2006). Este residuo es dispuesto en grandes áreas (lagunas de residuo) ocupando cientos de hectáreas (Brunori *et al.* 2005b; Khaitan *et al.* 2009a; Jones *et al.* 2012). Las partículas finas (*lodos rojos*) tienden a consolidarse muy lentamente y pueden ser una fuente de contaminación al medio ambiente, durante largos períodos de tiempo (Newson *et al.*,



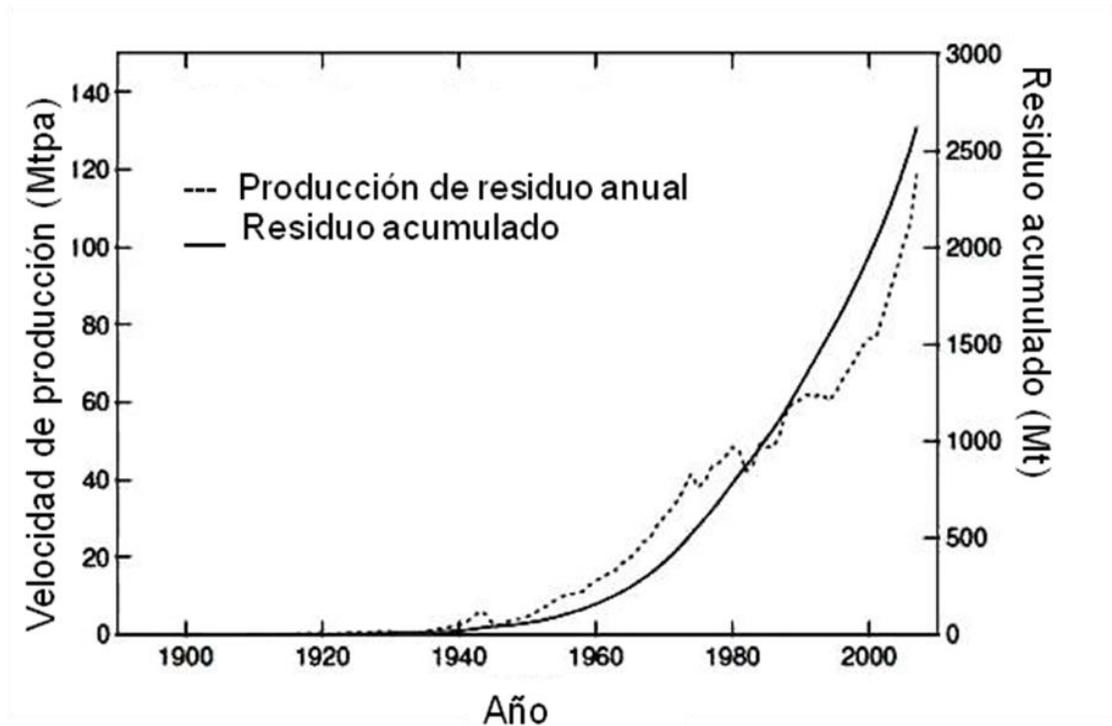
2006). Generalmente, la producción de 1 tonelada de alúmina genera de 1 a 1,5 toneladas de **lodos rojos**<sup>2§</sup> (Genç *et al.*, 2003; Brunori *et al.*, 2005b; Atasoy, 2007; Tian *et al.*, 2008; Zhang *et al.*, 2008; Malik *et al.*, 2009; Power *et al.*, 2011).

Un estimado de 70 millones de toneladas de lodos rojos son producidos en el mundo por año (Liu *et al.*, 2009; Courtney *et al.*, 2008). Sin embargo, Yue *et al.* (2010) reportan que son producidos aproximadamente 90 millones de toneladas de lodos rojos al año. Power *et al.* (2011) indica que, a nivel mundial, la acumulación de los lodos rojos ha alcanzado hasta el año 2007 un estimado de 2,7 mil millones de toneladas, incorporándose 120 millones de toneladas cada año. Según Johnston *et al.* (2010) anualmente son producidos 70 millones de toneladas de lodos rojos en el mundo, a una velocidad de aproximadamente 1,1 – 6,2 toneladas por tonelada de alúmina.

En la Figura 2 puede observarse la tendencia que ha seguido a nivel mundial, la acumulación de lodos rojos a lo largo del tiempo.

---

<sup>2§</sup> Hay ambigüedades en cuanto a si el término de *lodos rojos* se refiere a la materia seca o sólo al licor adherido. Muchos investigadores utilizan el término de lodos rojos sólo para la materia seca (ICSOBA., 2009).



**Figura 2** - Producción de residuo a nivel mundial y cantidad almacenada. Tomado de Power *et al.* (2011).

El pH en el licor de residuos sin tratar, tal como lo explican Gräfe *et al.* 2011, se extiende entre 9,2 - 12,8 con un valor medio de 11,3. Esta alcalinidad elevada es la razón principal para la clasificación de los residuos como material peligroso. Sin embargo, según Silva *et al.* (2007), la literatura presenta controversias en cuanto a la toxicidad de los lodos rojos, incluso la Environmental Protection Agency (EPA) no clasifica a los lodos rojos como un desecho peligroso. Por otra parte, Hind *et al.* 1999 no los considera peligrosos en la medida en que no puedan presentarse problemas con las poblaciones vecinas a las lagunas de desecho, debido a las concentraciones elevadas de calcio e hidróxido de sodio. En este mismo sentido, en la



bibliografía es asociada la alcalinidad y la capacidad de intercambio catiónico elevada, como los principales factores que inciden en la peligrosidad de los lodos rojos en el ambiente (Silva *et al.*, 2007).

Además de esto, en todas las investigaciones realizadas a nivel mundial, son resaltados los problemas que ocasionan estos residuos cuando entran en contacto con sistemas naturales como en el caso de suelos, cuerpos de agua o cuando son transportados por el viento. Los mayores problemas en manejar estos residuos son su naturaleza alcalina, así como, una elevada capacidad de intercambio catiónico y poseer un tamaño de partícula muy fino (Gräfe *et al.*, 2011).

Otro punto importante son los costos elevados de almacenamiento de estos desechos, debido a la necesidad de impermeabilización del área antes de la disposición (debido a los riesgos de contaminación del suelo) hecha normalmente a través de membranas plásticas o de la aplicación de una porción de material impermeable (Silva *et al.*, 2007). La vida útil del área de disposición es corta, normalmente entre 4 y 7 años y los riesgos con relación al rompimiento de los diques también están presentes, representando un motivo de preocupación para los sectores poblados vecinos a las lagunas de desecho (Silva *et al.*, 2007).

En nuestro país, los lodos rojos son diluidos en agua y bombeados a las lagunas cuyos diques están especialmente preparados y son continuamente inspeccionados. El licor remanente en las lagunas es recolectado y retornado a la planta, para ser usado para fluidificar el lodo y facilitar su transporte por las tuberías, así como para el lavado del lodo. La arena proveniente del proceso de desarenado es depositada en una forma similar (CVG, Bauxilum, 2012).



El Superintendente de Ambiente e Higiene de CVG - Bauxilum, el ingeniero Danny Morales, explica en un artículo de prensa, publicado por Guzmán (2005), que en Bauxilum existen tres lagunas de recolección de desechos: la laguna 1 que recibe arena y está dentro de las instalaciones de la planta, frente al muelle de Bauxilum; y las lagunas 2 y 3 donde se disponen los lodos rojos. La descarga de estos lodos se hace desde una parte alta, de manera que los sólidos que vienen desde la planta, quedan decantados en una laguna prevista para esto y los líquidos bajan a las lagunas 2 y 3. En la Figuras 3 y 4, puede observarse una fotografía aérea de la planta CVG-Bauxilum así como de las lagunas de desecho.

El problema, según reporta Guzmán (2005), es que la empresa amplió la capacidad de la planta, que primero fue diseñada para procesar un millón de toneladas de bauxita y ahora su capacidad aumentó a cuatro millones de toneladas métricas anuales; lo que significa un incremento considerable en la producción de lodos rojos, lo que llevó a la empresa a elevar los diques hasta 21 metros de altura sobre el nivel del mar, a fin de aumentar la capacidad de retención del lodo.

Este aumento ha generado más presión sobre el fondo de las lagunas causando filtraciones de soda caústica que pudieran comprometer la calidad del agua de la laguna de Cambalache y por ende del río Orinoco, lo que motivó a la empresa a estudiar diferentes soluciones que puedan solventar el problema de almacenamiento de estos desechos (Guzmán, 2005).



**Figura 3** - Planta CVG- Bauxilum.



**Figura 4** - Laguna de lodos rojos en CVG-Bauxilum.



Hasta ahora las acciones emprendidas por la empresa han estado orientadas a aumentar la vida útil de las lagunas, a través de la elevación de los diques; a disminuir la cantidad de agua que llega a las mismas y a la construcción de más canales de recolección de sobrenadante (filtrado) de las lagunas, alrededor de todo el dique de contención. Sin embargo, los líquidos que pudieran pasar a través de los diques son interceptados en el canal de recolección o subdrenaje que rodea el perímetro de los mismos y cuenta con 4 estaciones de bombeo que retorna el sobrenadante a las lagunas nuevamente (Guzmán, 2005).

En el año 2005, diariamente se estaban "percolando" de las lagunas de lodos rojos aproximadamente 200 metros cúbicos de licor cáustico, según admitieron gerentes de CVG Bauxilum. Para el vicepresidente de la Sociedad Conservacionista de Guayana, Francisco Valdéz Mederico, esta situación demuestra lo que de forma reiterada ha sido denunciado sobre las filtraciones y el riesgo que se cierne sobre uno de los ecosistemas más importantes de Guayana, como lo es el río Orinoco (Guzmán, 2005).

### **2.3 Características de los lodos rojos.**

En la Tabla 4 puede observarse el análisis textural realizado a varios residuos de diferentes localidades, por algunos investigadores.



**Tabla 4** - Análisis textural de varios residuos obtenidos del procesamiento de la bauxita. Tomado de Wehr *et al.* (2006); Snars y Gilkes, (2009); Antunes *et al.* (2011).

Origen del residuo	Arena (%)	Limo (%)	Arcilla (%)
	2-0,02 mm	0,02-0,002 mm	< 0,002 mm
Australia- Gove (Wehr <i>et al.</i> 2006).	13	40	47
Australia – Kwinana (Wong, 1990)	30	30	40
Canadá (Fortin & Karam, 1998)	0	47	36
Jamaica (Li, 1998)	4-9	9-19	71-80
España (López <i>et al.</i> 1998)	12	50	38
USA- Texas (Wong, 1990)	8	66	26
Brasil (Snars y Gilkes, 2009)	13	65	22
Alemania (Snars y Gilkes, 2009)	15	28	57
Italia (Snars y Gilkes, 2009)	33	38	29
España (Snars y Gilkes, 2009)	29	38	33
USA (Snars y Gilkes, 2009)	43	35	22
Brasil (Antunes <i>et al.</i> 2011)	7	57	36

Los lodos rojos que contienen partículas gruesas ( $>106 \mu\text{m}$  o  $>150 \mu\text{m}$ ), son llamados arena. La cantidad de arena varía de  $<1\%$  hasta un máximo de  $50\%$  en los residuos obtenidos del proceso *Bayer*, siendo el valor normal aproximadamente de  $5\%$ . Casi siempre la arena es separada antes de la clarificación y es sometido a lavados en un sistema aparte. En la mayoría de los casos, la arena puede contener mucho cuarzo (ICSOBA., 2009).

Como ha sido mencionado, los residuos del proceso *Bayer*, presentan una alcalinidad elevada ( $\text{pH} > 12$ ), concentraciones elevadas de sodio y tamaño de partícula fino (Genç *et al.*, 2003; Genç-Fuhrman *et al.*, 2005; Tor *et al.*, 2006; Çengelöglu *et al.*, 2007; Paradis, 2007; Van Berkel *et al.*, 2008; Huang *et al.*, 2008; Khaitan *et al.*, 2009c).



Existe un consenso general en cuanto a la composición mineralógica de los lodos rojos, donde puede encontrarse como principales fases hematita cristalina ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), goethita ( $\text{FeOOH}$ ), boehmita ( $\gamma \text{AlO}(\text{OH})$ ), cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), también óxidos de calcio, óxidos de titanio (anatasa y rutilo), sodalita ( $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{Cl}$ ), yeso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) con una menor presencia de calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), whewellitita ( $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) y gibbsita  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Díaz *et al.*, 2004; Brunori *et al.*, 2005b; Atasoy, 2007; Palmer y Frost, 2009).

En cuanto a la composición química, ésta varía extensamente y depende de la naturaleza de la bauxita y de la técnica empleada en el proceso *Bayer* en cada planta industrial. Normalmente 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). En la Tabla 5 puede encontrarse el análisis elemental realizado por algunos investigadores al residuo que proviene del procesamiento de la bauxita en algunas regiones del mundo.

Todas estas características de los lodos rojos (pH, concentración de Na, tamaño de partícula, composición química y mineralógica) son determinadas por el tipo de bauxita procesada y por las variantes aplicadas durante el proceso *Bayer*, principalmente por los parámetros de la digestión (Courtney y Mullen, 2009).



**Tabla 5** - Composición elemental (%) y pérdida por ignición (LOI) del residuo en el procesamiento de la bauxita.

<b>Origen del residuo</b>	<b>Al</b>	<b>Fe</b>	<b>Ti</b>	<b>Ca</b>	<b>Na</b>	<b>Si</b>	<b>LOI</b>
Australia–Gladstone (Hanahan <i>et al.</i> 2004)	11-16	15-24	2-5	1-4	4-8	9-12	9-16
Australia- Gove (Menzies <i>et al.</i> 2004)	11	21	5	2	6	8	10
Australia- Kwinana (Ward, 1987)	6-11	18-21	1-2	0-4	0-2	19-38	6-11
Canada (Fortin & Karam, 1998)	10	27	4	3	5	9	*
Grecia (Ochsenkûhn-Petropulu <i>et al.</i> 1994)	8	28	4	14	1	6	*
India (Mohapatra <i>et al.</i> 2000)	8	35	2	1	*	6	*
Jamaica (Li, 2001)	2-10	36-38	5-7	3-4	1	1	6-13
España (López <i>et al.</i> 1998)	11	21	14	4	4	4	*
Turquía (Alp & Goral, 2003)	11	25	4	1	7	11	9
Turquía – Konya (Tor <i>et al.</i> 2006)	10	28	3	3	6-7	7	8-9
Irlanda– Auginish (Atasoy, 2007)	12	21	11	4	4	5	*
Turquía –Seydisehir (Atasoy, 2007)	11	28	2	2	7	7	*
China (Xiao Bo <i>et al.</i> 2007)	3-4	9-10	2	30	2	8	12
China (Tian <i>et al.</i> 2008)	9	30	5	11	3	4	9
China (Zhang <i>et al.</i> 2008)	7	17	7	*	5	6	17
Brasil (Snars y Gilkes, 2009)	8	32	2-3	1	6	7	9
Alemania (Snars y Gilkes, 2009)	9	31	7	4	3	3	9
Italia (Snars y Gilkes, 2009)	13	11	4	3	7	9	16
USA (Snars y Gilkes, 2009)	10	25	4	6	5	4	14
China (Yue <i>et al.</i> 2010)	10	9	1-2	19	7	12	*
Brasil (Antunes <i>et al.</i> 2011)	12	19	2	2	6	9	*

\* No fue realizado el análisis.

Fuentes: Wehr *et al.* (2006); Tor *et al.* (2006); Atasoy, (2007); Xiao Bo *et al.* (2007); Tian *et al.* (2008); Zhang *et al.* (2008); Snars y Gilkes, (2009); Yue *et al.* (2010), Antunes *et al.*(2011).



### 3. TRABAJOS PREVIOS.

#### 3.1 Neutralización (o enmienda).

Los lodos rojos son el principal inconveniente en la producción de alúmina. Su almacenamiento constituye un gran problema ya que son un pasivo ambiental a largo plazo para los países productores de aluminio (Brunori *et al.*, 2005b). En estudios recientes es frecuente encontrar gran preocupación debido a la formación de polvo (predominantemente  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) en la superficie del residuo seco. Éste es transportado grandes distancias a través de las corrientes de aire, afectando tanto la vida silvestre como humana (Khaitan *et al.*, 2009a).

En las últimas décadas se ha centrado la investigación y el desarrollo de nuevas tecnologías para darle alguna utilidad a este material. Es por ello que, puede encontrarse grandes esfuerzos en el uso de los lodos rojos neutralizados (y en algunos casos “*activado*”), en estudios de adsorción de metales y compuestos orgánicos en medio acuoso. También en la remediación de suelos contaminados por metales pesados, así como, en la elaboración de materiales para la construcción. En los últimos años ha cobrado especial interés la recuperación de las áreas de desecho por medio de la implementación de tecnologías de revegetación.

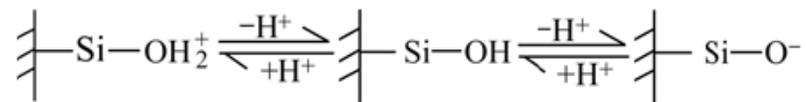
Debido a los innumerables inconvenientes que conlleva el almacenamiento de estos residuos, a nivel mundial han sido desarrolladas muchas investigaciones vinculados a propósitos de remediación una vez que se ha **neutralizado** este residuo (Genç *et al.*, 2003). La neutralización de los lodos rojos y su adecuado tratamiento permite su reutilización o su almacenamiento seguro (Brunori *et al.*, 2005b). La neutralización consiste en la adición de ácido,



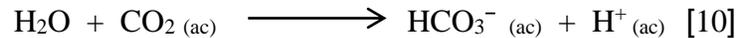
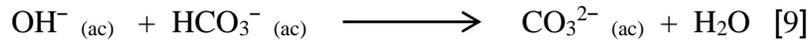
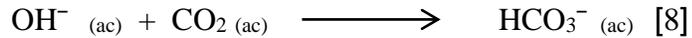
aguas subterráneas de elevada dureza, yeso, fosfoyeso, sales como cloruro de calcio y magnesio, salmueras o agua de mar (Genç *et al.*, 2003). También puede conseguirse la neutralización del material utilizando el residuo de la combustión del carbón (ceniza) y CO<sub>2</sub> (Khaitan *et al.*, 2009b; Yadav *et al.*, 2010).

Cuando los lodos rojos son puestos en contacto con ácido, presentan una capacidad de neutralización muy alta (CNA, mayor a 10 moles de H<sup>+</sup> / kg, principalmente a través de OH<sup>-</sup> y CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Johnston *et al.*, 2010).

Los grupos activos -OH en la superficie de los lodos rojos, (representados por Si-OH) son capaces de adsorber o desorber iones H<sup>+</sup> (Zhang Kun-yu, *et al.*, 2008b). El equilibrio ácido-base general puede ser representado por



Por otro lado, la neutralización de los lodos rojos utilizando CO<sub>2</sub> es llevada a cabo por medio de la reacción del CO<sub>2</sub> con hidróxido para formar bicarbonato. También esta presente el carácter reversible de las principales reacciones de alcalinidad entre hidróxido, carbonato y bicarbonato (reacciones [8] - [10] ). El ion oxidrilo (OH<sup>-</sup>) que proviene de los lodos rojos puede entonces ser convertido a carbonato y bicarbonato, lo que reduce el pH en el licor a < 8,5. El carácter innovador de esta neutralización es que puede formarse un mineral estable que “secuestra” el CO<sub>2</sub> convirtiéndose en un material que pudiera reducir las emisiones industriales de CO<sub>2</sub> (Johnston *et al.*, 2010).



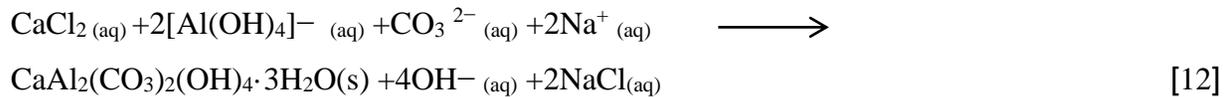
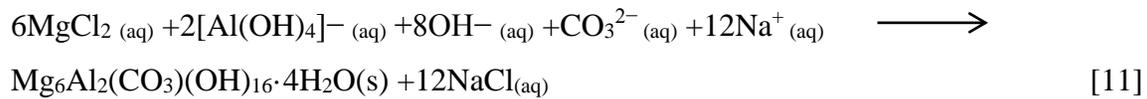
Según Carneiro *et al.* (2002), la empresa CVG Bauxilum ha estado trabajando en la mejor alternativa para neutralizar y disponer los lodos rojos, así como el licor generado a partir del proceso *Bayer*. Esto con el objetivo de eliminar cualquier impacto ambiental negativo sobre las cercanías del río Orinoco. En junio del año 2001, CVG- Bauxilum y ATOMAER-KD Engineering Co., Inc., llevó a cabo una neutralización piloto sobre lodos rojos utilizando dióxido de carbono y la tecnología llamada ATOMAER (gas). El programa de pruebas piloto pudo reducir con éxito el pH de los lodos rojos de 12 a 7,60. Los resultados indicaron que el proceso empleado por la CVG-Bauxilum y ATOMAER-KD Engineering Co., Inc., es factible para neutralizar el residuo del proceso Bayer.

También existen grandes esfuerzos en la neutralización de los lodos rojos con agua de mar. Este tipo de neutralización es utilizado por algunas refinерías que son cercanas a las zonas costeras (por ejemplo, Queensland Alumina; QAL Ltd.). Consiste en la adición del agua de mar en exceso (hasta 20 veces el volumen de lodo) para precipitar los hidróxidos y carbonatos solubles en forma de hidróxidos insolubles ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ ), carbonatos ( $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$ ) y los hidroxi-carbonatos ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). El agua de mar residual puede ser vertido de regreso al océano después de su uso. La neutralización con agua de mar disminuye el pH en el licor y la alcalinidad, lo que permite almacenar y disponer de los lodos

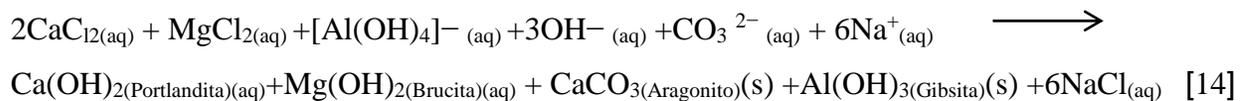
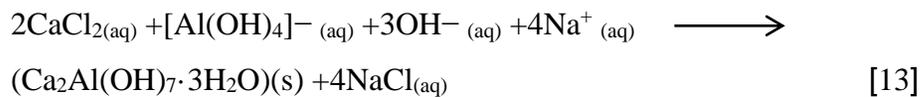


rojos (ahora tratados) de forma más segura o reutilizados en una gama más amplia de aplicaciones (Johnston *et al.*, 2010).

Durante la neutralización con agua de mar, ocurre la reacción de formación de hidrotalcitas ( reacción [11] ) y la formación de para-aluminohidrocalcita (reacción [12] ).



También puede presentarse hidrocalumita (reacción [13]) y gibsita, aragonito, portlandita y brucita (reacción [14] ).



La neutralización de los lodos rojos de CVG – Bauxilum con agua de mar ha sido reportada por Fernandes *et al.*, (2011) obteniéndose una disminución en el pH de 10,16 a 8,35 y por otro lado, hay un aumento en la conductividad eléctrica de 4,91 mS /cm a 11,80 mS/cm . En este caso fue sugerido como posible interpretación de este comportamiento que la disponibilidad de iones  $\text{OH}^{-}$  en el sistema ha disminuido debido a la formación de nuevas fases minerales



(posiblemente del tipo hidrotalcita) que han incorporado estos iones. Por otra parte, el aumento en la conductividad podría sugerir que las nuevas fases minerales formadas durante el tratamiento, son parcialmente disueltas al entrar en contacto con agua. En la Tabla 6 puede observarse los valores de concentración de Ca, Mg y Na obtenidos por Tosiani & Fernandes (2010) en el agua de mar antes y después de estar en contacto con lodos rojos provenientes de CVG – Bauxilum.

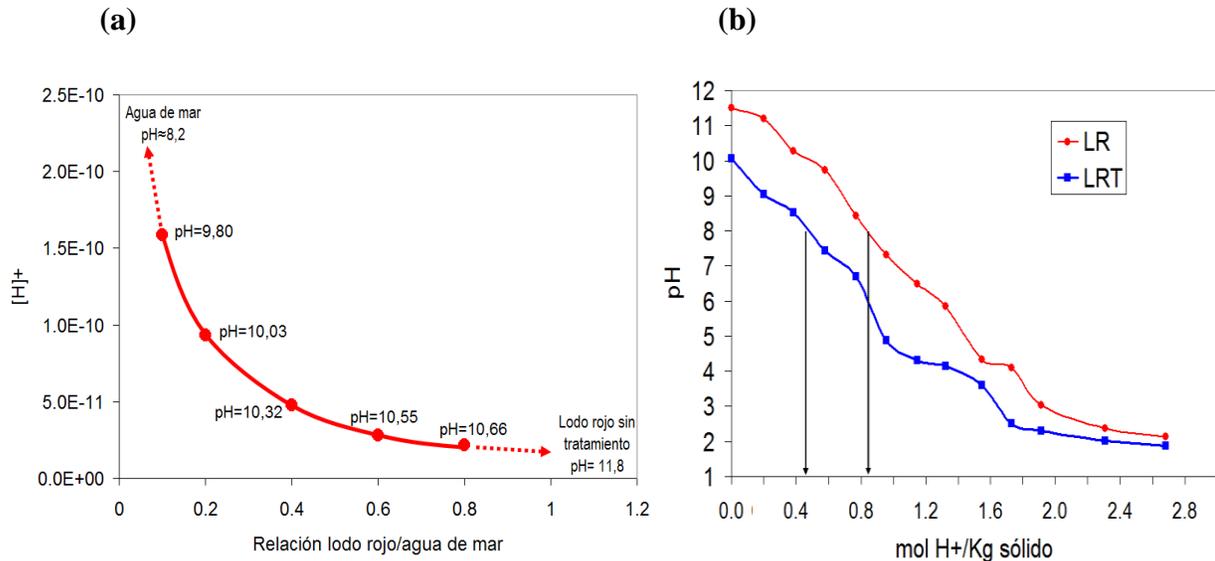
Así mismo en la Figura 5 ilustra los valores reportados por Tosiani *et al.* (2010) de pH para los lodos rojos tratados con agua de mar para diferentes relaciones (LR / agua de mar) y la variación del pH en: Lodos Rojos (LR), lodos rojos tratados con agua de mar (LRT) y lodos rojos tratados y lavados con agua destilada (LRT-L), en función de los moles agregados de ácido clorhídrico ( [ H<sup>+</sup> ] ) por cada kilo de sólido.

**Tabla 6** - Concentración de Ca, Mg y Na en el agua de mar antes y después del tratamiento del lodo rojo. Tomado de Tosiani *et al.* (2010).

Relación LR/agua de mar		mg/L en solución			mg ganado o perdido/Kg de sólido		
		Ca	Mg	Na	Ca	Mg	Na
Agua de	MAR	477	1340	11496			
2,5/25	0,1	64	639	13612	4128	7015	-21157
5/25	0,2	15	28	15560	2310	6563	-20320
10/25	0,4	5	0	19344	1179	3350	-19620
15/25	0,6	9	0	22981	781	2234	-19141
20/25	0,8	6	0	26789	589	1675	-19117
25/25	1	3	0	30404	474	1340	-18908

Como lo explica Tosiani & Fernandes (2010), a menor relación sólido/líquido es mayor la masa de Ca y Mg que adquiere el producto final, alcanzando valores de 4 y 7 mil mg/kg

respectivamente. El Na es liberado hacia el agua de mar en proporción casi constante e independiente de la relación sólido/líquido, el LR contienen un 2 % del sodio que es liberado fácilmente.



**Figura 5** – (a) Determinación del pH del LRT (0,5g/30 ml agua destilada), para diferentes relaciones de tratamiento de LR/agua de mar. (b) Valores de pH en LR y LRT, en función de moles  $[H^+]$  agregados por cada Kg de sólido. Tomado de Tosiani & Feranandes (2010).

Como puede observarse en la Figura 5(b), para que el LR alcance un pH igual a 8, se requieren 0,85 moles de  $[H^+]$  por cada kilo de lodo rojo, lo que equivale a 75 litros de HCl concentrado por cada tonelada de LR. Para el caso del LRT el consumo de ácido es un 50% menor.

### 3.2 Aplicaciones o usos de los lodos rojos dirigidas a su remediación.

#### 3.2.1 Uso de lodos rojos como adsorbentes.



En el pasado era frecuente encontrar el uso de carbón activado en los estudios de adsorción de metales pesados y compuestos orgánicos en medio acuoso. Sin embargo, en los últimos años los investigadores han optado por el uso de adsorbentes no convencionales de bajo costo (específicamente, los relacionados con desechos de procesos industriales). Los lodos rojos utilizados como adsorbente pueden ser considerados como un buen reemplazo del carbón activado comercial, ya que posee costos alrededor de 0,025 \$ US por Kg que incluyen el costo de su compra, transporte, productos químicos, la energía eléctrica utilizada en el proceso y mano de obra requerida (Lin y Juang, 2009). En la Tabla 7 puede observarse la diferencia en cuanto a costo de algunos adsorbentes utilizados en las investigaciones de adsorción.

**Tabla 7**– Costo de algunos adsorbentes. Tomado de Lin y Juang, 2009.

<b>Adsorbente</b>	<b>Costo (\$ US / Kg)</b>
Carbón activado	20 - 22
Zeolita natural	0,03 – 0,12
Carbón	0,19 – 0,15
<u>Lodos rojos</u>	<u>0,025</u>
Ceniza (residuo)	0,02
Adsorbentes carbonáceos	0,1
Arcillas	0,04 – 0,12

Además de su bajo costo, los residuos del procesamiento de la bauxita suelen tener una gran área de superficie específica y una capacidad de intercambio iónico elevado (Liu *et al.*, 2009). El área de superficie específica es un factor muy importante en la realización de estudios de adsorción. Sin embargo, la capacidad de adsorción de los lodos rojos se ve obstaculizada por la presencia de impurezas en la superficie (por ejemplo, sales y precipitados básicos) cuando es neutralizado solo con agua destilada. Es por ello que la aplicación de un tratamiento de “*activación*” puede mejorar su capacidad de adsorción (Tor *et al.*, 2009a). La Tabla 8 muestra el



aumento en el área superficial específica que puede conseguirse cuando el lodo rojo es *activado*, ya sea en presencia de ácido o con otros reactivos químicos, favoreciendo así la adsorción de las especies en estudio.

**Tabla 8-** Aumento del área superficial del lodo rojo utilizando algunos activadores. Tomado de Tor *et al.* (2009a); Zhang *et al.* (2008); Huang *et al.* (2008); Santona *et al.* (2006); Antunes *et al.* (2011).

Región	Activación	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)
Konya, Turquía	LR neut.	14,2
	LR neutr. + HCl <sup>§</sup>	20,7
Shandong, China	LR	115
	LR + FeCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	192
Worsley, Australia	LR	22,71
	LR-HCl <sup>α</sup>	28,48
	LR-HCl-700 <sup>β</sup>	33,78
	LR-HNO <sub>3</sub> <sup>χ</sup>	38,15
	LR-HNO <sub>3</sub> -700 <sup>δ</sup>	33,33
Sardinia, Italia	LR	18,87
	LR – HCl 0,05N 1:25 m/m	25,16
São Paulo, Brasil	LR	31,25
	LR + Δ (400 °C)	39,06
	LR + Δ (500 °C)	38,52
	LR + Δ (600 °C)	27,27
	LR + Δ (700 °C)	22,64
	LR + Δ (800 °C)	15,99

§ HCl al 20% y en ebullición.

Neut. Neutralizado con agua destilada.

α HCl 2M temperatura ambiente

β HCl 2M temperatura ambiente y luego mufla a 700°C

χ HNO<sub>3</sub> 2M temperatura ambiente

δ HNO<sub>3</sub> 2M temperatura ambiente y luego mufla a 700°C

Los estudios de adsorción en medio acuoso de las especies de interés son realizados en función del pH, tiempo transcurrido, fuerza iónica, dosis de adsorbente, competencia de otros



iones durante el proceso y concentración inicial de la especie. En la Tabla 9 pueden observarse los trabajos que han sido realizados en cuanto a la adsorción de algunos iones utilizando lodo rojo como adsorbente, tanto “crudo” (sin tratamiento), como con algunos tratamientos de activación.



**Tabla 9-** Uso de lodo rojo como adsorbente de algunas especies en medio acuoso.

<b>Autor</b>	<b>Especie</b>	<b>Lodo Rojo y tratamiento realizado</b>	<b>Adsorción encontrada</b>
Akhurst et al.2006	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	L R neut. con agua de mar	pH = 9    0,21 mmolg <sup>-1</sup> pH= 5,2    0,48 mmolg <sup>-1</sup>
Çengelöğlü et al. 2002	F <sup>-</sup>	LR activado con HCl 20 %	pH= 5,5    75 % de remoción con C <sub>0</sub> = 1,12 mmol/l
Çengelöğlü et al. 2006	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	LR lavado y activado con HCl 20% LR lavado	pH < 6    5,858 mmol NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g LR 1,859 mmol NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /g LR
Çengelöğlü et al. 2007	B(OH) <sub>3</sub>	LR lavado agua destilada	pH < 7    5,996 mg/g
Liu Chang-jun et al. 2007	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	LR activado HCl Δ LR Δ 700°C	pH < 7    202,9 mg P /g 155,2 mg P / g
Genç-Fuhrman et al. 2004	As(v)	LR neut. agua de mar y act HCl Δ	pH= 4,5 100 % remoción con C <sub>0</sub> ≤ 2 mg l <sup>-1</sup>
Genç-Fuhrman et al. 2005	As(v)	LR neut. agua de mar + arena LR neut. agua de mar y act. HCl 20 % Δ 500°C + arena	pH= 4,5    3,32 mg g <sup>-1</sup> pH= 7,1    1,64 mg g <sup>-1</sup>
Genç et al. 2003	As(v)	LR neut. agua de mar	pH= 6,3    14,43 μmol g <sup>-1</sup> pH= 7,3    9,26 μmol g <sup>-1</sup> pH= 7,5    9,97 μmol g <sup>-1</sup> pH= 10    6,08 μmol g <sup>-1</sup>



*Estudio de enmiendas sobre lodos rojos*

Continuación Tabla 9

Autor	Especie	Lodo rojo y tratamiento realizado	Adsorción encontrada
Gupta et al. 2001	Pb <sup>2+</sup>	LR Δ 500°C	pH < 6 64,79 mg g <sup>-1</sup>
	Cr <sup>6+</sup>		pH < 6 35,66 mg g <sup>-1</sup>
Huang et al. 2008	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	LR (crudo)	pH= 5,5 (40°C) 0,23 mg P/ g
		LR HCl 2M /Δ 700°C	pH= 5,5 (40°C) 0,58 mg P/ g
Li et al. 2006	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	LR HCl 0,25M	pH= 7 99 % remoción con C <sub>o</sub> ≤ 155 mg l <sup>-1</sup>
López et al., 1998	Cu(II) Zn(II) Ni(II) Cd(II)	LR + CaSO <sub>4</sub> al 8%	pH=7 Cu <sup>2+</sup> 19,72 mg g <sup>-1</sup> Ni <sup>2+</sup> 10,9 mg g <sup>-1</sup> Zn <sup>2+</sup> 12,59 mg g <sup>-1</sup> Cd <sup>2+</sup> 10,57 mg g <sup>-1</sup>
Altundoğan et al. 2000	As(III)	LR neut. con agua destilada y Δ 105°C	As (III) 48 % remoción
	As(V)		As(V) 26% remoción
Altundoğan et al. 2002	As(III)	LR Δ (200-800)°C LR (0,25-2,0)M HCl	pH= 7,25 As(V) remoción de 96,52%
	As(V)		pH= 3,25 As(III) remoción de 87,54% con C <sub>o</sub> = 10 mg L <sup>-1</sup>



Continuación Tabla 9

<b>Autor</b>	<b>Especie</b>	<b>Lodo rojo y tratamiento realizado</b>	<b>Adsorción encontrada</b>	
Tor et al. 2009b	F <sup>-</sup>	LR neutr. Agua + ceniza+Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + CaCO <sub>3</sub> + Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> + Δ 400°C 2h + 900°C 0,5h	pH= 4,7	2,201 mg g <sup>-1</sup>
Zhang et al. 2008	As(V)	LR + FeCl <sub>3</sub>	pH= 6 pH= 7 pH= 9	68,5 mg/g 50,6 mg/g 23,2 mg/g
Castaldi et al. 2010	As (V)	LR (crudo)	pH= 4 pH = 7 pH= 10	1,908 mmol/g 0,174mmol/g 0,118mmol/g
<b>COMPUESTOS ORGÁNICOS</b>				
Tor et al. 2006	fenol	LR neutr. agua	pH< 8	4,127 mg/g
Tor et al. 2009a	fenol	LR neutr. agua + activ HCl 20% Δ	pH< 8	8.156 mg/g
Gupta et al. 2004	fenol y otros	LR (crudo)	Adsorción de 94-97% 2,4-Diclorofenol 4-chlorofenol	Adsorción de 50-81% 2-clorofenol fenol
Gupta et al. 2006	2,4-dinitrofenol	LR (crudo)	Remoción de 96% con un flujo de 0,5 mL/min	



### **3.2.2 Lodos rojos en el tratamiento de suelos contaminados.**

Otra de las aplicaciones que pueden encontrarse para el uso de los lodos rojos tratados, es la de remediación de suelos contaminados con metales pesados. La contaminación de suelos por metales pesados es un problema creciente en todo el mundo. Los metales pesados, a diferencia de los contaminantes orgánicos, son generalmente inmutables, no degradables y persistente en el suelo. Varios estudios han demostrado los efectos adversos de la contaminación por metales, como por ejemplo en el tamaño, estructura y diversidad de las poblaciones microbianas en el suelo (Liu *et al.*, 2009). Hoy en día, es generalizada la tendencia de los países desarrollados, el utilizar los residuos industriales (como aditivos) para así minimizar la perturbación de la contaminación en suelos (Liu *et al.*, 2009).

En la Tabla 10 pueden encontrarse los trabajos realizados por algunos investigadores en cuanto a la utilización de los lodos rojos para la recuperación de suelos contaminados por metales pesados.

Otra alternativa en la reutilización de los lodos rojos que puede encontrarse en la literatura, es la elaboración de ladrillos o materiales de construcción. En este sentido, las compañías de construcción han sido los mayores consumidores de estos tipos de desechos (Liu *et al.*, 2009). China inició la utilización de lodo rojo para fines de construcción en 1965, empleando grandes cantidades del residuo en plantas de cemento. En 1998 fueron consumidos más de 6 millones de toneladas de residuos de bauxita mediante la elaboración de varias series de calidad muy alta de cementos Portland y cementos de pozos de petróleo (Liu *et al.*, 2009).



**Tabla 10-** Uso de los lodos rojos como remediador de suelos.

<b>Autor</b>	<b>LR y tratamiento</b>	
Vlahos et al. 1989	Lodo rojo / yeso Lodo rojo / sulfato ferroso	Evaluación de la retención de P en suelos arenosos.
Brunori et al. 2005a	Lodo rojo / agua de mar	Recuperación de suelo Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn
Friesl et al. 2003 Friesl et al. 2004 Summers et al. 1996 Illera et al. 2004 Lombi et al. 2002a Lombi et al. 2002b	Lodo rojo / adecuada neutralización	Remediación de suelos contaminados. Promover el crecimiento de plantas (reducir biodisponibilidad)
Ciccu et al. 2003	Lodo rojo / yeso	Remediación suelo contaminado Pb Zn Cu Cd
Gray et al. 2006	Lodo rojo / yeso	Suelos contaminado Zn, Cd, Pb, Ni, Cu, Cr. Promover el crecimiento de plantas (reducir biodisponibilidad).

### **3.3 Uso de los lodos rojos en planes de revegetación.**

La revegetación sobre áreas que contienen lodos rojos es la estrategia con mayor éxito que han adoptado en algunos países, ya que puede minimizar los efectos adversos de estos residuos en el medio ambiente. Sin embargo, las plantas que crecen sobre este tipo de residuos a menudo presentan trastornos de nutrientes, a pesar de la adición de grandes cantidades de enmiendas orgánicas e inorgánicas (Gherardi y Rengel, 2003; Thiyagarajan *et al.*, 2011). Estas deficiencias



se atribuyen principalmente a la naturaleza alcalina así como la concentración de sodio muy elevada en estos residuos. La adición de compost y abonos orgánicos como enmiendas, mejora las propiedades fisicoquímicas de algunos residuos, debido a la precipitación de hidróxidos y carbonatos de  $\text{Ca}^{2+}$ , el aumento de disponibilidad de nutrientes, la retención de agua y la reducción de los efectos nocivos del Na (Courtney y Timpson, 2004; Thiagarajan *et al.*, 2011).

Aunque los lodos rojos no son directamente adecuados para el crecimiento de plantas, debido a su pH elevado (pH=12), salinidad (conductividad eléctrica (CE) de 60 a 350  $\text{dS m}^{-1}$ ), sodicidad elevada (100% de Na-saturadas) y bajo contenido de nutrientes, en muchos casos los residuos son utilizados en planes de revegetación para conseguir su eliminación. Antes de la disposición el residuo es separado típicamente en una fracción gruesa (residuo arena, RS) y una fracción fina (lodo rojo RM,). El RS es generalmente considerado como el medio preferido para el crecimiento de las plantas debido a sus mejores características físicas y menor capacidad de amortiguación (resistencia a la neutralización). Sin embargo, el RS tiene una capacidad de agua relativamente baja, debido a su textura arenosa que limita el crecimiento de plantas durante la estación seca prolongada (Buchanan *et al.*, 2010) al igual que su naturaleza sódica-salina, el estado nutricional bajo, la falta de materia orgánica y actividad microbiana y el potencial de lixiviación alta (Jones *et al.*, 2012).

Sin embargo, Xenidis *et al.* (2005) y Ho *et al.* (1989) indican que la aplicación de lodos rojos a suelos, especialmente a suelos arenosos es muy útil debido a que el tamaño de partícula muy fino (limo y arcilla) interviene en el aumento del contenido de agua y en la capacidad de retención de nutrientes. Más allá de esto, puede proponerse como una solución la incorporación de semillas de plantas nativas y propiciar el crecimiento de una capa vegetal sobre estos suelos



(con desecho enmendado), de manera que sea posible la estabilización de este material. Como consecuencia de ello, podría crearse un hábitat natural que complementaría el ecosistema circundante a las empresas procesadoras de bauxita y como explica Eastham *et al.* (2006) y Woodard (2008), podrían prevenirse las tormentas de polvo que son transportadas por el aire en estos tipos de áreas de desechos. Sin embargo, la revegetación (incorporación de semillas y posterior desarrollo de vegetación sobre el suelo) en estas áreas promete ser una tarea ardua y muy compleja, debido a las concentraciones elevadas de sodio, salinidad y conductividad, así como concentraciones bajas en materia orgánica y nutrientes.

Estas características le confieren a los lodos rojos propiedades similares de suelos que no solo son salinos, sino también alcalinos y sódicos, inhibiendo el crecimiento de la mayoría de especies de plantas (Wong y Ho, 1995). Por tal motivo, Xenidis *et al.* (2005) y Courtney *et al.* (2008) explican que, debido a la elevada alcalinidad y sodicidad, no es posible establecer vegetación sobre los lodos rojos sin que exista la aplicación de un “tratamiento previo de mejora”, químico u orgánico. Así pues, para las investigaciones que desarrollan la idea de germinación de semillas en donde son incorporados lodos rojos en el suelo, es imperativo enmendar este producto para así alcanzar niveles de pH, conductividad eléctrica y concentraciones en sodio adecuados al crecimiento y desarrollo de plantas (Courtney y Mullen, 2009).

### **3.3.1 Uso de yeso y agua de mar como enmienda en planes de revegetación.**

Entre los diversos tipos de enmienda que son aplicados sobre el lodo rojo para propósitos de revegetación, resalta la utilización de yeso y agua de mar.



La aplicación de yeso ha sido estudiada durante varias décadas por diferentes investigadores, ya que trae numerosos beneficios en lo que concierne a planes de revegetación. En este sentido, Courtney y Timpson (2005), Eastham y Morald (2006), Courtney *et al.* (2008), reportan que durante la aplicación de yeso puede conseguirse la disminución en las concentraciones de Al y Fe solubles. También se logra una efectiva disminución del pH en el sistema, la disminución en la alcalinidad, conductividad eléctrica y salinidad, así como la disminución del sodio intercambiable (ESP) a concentraciones que no son inhibitoras del crecimiento de plantas y pueden conseguirse niveles elevados de Ca y Mg intercambiable. Adicionalmente, el yeso como fuente de enmienda proporciona concentraciones bajas en Al y Fe en las hojas de las plantas mientras que aumenta la concentración de Mn y K. Sin embargo, existen en estos sistemas deficiencias en cuanto a las concentraciones de nutrientes y disponibilidad de los mismos, donde es necesaria la aplicación posterior de fertilizantes inorgánicos o materiales de desecho de origen orgánico, mostrando resultados con éxito (Courtney y Timpson, 2005).

De la misma manera Hanahan *et al.* (2004), Menzies *et al.* (2004), Wehr *et al.* (2006), Menzies *et al.* (2009), Palmer y Frost (2009), Tosiani y Fernandes (2010), Fernandes *et al.* (2011) explican que, el agua de mar como enmienda sobre los lodos rojos permite la reducción del pH y la cantidad de sodio presente en el sistema. Puede obtenerse suficiente biodisponibilidad de calcio, magnesio y potasio para el crecimiento de plantas, debido principalmente a la precipitación de carbonatos e hidróxidos de Ca y Mg, (minerales tipo hidrotalcita), haciendo el material enmendado más adecuado para el crecimiento de plantas. Además, la utilización de agua de mar favorece la agregación y sedimentación de los lodos rojos.



La neutralización con agua de mar sobre los residuos de textura arenosa, reduce el pH así como, la saturación en sodio y adiciona nutrientes esenciales para el crecimiento de plantas. Sin embargo, como lo explica Menzies *et al.* (2009) los lodos rojos enmendados retiene sales de sodio y necesitan lavados sucesivos con agua antes de ser utilizados en planes de revegetación. En experimentos utilizando columnas, donde fueron colocados lodos rojos neutralizados con agua de mar, pudo observarse que la percolación de agua de mar produjo la disminución del pH así como la salinidad en los residuos, reteniendo los nutrientes Ca, Mg y K en el complejo de intercambio del suelo. Estos resultados sugieren que las raíces de las plantas pueden ser capaces de crecer en lodos rojos tratados con agua de mar. Incluso los lodos rojos tratados mezclados en suelos pueden proveer un eficiente crecimiento y desarrollo en profundidad, haciendo la revegetación exitosa.

### **3.3.2 Uso de fosfoyeso como enmienda en planes de revegetación.**

La cantidad de fosfoyeso (desecho industrial) producida a nivel mundial es elevada, por cada tonelada de ácido fosfórico obtenida, son producidos aproximadamente 3 toneladas de fosfoyeso. Algunas estimaciones señalan que, más de 22 millones de toneladas de  $P_2O_5$  anhidro son producidos anualmente en el mundo (Çoruh y Ergun, 2010). En el Complejo Petroquímico Morón, ubicado en el municipio Juan José Mora en el estado Carabobo, existe una laguna de más de 5 millones de Toneladas Métricas (TM) de fosfoyeso, con una tasa de crecimiento de 1000 TM diarias y 300.000 TM anual, según informó la Gerencia de Producción de Fosfatados (Pequiven: Petroquímica de Venezuela, 2010).



En algunos países que generan este desecho, es reutilizado en las industrias del cemento y de yeso, especialmente en la fabricación de ladrillos. También ha sido empleado con cierto éxito en la estabilización de bases de carreteras, en el tratamiento de aguas residuales y en la construcción de edificios (Çoruh y Ergun, 2010).

Villafañe (1994) ha reportado el empleo de yeso con el objeto de mejorar suelos afectados por sodio y de la misma manera, indica que el uso del fosfoyeso es igualmente beneficioso debido a su riqueza en calcio y alta solubilidad.

El fosfoyeso es un residuo que proviene de la obtención de ácido fosfórico durante la elaboración de fertilizantes. El fosfoyeso consiste esencialmente de  $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  y contiene algunas impurezas tal como  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{F}^-$  y sustancias orgánicas (Çoruh y Ergun, 2010). También Espinoza *et al.* (1999) menciona que este desecho está compuesto esencialmente por  $\text{CaSO}_4$  con pequeñas proporciones de P, F, Si, Fe y Al.

Está ampliamente reconocido que niveles altos de sodio intercambiable llevan al deterioro de la estructura del suelo y, en consecuencia, a la reducción de la tasa de infiltración, así como del flujo de agua en el perfil (Villafañe, 1994). Tomando en cuenta lo anterior, Villafañe (1994) señala la importancia del uso de fosfoyeso debido a la propiedad agregante que presenta en un suelo arcilloso (afectado por sales y sodio), cuya tasa de infiltración es baja y el agua de riego disponible tiene alto riesgo de sodicidad. Todas estas características hacen del fosfoyeso un material adecuado, no solo como enmienda sobre lodos rojos (debido a su composición) sino también debido a las ventajas que conlleva su uso en suelos. Adicionalmente, puede conseguirse el mejoramiento de suelos ácidos con problemas de toxicidad de aluminio; también puede emplearse en suelos con limitaciones para la penetración y movimiento de agua y/o problemas de



dispersión derivados o no de la presencia de sodio, demostrando así que puede actuar de diferentes maneras (Espinoza *et al.*, 1999).

En nuestro país, el fosfoyeso resulta como subproducto de los procesos de la planta de ácido fosfórico que opera en el Complejo Petroquímico Morón y con el cual la empresa estudia nuevas alternativas de uso (Pequiven: Petroquímica de Venezuela, 2010). El fosfoyeso posee una composición que incluye: 19% de Ca; 15% de S y 17,5% de humedad (Espinoza *et al.*, 1999).

Los investigadores que han dirigido sus objetivos a planes de revegetación destacan la importancia de las propiedades (positivas) que pueden alcanzar los lodos rojos enmendados. En este sentido, la Tabla 11 presenta algunos resultados en la determinación de la concentración de especies solubles presentes en suelos, una vez que han sido puestos en contacto con proporciones variables de lodo rojo enmendado.



**Tabla 11-** Análisis químico al extracto soluble en sistemas que contienen lodos rojos enmendados.

Autor	Sistema utilizado	Resultados							
		Cationes solubles en agua (mg/kg)							
		pH (agua)	Na	Ca	Mg	Al	Fe	K	ESP
<b>Courtney y Timpson, 2005</b>	Suelo + 10 % arena procesada (RMS 10).	(9,5)*	(350)* 209	(148)* 52,18	(<1)* 2,45	3,1	11,8	8,35	(8,2)* 8,5
Aughinish Alumina Limited Refinery. (Irlanda)	Suelo + 10 % arena procesada + 3 % yeso (RMSG10).	(7,9)*	(350)* 236	(1485)* 2140,3	(2)* 6,99	0,49	2,18	8,93	(2)* 0,5
Revegetación con: <b>Trifolium pratense</b> (Trébol rojo).	Suelo + 25 % arena procesada (RMS25).	(8,9)*	(261)* 145	(179)* 57,5	(<1)* 2,32	1,5	9,01	5,76	(5,4)* 5,0
	Suelo + 25 % arena procesada + 3 % yeso (RMSG25).	(8,0)*	(377)* 239	(1990)* 2069,4	(3)* 5,5	0,6	2,57	8,46	(2)* 1,5
	En todos los tratamientos fue incorporado material orgánico (fango de aguas residuales) a razón de 35 t/ha	Determinación de cationes en el extracto soluble antes de colocar las semillas en ( )* y en el momento de la floración .							



Continuación Tabla 11

Autor	Sistema utilizado	Resultados			
<p><b>Courtney y Timpson, 2004</b></p> <p>Aughinish Alumina Limited refinery, Irlanda.</p> <p><b>Lolium perenne y Holcus lanatus.</b></p>	<p><b>H. lanatus</b></p> <p>Suelo + 10 % arena procesada (RMS 10).</p> <p>Suelo + 10 % arena procesada + 3 % yeso (RMSG10).</p> <p><b>L. perenne</b></p> <p>Suelo + 10 % arena procesada (RMS 10).</p> <p>Suelo + 10 % arena procesada + 3 % yeso (RMSG10).</p> <p>En todos los tratamientos fue incorporado material orgánico (fango de aguas residuales) a razón de 35 t/ha</p>	<p>Extracto soluble en agua (mg/kg)</p>			
		<hr/>			
		Na	Ca	Mg	
		161	31	1,9	
		193	1478	5,1	
157	38	2,32			
186	1508	6,38			
		<p>Condiciones químicas en el sustrato en el momento de la floración.</p>			



Continuación Tabla 11

Autor	Sistema utilizado	Resultados										
		Concentraciones en el extracto soluble (mg/L)										
		pH (agua)	N <sup>ψ</sup>	N <sup>§</sup>	P	K	Ca	Mg	Na	Fe	Mn	Al
<b>Kong y Mendelssohn, 1996.</b>	100 % sedimento de pantano	(7,8)	(8,04)	(4,57)	(5,216)	(749)						(0,540)
		7,8	2,49	0,14	1,107	705	277	761	7271	0,340	0,526	0,505
	Kaiser Aluminiun and Chemical Company, Gramercy, Louisiana.	100% lodo rojo	(7,8)	(9,47)	(10,77)	(1,082)	(523)					
8,1			0,17	0,11	0,015	440	222	253	7825	0,121	2,458	0,777
Mezcla 1:1 en volumen Sedimento de pantano : LR		(7,9)	(7,35)	(6,00)	(1,741)	(644)						
		8,0	0,89	0,14	0,268	594	284	523	7220	0,218	3,502	0,490
<b>Spartina alterniflora Loisel</b> 20 ppt solución salina	Mezcla 1:1 en volumen Abono orgánico : LR	(7,8)	(18,25)	(7,95)	(1,116)	585						(0,404)
		7,8	5,77	0,32	0,261	486	397	382	6656	0,514	8,089	0,517
<b>Sagittaria lancifolia L</b> Inundado con agua	100% LR neutralizado (neut. HCl (c) hasta pH=6,5)	(7,7)	(8,55)	(10,18)	(0,636)	(601)						(0,516)
		7,6	0,11	0,08	0,273	476	671	364	7512	0,287	14,63	0,570
	282 mg N 125 mg P 234 mg K Equivalente a 110-49-91 Kg/ha de NPK	Ψ N como NH <sub>4</sub> § N como NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>  Concentraciones en ( ) se refieren a sustratos donde fue aplicado fertilización NPK										



Continuación tabla 11

Autor	Sistema utilizado	Resultados							
<b>Eastham et al., 2006.</b>	<b>Suelo con residuo + diferentes tipos de fertilización</b>	pH	EC	NO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub>	P	K	S	Fe	C <sub>orgánico</sub> .
		(H <sub>2</sub> O)	(dS/m)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	%
Alcoa. Pinjarra. Australia.	Suelo + Estiércol de aves de corral. 50 m <sup>3</sup> /ha.	8,6	0,85	3,8	8,5	52,0	775	2707	0,14
<b>Cereal rye</b> (secale cereale, 20 kg/ha). <b>Wimmera rye</b> (Lolium rigidum, 20 kg/ha).	Suelo + Abono orgánico 25 m <sup>3</sup> /ha. (green waste treated with piggery waste).	8,9	0,66	3,5	4,5	34,2	547	2913	0,11
El residuo fue tratado previamente con yeso a razón de 50 t/ha.	Suelo + Abono orgánico con estiércol de aves de corral 25 m <sup>3</sup> /ha.	8,5	0,80	3,5	10,5	57,5	747	2659	0,15
Aplicación de diferentes tratamientos de fertilización.	Suelo + Fertilizante inorgánico a razón de 3,2 t/ha Contiene: superfosfato 300 kg/ha; nitrato de amonio 120kg/ha (40 kg/ha N). Previo a la incorporación de semillas.	8,7	0,72	4,5	17,5	27,8	628	2704	0,11



Continuación Tabla 11

Autor	Sistema utilizado	Resultados						
<b>Courtney y Mullen, 2009.</b>  Aughinish Island, Limerick, Irlanda.  Enmendado: 25 % arena procesada y compost.	Sin tratamiento  Enmendado, sin yeso  Enmendado, y con aplicación de yeso (22 t/h) 6 meses previamente  Enmendado, y con aplicación de yeso (45 t/h) 6 meses previamente  Enmendado, y con aplicación de yeso (90 t/h) 6 meses previamente  Enmendado, y revegetado en 1997. Actualmente soporta vegetación.  Enmendado, y revegetado en 1999. Actualmente soporta vegetación.	pH (H <sub>2</sub> O)	EC (mS /cm)	Al	Concentraciones en el extracto soluble (cmol/kg)			ESP (sodio intercambiable) %
		Na	Ca	Mg				
		11,3	14,1	0,070	36,5	0,02	0,005	92
		10,0	2,14	0,089	3,8	0,02	0,005	85
		10,0	2,66	0,081	4,9	0,05	0,005	78
		8,3	4,58	0,007	6,5	3,47	0,013	11
		8,1	4,56	0,004	6,1	4,37	0,034	8
8,0	0,61	0,064	0,30	0,34	0,051	3		
7,9	0,57	0,027	0,35	0,42	0,056	3		

#### **4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.**

La metodología usada en esta investigación, abarcó esencialmente 3 fases. Primero la caracterización y neutralización (enmienda) de los lodos rojos, luego los experimentos en columnas con mezclas de lodos rojos y un suelo de sabana para la obtención de la solución del suelo y finalmente los ensayos de germinación para evaluar la toxicidad de los lixiviados obtenidos.

##### **4.1 Muestra de lodos rojos.**

La muestra de lodos rojos fue proporcionada por la empresa CVG-Bauxilum, C.A. (Ciudad Guayana, estado Bolívar). Fue tomada directamente en uno de los vertederos que van a la laguna de recolección. La muestra fue entregada húmeda (presencia de NaOH en exceso) por ello fue previamente puesta en la estufa a 40 °C por 4 horas (Figura 6) en recipientes de plástico antes de realizar los análisis. Después de secar en la estufa, fue dejada a temperatura ambiente por 24 horas. Cabe destacar que al estar expuesta al ambiente, presentó recubrimiento de una capa blanca muy fina, posiblemente de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en la superficie.



**Figura 6** - Muestras de lodos rojos después de secar en la estufa.

En la Figura 7 puede observarse la ubicación de la planta CVG- Bauxilum (estado Bolívar) y las lagunas de desecho que posee la empresa.



**Figura 7-** Lagunas de lodos rojos en CVG-Bauxilum.



#### **4.2 Composición química y mineralógica.**

En primer lugar fue determinada la composición química y mineralógica de los lodos rojos provenientes de CVG-Bauxilum. Para ello fueron preparadas por triplicado mezclas de lodo rojo (LR) con metaborato de litio ( $\text{LiBO}_2$ ), pesando aproximadamente 0,25 g de LR y 1,25 g del fundente; en crisoles de grafito previamente pulidos. Luego, fue llevado a la mufla a una temperatura de 900 °C por 50 minutos. Finalizado el tiempo de fusión, y esperando a que los crisoles llegaran a temperatura ambiente (formación de perlas de fusión), fue puesto en vasos de precipitado cada perla añadiéndose de 10 a 15 ml de  $\text{HNO}_3$  al 10 % con agitación continua y calentando a 40 °C hasta su disolución completa. Finalmente, fue trasvasado cuantitativamente para la determinación de Fe, Al, Si, Ca, Mg, K, Ti, Na, V, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Se, Mo, Ag, Cd, y Pb utilizando para ello el espectrómetro de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente ICP-OES marca Horiba Yobin Yvon modelo *Ultima 2*.

Para la determinación de la pérdida por ignición en los lodos rojos, fue seguido el procedimiento aplicado por Pansu & Gautheyrou, (2006). En primer lugar fue determinada por gravimetría la “humedad” referido como el contenido de agua adsorbida por fuerzas del tipo van der Waals ( $\text{H}_2\text{O}^-$ ). Para ello fueron secados por 1 hora, 3 crisoles de porcelana con tapa en la mufla a 900°C y luego fueron colocados en un desecador para que alcanzaran la temperatura ambiente y así poder pesar cada uno de ellos. Después fue pesado aproximadamente 2 g de LR en cada crisol y llevados a la mufla a 105°C por 4 horas. Una vez finalizado el tiempo, fue colocado cada crisol en el desecador para que alcanzaran la temperatura ambiente y nuevamente



pesar cada uno. Para la determinación de la pérdida por ignición ( $H_2O^+$ ) fue realizado el mismo procedimiento pero esta vez fueron llevados los crisoles a la mufla por 4 horas a 950 °C.

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

#### **4.3 Neutralización de lodos rojos con agua de mar.**

La neutralización consistió en colocar en 4 recipientes de plástico la cantidad necesaria de lodos rojos (LR) con agua de mar a relaciones de (g LR / ml agua de mar) 5/25; 10/25; 20/25; 25/25 con agitación continua por 48 horas a temperatura ambiente. Finalizado el tiempo, fue filtrado cada sólido y puesto en la estufa a 40°C por 24 horas. Luego del tratamiento con agua de mar, cada porción de sólido sería referido como lodo rojo tratado ( LRT 5/25; LRT 10/25; LRT 20/25; LRT 25/25). A cada sistema LRT pudo determinarse la composición química y mineralógica con las mismas condiciones de trabajo mencionadas para LR sin tratamiento.

#### **4.4 Neutralización de lodos rojos con fosfoyeso y yeso.**

El fosfoyeso utilizado en este estudio es una porción del generado como subproducto de los procesos químicos de la planta de ácido fosfórico que opera en el Complejo Petroquímico



Morón ubicado en el municipio Juan José Mora en el estado Carabobo. Fue determinada la composición química y mineralógica del fosfoyeso, utilizando el mismo procedimiento que el aplicado para el LR.

La neutralización de los lodos rojos (enmienda) fue llevada a cabo mezclando mecánicamente en un recipiente de plástico el LR con fosfoyeso durante aproximadamente 5 minutos, en una proporción de 5 y 10 % m/m para así obtener, lodo rojo tratado (LRT FY 5%; LRT FY10%).

De igual manera, fue seguido el mismo procedimiento en el tratamiento de LR con yeso comercial, obteniéndose LRT Y5% y LRT Y10%.

#### **4.5 Interacción de lodos rojos con y sin enmienda con un suelo de sabana.**

Para poder evaluar la interacción de los lodos rojos con un suelo de sabana, fue diseñado un sistema que simulara los primeros 15 cm del perfil de un suelo. Para ello, fueron utilizados cilindros de cloruro de polivinilo (PVC), donde en cada cilindro (columna) fue colocada en un extremo una tapa que contenía múltiples orificios. En cada tapa, fue colocado 4 papeles de filtro (whatman N°42), esto para poder añadir paulatinamente agua deionizada y así realizar la recolección de la solución del suelo (extractos) sin partículas.

Para poder alcanzar 15 cm de material (mezcla del suelo con lodos rojos) en cada columna fue puesto aproximadamente 30 g de muestra. La muestra consistió en pesar la cantidad necesaria de lodos rojos sin tratamiento ó tratados con agua de mar, fosfoyeso o yeso (según el caso, en una relación de 5 - 10 % m/m) para luego preparar la neutralización (mezcla mecánica). Finalmente fue pesado la cantidad de suelo necesaria para alcanzar la relación 4:1 resultando todo



el conjunto equivalente a la relación de 850 t ha<sup>-1</sup> de lodos rojos con 5 y 10 % de fosfoyeso (o yeso, según el caso) ejemplificando así, los primeros 15 cm de arado en un suelo.

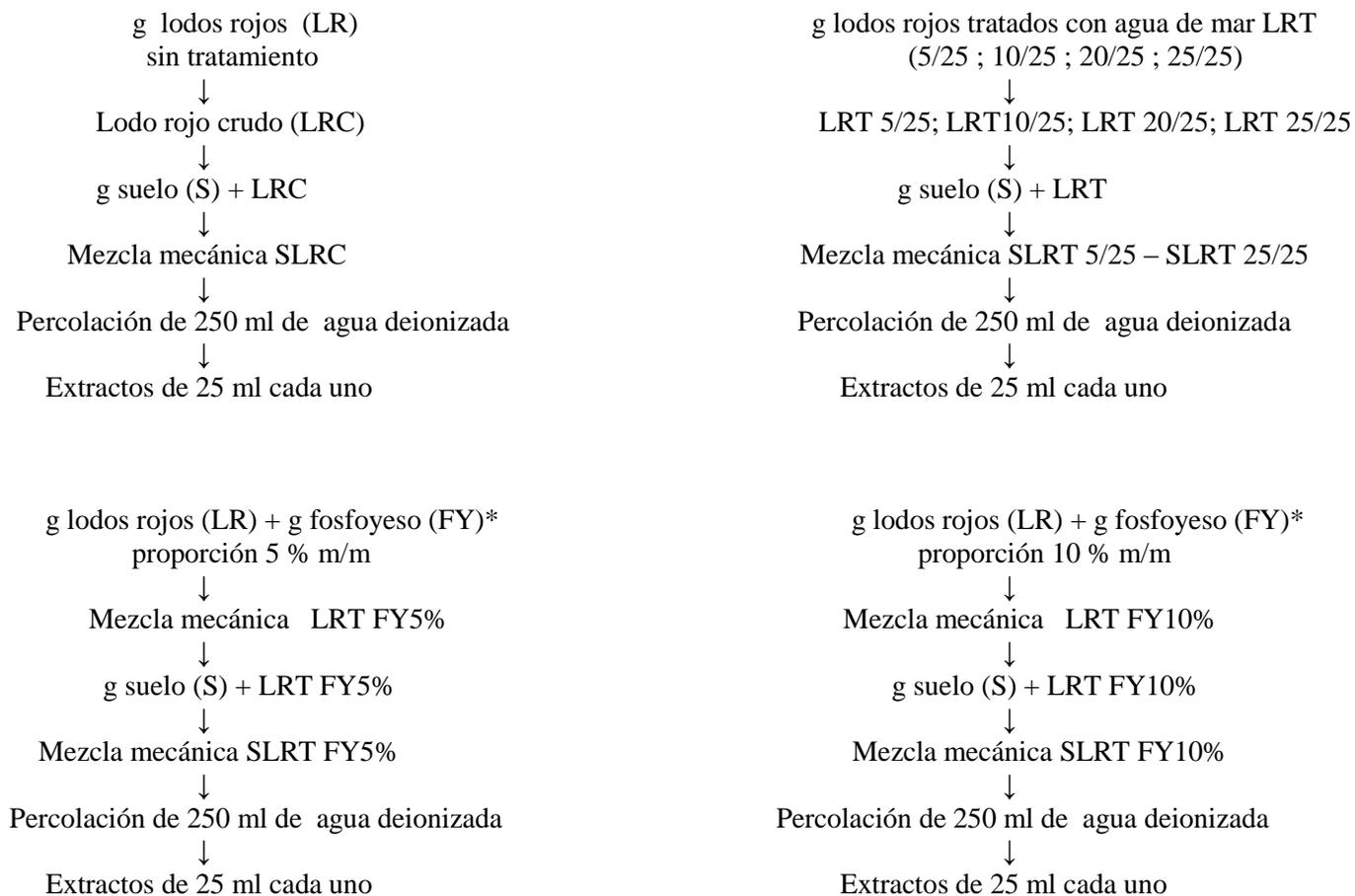
El suelo utilizado en este estudio proviene del horizonte superficial (horizonte A) de un Typic haplustox, de textura franco arenosa, fuertemente ácido y pobre en nutrientes, de la localidad del Sombrero, estado Guárico (Hernández y Mager, 2003).

También fue puesto en columnas de PVC aproximadamente 30 g de suelo con lodos rojos sin enmienda, para así evaluar el efecto del LR sin tratamientos en un suelo, así como, fue puesto en columnas de PVC aproximadamente 30 g de suelo sin lodos rojos enmendados, para evaluar el sistema sin interferencias.

En el apéndice A puede encontrarse las cantidades exactas de suelo, fosfoyeso y yeso utilizadas en este estudio. La Figura 8 ilustra lo anteriormente expuesto.



Estudio de enmiendas sobre lodos rojos

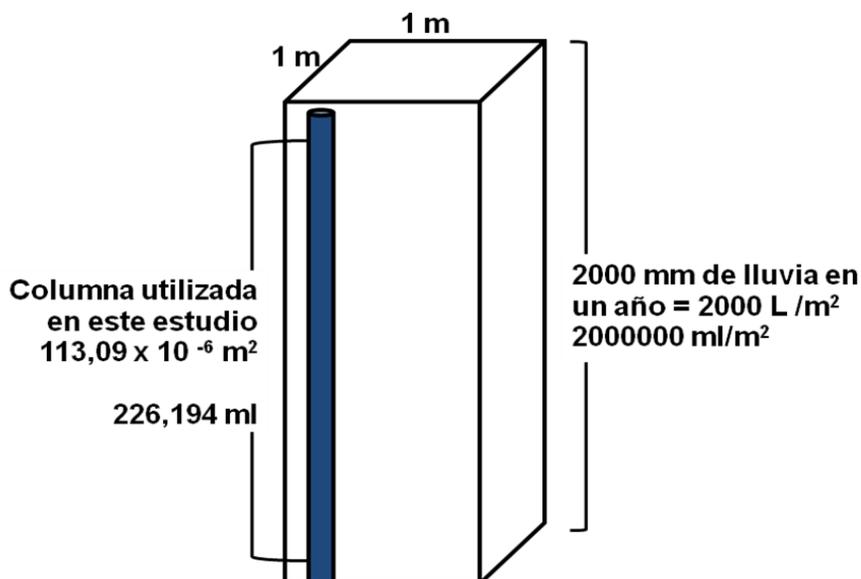


\*Para el caso del yeso comercial ( Y 5% ; Y 10%), fue seguido el mismo procedimiento que el utilizado con fosfoyeso (FY).

**Figura 8** - Diagrama en la preparación de columnas.

Una vez puesta las muestras en las diferentes columnas, se añadió paulatinamente agua deionizada equivalente a la medida de pluviosidad que registra el sur del país (estado Bolívar) en los últimos años, siendo en promedio 2000 mm de lluvia por año (Apéndice B). Así pues, se añadió al sistema diseñado aproximadamente 250 ml de agua deionizada, equivalentes a la medida de pluviosidad registrada en promedio para 1 año de lluvia.

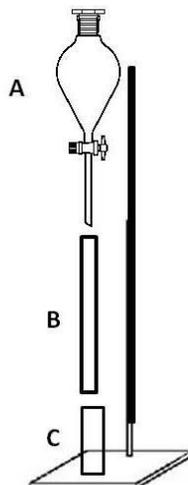
En la Figura 9 puede observarse la equivalencia en pluviosidad (2000 mm de lluvia en un año) aplicado al sistema diseñado.



**Figura 9** - Cantidad de agua que fue añadida a las columnas.

Luego de añadir paulatinamente agua deionizada fueron recolectadas alícuotas de 25 ml cada una. A cada alícuota obtenida, inmediatamente fue determinado el pH, la conductividad y la concentración de Ca, Mg, Na y K.

En la Figura 10 y en la Figura 11, puede encontrarse un diseño del montaje utilizado para las columnas.



**Figura 10** - Cilindros de cloruro de polivinilo. (A) agua deionizada. (B) columna de PVC. (C) obtención de los extractos de 25 ml.



**Figura 11** - Montajes realizados en el laboratorio



Finalmente fue realizado el test de toxicidad germinación de semillas / elongación de raíz, *OPPTS 850.4200 EPA*, con la finalidad de observar el crecimiento y desarrollo de raíces en semillas dispuestas en los extractos obtenidos de la elución en las columnas. La temperatura de incubación fue de  $25 \pm 1$  °C y en la oscuridad.

El tiempo de incubación fue de 7 días, colocando 25 semillas de tomate, tanto en los extractos obtenidos, como en agua deionizada (control), para así posteriormente determinar la longitud de raíz desarrollada por cada semilla. Esto último fue obtenido por medio de imágenes digitales (captura de fotos) que fueron procesadas con el programa de análisis de imágenes ImageJ, proporcionando de manera digitalizada las estimaciones de longitud de raíz. Con estos datos pudo calcularse el porcentaje de germinación de semillas, el crecimiento relativo de raíz y finalmente el índice de germinación (ecuaciones tomadas de Courtney & Mullen, 2009).

$$\text{Germinación de semilla relativa (GSR)} \quad \% \text{ GSR} = \frac{\text{N de semillas germinadas en el extracto}}{\text{N de semillas germinadas en el control}} \times 100$$

$$\text{Crecimiento relativo de raíz (CRR)} \quad \% \text{ CRR} = \frac{\text{Promedio de longitud de raíz en el extracto}}{\text{Promedio de longitud de raíz en el control}} \times 100$$

$$\text{Índice de germinación (IG)} \quad \% \text{ (IG)} = \frac{\text{GSR} \times \text{CRR}}{100}$$



## 5. PRESENTACIÓN DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

A continuación serán presentados y discutidos los resultados obtenidos del análisis químico y mineralógico de los lodos rojos (sin tratamiento y neutralizados con agua de mar), así como del fosfoyeso utilizado en este estudio. También serán discutidos los resultados relacionados a la interacción de los lodos rojos con un suelo de sabana (pH, conductividad y concentración de cationes en la solución del suelo) para así realizar los ensayos de fitotoxicidad y predecir los efectos de este sistema a gran escala.

### 5.1 Determinación de la composición elemental de los lodos rojos utilizados en este estudio.

En la Tabla 12 puede encontrarse los resultados obtenidos en cuanto a la composición química, así como la determinación del pH y la conductividad eléctrica de los lodos rojos provenientes de CVG-Bauxilum. Así mismo en la Tabla 13 y Figura 12 puede observarse la composición mineralógica obtenida.

**Tabla 12** - Composición química de los lodos rojos de CVG-Bauxilum.

Compuesto	% (m/m)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (± 0,3)	39,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (± 0,2)	21,9
SiO <sub>2</sub> (± 0,1)	14,2
TiO <sub>2</sub> (± 0,2)	3,1
Na <sub>2</sub> O (± 0,1)	2,2
CaO (± 0,1)	3,6
K <sub>2</sub> O (± 0,01)	0,13
MgO	*



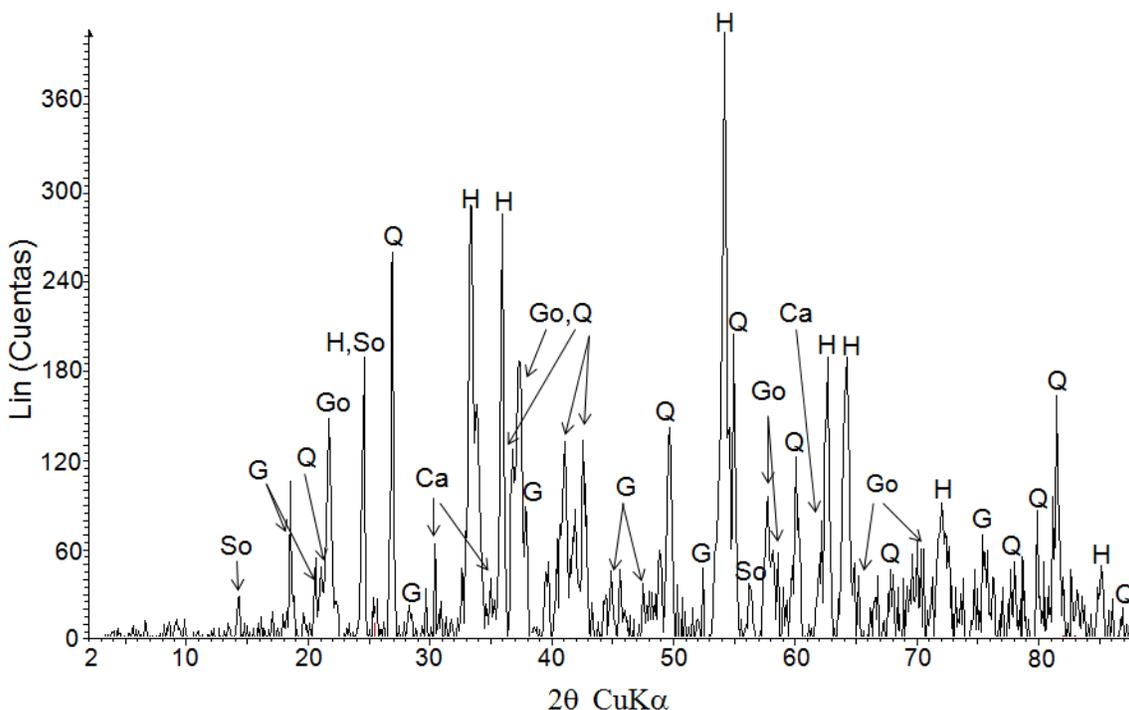
Continuación Tabla 12	
Elemento	
Metal	g / kg
Ag ( $\pm 0,007$ )	0,041
Cd	*
Cr ( $\pm 0,004$ )	0,025
Cu	*
Mn ( $\pm 0,04$ )	0,23
Mo ( $\pm 0,001$ )	0,010
Ni	*
Pb ( $\pm 0,005$ )	0,040
Se	*
V ( $\pm 0,02$ )	0,10
Zn ( $\pm 0,06$ )	0,29
Contenido de agua ( $H_2O^-$ )	% ( $\pm 0,01$ )
105 °C	3,17
Pérdida por ignición ( $H_2O^+$ )	% ( $\pm 0,01$ )
950 °C <sup>3(§)</sup>	14,78
pH 1: 5 ( $H_2O$ )	11,25
CE ( $mS\ cm^{-1}$ )	1,29

\* No detectado

<sup>3</sup> (§) La pérdida por ignición incluye agua enlazada a la estructura cristalina más una cantidad pequeña de agua adsorbida residual, materia orgánica, sales solubles volátiles posiblemente ( $F^-$ ,  $S^{2-}$ ) así como  $CO_3^{2-}$  y  $CO_2$ .

**Tabla 13** - Composición mineralógica en los lodos rojos de este estudio.

<b>Lodos Rojos CVG-Bauxilum</b>
Análisis mineralógico
hematita (H), goethita (Go), cuarzo (Q), gibsita (G), calcita (Ca) y sodalita (So).



**Figura 12** - Espectro de rayos X de los lodos rojos de CVG-Bauxilum.

Como se ha explicado en el punto 2 (fundamentos teóricos), la composición de los lodos rojos dependerá del tipo de bauxita procesada y de las condiciones de digestión aplicadas por cada planta productora de alúmina, tal como puede observarse en las Tablas 5, 12 y 14. Sin embargo hay semejanzas entre las composiciones de los lodos rojos de la CVG y los producidos por la empresa Alunorte (bauxita proveniente del estado de Para, en Brasil). En la Tabla 14



puede encontrarse los resultados reportadas por Snars y Gilkes (2009), en cuanto a la composición de los lodos rojos de esta localidad.

**Tabla 14** - Composición química de los lodos rojos de la planta Alunorte, Brasil.

pH 1:50	CE	LR	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	LIO
(agua)	(dS/m)	%	45,6	0,01	4,29	1,16	0,29	15,6	15,1	0,05	9,3
12,21	3,26										

## 5.2 Neutralización de los lodos rojos.

Como ha sido mencionado en la metodología experimental, los lodos rojos fueron neutralizados con fosfoyeso, yeso comercial y agua de mar.

### 5.2.1 Neutralización con agua de mar.

La neutralización con agua de mar consistió en utilizar las relaciones sólido / líquido 5:25; 10:25 ; 20:25 ; 25:25. Cada porción de lodos rojos neutralizados fue identificada como LRT5/25; LRT 10/25; LRT 20/25 y LRT 25/25.

En la Tabla 15 puede encontrarse los datos relacionados a los cambios en la concentración de Ca, Mg y Na en al agua de mar antes y después de estar en contacto con los lodos rojos.

**Tabla 15** - Concentración de Ca, Mg y Na en el agua de mar antes y después del contacto con los lodos rojos.

Relación LR / agua de mar	Ca	Mg	Na
(g/ml)	mg/L	mg/L	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

\* No detectado.



Como puede observarse hay una disminución progresiva 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. Esto podría sugerir que han sido inmovilizados tales cationes posiblemente formando nuevas fases minerales en los lodos rojos, ya que es frecuente encontrar en investigaciones similares (Johnston *et al.*, 2010; Hanahan *et al.*, 2004), reportes de la presencia de hidróxidos insolubles ( $Mg_3(OH)_6$ ), carbonatos ( $CaCO_3$  y  $MgCO_3$ ) y los hidroxi-carbonatos del tipo ( $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ ,  $CaAl_2(CO_3)_2(OH)_4 \cdot 3 H_2O$ ). Por otro lado, aumenta la concentración de Na en el agua de mar a medida que aumenta la relación sólido/líquido (hasta 30626 mg/L de Na para la relación más alta), esto puede ser indicativo de un aumento relativo en la concentración debido a la disminución significativa de Ca y Mg.

Un aspecto resaltante en la utilización de agua de mar como tratamiento es el de favorecer la agregación y sedimentación de los lodos rojos. Esto fue observado para todas las relaciones sólido – líquido, facilitando así el proceso de filtrado del LRT. Esto también fue observado por Hanahan *et al.* (2004) en sus investigaciones.

En la Tabla 16 pueden encontrarse los valores de pH, conductividad eléctrica y la composición mineralógica que presentan los lodos rojos después del tratamiento con agua de mar.



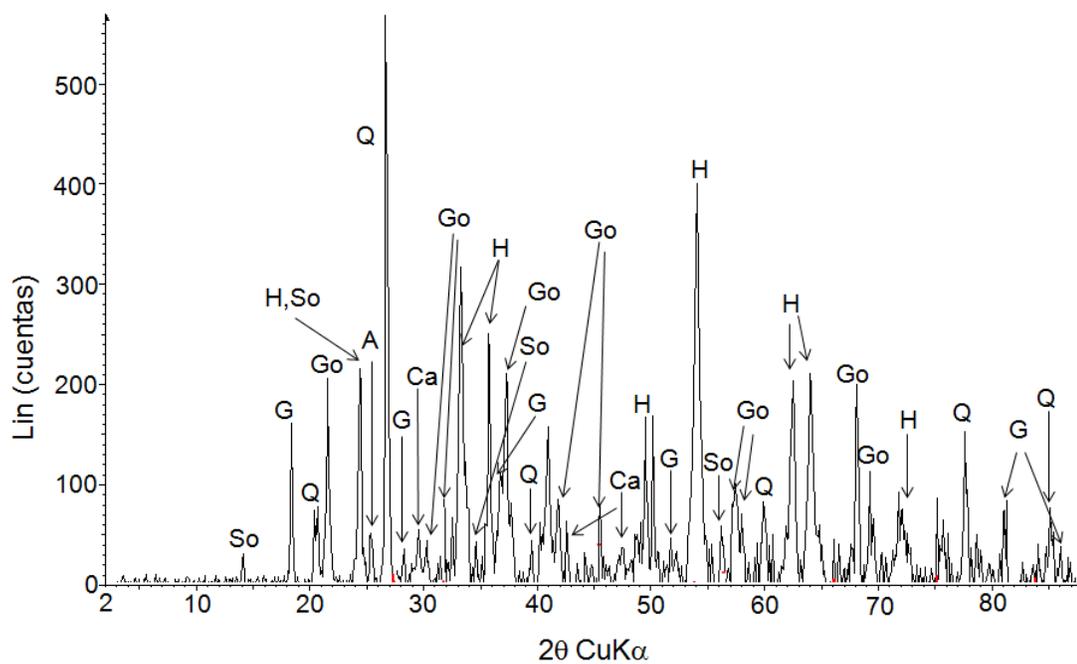
**Tabla 16** - Composición mineralógica, pH y conductividad en los LRT con agua de mar.

<b>Lodo Rojo Tratado</b>				
Análisis mineralógico				
hematita (H), goethita (Go), cuarzo (Q), gibsita (G), calcita (Ca), sodalita (So) y Anatasa (A).				
Relación LRT	5/25	10/25	20/25	25/25
pH 1:50 (agua)	9,48	9,65	9,88	9,78
CE (mS cm <sup>-1</sup> )	1,36	1,34	1,58	1,81

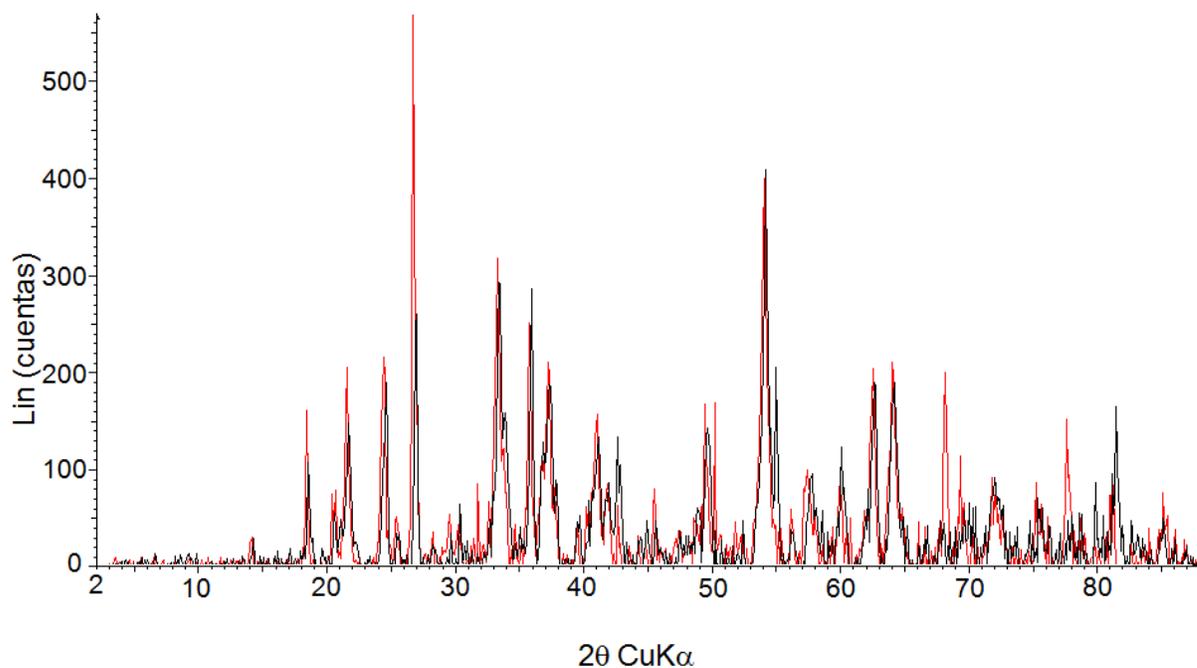
Como puede observarse en la Tabla 16, hay una disminución en el pH cuando se compara el LRC y el LRT en las diferentes proporciones, siendo la disminución desde 11,25 a 9,48 (la neutralización más efectiva fue para el LRT 5/25).

Al igual que en el caso de los lodos rojos de CVG – Bauxilum; Moreira (2006) indica una disminución en el pH de los lodos rojos de Alumar cuando son neutralizados con agua de mar que va desde 12,30 a 8,90. Así mismo, Menzies *et al.* (2009), reporta la disminución del pH a 8,0 en lodos rojos neutralizados con agua de mar.

En la Figura 13 puede observarse el espectro de difracción de rayos X de los lodos rojos tratados con agua de mar. Así mismo en la Figura 14 puede observarse una comparación entre los espectros obtenidos de LRC y LRT 5/25.



**Figura 13** - Espectro de rayos X de los lodos rojos tratados con agua de mar en relación 5 /25.



**Figura 14** - Comparación entre los espectros LRC y LRT (agua de mar).  
Espectro negro LRC, Espectro rojo LRT 5/25



Como puede observarse en la Figura 14, los espectros obtenidos presentan similitudes en cuanto al número de señales solo que varía la intensidad de los mismos. Esto puede ser consecuencia de la disolución parcial de fases minerales presentes en los lodos rojos al momento del tratamiento con agua de mar (la solución cambió la coloración a naranja, siendo más intensa a medida que aumentaba la relación sólido / líquido). Es por ello que la disolución parcial de algunas fases minerales conlleva a un aumento relativo en las señales de los minerales menos proclives a la disolución. Sin embargo no se aprecia a simple vista señales que pudieran indicar la formación de minerales nuevos (como por ejemplo minerales tipo hidrotalcita). Podrían estar presentes pero en concentraciones menores al 5% y por ello no puede lograrse su identificación en el espectro de rayos X.

En la Tabla 17 puede encontrarse en detalle la composición química de los lodos rojos neutralizados con agua de mar.

**Tabla 17** - Composición de los lodos rojos tratados con agua de mar.

Compuesto (% m/m)	LRT 5/25	LRT 10/25	LRT 20/25	LRT 25/25
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (± 0,3)	39,3	39,5	39,2	39,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (± 0,2)	21,6	21,5	22,6	22,0
SiO <sub>2</sub> (± 0,1)	14,9	14,7	14,9	17,1
TiO <sub>2</sub> (± 0,2)	3,1	3,1	3,1	6,3
Na <sub>2</sub> O (± 0,1)	1,9	2,0	2,0	2,0
CaO (± 0,1)	3,9	3,6	3,5	3,0
K <sub>2</sub> O (± 0,01)	0,27	0,24	0,20	0,19
MgO (± 0,06)	0,62	0,47	0,20	0,19

Metal (g / Kg)	LRT 5/25	LRT 10/25	LRT 20/25	LRT 25/25
Ag (± 0,006)	0,012	0,014	0,016	0,016
Cd	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Cr (± 0,004)	0,026	0,026	0,027	0,029
Cu	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Mn (± 0,04)	0,24	0,24	0,25	0,24
Mo (± 0,001)	0,008	0,008	0,008	0,008
Ni	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pb (± 0,005)	0,043	0,046	0,045	0,043
Se	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
V (± 0,02)	0,10	0,10	0,10	0,10
Zn (± 0,09)	0,29	0,29	0,28	0,28

Como puede observarse, permanece constante la concentración de Na independientemente de la relación sólido / líquido (lodos rojos/agua de mar) utilizada en la neutralización. Hay un aumento en la concentración de Mg, en el sólido una vez neutralizado, siendo mayor la concentración para las relaciones de sólido – líquido más bajas, que va desde 0,62 % (relación 5/25) a 0,19 % (relación 25/25). Podría pensarse que el Mg ha sido inmovilizado durante la neutralización, formando algunas fases minerales nuevas en los lodos rojos.

En la Tabla 18 puede encontrarse la composición química del fosfoyeso utilizado en este estudio. Así mismo en la Tabla 19 y en la Figura 15, puede observarse la composición mineralógica que posee el fosfoyeso.

**Tabla 18 - Composición química del fosfoyeso del Complejo Petroquímico Morón.**

Elemento	% (m/m)
Ca ( $\pm 0,1$ )	15,8
Si ( $\pm 0,1$ )	4,9
Mg ( $\pm 0,005$ )	0,007
Ti	*
Fe ( $\pm 0,001$ )	0,053
Mn	*
Ni	*
K ( $\pm 0,01$ )	0,13
Cu	*
Mo	*
Cr	*
Cd	*

Continuación Tabla 18	
Elemento	% (m/m)
V	*
Zn	*
Se	*

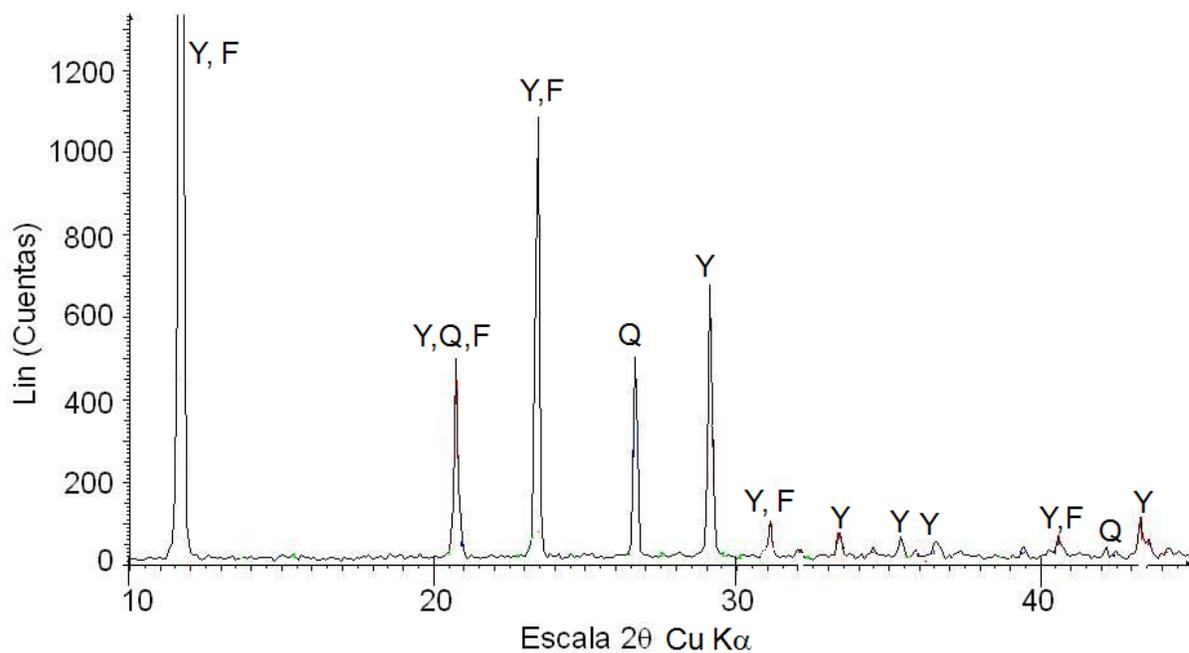
\* No detectado.

**Tabla 19** - Composición mineralógica del fosfoyeso.

**Fosfoyeso** Complejo Petroquímico Morón - estado Carabobo.

Análisis mineralógico

Yeso (Y), Cuarzo (Q), Dihidrógenofosfato de Bario  $Ba(H_2PO_4)_2$



**Figura 15** - Espectro de rayos X del fosfoyeso del Complejo Petroquímico Morón - estado Carabobo.

### **5.3 Evaluación de la toxicidad del lavado o lixiviado del residuo. Test EPA Método 1311 – TCLP.**

El TCLP, desarrollado por la EPA de los EEUU, proporciona una idea del potencial de los materiales sólidos (desechos) a liberar elementos químicos contaminantes (Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, V, Zn) en un entorno determinado. Este método tiene la finalidad de indicar evidencias acerca de la toxicidad de sustancias, desechos y mezclas (productos químicos) y dirigir estos resultados (especialmente en la fitotoxicidad de estas sustancias) como test regulador sobre los posibles efectos que puedan causar en el ambiente. La EPA utiliza los datos de estas pruebas para evaluar el peligro de una sustancia química en el medio ambiente. La determinación de las concentraciones de los elementos de estudio, permite evaluar la liberación de estos elementos desde el material, cuando es enmendado y dispuesto en un suelo. Si un análisis total de los residuos señala que los analitos individuales no están presentes en la muestra, o que están presentes pero en concentraciones tan bajas que no superan los niveles apropiados de reglamentación, no es necesario realizar el TCLP. Es por ello que, el método 1311- TCLP no fue aplicado al lodo rojo “crudo” ni a las fracciones enmendadas con agua de mar ya que no supera estos elementos el 0,5% en su composición química total y por ello podría exceder las concentraciones límite que aplica el reglamento del método 1311- TCLP.

### **5.4 Extractos obtenidos de la solución del suelo.**

Una vez realizado el montaje experimental con las columnas de PCV, fue iniciado el proceso de goteo con agua deionizada sobre las mismas. En la Tabla 20 puede observarse los

datos correspondientes a pH, CE y concentración de cationes en el agua deionizada utilizada en este estudio.

**Tabla 20 - Agua deionizada utilizada en las eluciones.**

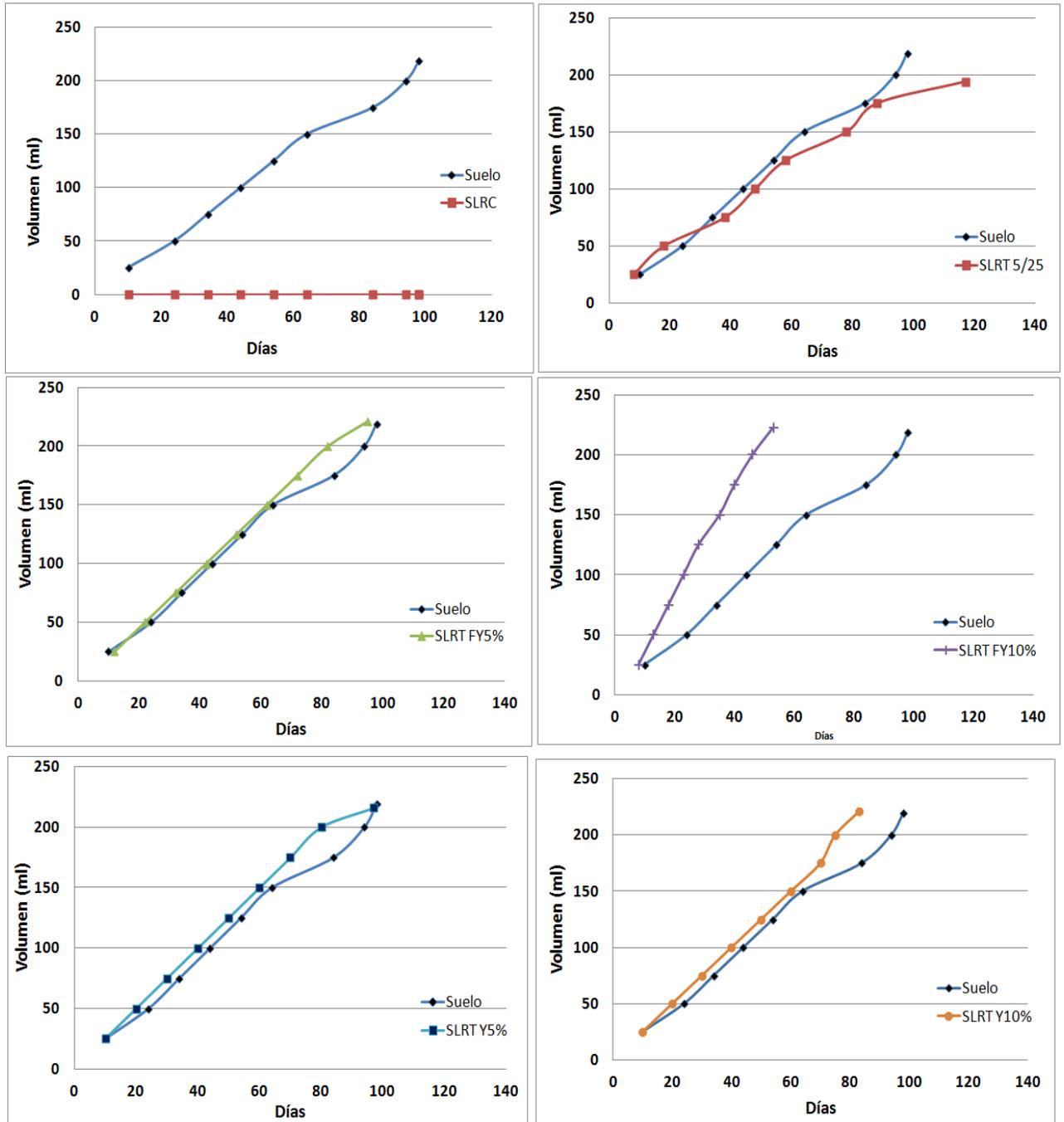
Parámetro	
pH	4,57
Conductividad Eléctrica (mS cm <sup>-1</sup> )	0
Concentración (mg / L)	
Na	*
Ca	*
Mg	*
K	*

\* No detectado

Una vez iniciada la elución de agua deionizada en las columnas, pudo registrarse el tiempo de elución transcurrido en el laboratorio para cada sistema. En la Figura 16 puede encontrarse el tiempo transcurrido con respecto a la cantidad recolectada de solución en los extractos del suelo, en la mezcla suelo – lodos rojos, así como, en las mezclas suelo – lodos rojos enmendados.

Cabe destacar que, no hubo extractos (alícuotas de la solución del suelo) para el caso de:

- ✓ Mezcla suelo + lodos rojos = (SLRC)
- ✓ Mezcla suelo + lodos rojos tratados con agua de mar relación 10/25 = (SLRT 10/25)
- ✓ Mezcla suelo + lodos rojos tratados con agua de mar relación 20/25 = (SLRT 20/25)
- ✓ Mezcla suelo + lodos rojos tratados con agua de mar relación 25/25 = (SLRT 25/25)



**Figura 16** - Relación entre el volumen recuperado de H<sub>2</sub>O en el suelo y en las mezclas suelo + lodos rojos enmendados con respecto al tiempo transcurrido de elución.

Las mezclas SLRT 10/25; SLRT 20/25 y SLRT 25/25 presentaron el mismo comportamiento de la mezcla SLRC, es decir, no presentó movilidad el agua deionizada en las columnas y por lo tanto no pudo lograrse la recolección de la solución del suelo (por ello no son mostradas en la Figura 16). En el Apéndice C puede encontrarse en detalle los valores obtenidos en cuanto al tiempo transcurrido (días) para que percolara 250 ml de agua deionizada y el volumen total de líquido recolectado (ml) para todos los casos.

Como puede observarse en la Figura 16, al suelo sin lodos rojos enmendados (S) le toma 98 días en percolar 250 ml de agua deionizada, obteniéndose 219 ml de solución de suelo (9 alícuotas), esto implica que pudo ser recuperado 87,6 % de líquido con respecto a lo añadido inicialmente. La elución para la mezcla SLRT FY10% fue la que tardó menos tiempo con respecto a la del suelo (S) ya que solo trascurrieron 53 días para lograr percolar 250 ml a través de las columnas y obtener en total 223 ml de solución del suelo (9 alícuotas), esto implica que pudo ser recuperado 89,2 % de líquido con respecto a lo añadido inicialmente y supera el 87,6 % para el (S). Podría pensarse que, el suelo con lodos rojos enmendados con fosfoyeso facilita la infiltración de agua en el perfil ya que no se logró obtener extractos con la mezcla suelo- lodos rojos sin enmienda. Incluso el agua percola con mayor facilidad comparado con (S). La mezcla menos favorecida fue SLRT 5/25 en donde transcurrió en promedio 117 días en percolar 200 ml de agua deionizada, obteniéndose 194 ml de solución del suelo (8 alícuotas).

Las mezclas SLRTFY5% ; SLRTY5% y SLRTY10% tienen curvas similares, es decir, comportamiento semejante al presentado en el suelo (S).

El comportamiento que presenta el suelo durante la percolación del agua, deja ver el hecho de que un suelo con lodos rojos sin enmienda se comporta como un paquete impermeable,

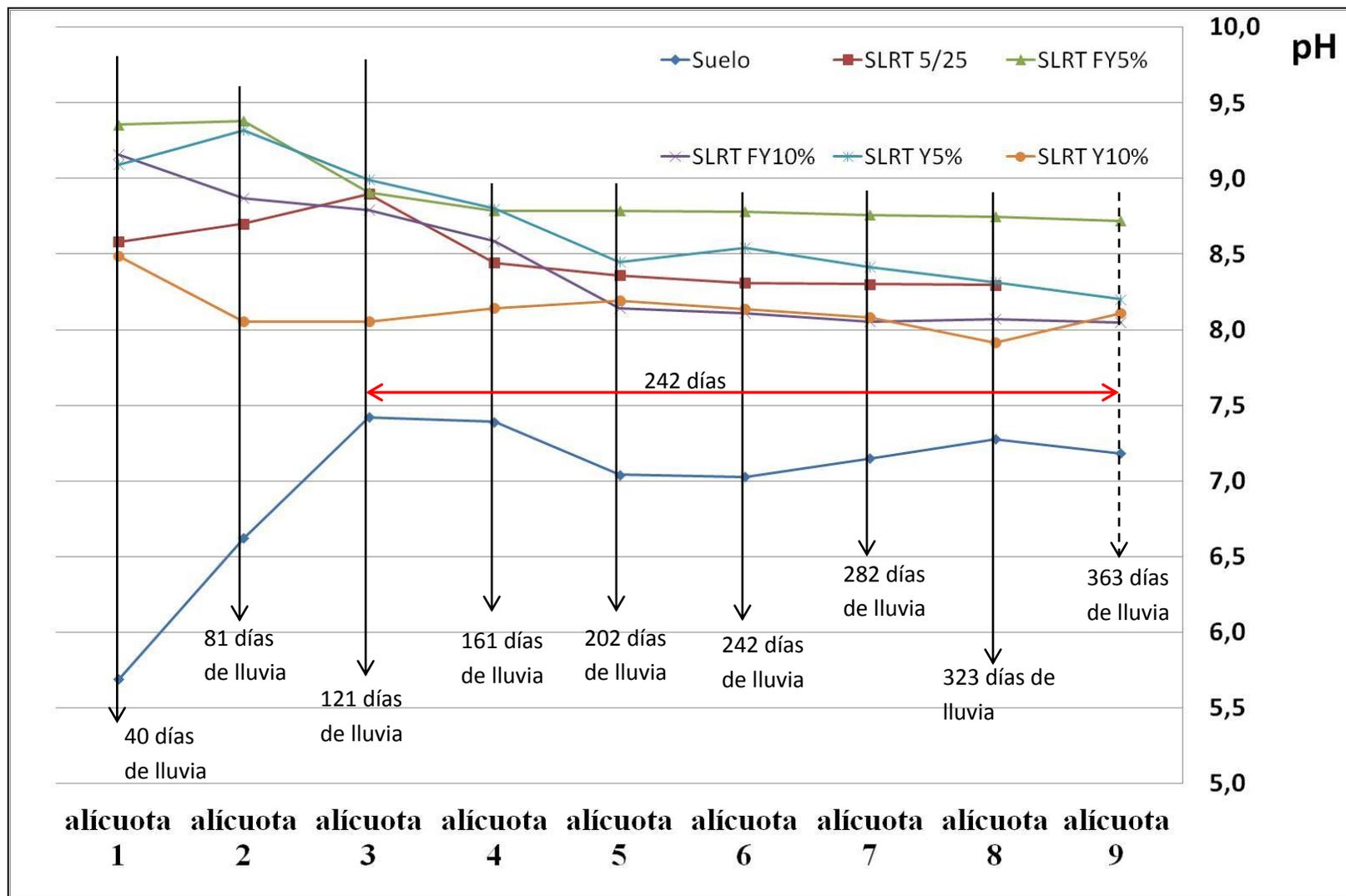
no dejando percolar el agua en el sistema. Este comportamiento podría deberse a que las partículas de los lodos rojos estarían ocupando los poros del suelo impidiendo así el paso de agua a través del mismo. Resultaría entonces, un sistema no apto para mecanismos de remediación ya que sería muy difícil realizar la incorporación de una capa vegetal sobre un suelo con estas características. Así mismo, en mezclas de suelos con lodos rojos neutralizados con agua de mar, pude observarse el mismo comportamiento (en el caso de SLRT 10/25, SLRT 20/25, SLRT 25/25) ya que de la misma manera, es generado un paquete totalmente impermeable y es imposible conseguir la percolación del agua. En el caso de la mezcla SLRT 5/25 puede conseguirse la percolación del agua en el suelo pero resultó muy desfavorecida, ya que presentó el mayor tiempo de elución.

Sin embargo, la mezcla del suelo con lodos rojos neutralizados con fosfoyeso o yeso podría resultar efectiva ya que sí es posible obtener un suelo con cierta capacidad de movilización de agua y puede favorecer el crecimiento y desarrollo de vida vegetal. Así mismo, el tiempo transcurrido en la elución fue semejante al que presentó el suelo sin mezclas de lodos rojos.

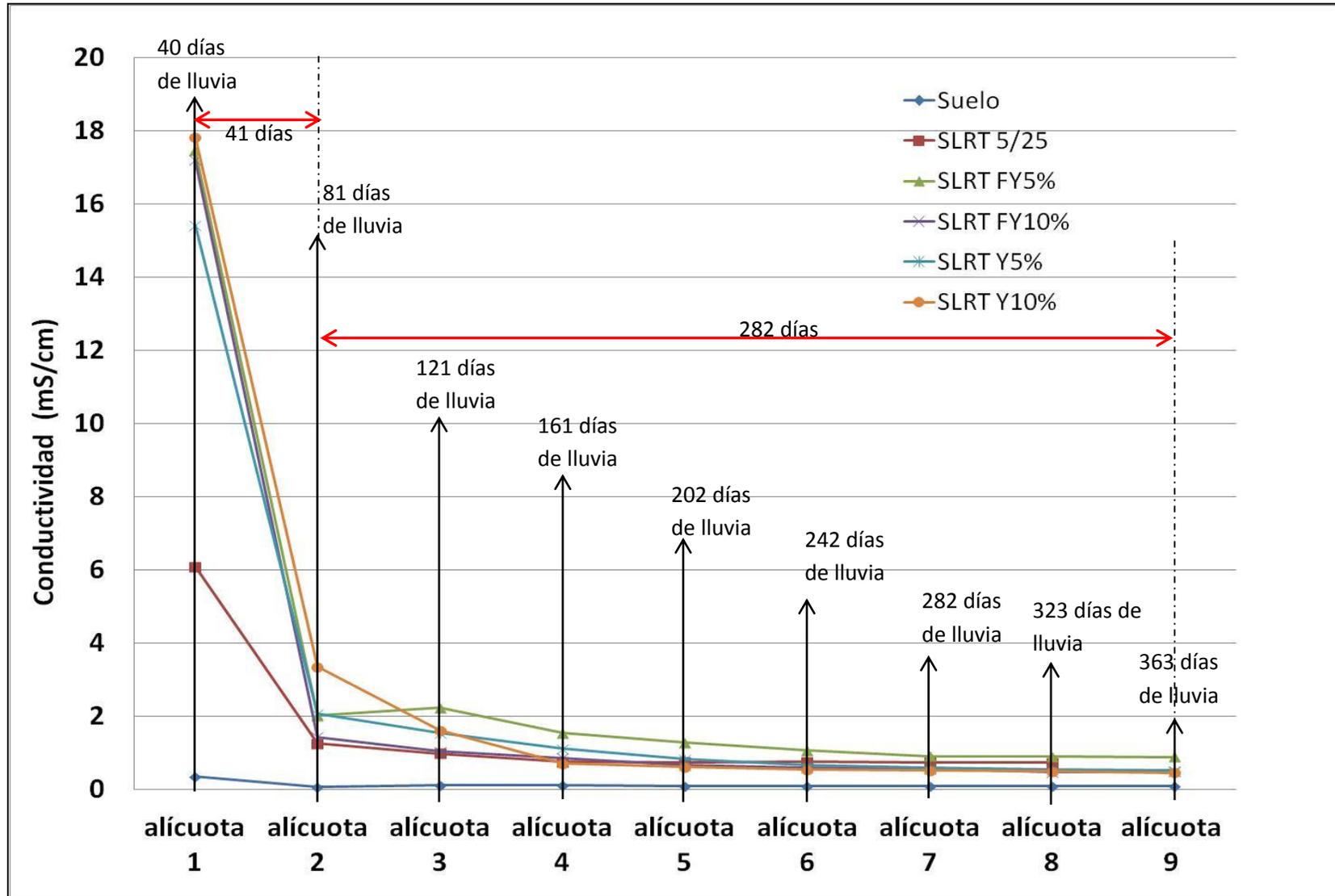
#### **5.4.1 Determinación del pH y la conductividad eléctrica en los extractos.**

En la Figura 17 puede observarse los valores de pH determinados inmediatamente después de recolectar las alícuotas de 25 ml a temperatura ambiente. También puede encontrarse la relación en cuanto a los días de lluvia que aproximadamente deben transcurrir, equivalentes a la medida de pluviosidad que registra el sur del país (relacionados con el volumen recolectado en cada alícuota), para poder alcanzar los valores de pH reportados.

Así mismo en la Figura 18 puede encontrarse los valores de conductividad eléctrica determinados inmediatamente después de recolectar cada alícuota y la relación que existe en cuanto a los días de lluvia que deben transcurrir (relacionados con el volumen recolectado).



**Figura 17** – pH de la solución del suelo y días de lluvia que deben transcurrir para alcanzar los valores reportados.



**Figura 18** - Conductividad de la solución del suelo y días de lluvia que deben transcurrir para alcanzar los valores reportados.

Como puede observarse en la Figura 17, hay una perturbación evidente en el suelo cuando es incorporada la mezcla de lodos rojos enmendados ya que el pH cambia de 5,69 (S) hasta valores tan altos como 9,35 (mezcla SLRT FY5%). Las mezclas SLRT Y10% y SLRT 5/25 son las que poseen los valores de pH más bajos para los primeros 25 ml (alícuota 1) de la solución del suelo, con valores de pH de 8,48 y 8,58 respectivamente. Podría pensarse que estas enmiendas resultan ser las más efectivas en neutralizar los lodos rojos ya que, son las que proporcionan los valores de pH más bajos. Sin embargo representan un cambio significativo en el pH del suelo sin mezclas. La mezcla que presentó los valores de pH más elevados para la primera alícuota recolectada, fue la de SLRT FY5% con un pH de 9,35 siendo por lo tanto, la neutralización menos favorecida.

Todas estas determinaciones pueden ser extrapoladas a sistemas de mayores dimensiones y realizarse la analogía en cuanto a los días de lluvia que deben transcurrir, relacionados con el volumen recolectado en cada alícuota. La primera alícuota de 25 ml correspondería a los primeros 40 días de lluvia (Figura 17) que registraría un suelo de tipo arenoso con la incorporación de  $850 \text{ t ha}^{-1}$  de lodos rojos (enmendados al 5 y 10% según el caso) en los primeros 15 cm del perfil. A partir de la alícuota 3 y hasta la alícuota 9, el pH prácticamente no presenta variaciones considerables en todas las mezclas. En la Figura 17 puede observarse que una vez trascurra 121 días de lluvia puede alcanzarse estas condiciones y por lo tanto, los siguientes 242 días permanecen con poca variación los valores de pH en la solución del suelo. Puede pensarse que, independientemente de la cantidad de agua que pueda percolar en el suelo con lodos rojos enmendados, los parámetros permanecen casi inalterados.

Con respecto a los valores de conductividad (Figura 18) puede observarse que, el suelo sin mezclas de lodos rojos enmendados (S) posee valores de conductividad muy bajos. La primera alícuota recolectada posee una conductividad de 0,36 mS/cm. Existe un cambio considerable en la conductividad cuando el suelo es mezclado con lodos rojos enmendados ya que alcanza valores tan elevados como 17,83 mS/cm (SLRT Y10%). Este comportamiento es semejante para los demás tipos de enmiendas a excepción de la mezcla SLRT 5/25 que presentó una conductividad de 6,10 mS/cm. Cabe destacar que tanto la mezcla SLRT Y10% como la mezcla SLRT 5/25 proporcionan los valores de pH más bajos (discutidos anteriormente) para la primera alícuota recolectada de solución de suelo. Sin embargo la neutralización con yeso pareciera no ser la más efectiva debido a los valores de conductividad tan elevados.

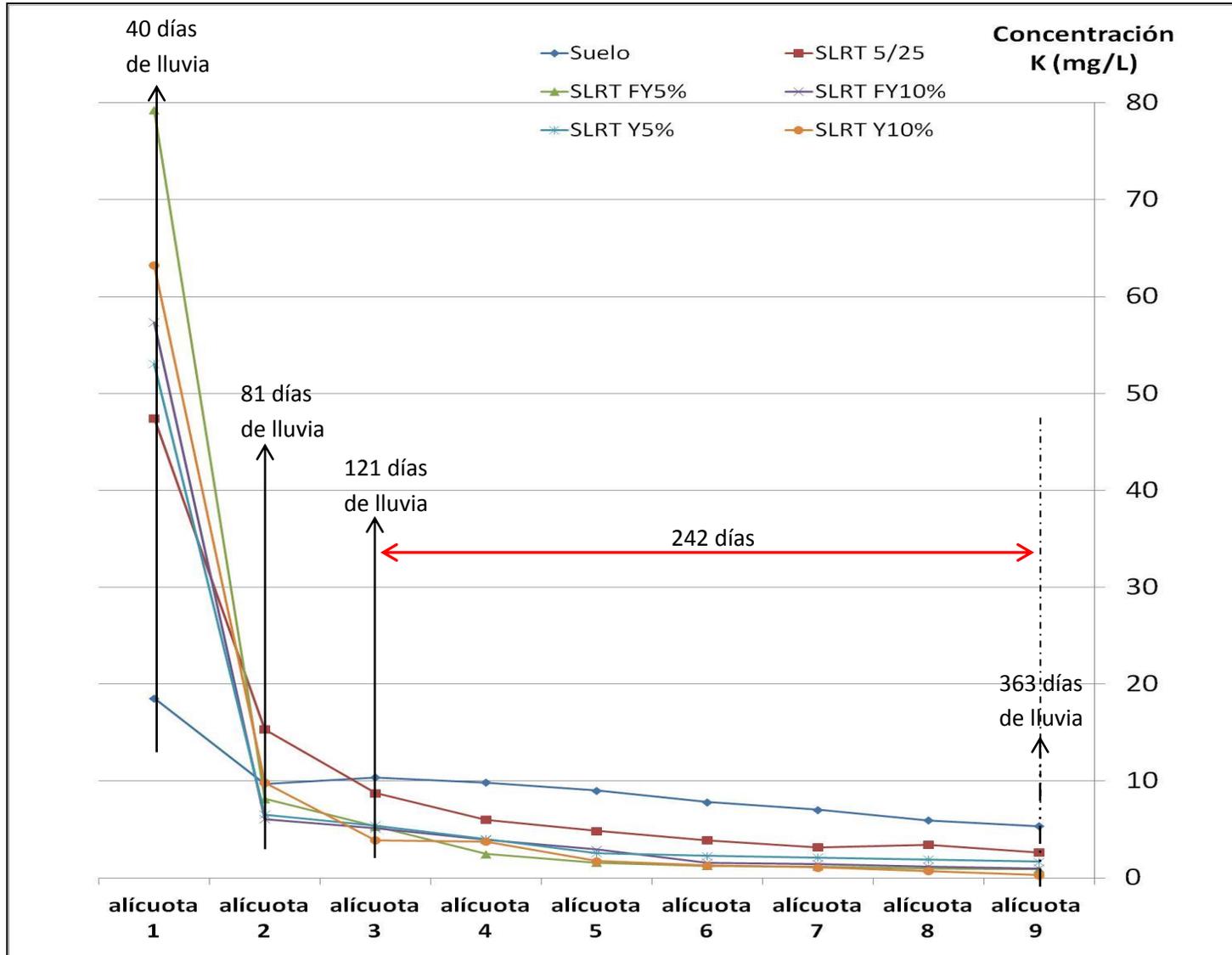
Nuevamente puede extrapolarse estos resultados y realizar la analogía entre los días de lluvia que deben trascurrir (relacionado con la cantidad de solución de suelo recolectada) con el valor de conductividad determinado. Por lo tanto, los valores reportados anteriormente corresponden a los primeros 40 días de lluvia en un suelo arenoso con la incorporación de 850 t ha<sup>-1</sup> de lodos rojos (enmendados con yeso o fosfoyeso al 5 y 10%). Son necesarios 41 días adicionales de lluvia para que la conductividad disminuyan considerablemente a valores de 3,35 mS/cm en la mezcla SLRTY10% mientras que el resto de las mezclas presentan una conductividad entre 1,26 a 2,07 mS/cm. En los siguientes 282 días, la conductividad permanece con valores casi constantes en todas las mezclas resultando así ser independiente de la cantidad de agua que pueda percolar en el suelo. Podría pensarse que, son necesarios 81 días de lluvia en la mezcla de un suelo con lodos rojos enmendados (con yeso, fosfoyeso o agua de mar) para que

contenga valores de conductividad semejantes a los que podrían estar presentes en un suelo sin mezclas.

#### **5.4.2 Determinación de la concentración de K, Ca, Na y Mg en los extractos obtenidos.**

La extracción con agua para estimar las especies “solubles” disponibles, fácilmente intercambiables (Ca, Mg, K y Na) ha sido practicada rutinariamente en los estudios de la revegetación de los residuos de procesamiento de bauxita (Jones et al., 2012). La concentración de un ion particular en la solución del suelo (factor de intensidad) y la capacidad de los componentes sólidos en los suelos para reabastecer un ion que se agota de la solución del suelo (factor de capacidad) son ambas propiedades importantes de un suelo determinado. La medición del factor de intensidad es crítico en la predicción y en la comprensión de las reacciones en el suelo, tales como la meteorización, la biodisponibilidad, movilidad y ciclo geoquímico de nutrientes y compuestos orgánicos e inorgánicos en los suelos (Sparks, 2003).

En las Figuras 19 y 20 puede observarse la concentración de K y Na (mg/L) en las alícuotas obtenidas de la solución del suelo. Así mismo, puede observarse la relación que existe en cuanto a los días de lluvia que deben transcurrir para alcanzar los valores de concentración reportados (relacionados con el volumen recolectado en cada alícuota).



**Figura 19** - Concentración de K (mg/L) y días de lluvia que deben transcurrir para alcanzar estos valores.

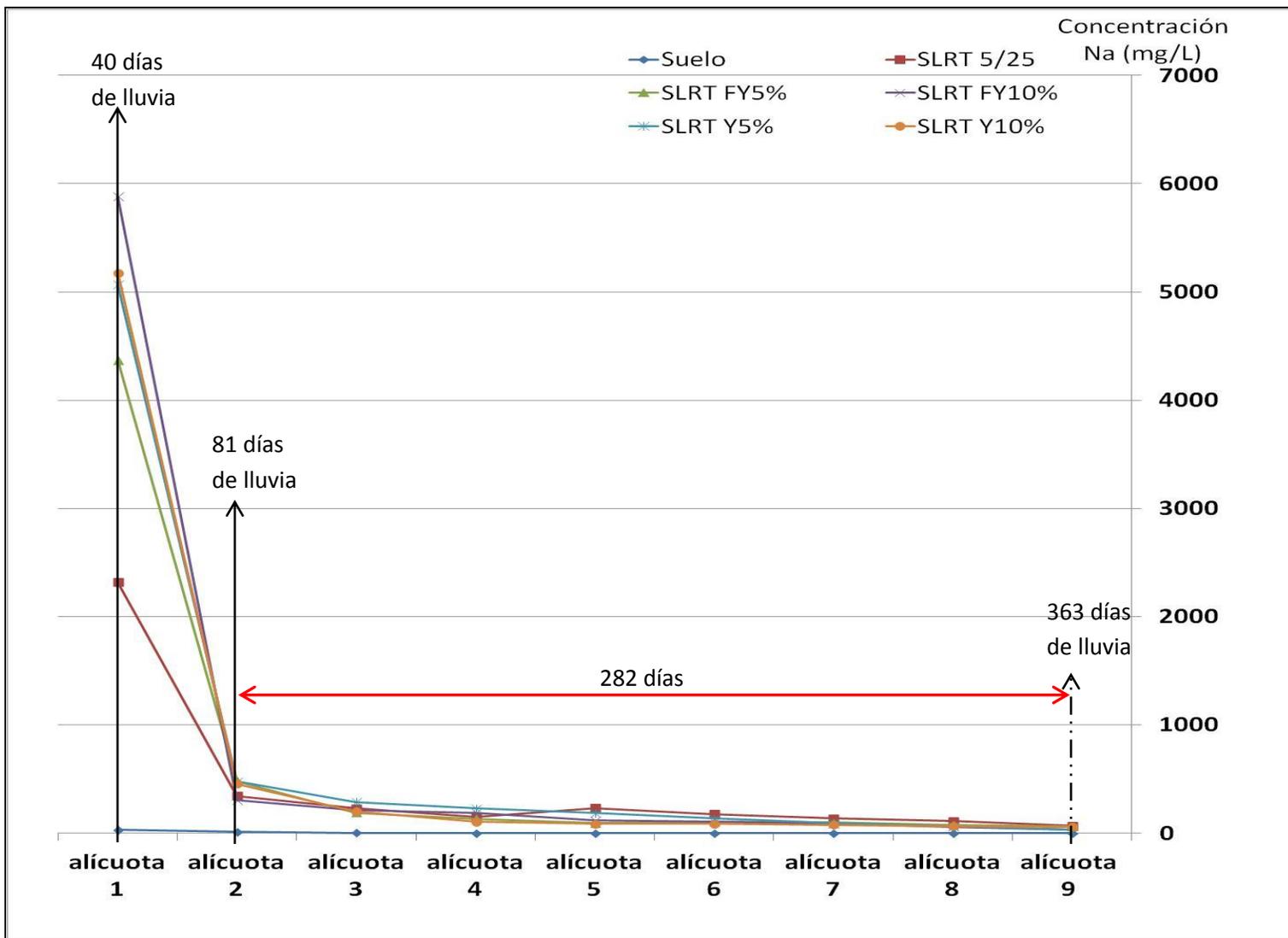


Figura 20 - Concentración de Na (mg/L) y días de lluvia que deben transcurrir para alcanzar estos valores.

Las mezclas donde fue utilizado como enmienda fosfoyeso o yeso comercial, fueron las que presentaron las mayores concentraciones de Na y K en los primeros 25 ml recolectados de la solución del suelo.

La concentración de K en el suelo sin enmiendas fue de 19 mg/L (0,5 m mol/L). Este valor es semejante al encontrado para la concentración promedio de K en la solución del suelo a nivel mundial. En la Tabla 21 puede encontrarse la concentración promedio a nivel mundial en la solución del suelo para Ca, Mg, K y Na.

**Tabla 21** – Composición total de cationes de soluciones del suelo en suelos del mundo.

Composición total promedio de cationes en la solución del suelo (mmol /L)					
Localidad de los suelos	pH	Metales			
		Ca	Mg	K	Na
California	7,43	12,86	2,48	2,29	3,84
Georgia	6,15	0,89	0,29	0,07	0,16
Reino Unido	7,09	1,46	0,12	0,49	0,31
Australia	5,75	0,27	0,40	0,38	0,41

Tomado y levemente modificado de Sparks, (2003).

En las mezclas SLRT FY5% la concentración de K fue de 79 mg/L y para SLRTY10% fue de 63 mg/L. La mezcla SLRT 5/25 fue la que presentó la concentración más baja de K, siendo de 48 mg/L. Como puede observarse, hay un aumento significativo en la concentración de K en la solución del suelo, cuando es mezclado con lodos rojos enmendados. Este

comportamiento podría deberse a la presencia de K en el fosfoyeso y en los lodos rojos enmendados con agua de mar.

Todas estas determinaciones pueden ser extrapoladas a sistemas de mayores dimensiones y corresponderían a los primeros 40 días de lluvia (Figura 19 y Figura 20) que registraría un suelo de tipo arenoso con la incorporación de  $850 \text{ t ha}^{-1}$  de lodos rojos enmendados. Luego de que transcurran 81 días de lluvia, la concentración de K disminuye a valores entre 6 y 15 mg/L en todas las mezclas. A los 121 días de lluvia, todas las mezclas poseen aproximadamente concentraciones de 5 mg/L de K ( $0,12 \text{ m mol/L}$ ) y en los siguientes 242 días, permanece casi constante la concentración e incluso es menor a la del suelo sin mezclas.

El Na es el catión con la mayor concentración, siendo de 5880 mg/L ( $256 \text{ m mol/L}$ ) para la mezcla SLRTFY10%, seguida de 5175 mg/L ( $225 \text{ m mol/L}$ ) para la mezcla SLRT Y10%. Estos valores superan los valores reportados para la solución del suelo a nivel mundial. Solo para la mezcla SLRT 5/25 está presente la concentración más baja (2318 mg/L). La concentración de Na en la segunda alícuota recolectada (luego de trascurrir 81 días de lluvia) disminuye considerablemente en todas las mezclas, a valores entre 305 y 476,2 mg/L obteniéndose un sistema aproximadamente 10 veces más diluido. A partir de la tercera alícuota, (121 días de lluvia) la solución del suelo de las mezclas poseen una concentración de Na más o menos constante en 100 mg/L (equivalente a  $4,35 \text{ m mol/L}$  de Na) superando nuevamente el promedio mundial en suelos de ( $3,84 - 0,16$ ) m mol/L de Na (Tabla 21). El estrés de los sistemas por salinidad, es un problema importante en la agricultura. Según lo reportado por Kudo *et al.* (2010) puede clasificarse estos sistemas como suelos con sodicidad moderada. Las concentraciones

elevadas de Na limitan severamente la producción de cultivos ya que altera la homeostasis de cationes esenciales y microelementos en las plantas.

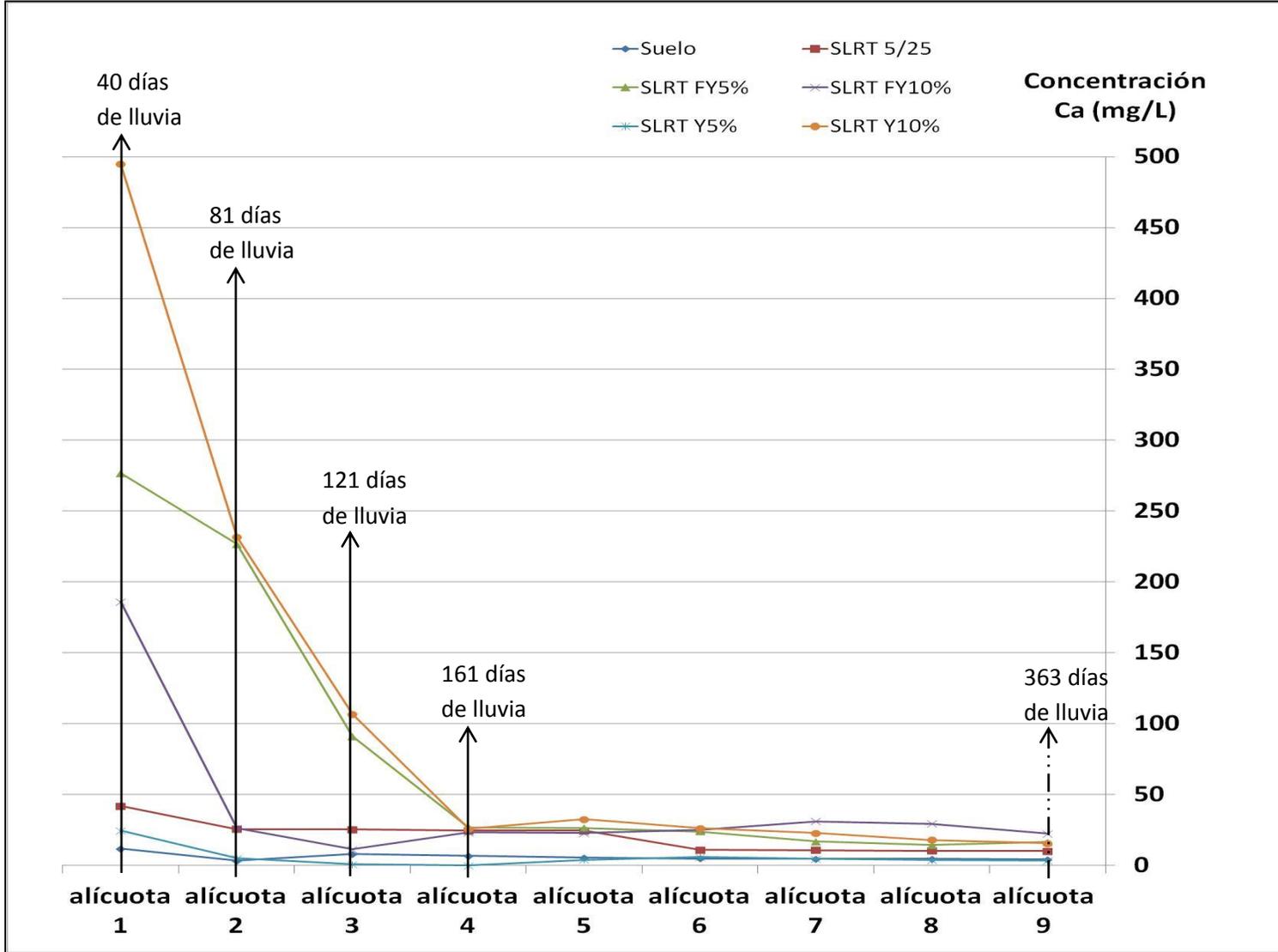
Según Ho *et al.* (1989) y Courtney & Mullen, (2009) el Na es el principal ion producido en la solución del suelo derivado de la neutralización de los lodos rojos con yeso (o fosfoyeso). Los valores elevados en la concentración de Na pueden ser consecuencia de la sustitución que ejerce el ion  $\text{Ca}^{2+}$  desplazando al Na contenido en los sitios ocupados por cationes sobre el lodo rojo. Este comportamiento es más evidente al utilizar mayor cantidad de yeso (o fosfoyeso) en las enmiendas (LRTY10 % y LRT FY 10%).

Wong & Ho, (1995) proponen que el Na en los lodos rojos existe en tres formas diferentes, (i) como  $\text{Na}^+$  soluble en la solución de descarga con los lodos, (ii) como  $\text{Na}^+$  intercambiable en minerales como goethita, hematita, muscovita y (iii) como Na en el DPS<sup>4§</sup>. Aproximadamente 75% del total del Na puede encontrarse en el interior de la estructura aluminosilicatada del DPS. El  $\text{Na}^+$  soluble e intercambiable en los sitios no-zeolíticos puede ser fácilmente lixiviado o intercambiado por otros cationes. Es por ello que puede presentarse la sustitución de Na por Ca fácilmente durante la neutralización y así incrementar la concentración de Na en la solución del suelo.

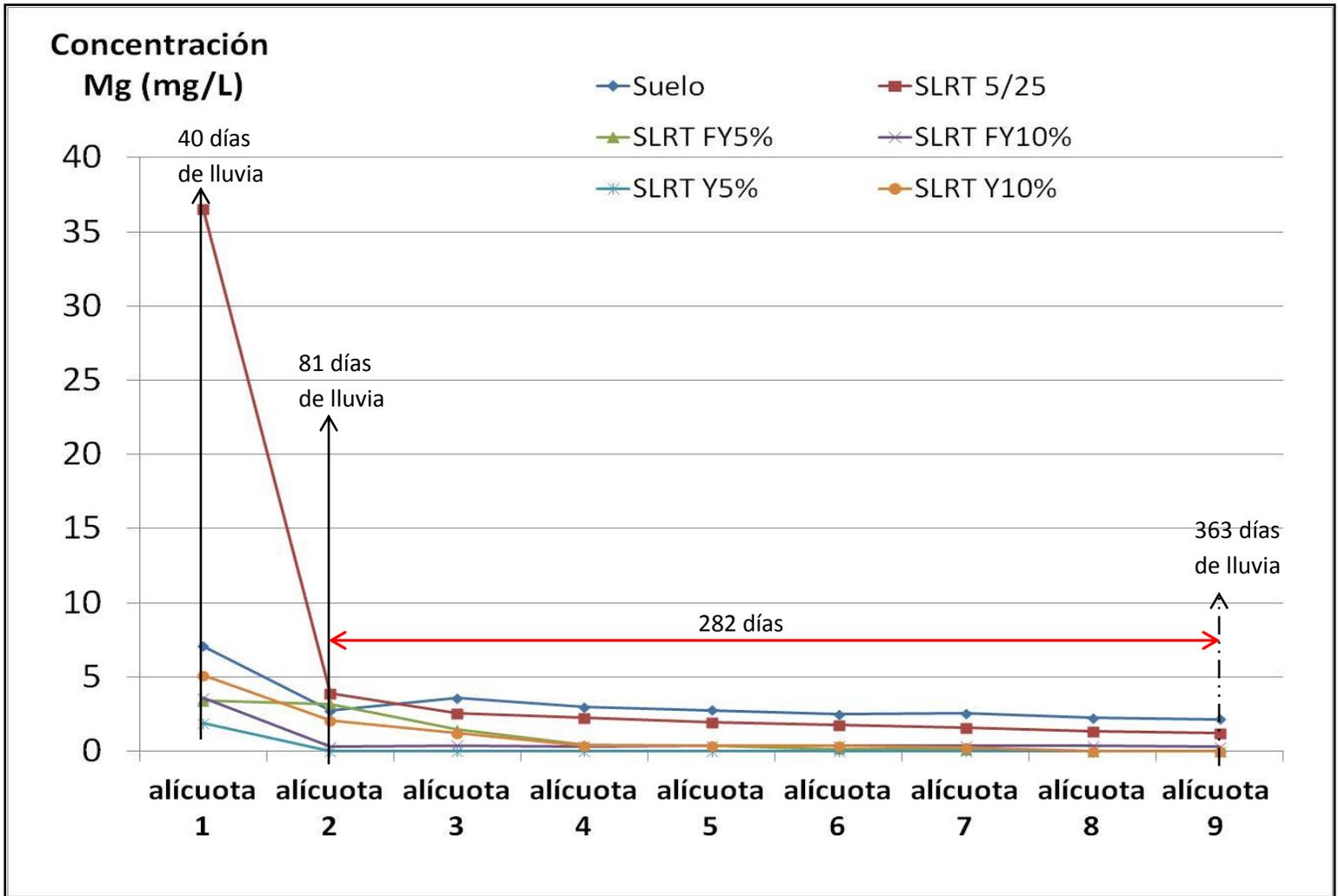
En las Figuras 21 y 22 puede observarse la concentración de Ca y Mg (mg/L) en las alícuotas obtenidas de la solución del suelo. Así mismo, puede observarse la relación que existe en cuanto a los días de lluvia que deben transcurrir para alcanzar los valores de concentración reportados (relacionados con el volumen recolectado en cada alícuota).

---

<sup>4§</sup> Silicatos disueltos en la digestión de la bauxita, re-precipitan como silicatos-aluminio-sódicos conocidos como DPS



**Figura 21** - Concentración de Ca (mg/L) y días de lluvia que deben transcurrir para alcanzar estos valores.



**Figura 22** - Concentración de Mg (mg/L) y días de lluvia que deben transcurrir para alcanzar estos valores.

En cuanto a la concentración de Ca, la mezcla SLRT Y10% es la que posee los valores de concentración más elevados para los primeros 25 ml de solución del suelo, siendo de 495 mg/L (12,4 m mol/ L), seguida de 277 mg/L (7 m mol/L) para la mezcla SLRT FY5%. Puede observarse que, no superan los valores reportados para la concentración promedio a nivel mundial (Tabla 21). Al transcurrir 81 días de lluvia, casi igualan la concentración de Ca estas mezclas a 230 mg/L. Podría pensarse que el Ca en la mezcla SLRTFY5% no es tan fácilmente lixiviado como para la mezcla SLRT Y10%, siendo esto un comportamiento favorable para futuros planes de revegetación en este tipo de suelos ya que se podría conservar cationes esenciales luego de algunas semanas de lluvia. El mismo comportamiento lo presenta la mezcla SLRT Y5% donde en los primeros 25 ml de solución del suelo, la concentración de Ca es de 25 mg/L, indicando que no ha sido lixiviado con facilidad de la mezcla. Podría pensarse que ha sido retenido por la presencias del lodo rojo (intercambio con el Na) y así favorecer su inmovilización en el suelo. A partir de 161 días de lluvia, puede observarse una tendencia casi constante en todas las mezclas con concentraciones alrededor de 20 mg/L (0,5 m mol/ L) independiente de la cantidad de agua que pueda percolar en el suelo.

La concentración de Mg solo fue elevada para la mezcla SLRT 5/25 en los primeros 25 ml de solución del suelo, siendo de 37 mg/L (2 m mol/ L). Esto puede deberse a la inmovilización del Mg en posibles fases minerales nuevas formadas durante la neutralización de los lodos rojos con agua de mar y al percolar agua en el suelo, puede ser lixiviado fácilmente en las mezclas. Al transcurrir 81 días de lluvia, disminuye la concentración de Mg en todas las mezclas a valores entre 2 y 4 mg/L. De la misma manera, al trascurrir 282 días, la concentración de Mg permanece casi constante en todas las mezclas, con valores de 2 mg/L aproximadamente.

Podrían pensarse que la neutralización menos efectiva sobre los lodos rojos la presenta el yeso y el fosfoyeso. Este tipo de neutralización es la que proporciona los valores más elevados de conductividad y las concentraciones más altas de Na en la solución del suelo. Así mismo, la neutralización de los lodos rojos con agua de mar, proporciona los menores valores de conductividad y mayores concentraciones de Mg en la solución del suelo, pudiendo favorecer futuros planes de revegetación en estos suelos con mezclas.

En cuanto a la especiación de Ca, Mg, K y Na en la solución del suelo, podrían existir predominantemente como iones libres hidratados. Al comportarse como ácido duros, no es de esperarse que formen complejos significativos excepto cuando hay concentraciones elevadas del metal (Sparks, 2003).

En algunas investigaciones es frecuente encontrar el uso de modelos con la ayuda de programas computacionales (como por ejemplo GEOCHEM-PC; SOILCHEM; series WATCHEM) para estimar la especiación de los metales en la solución del suelo. En la Tabla 22 puede encontrarse algunas estimaciones para la especiación de metales en la solución del suelo con pH básico.

**Tabla 22** – Distribución de cationes así como complejos metal-ligando para la solución del suelo. Tomado y levemente modificado de Sparks, (2003).

Metal	Metal libre	Complejo Metal – Ligando (%)					
		CO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	Cl	PO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	OH
Ca	91,36	2,26	5,03	0,43	0,23	0,68	–
Mg	91,95	1,60	4,02	0,35	0,33	1,72	0,03
K	99,29	0,14	0,36	0,08	–	0,12	–
Na	98,97	0,27	0,58	0,12	0,01	0,05	–

Los porcentajes representan la cantidad de metal como una especie libre o formando un complejo. Por ejemplo, 91,36% del Ca ocurre como ion libre, mientras 2,26% ocurre como complejo metal-ligando del tipo Ca-CO<sub>3</sub>. Es muy probable que la especiación de Ca, Mg, Na y K en los extractos obtenidos en este estudio, existan predominantemente como iones libres hidratados. Esto permitiría que las especies puedan encontrarse disponibles como nutrientes para el crecimiento de plantas.

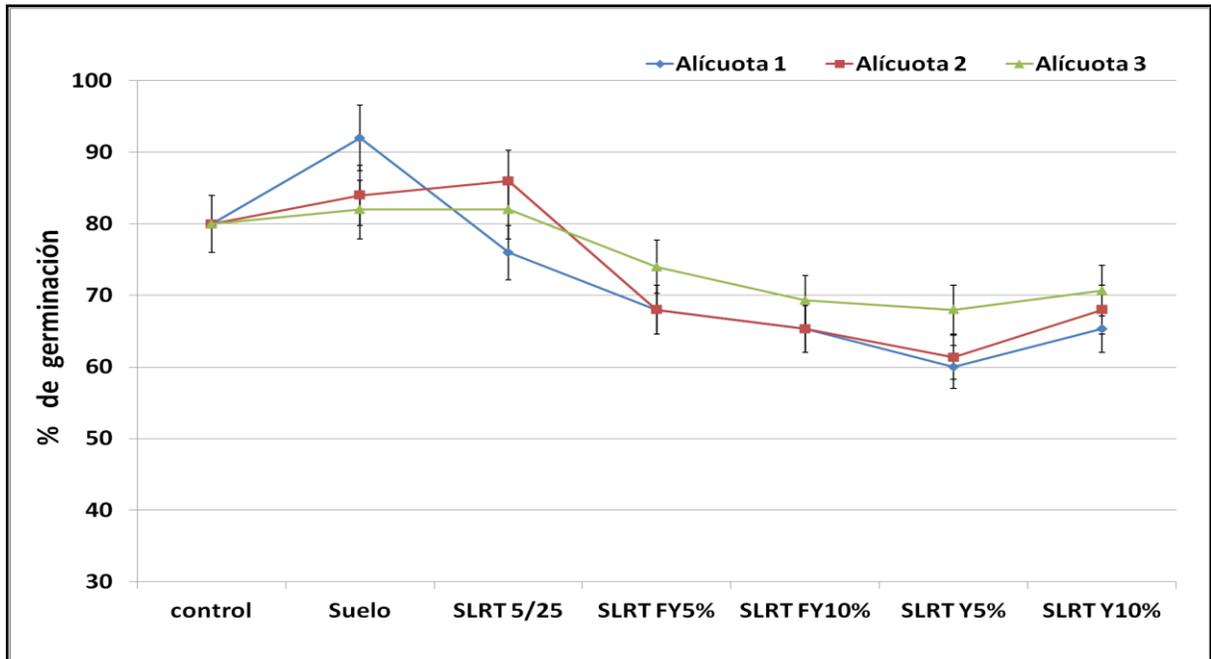
#### **5.5 Test de toxicidad: germinación de semillas / longitud de raíz, OPPTS 850.4200 EPA.**

Con la finalidad de determinar la toxicidad de las mezclas realizadas suelos – lodos rojos enmendados y en particular en la solución del suelo, fue determinado el crecimiento y desarrollo de raíces de semillas de *Lycopersicon esculentum* siguiendo el protocolo sugerido por la EPA para estos fines. Solo fue realizado el ensayo con los primeros 75 ml de solución del suelo (alícuota 1, alícuota 2, alícuota 3).

En la Figura 23 (y apéndice D) puede encontrarse los resultados obtenidos en cuanto al porcentaje relativo de germinación de semillas<sup>5§</sup> de *Lycopersicum* esculentum para los primeros 75 ml de solución del suelo (alícuota 1, alícuota 2 y alícuota 3) tanto en el suelo de sabana como en el suelo con lodos rojos enmendados. Fue comparado estos resultados con la muestra control (germinación de semillas utilizando como solución agua deionizada).

---

<sup>5</sup> § Utilizando las ecuaciones mostradas en la sección de Metodología Experimental y reportadas por Courtney & Mullen, (2009).

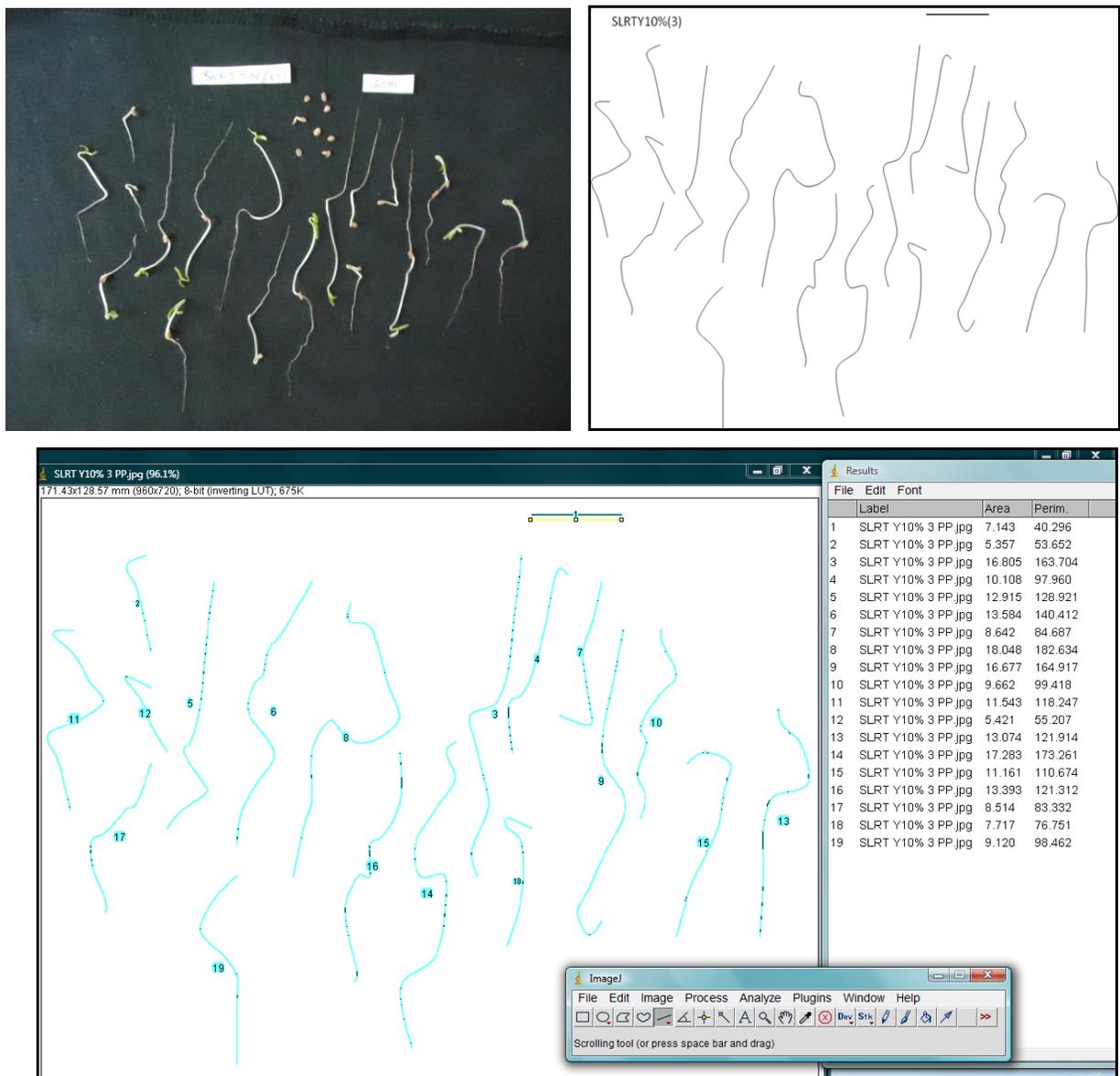


**Figura 23** – Porcentaje relativo de germinación de semillas.

Como puede observarse en la Figura 23, el porcentaje relativo de germinación más elevado en la primera alícuota, es para suelo sin lodos rojos enmendados, incluso más elevado que para el control (agua deionizada). Sin embargo cuando el suelo posee lodos rojos enmendados existe un efecto de inhibición en la germinación, posiblemente por las condiciones de pH y conductividad elevadas reportadas anteriormente.

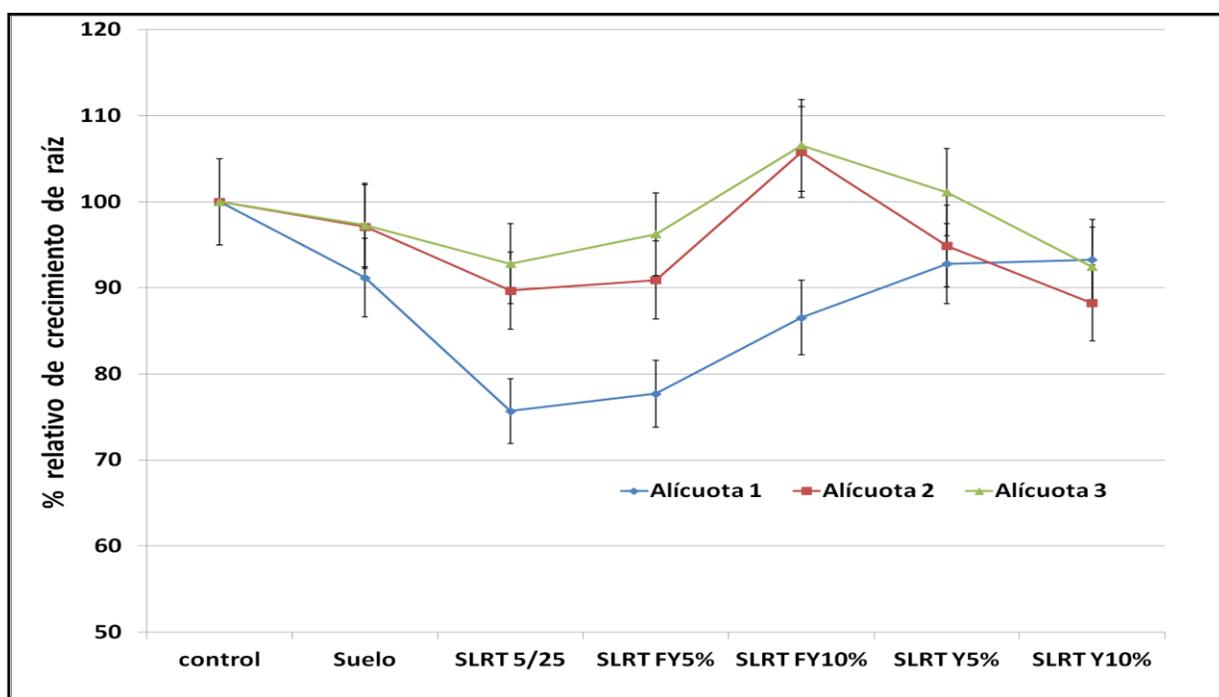
En todas las mezclas (a excepción del SLRT 5/25) la concentración de Na es elevada (entre 4370 – 5880 mg/L) y esto podría ser la causa de porcentajes de germinación menores a 75 %. La mezcla SLRT 5/25 es la que posee los porcentajes mayores de germinación, ratificando lo anterior, incluso para todas las alícuotas. Para la tercera alícuota recolectada, puede observarse un ligero incremento en la germinación de semillas, quizá como consecuencia del efecto de dilución que puede estar presente en las soluciones.

Utilizando el programa ImageJ fue determinada la longitud de raíz en todos los ensayos de germinación. En la Figura 24 (y apéndice E) puede observarse un ejemplo de cómo el programa calcula la longitud de la raíz por medio de una escala determinada (en este caso 2 cm).



**Figura 24** –Fotografía de las raíces germinadas e imagen digital utilizada en el programa ImageJ. (raíces utilizadas en los extractos de SLRT F10%).

Luego de ser determinada la longitud de cada raíz con el programa ImageJ, fue calculado el porcentaje de crecimiento relativo, como puede observarse en la Figura 25 para todas las mezclas. Al igual que el caso anterior, fue utilizado las ecuaciones mostradas en el 4.5 de la sección Metodología Experimental y reportadas por Courtney & Mullen, (2009).



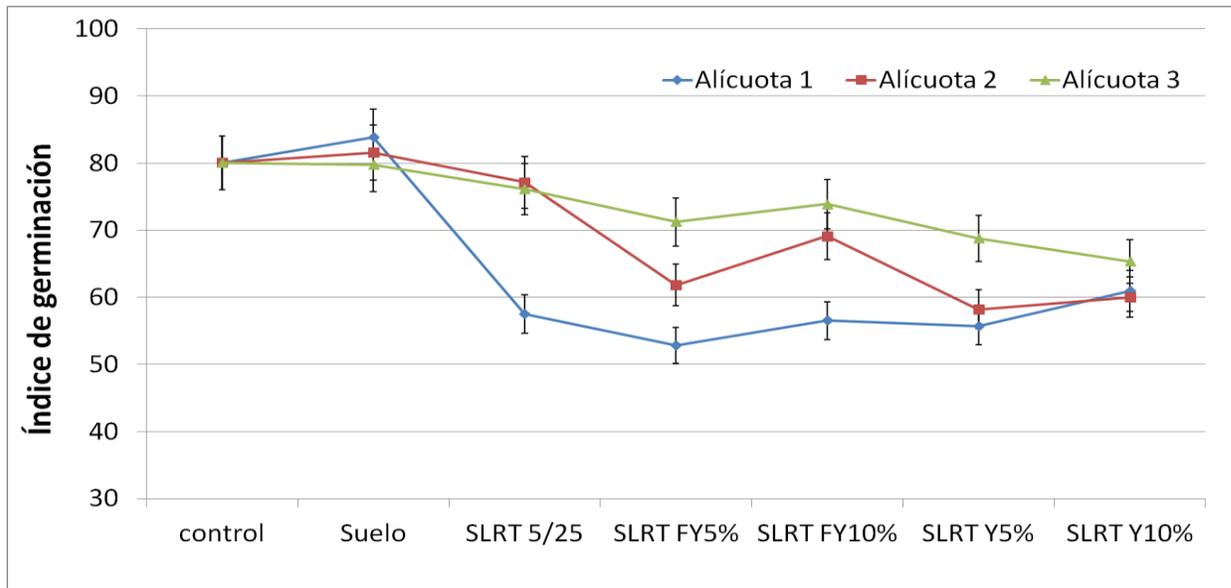
**Figura 25** – Porcentaje relativo de crecimiento de raíz.

A pesar de que la mezcla SLRT 5/25 es la que posee los mayores porcentajes de germinación, es la que genera las raíces de menor tamaño. Esto podría deberse a la concentración baja en Ca que fue reportada para los extractos provenientes de esta mezcla (incluso más bajos que para los extractos del (S)). Por otro lado, los mayores porcentajes de

crecimiento fueron observados para los extractos de las mezclas con fosfoyeso – yeso, tal vez motivado a la disponibilidad de Ca en la solución.

Como era de esperarse, los primeros 25 ml de solución del suelo para todas las mezclas poseen las menores longitudes de raíz. Esto podría indicar una perturbación en el suelo de sabana utilizado en este estudio ya que la longitud de raíz estaría relacionada con la toxicidad de los extractos obtenidos. Podría pensarse que las mezclas de lodos rojos enmendados con suelos podrían afectar las condiciones de crecimiento de plantas superiores. Para las alícuotas 2 y 3 puede observarse un mayor porcentaje relativo de crecimiento de raíz debido al efecto de dilución que pueden presentar estos extractos. La mezcla SLRT FY10% en las alícuotas 2 y 3 podría ser la menos perjudicial ya que la solución del suelo permite el crecimiento de las raíces superando al suelo sin mezclas y al control.

Utilizando los datos del porcentaje de germinación y de porcentaje de crecimiento, fue determinado el porcentaje del índice de germinación (mostrados en la Figura 26).



**Figura 26** – Índice de germinación utilizando los extractos.

Como puede observarse en la Figura 26, hay una correspondencia entre los datos obtenidos anteriormente, con el índice de germinación para las semillas de *Lycopersicon esculentum* utilizando los extractos provenientes de la solución del suelo con lodos rojos enmendados. Los índices de germinación, son utilizados comúnmente para evaluar la fitotoxicidad potencial en los diversos medios de cultivo (Jones *et al.*, 2012). Para los primeros 25 ml de solución de suelo obtenidos en este estudio (alícuota 1) existen los menores índices de germinación. Esto indica que la solución podría poseer valores de pH, conductividad y concentración de cationes no favorables para futuros planes de revegetación ya que las semillas presentan sensibilidad ante estas condiciones. Al obtener soluciones más diluidas (alícuota 2 y alícuota 3) hay un ligero aumento en los índices de germinación. Podría pensarse que, una vez dispuestos los lodos rojos enmendados en el suelo, es conveniente esperar algunas semanas de la

temporada de lluvias (aproximadamente 81 días de lluvia) para así incorporar planta superiores y realizar la remediación.

Courtney y Mullen (2009) mostró que algunas semillas (como en el caso del berro) son especialmente sensibles en los extractos obtenidos de residuos de bauxita no enmendados. El porcentaje de germinación fue superior al 90% en los tratamientos con lodos rojos neutralizados con yeso, demostrando la eficacia del tratamiento en los residuos (seguido de lavados posteriores) en la producción de un medio de cultivo propicio para la germinación de las plántulas. En investigaciones similares, Jones *et al.*, (2012) reporta porcentajes de germinación utilizando residuos no tratados sólo alrededor del 40%. La disminución en el porcentaje de germinación inducida por la adición de lodos rojos sin tratamiento, es probable que esté relacionado con el aumento de la CE y por la presencia de Na intercambiable y soluble.

## 6. CONCLUSIONES

1. La neutralización de los lodos rojos con agua de mar genera posiblemente nuevas fases minerales como hidróxidos insolubles ( $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ ), carbonatos ( $\text{CaCO}_3$  y  $\text{MgCO}_3$ ) o hidroxicarbonatos ( $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaAl}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ).

3. El método 1311- TCLP no fue aplicado a los lodos rojos “crudos” (sin tratamiento) ni a las fracciones neutralizadas con agua de mar, ya que los elementos a evaluar no exceden el 0,5 % en la composición elemental.

4. La extracción con agua para estimar las especies “solubles” disponibles, fácilmente intercambiables (Ca, Mg, K y Na) ha sido practicada rutinariamente en los estudios de revegetación de los residuos de procesamiento de bauxita. A partir de la tercera alícuota recolectada (75 ml de solución del suelo), las mezclas suelo – lodos rojos enmendados poseen una concentración de Na más o menos constante de 100 mg/L (equivalente a 4,35 m mol/L de Na) superando ligeramente el promedio mundial (3,84 – 0,16) m mol/L de Na. Para alcanzar estas concentraciones en la solución del suelo, es necesario que trascorra aproximadamente 81 días de lluvia en el suelo con la incorporación de 850 t ha<sup>-1</sup> de lodos rojos enmendados.

5. El test de toxicidad: germinación de semillas / longitud de raíz, *OPPTS 850.4200* (EPA) permitió evaluar que los primeros 25 ml de solución de suelo obtenidos podrían tener

concentraciones no aptas para posibles planes de revegetación en el suelo ya que presentan los índices de germinación más bajos.

## **7. RECOMENDACIONES**

Para futuras investigaciones puede recomendarse el uso de porcentajes más altos de enmienda (fosfoyeso o yeso comercial) sobre los lodos rojos para así evaluar si es posible obtener mejores resultados de neutralización. Sin embargo debería probarse un lavado previo con agua antes de realizar la mezcla con suelos para evitar valores muy elevados en la solución del suelo. Así mismo aplicar los protocolos de toxicidad para verificar que estas condiciones cumplen con parámetros adecuados al estar en contacto con suelos.

Puede ser necesario evaluar la neutralización de los lodos rojos con salmueras ya que fue el tipo de neutralización que proporcionó las menores concentraciones de Na en la solución del suelo. Así podría obtenerse un sistema posiblemente con mayores concentraciones de Mg y Ca y poder favorecer futuros planes de revegetación.

## 8. REFERENCIAS

- Akhurst, D.J., Jones, G., Clark, M., McConchie, D. (2006). Phosphate removal from aqueous solutions using neutralised bauxite refinery residues (Bauxsol<sup>TM</sup>). *Environmental Chemistry*, 3, 65-74.
- Altundoğan, S., Altundoğan, S., Tümen, F., Bildik, M. (2000). Arsenic removal from aqueous solutions by adsorption on red mud. *Waste Management*, 20, 761-767.
- Altundoğan, S., Altundoğan, S., Tümen, F., Bildik, M. (2002). Arsenic adsorption from aqueous solutions by activated red mud. *Waste Management*, 22, 357-363.
- Antunes, M. L. P., da Conceição, F. T., Navarro, G. R. B. 2011. Caracterização da lama vermelha brasileira (resíduo do refino da bauxita) e avaliação de suas propriedades para futuras aplicações. International workshop advances in cleaner production. São Paulo, Brazil. 1-10 pp.
- Atasoy, A. (2007). The comparison of the Bayer process wastes on the base of chemical and physical properties. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90 (1), 153-158.
- Brunori, C., Cremisini, C., D' Annibale, L., Massanisso, P., Pinto, V. (2005a). A kinetic 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 a treated red mud bauxite waste: studies on environmental compatibility. *Journal of Hazardous Materials B* 117, 55-63.

- Buchanan, S.J., So, H.B., Kopittke, P.M., Menzies, N.W. (2010). Influence of texture in bauxite residues on void ratio, water holding characteristics, and penetration resistance. *Geoderma* 158, 421–426.
- Carneiro, R.R., Galarraga, R. A., Keane, R. E. and Nguyen, A. B. 2002. "CVG-bauxilum red mud neutralization", In: 131st TMS Annual Meeting: Light Metals, Seattle, WA, USA, pp.133-137.
- Castaldi, P., Silveti, M., Enzo, S., Melis, P. (2010). Study of sorption processes and FT-IR analysis of arsenate sorbed onto red muds (a bauxite ore processing waste). *Journal of Hazardous Materials*, 175, 172-178.
- Cengeloğlu, Y., Kir, E., Ersöz, M. (2002). Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology*, 28, 81-86.
- Cengeloğlu, Y., Tor, A., Arslan, G., Ersöz, M., Gezgin, S. (2007). Removal of boron from aqueous solution by using neutralized red mud. *Journal of Hazardous Materials*, 142, 412-417.
- Cengeloğlu, Y., Tor, A., Ersöz, M., Arslan, G. (2006). Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud. *Separation and Purification Technology*, 51, 374-378.
- Ciccu, R., Ghiani, M., Serici, A., Fadda, S., Peretti, R., Zucca, A. (2003). Heavy metal immobilization in the mining-contaminated soils using various industrial wastes. *Minerals Engineering*, 16, 187-192.
- Çoruh, S., Ergun, O. N. (2010). Use of fly ash, phosphogypsum and red mud as a liner material for the disposal of hazardous zinc leach residue waste. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 468- 473.

- Courtney, R.G., Timpson, J. P., 2004. Nutrient status of vegetation grown in alkaline bauxite processing residue amended with gypsum and thermally dried sewage sludge- A two year field study. *Plant and Soil* 266, 187-194.
- Courtney, R. G., Timpson, J. P. (2005). Reclamation of fine fraction bauxite processing residue (Red Mud) amended with coarse fraction residue and gypsum. *Water, Air, and Soil Pollution*, 164, 91-102.
- Courtney, R., Mullen, G. (2009). Use of germination and seedling performance bioassays for assessing revegetation strategies on bauxite residue. *Water, Air & Soil Pollution*, 197, 15-22.
- Courtney, R., Mullen, G., Harrington, T. (2008). An evaluation of revegetation success on bauxite residue. *Restoration Ecology*, 17 (3), 350-358.
- CVG, Bauxilum (2012). Ministerio del Poder Popular para las Industrias Básicas y Minería [en línea] Ciudad Guayana, Venezuela. Recuperado el 27 de mayo de 2012, de <http://www.bauxilum.com/procesos.php>
- Díaz, B., Joiret, S., Keddani, M., Nóvoa, X. R., Pérez, M. C., Takenouti, H. (2004). Passivity of iron in red mud's water solutions. *Electrochimica Acta*, 49, 3039-3048.
- Eastham, J., Morald, T., Aylmore, P. (2006). Effective nutrient sources for plant growth on bauxite residue. *Water, Air & Soil Pollution*, 176, 5-19.
- Espinoza, J., Lobo, D. (1999). Efecto de la aplicación de fosfoyeso sobre algunas propiedades de un suelo franco-arenoso. *Venesuelos*, 7 (1-2), 11- 17.

- Fernandes, M., Tosiani, T., Ramírez, Armando. (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.
- Friesl, W., Horak, O., Wenzel, W. (2004). Immobilization of heavy metals in soils by the application of bauxite residues: pot experiments under field conditions. *Journal Plant Nutr Soil Science*, 167, 54-59.
- Friesl, W., Lombi, E., Horak, O., Wenzel, W. (2003). Immobilization of heavy metals in soils using inorganic amendments in a greenhouse study. *Journal of Plant Nutr. Soil Science*, 166, 191-196.
- 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.
- Genç-Fuhrman, H., Bregnhøj, H., McConchie, D. (2005). Arsenate removal from water using sand-red mud columns. *Water Research*, 39, 2944-2954.
- Genç-Fuhrman, H., Tjell, J. C., McConchie, D. (2004). Increasing the arsenate adsorption capacity of neutralized red mud (Bauxsol). *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, 313-320.
- Gherardi, M. J., Rengel, Z., 2003. Deep placement of manganese fertiliser improves sustainability of lucerne growing on bauxite residue: A glasshouse study. *Plant and Soil* 257, 85-95.
- Gräfe, M., Power, G., Klauber C. (2011). Bauxite residue issues: III. Alkalinity and associated chemistry. *Hydrometallurgy*, 108 (1-2), 60-79.

- Gray, C. W., Dunham, S. J., Dennis, P. G., Zhao, F. J., McGrath, S. P. (2006). Field evaluation of in situ remediation of a heavy metal contaminated soil using lime and red-mud. *Environmental Pollution*, 142, 530-539.
- Gupta V. K., Ali I. (2006). Removal of 2,4-dinitrophenol from wastewater by adsorption technology: a batch and column study. *International Journal of Environment and Pollution*, 27(1/2/3), 104-120.
- Gupta, V., Ali, I., Saini, V. (2004). Removal of Chlorophenols from wastewater using red mud: An aluminum industry waste. *Environmental Science and Technology*, 38 (14), 4012-4018.
- Gupta, V., Gupta, M., Sharma, S. (2001). Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud- an aluminium industry waste. *Water Research*, 35 (5), 1125-1134.
- Guzmán, E. (2005, 30 de agosto). *Ciencia Guayana*, [en línea]. Ciudad Guayana, Venezuela. Recuperado el 8 de octubre de 2009, de <http://cienciaguayana5.blogspot.com/2005/08/el-origen-de-los-lodos-rojos.html>
- Hanahan, C., Mc Conchie, D., Pohl, J., Creelman, R., Clark, M., Stocksiek, C. (2004). Chemistry of seawater neutralization of bauxite refinery residues (red mud). *Environmental engineering science*, 21 (2), 125-138.
- Hernandez-Valencia, I., Mager, D. (2003). Uso de *Panicum maximun* y *Brachiaria brizantha* para fitorremediar suelos contaminados con un crudo de petróleo liviano. *Bioagro* 15 (3), 149-155.

- Hin, A., Bhargava, S., Grocott, S., 1999. The surface chemistry of Bayer process solids: a review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 146, 359-374.
- Ho, G., Mathew, K., Newman, P. (1989). Leachate quality from gypsum neutralized red mud applied to sandy soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, 47, 1-18.
- Huang, W., Wang, S., Zhu, Z., Li, L., Yao, X., Rudolph, V., Haghseresht F. (2008). Phosphate removal from wastewater using red mud. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 35-42.
- Hulburt, C. y Klein, C. (1991). *Manual de mineralogía de Dana*. Barcelona, España: Editorial Reverté.
- ICSOBA, The International Committee for the Study of Bauxite Alumina Aluminium. (2009). Volumen 2.
- Illera, V., Garrido, F., Serrano, S., García-González, M.T. (2004). Immobilization of the heavy metals Cd, Cu, and Pb in an acid amended with gypsum-and lime rich industrial by-products. *Eur. J. Soil Sci*, 55, 135–145.
- Johnston, M., Clark, M.W., McMahon, P., Ward, N. (2010). Alkalinity conversion of bauxite refinery residues by neutralization. *Journal of Hazardous Materials* 182, 710–715.
- Jones, B.E.H., Haynes, R.J., Phillips, I.R. (2012). Addition of an organic amendment and/or residue mud to bauxite residue sand in order to improve its properties as a growth medium. *Journal of Environmental Management* 95, 29 -38.
- 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 by Carbon Dioxide. *Journal of Environmental Engineering*, 135 (6), 433-438.
- Khaitan, S., Dzombak, D., Lowry G. (2009c). Neutralization of Bauxite Residue with Acidic Fly Ash. *Environmental Engineering Science*, 26 (2), 431-440.
- Kudo, N., Sugino, T., Oka, M., 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.
- Li, Y., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Zhu, C., Chen, Z., Zhang, Z., Fan, J., Jia, Z. (2006). Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *Journal of Hazardous Materials B*, 137, 374-383.
- Lin, S., 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.
- Liu, Chang-jun, Yan-zhong, L., Zhao-kun, L., Zhao-yang, C., Zhong-guo, Z., Zhi-ping, J. (2007). Adsorption removal of phosphate from aqueous solution by active red mud. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 1166-1170.
- Liu, W., Yang, J., Xiao, B. (2009). Review on treatment and utilization of bauxite residues in China. *International Journal of Mineral Processing*, 93 (3-4), 220-231.
- Lombi, E., Zhao, F., Wieshammer, G., Zhang, G., McGrath, S. (2002a). In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: biological effects. *Environmental Pollution*, 118, 445-452.

- Lombi, E., Zhao, F., Zhang, G., Sun, B., Fitz, W., Zhang, H., McGrath, S. (2002b). In situ fixation of metals in soils using bauxite residue: chemical assessment. *Environmental Pollution*, 118, 435-443.
- López, E., Soto, B., Arias, M., Núñez, A., Rubinos, D., Barral, M. (1998). Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment. *Water Reserch*, 32 (4), 1314-1322.
- Ma, S-h., Wen, Z-g., Chen, J-n., Zheng, S-l. (2009). An environmentally friendly design for low-grade diasporic-bauxite processing. *Minerals Engineering*, 22 (9-10), 793-798.
- Malik, A., Khan, Z., Mahmood, Q., Nasreen, S., Bhatti, Z. (2009). Perspectives of low cost arsenic remediation of drinking water in Pakistan and other countries. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1-12.
- Menzies, N. W., Fulton, I. M., Morrell, W. J. (2004). Seawater neutralization of alkaline bauxite residue and implications for revegetation. *Journal of Environmental Quality*, 33, 1877-1884.
- Menzies, N., Fulton, I., Kopittke, R., Kopittke, P. (2009). Fresh water leaching of alkaline bauxite residue after sea water neutralization. *Journal of Environmental Quality*, 38, 2050 – 2057.
- Moreira, J. F. (2006). Avaliação do resíduo alcalino do refine de bauxite como condicionador de solos e do estabelecimento de dendé nos tanques de estocagem. TEG em Fitotecnia, Área de concentracao em Agroecologia. Universidade Federal Rural Do Río De Janeiro. 65pp.
- Newson, T; Dyer, T; Adam, C; Sharp S. (2006). Effect of Structure on the Geotechnical Properties of Bauxite Residue. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering*, 132 (2), 143- 151.

- Palmer, S., Frost, R. (2009). Characterisation of bauxite and seawater neutralised bauxite residue using XRD and vibrational spectroscopic techniques. *Journal Mater Science*, 44, 55-63.
- Pansu, M., Gautheyrou, J. (2006). *Handbook of Soil Analysis. Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*. Springer- Verlag Berlin Heidelberg.
- Paradis, M., Duchesne, J., Lamontagne, A., Isabel, D. (2007). Long-term neutralization potential of red mud bauxite with brine amendment for the neutralisation of acidic mine tailings. *Applied Geochemistry*, 22, 2326-2333.
- Paramguru, R. K., Rath, P. C., Misra V. N. (2005). Trends in red mud utilization – A Review. *Mineral Processing & Extractive Metall Rev*, 26, 1 -29.
- Pequiven, Petroquímica de Venezuela, S.A. (2010, 6 de abril) Pequiven proyecta el fosfoyeso para abonar suelos venezolanos [en línea] Morón, Venezuela. Recuperado el 1 de mayo de 2010, de [http://www.pequiven.com/pqv/index.php?option=com\\_content&view=article&id=133:fosfoyeso&catid=1:latest-news](http://www.pequiven.com/pqv/index.php?option=com_content&view=article&id=133:fosfoyeso&catid=1:latest-news)
- Power, G., Gräfe, M., Klauber, C., 2011. Bauxite residue issues: I. Current management, disposal and storage practices. *Hydrometallurgy* 108 (1-2), 33-45.
- Santona, L., Castaldi, P., Melis, P. (2006). Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals. *Journal of Hazardous Materials B*, 136, 324-329.
- Silva, E., Alves, M., Da Motta, M. (2007). Lama vermelha da industria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. *Revista Matéria*, 12 (2), 322-338.

- Smith, P. (2009). The processing of high silica bauxites — Review of existing and potential processes. *Hydrometallurgy*, 98 (1-2), 162-176.
- Snars, K., Gilkes, R.J. (2009). Evaluation of bauxite residues (red muds) of different origins for environmental applications. *Applied Clay Science*, 46, 13-20.
- Sparks, D., (2003). *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, Elsevier Science. San Diego, 352p.
- Summers, R.N., Guise, N.R., Smirk, D.D., Summers, K.J. (1996). Bauxite residue (Red mud) improves pasture growth on sandy soils in Western Australia. *Australian Journal of Soil Research*, 34, 569–581.
- Thiyagarajan, C., Bell, R. W., Anderson J. D., Phillips I.(2011). Zinc forms in compost and red mud-amended bauxite residue sand. *Journal of Soils and Sediments*, 11 (1), 101-114.
- Tian, X., Wu, B., Li, J. (2008). The exploration of making acidproof fracturing proppants using red mud. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 589-593.
- Tor, A., Cengeloglu, Y., Aydin, M., Ersoz, M. (2006). Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300, 498-503.
- Tor, A., Cengeloglu, Y., Ersoz, M. (2009a). Increasing the phenol adsorption capacity of neutralized red mud by application of acid activation procedure. *Desalination*, 242, 19-28.
- Tor, A., Danaoglu, N., Arslan, G., Cengeloglu, Y. (2009b). Removal of fluoride from water by using granular red mud: Batch and column studies. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 271-278.

- Tosiani, T., Fernandes, M. (2010). Neutralización de lodos rojos provenientes de la planta Bauxilum. Jornadas de Investigación y Extensión Facultad de Ciencias.
- Van Berkel, R., Power, G., Cooling, D. (2008). Quantitative methodology for strategic assessment of the sustainability of bauxite residue management. *Clean Techn Environ Policy*, 10, 359-370.
- Villafañe, R. (1994). Efectos del fosfoyeso sobre la agregación de un suelo arcilloso afectado por sales y sodio. *Venezuelos*, 2 (1), 45- 47.
- Vlahos, S., Summers, K.J., Bell, D.T., Gilkes, R.J. (1989). Reducing phosphorus leaching from sandy soils with red mud bauxite processing residues. *Australian Journal of Soil Research*, 27, 651–662.
- Wehr, J., Fulton, I., 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. (1995). Cation exchange behavior of bauxite refining residues from western Australia. *Journal of Environmental Quality*, 24, 461-466.
- Woodard, H., Hossner, L., Bush, J. (2008). Ameliorating caustic properties of aluminum extraction residue to establish a vegetative cover. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 43, 1157–1166.
- Xenidis, A., Harokopou, A., Mylona, E., Brofas, G. (2005). Modifying alumina red mud to support a revegetation cover. *JOM*, 57 (2), 42-46.

- Xiao Bo., Shenbiao, W., Xiaoyan, S., Jiakuan, Y. (2007). Preparation of porous ceramisite for waste water treatment made from red mud. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci. Ed*, 31-34.
- Yadav, V.S., Prasad, M., Khan, J. Amritphale, S.S., Singh, M., Raju, C.B. 2010. Sequestration of carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) using red mud. *Journal of Hazardous Materials* 176, 1044–1050.
- Yue, Q., Zhao, Y., Li, Q., Li, W., Gao, B., Han, S., Qi, Y., Yu, H. (2010). Research on the characteristics of red mud granular adsorbents (RMGA) for phosphate removal. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 741–748.
- Zhang, S., Liu, C., Luan, Z., Peng, X., Ren, H., Wang, J. (2008a). Arsenate removal from aqueous solutions using modified red mud. *Journal of Hazardous Materials*, 152, 486-492.
- Zhang, K., Hu, H., Zhang, L., Chen, Q. (2008b). Surface charge properties of red mud particles generated from Chinese diaspore bauxite. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18, 1285 – 1289.

**APENDICE A – Cantidades de muestra en las columnas.**

**Tabla A1** - Cantidades de suelo, lodos rojos (LR), fosfoyeso (FY) y yeso comercial (Y) utilizado en este estudio.

	suelo (g)	LR (g)	FY (g)	Y (g)
suelo (1)	30,0011			
suelo (2)	30,0179			
SLRC (1)	27,0015	3,0012		
SLRC (2)	27,0268	3,0024		
SLRT 5/25 10% (1)	27,0051	3,0194		
SLRT 5/25 10% (2)	27,0062	3,0112		
SLRT 5/25 10% (3)	27,003	3,0063		
SLRT 10/25 10% (1)	27,0051	3,0085		
SLRT 10/25 10% (2)	27,0015	3,0077		
SLRT 10/25 10% (3)	27,0029	3,004		
SLRT 20/25 10% (1)	27,0029	3,0028		
SLRT 20/25 10% (2)	27,0025	3,0010		
SLRT 20/25 10% (3)	27,0018	3,0028		
SLRT 25/25 10% (1)	27,0016	3,0004		
SLRT 25/25 10% (2)	27,0020	3,0034		
SLRT 25/25 10% (3)	27,0012	3,0003		
SLRT FY 5 % (1)	24,0186	5,7065	0,3008	
SLRT FY 5 % (2)	24,0094	5,7063	0,3028	
SLRT FY 5 % (3)	24,0084	5,7011	0,3025	
SLRT FY 10 % (1)	24,002	5,4079	0,6057	
SLRT FY 10 % (2)	24,0025	5,4042	0,6027	
SLRT FY 10 % (3)	24,0087	5,4016	0,603	
SLRT Y 5 % (1)	24,0014	5,7013		0,3031
SLRT Y 5 % (2)	24,0078	5,7002		0,3006
SLRT Y 5 % (3)	24,0011	5,7053		0,3012
SLRT Y 10 % (1)	24,0150	5,4045		0,6047
SLRT Y 10 % (2)	24,0118	5,4035		0,6012
SLRT Y 10 % (3)	24,0049	5,4027		0,6038

**APENDICE B – Datos de pluviosidad en el estado Bolívar.**

**Tabla B1 – Registro de pluviosidad en el estado Bolívar desde el año 1977 hasta 2002 en mm de lluvia.**

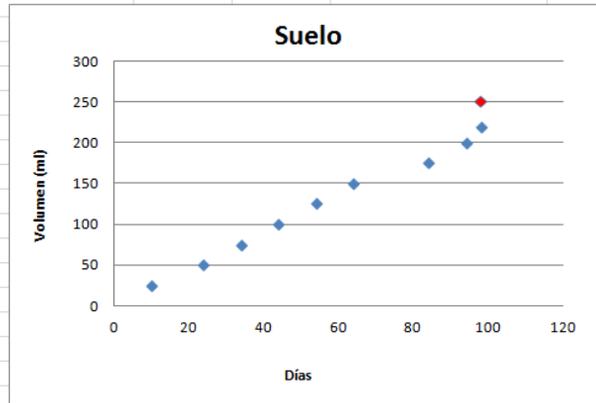
Estación	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
ENERO	11,9	108	134	62,9	47,9	147	89,8	28,9	33,4	72,5	35,8	43,1	25,9	15,5	45,3	10,9	84,2	51,7	21,8	51,4	76,8	33	112	62,9
FEBRERO	8,2	70,1	124	48,3	32	146	81,4	30	18,9	66,4	19,5	20,5	12,6	14,7	33,3	9,3	52	19,5	7,7	45,3	41,9	19,2	98,9	24,9
MARZO	6,4	74,1	124	65,1	24,6	140	84,9	27,4	28,3	84,4	107	25,2	10,4	20,2	27,5	31,9	51,4	29	34,3	178	129	87,1	85,4	17
ABRIL	12,2	98,2	225	107	72,4	259	192	61,4	43,7	229	233	32,4	26,8	22,2	48,4	124	76,2	81	157	311	410	169	162	51,4
MAYO	76,1	167	541	172	227	336	294	240	209	428	442	109	113	79,5	125	184	126	137	421	540	556	285	437	138
JUNIO	128	232	770	250	467	349	334	399	382	556	601	202	152	149	217	332	225	190	690	625	684	416	521	225
JULIO	115	191	812	199	451	328	323	507	451	588	517	195	180	144	235	435	197	212	555	525	531	468	498	200
AGOSTO	52,8	185	784	219	477	303	336	503	401	520	492	161	173	158	265	391	161	181	572	420	434	426	483	180
SEPTIEMBRE	68,4	122	608	173	333	217	281	377	289	349	336	93,1	103	84,4	146	255	126	123	377	386	407	286	350	116
OCTUBRE	47,2	89,7	543	128	193	225	243	194	167	266	322	81,9	93,3	77,9	106	162	106	97	260	377	403	209	317	98,9
NOVIEMBRE	53,3	95,5	493	131	139	242	216	172	128	203	254	71,2	59,9	72,9	87	83,4	94	93,1	127	277	322	148	257	93,9
DICIEMBRE	44,7	133	275	107	68,5	241	187	56,3	84,5	137	165	66,8	40,2	31	82,2	63,8	94,9	73	89,2	245	266	98	169	85,2
Estación	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48
ENERO	75,4	78,3	77,1	11,1	79,4	77,5	61,5	165	12	22,3	13,8	25,4	25,2	24	15,3	35,6	19,7	55,8	27,4	96,1	8,9	29,4	80	69
FEBRERO	44,8	98,2	89,1	9,1	80,2	26,9	56,2	139	9,5	17,2	14,3	14,2	17,5	15,4	7,4	29,4	20,1	97,6	18,4	64,1	8,5	17,5	90,5	54,3
MARZO	48,6	163	239	44,8	135	125	85,4	142	11,5	19,3	14	14,6	22,8	24,1	10,8	25,4	18,7	199	27,6	121	12	55,9	94,1	38,5
ABRIL	64,4	210	238	144	121	280	184	179	64,6	80,6	36,7	60,5	92,1	70,3	44	92,4	45,3	336	86,8	134	36,6	141	126	58,2
MAYO	149	298	526	186	407	374	247	309	159	181	149	142	214	181	154	188	151	423	199	347	89,1	107	345	129
JUNIO	200	298	524	446	489	609	356	436	265	333	255	250	373	281	290	295	225	388	300	516	199	235	455	158
JULIO	188	269	386	210	553	501	315	465	288	415	243	290	411	330	331	309	244	307	350	569	232	157	422	171
AGOSTO	162	214	405	366	552	524	352	344	262	311	240	313	392	331	303	288	232	232	344	538	237	202	389	134
SEPTIEMBRE	97,4	141	319	265	431	388	269	307	178	259	173	167	289	228	190	237	173	249	234	415	175	211	299	96,1
OCTUBRE	66,8	92,9	259	134	359	312	247	248	129	118	113	115	134	154	94,7	140	131	195	171	262	82,5	148	276	82,3
NOVIEMBRE	85,6	161	314	134	313	221	207	277	76,6	77,8	81,2	86,5	133	102	56,9	112	85,5	193	134	278	58,3	82,3	253	78,9
DICIEMBRE	95,7	148	297	59,3	138	186	127	234	31,1	43,8	40,9	34,3	76	36,3	34,7	80,1	41,3	236	64,5	104	25,4	133	152	92,5

Estación	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	promedio de lluvia (mm)
ENERO	35,9	44,2	37,4	33,1	59,3	135	41,2	34,8	22,6	70,3	28,1	49,6	89,4	85,2	61,4	23,1	69,9	14,4	46,6	68,8	95,7	54,17
FEBRERO	30,5	51,3	30,3	25,6	18,8	63,5	28,7	32,1	31	63,6	12,1	41,7	63	81,6	32,3	16,3	65,1	26,2	29,7	73,9	87,8	43,32
MARZO	21,3	46,4	21	28,6	75,5	73,4	22,3	95,1	26,8	84,6	17,4	38,6	53,8	67,6	36,1	18,4	86,8	42,2	27	70	128	61,85
ABRIL	30,2	121	28,5	31,4	160	57,3	70,4	124	147	159	77,1	93,2	77,8	86,9	45,2	36,3	213	105	37,8	110	252	118,73
MAYO	95,4	254	104	153	258	206	130	199	357	224	187	320	149	240	103	95,5	433	216	122	366	343	240,39
JUNIO	198	390	180	269	308	188	253	398	516	251	333	472	196	294	151	122	660	270	178	479	448	345,29
JULIO	173	371	215	320	195	221	221	233	524	231	371	612	170	288	176	135	670	326	174	453	420	337,82
AGOSTO	142	380	167	301	223	234	240	308	484	188	363	574	138	292	164	118	567	354	146	445	432	321,77
SEPTIEMBRE	87	383	77,6	167	173	156	162	231	353	114	260	465	81,1	230	91	70,3	438	367	85,8	362	289	238,24
OCTUBRE	90,5	268	74,3	127	174	145	95,8	180	279	119	147	339	71,8	213	94,1	65,9	327	231	58,4	267	253	180,99
NOVIEMBRE	89,9	259	83,5	103	90,5	137	54	126	228	119	95,1	296	89,3	218	106	71,4	265	241	77,9	255	246	155,98
DICIEMBRE	70,9	92,7	69	50,9	117	121	45,7	164	98,4	99,1	64,5	89,9	101	148	77,1	45,3	176	56	68,3	142	166	108,33
																						TOTAL (mm)
																						2206,87

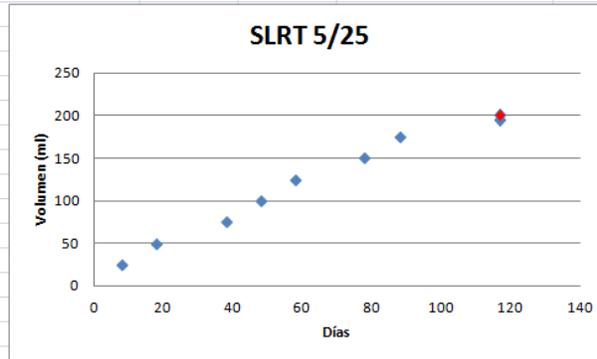
Estaciones (1)ALTA VISTA (2)ANACOCO (3)AONDA (4)APONGUAO (5)AREKUNA (6)ARIPICHI (7)AUYANTEPUY (8)CAMPAMENTO CANAIMA (9)CANAIMA (10)CAPAURA (11)CARAPO (12)CARONI (13)MACAGUA (14)CIUDAD BOLIVAR-AEROPUERTO (15)CIUDAD BOLIVAR OFICINA (16)CIUDAD PIAR (17)EL CAZABE (18)EL DORADO (19)EL MANTECO (20)EL TONORO (21)GUAIGUATA (22)GUAINA (23)GUAQUINIMITA (24)GUARIMBA (25)GURI-CAMPAMENTO LAS BABAS (26)HATO BUENA VISTA (27)ICABARU (28)ICHUM (29)KAMA (30)KAPIN (31)KARUM (32)KAVANAYEN (33)KILOMETRO 88 (34)LA AURORA (35)LA CANDELARIA (36)LA HORNALLITA (37)LA PARAGUA (38)LA RAYA (39)LA VERGARENA (40)LA VITERA (41)LAS TRINCHERAS (42)LOS HICOTEOS (43)MAHIGIA (44)MARIPA (45)MAYUPA (46)MOITACO (47)PARUPA (48)PEIPA (49)PUENTE BLANCO (50)PUERTO ORDAZ-RA 1 (51)QUIBATEI (52)SAN FELIX (53)SAN FRANCISCO (54)SAN IGNACIO YURUANI (55)SAN PEDRO II-MATAMOROS (56)SAN PEDRO LAS BOCAS (57)SAN RAFAEL (58)SAN SALVADOR (59)SANTA ELENA UAIREN – AEROPUERTO (60)SANTA ROSALIA (61)TEPOCHI (62)TUMEREMO-AEROPUERTO (63)TUNA (64)UPATA (65)UPATA (66)URIMAN (67)URUYEN (68)VILLA LOLA (69)WAIQUIMBA.

**APENDICE C – Días transcurridos en la obtención de las alícuotas y volumen total recolectado.**

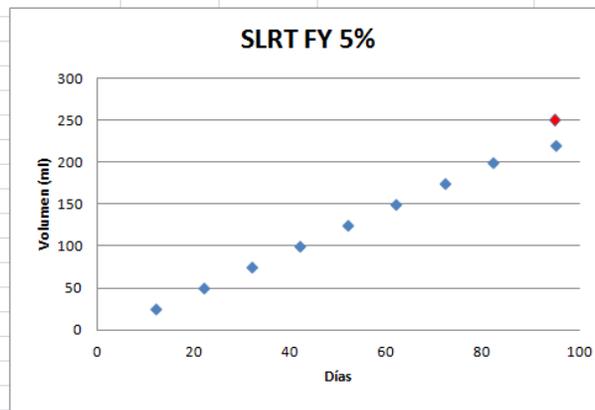
SUELO (1)	
días	Volumen (de 250 ml)
10	25
24	50
34	75
44	100
54	125
64	150
84	175
94	200
98	219
98	250



SLRT 5/25 (1)	
días	Volumen (de 200 ml)
8	25
18	50
38	75
48	100
58	125
78	150
88	175
117	194
117	200

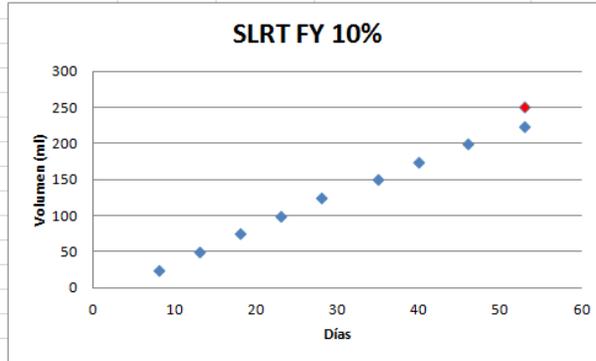


SLRT FY 5%	
días	Volumen (de 250 ml)
12	25
22	50
32	75
42	100
52	125
62	150
72	175
82	200
95	221
95	250

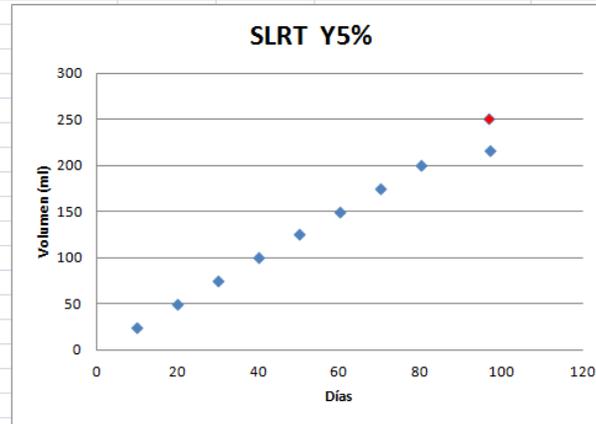


Continuación apéndice C

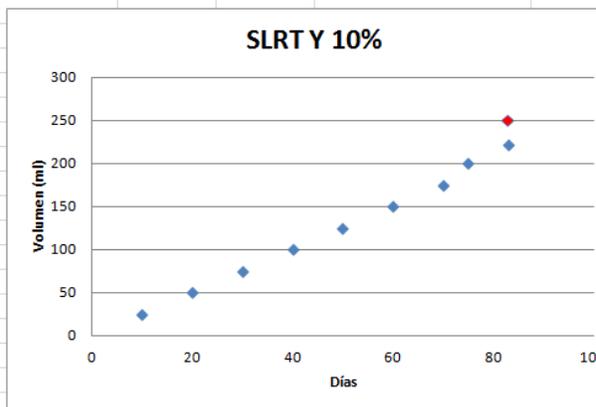
SLRT FY 10%	
días	Volumen (de 250 ml)
8	25
13	50
18	75
23	100
28	125
35	150
40	175
46	200
53	223
53	250



SLRT Y 5%	
días	Volumen (de 250 ml)
10	25
20	50
30	75
40	100
50	125
60	150
70	175
80	200
97	216
97	250



SLRT Y 10%	
días	Volumen (de 250 ml)
10	25
20	50
30	75
40	100
50	125
60	150
70	175
75	200
83	221
83	250



**APENDICE D** – Test de toxicidad: germinación de semillas.

**Tabla D** - Semillas germinadas y porcentaje de germinación

	Semillas			% semillas germinadas		
	alícuota 1	alícuota 2	alícuota 3	% alíc 1	% alíc 2	% alíc 3
Control (1)	20			80		
Control (2)	20			80		
promedio	20			80		
S (1)	23	22	20	92	88	80
S (2)	23	20	21	92	80	84
promedio	23	21	20,5	92	84	82
SLRT 5/25 (1)	20	21	21	80	84	84
SLRT 5/25 (2)	18	22	20	72	88	80
promedio	19	21,5	20,5	76	86	82
SLRT FY5% (1)	18	18	19	72	72	76
SLRT FY5% (4)	16	16	18	64	64	72
promedio	17	17	18,5	68	68	74
SLRT FY10% (1)	16	16	18	64	64	72
SLRT FY10% (3)	17	17	16	68	68	64
SLRT FY10% (4)	16	16	18	64	64	72
promedio	16,33	16,33	17,33	65,33	65,33	69,33
SLRT Y5% (1)	14	15	16	56	60	64
SLRT Y5% (2)	15	13	16	60	52	64
SLRT Y5%(3)	16	18	19	64	72	76
promedio	15	15,33	17	60	61,33	68
SLRT Y10% (1)	15	16	16	60	64	64
SLRT Y10% (2)	16	15	18	64	60	72
SLRT Y10% (3)	18	20	19	72	80	76
promedio	16,33	17	17,66	65,33	68	70,66

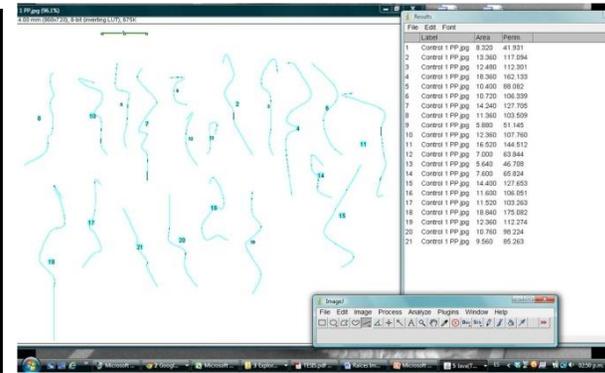
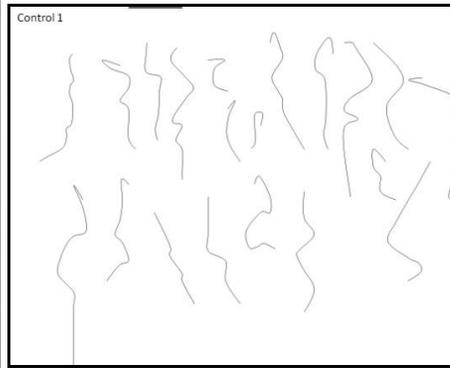
**APENDICE E – Datos arrojados por el programa ImageJ**

**Tabla E – Medidas de longitud de raíz para el ensayo control.**

Control 1		perímetro	long (mm)	a cm
1	Control 1 PP.jpg	41,931	20,9655	2,09655
2	Control 1 PP.jpg	117,094	58,547	5,8547
3	Control 1 PP.jpg	112,301	56,1505	5,61505
4	Control 1 PP.jpg	162,133	81,0665	8,10665
5	Control 1 PP.jpg	88,082	44,041	4,4041
6	Control 1 PP.jpg	106,339	53,1695	5,31695
7	Control 1 PP.jpg	127,705	63,8525	6,38525
8	Control 1 PP.jpg	103,509	51,7545	5,17545
9	Control 1 PP.jpg	51,145	25,5725	2,55725
10	Control 1 PP.jpg	107,76	53,88	5,388
11	Control 1 PP.jpg	144,512	72,256	7,2256
12	Control 1 PP.jpg	63,844	31,922	3,1922
13	Control 1 PP.jpg	46,708	23,354	2,3354
14	Control 1 PP.jpg	65,824	32,912	3,2912
15	Control 1 PP.jpg	127,653	63,8265	6,38265
16	Control 1 PP.jpg	106,051	53,0255	5,30255
17	Control 1 PP.jpg	103,263	51,6315	5,16315
18	Control 1 PP.jpg	175,082	87,541	8,7541
19	Control 1 PP.jpg	112,274	56,137	5,6137
20	Control 1 PP.jpg	98,224	49,112	4,9112
21	Control 1 PP.jpg	85,263	42,6315	4,26315
	<b>PROMEDIO</b>			<b>5,261915</b>
	<b>Desvest</b>			<b>1,6733679</b>

Control 2		perim	long (mm)	a cm
2	Control 2 PP.jpg	40,622	20,311	2,0311
1	Control 2 PP.jpg	235,702	117,851	11,7851
3	Control 2 PP.jpg	224,165	112,083	11,20825
4	Control 2 PP.jpg	241,131	120,566	12,05655
5	Control 2 PP.jpg	165,562	82,781	8,2781
6	Control 2 PP.jpg	41,597	20,7985	2,07985
7	Control 2 PP.jpg	130,279	65,1395	6,51395
8	Control 2 PP.jpg	186,096	93,048	9,3048
9	Control 2 PP.jpg	194,762	97,381	9,7381
10	Control 2 PP.jpg	127,345	63,6725	6,36725
11	Control 2 PP.jpg	196,494	98,247	9,8247
12	Control 2 PP.jpg	209,555	104,778	10,47775
13	Control 2 PP.jpg	155,283	77,6415	7,76415
14	Control 2 PP.jpg	85,597	42,7985	4,27985
15	Control 2 PP.jpg	206,53	103,265	10,3265
16	Control 2 PP.jpg	32,999	16,4995	1,64995
17	Control 2 PP.jpg	79,471	39,7355	3,97355
18	Control 2 PP.jpg	153,185	76,5925	7,65925
19	Control 2 PP.jpg	87,552	43,776	4,3776
20	Control 2 PP.jpg	98,909	49,4545	4,94545
21	Control 2 PP.jpg	174,506	87,253	8,7253
	<b>PROMEDIO</b>			<b>7,5668</b>
	<b>DESVEST</b>			<b>3,166034</b>

## Control 1



## Control 2

