

Caracterización fisicoquímica de los lodos rojos neutralizados y calcinados con posible actividad catalítica en procesos de oxidación avanzada

Guillermo J Centeno Bordones¹, Ygmar Jiménez², José Vicente García³
guillermocenteno15@hotmail.com¹, ygmarjimene@gmail.com², garciajvx@pdvsa.com³
Universidad de Carabobo, Carabobo, Venezuela¹
Escuela de Química, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela²
Escuela de Biología, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela³

Resumen: Esta investigación tiene como propósito determinar el efecto de los tratamientos térmicos y lavados de lodos rojos proveniente de la Corporación Venezolana de Guayana-Bauxilum para obtener un material con posible actividad catalítica en procesos de oxidación avanzada. Para ello se determinaron las propiedades fisicoquímicas de los lodos rojos preparados, los cuales fueron tratados mediante diferentes procesos de neutralización: agua desionizada, peróxido de hidrógeno al 50% y salmuera, sometidos a calcinación a temperaturas de 200 y 400 °C. Además, fueron caracterizados mediante las técnicas de fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), microscopia electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia por dispersión de energía de rayos X por microscopia electrónica de barrido (EDX-SEM). Se determinó la porosidad y área de superficie mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller). El tamaño del dominio cristalino se obtuvo mediante la ecuación de Scherrer. Se aplicó un diseño de experimento factorial mixto 3x2 para determinar el efecto del método de neutralización y la temperatura de calcinación en los valores de superficie específica y su porcentaje de incremento. Los resultados demostraron la descomposición de la vaterita (CaCO_3) y la deshidratación de la goetita [$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})_3$] a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), y de gibbsita [$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$] a boehmita [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$] a una temperatura de 400 °C. Se demostró que en la superficie del lodo rojo tratado se encuentran sitios activos típicos de los procesos fotoquímicos (Fe^{+3}) y fotocatalíticos (Ti y Mn). A una temperatura de calcinación de 400 °C, la superficie específica del lodo rojo se elevó en un 290%. El tamaño del dominio cristalino disminuyó considerablemente con el incremento de la temperatura de calcinado. Desde el punto de vista estadístico se pudo demostrar que la temperatura de calcinación es un factor determinante en la superficie específica y su incremento porcentual.

Palabras claves: lodo rojo, neutralización, calcinación, caracterización, oxidación avanzada.

Abstract: The purpose of this research is to determine the effect of the thermal treatments and washing of red mud from the Venezuelan Corporation of Guayana-Bauxilum to obtain a material with possible catalytic activity in advanced oxidation processes. For this, the physicochemical properties of the prepared red mud were determined, which were treated by different neutralization processes: deionized water, 50% hydrogen peroxide and brine, subjected to calcination at temperatures of 200 and 400 °C. In addition, they were characterized by the techniques of X-ray fluorescence (XRF), X-ray diffraction (DRX), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersion spectroscopy X-ray scanning electron microscopy (EDX-SEM). The specific area was determined with the BET (Brunauer-Emmett-Teller) method. The size of the crystalline domain was obtained by means of the Scherrer equation. A 3x2 mixed factorial experiment design was applied to determine the effect of the neutralization method and the calcination temperature on the specific surface values and their percentage of increase. The results demonstrated the breakdown of vaterite (CaCO_3) and dehydration of goethite [$\alpha\text{-FeO}(\text{OH})_3$] to hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), and from gibbsite [$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$] to boehmite [$\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$] at a temperature of 400 °C. It was shown that on the surface of the treated red mud there are active sites typical of the photochemical (Fe^{+3}) and photocatalytic (Ti and Mn) processes. At a calcination temperature of 400 °C, the specific surface of the red mud rose by 290%. The size of the crystalline domain decreased considerably with the increase in calcination temperature. From the statistical point of view it was possible to demonstrate that the calcination temperature is a determining factor in the specific surface and its percentage increase in the treated red mud.

Keywords: red mud, neutralization, calcination, characterization, advanced oxidation.

I. INTRODUCCIÓN

Los lodos rojos se originan del residuo insoluble de la extracción de alúmina mediante el proceso Bayer. Este desecho industrial, está mayormente constituido por una mezcla de óxidos e hidróxidos de hierro, aluminio, titanio, cuarzo, con cantidades menores de arcillas, y otros minerales [1,3]. Según el decreto 2635 de la legislación Venezolana, publicado en gaceta oficial extraordinaria número 5245 el 03 de Agosto de 1998 [4], los lodos rojos son considerados un desecho peligroso, tóxico y corrosivo.

La composición química cuantitativa para los lodos rojos de la Corporación Venezolana de Guayana (CVG-Bauxilum), generados en la región de Guayana determinado por Arteaga [5] mediante Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X (FRX), demostró que los componentes mayoritarios del lodo rojo son: Al, Fe, Si y Ti (~97 % p/p, en su conjunto), conteniendo además cantidades considerables de calcio y de compuestos de sodio [6]. La cantidad de aluminio contenida en esos lodos rojos está alrededor de 20-30% en peso según Arteaga [5]. Por otra parte, es de destacar que el elevado contenido de hierro, le proporciona al lodo rojo una elevada reactividad superficial y resistencia química, reforzada por la cantidad de Al y Ti, principalmente en forma de anatasa (TiO_2) según Moronta [1], proporcionando este contenido una gran actividad superficial para aplicaciones de los lodos rojos en catálisis y reacciones fotoquímicas. De modo general, se ha estimado en estudios de Rubinos [7, 8], que el lodo rojo contiene aproximadamente un 3- 4 % p/p de óxido de sodio, este porcentaje aporta aproximadamente el 70% de la alcalinidad en disolución del material, proporcionando así un pH alrededor de 10-13 [7,9]. Estas condiciones de pH van a influir significativamente en la especiación de los óxidos presentes en el material.

La composición mineralógica del lodo rojo es compleja, esto debido a los diversos óxidos que lo componen. La caracterización de las fases cristalinas presentes en la muestra de lodo rojo aporta información sobre sus propiedades, reactividad y estabilidad química. Entre los componentes mayoritarios destaca la hematita (Fe_2O_3) y la gibbsita $\text{Al}(\text{OH})_3$, tal y como lo expresan los trabajos realizados por Arteaga [5], Rubinos [7] y Liu [10]. Los óxidos de hierro, son responsables del color rojo del material, se presentan como cristales muy pequeños,

lo cual supone una gran superficie reactiva óptima para aplicaciones catalíticas, y a pesar del pequeño tamaño de partícula presenta una solubilidad baja [8].

II. EL LODO ROJO COMO CATALIZADOR FOTOSENSIBLE: FOTOCATALIZADOR

Debido a su contenido de Fe, Al y Ti, los lodos rojos pueden ser empleados como fotocatalizadores. Un fotocatalizador se define como una sustancia que acelera una reacción mediante la acción directa de una fuente de emisión de radiación UV visible. Garcés et al [11] afirman que la fotocatálisis puede ser definida como la aceleración de una fotoreacción mediante un catalizador fotosensibilizado. En el caso de los fotocatalizadores heterogéneos, se emplean comúnmente semiconductores sólidos tipo óxido en suspensión acuosa o gaseosa. Existen múltiples de estos fotosensibilizadores tales como: Al_2O_3 , ZnO, Fe_2O_3 , CuO, MnO y TiO_2 entre otros [12, 13]. Estando la mayoría de estas especies fotocatalíticas en el análisis mineralógico y elemental realizado al lodo rojo.

Este tipo de catalizadores tipo óxido permiten la fotocatálisis heterogénea, que según Teichner y Formenti [14] es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de radiación ultravioleta, por un sólido semiconductor de banda ancha, es decir, un material con valor de energía de activación mayor respecto a otros materiales; el cual modifica la velocidad de reacción química sin verse involucrado, se debe mencionar la presencia fundamental de O_2 , debido a que sin su presencia se nota una supresión casi total de la actividad fotocatalítica [15]. Las propiedades redox de los fotocatalizadores heterogéneos permiten que las reacciones (óxido-reducción) transcurran en la superficie del catalizador (interface líquido-sólido o gas-sólido, respectivamente), generando radicales libres muy reactivos; permitiendo la degradación, e incluso la mineralización, de una gran variedad de compuestos orgánicos [16].

El elevado contenido de Fe^{+3} le proporcionan al lodo rojo una elevada reactividad superficial y resistencia química, la cual es reforzada por la cantidad de Al y Ti, principalmente en forma de anatasa según estudios de Moronta [1]. Esa composición proporciona una de las aplicaciones novedosas de los lodos rojos como es en los procesos catalíticos de oxidación avanzada, que pueden definirse como

procesos que implican la formación de radicales hidroxilo (OH°) de potencial de oxidación mucho mayor que el de otros oxidantes tradicionales tal y como sostienen Centeno y Jiménez (2018) [17]. Se dividen en dos procesos principales los no fotoquímicos como Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$) y Fenton-like ($\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$), y los procesos fotoquímicos como el fotoFenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), fotoFenton-like ($\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) y fotocatalisis (semiconductores tipo óxido como TiO_2) [17]. Esta aplicación se considera como una alternativa viable para la valorización y la disposición de este tipo de desecho. En países europeos y asiáticos se han llevado a cabo estudios relacionados con este tema, utilizando estos lodos rojos con fines catalíticos [7, 8, 18] y en Venezuela tímidamente se han realizado también investigaciones especialmente para la aplicación en la industria petrolera [5].

Algunos investigadores tienen como propósito mejorar las potencialidades catalíticas del lodo rojo, con el fin de reducir controladamente los residuos de lodo rojo, para producir sistemas activos con aplicaciones medioambientales [19], lograron producir sistemas de lodos rojos activos para dos aplicaciones ambientales diferentes, como son, oxidación avanzada mediante la reacción de Fenton heterogénea y la reducción de Cr (VI) en medio acuoso. La caracterización del catalizador mostró que a diferentes temperaturas de calcinación entre 300 y 600 °C, el H_2 reduce el lodo rojo a diferentes fases, principalmente Fe_3O_4 , $\text{FeO} / \text{Fe}_3\text{O}_4$ y FeO , siendo estas fases activas catalíticamente. La reducción con H_2 a 400°C mostró los mejores resultados para la oxidación del colorante azul de metileno como molécula modelo con condiciones de reacción con un H_2O_2 a pH neutro debido a la presencia del compuesto $\text{Fe}^0 / \text{Fe}^{+3}$ o Fe^{+4} . Logrando por ultimo regenerar el catalizador, para cerrar el ciclo ambiental.

Como se describió en el párrafo anterior, los lodos rojos van a presentar condiciones catalíticas favorables en rangos de temperaturas de calcinación alrededor de 400°C, Qi y colaboradores [20], a partir del lodo rojo desarrollaron un catalizador efectivo para mejorar la oxidación de nitrobenzeno (NB) de una solución acuosa por ozonización. El resultado mostró que el desarrollo de la activación catalítica de lodo se obtuvo mediante la activación por calentamiento a 400 °C durante 4 h. Según el patrón de difracción de rayos X realizado al catalizador

calcinado, el cambio de contenido mineral fue la razón clave para el desarrollo de la actividad catalítica, especialmente para la hematita, la magnetita y las otras especies de compuestos metálico que componen el lodo rojo.

El dopaje metálico y la adición de otros compuestos a los lodos, pudiesen influir en su comportamiento catalítico (Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H. M., Tadé, M. O., y Wang, S 2012) [21], la mezcla de lodo rojo y la ceniza soportada con cobalto para usarlo como catalizador, resultó en una promoción catalítica realmente potencial, pudiendo degradar el fenol en su totalidad, resultando esto de gran interés, puesto que demuestra la versatilidad y el poder oxidante que posee este desecho de la industria.

En este orden de ideas es importante señalar que los lodos rojos, también han tenido aplicaciones como catalizadores heterogéneos en los procesos de oxidación avanzada tipo fotoquímico como el fotoFenton-like utilizando lámpara UV de mercurio de 400w como fuente de radiación. Según la investigación desarrollada por Galvickova y colaboradores convirtiendo al lodo rojo en un eficiente catalizador para la eliminación de fenol en agua obteniendo resultados altamente eficaces. De igual manera se utilizó este material activado por calcinación para la degradación fotocatalítica de Bisfenol A, obteniendo resultados de degradación entre 88 y 100% utilizando una lámpara UV de 16W. Los estudios demuestran como la activación del lodo rojo mediante la calcinación y la neutralización con ácido, éste puede mejorar sus propiedades fisicoquímicas y también potenciar sus propiedades fotocatalítica con el fin de potenciar su actividad en la fotodegradación de especies químicas contaminantes [23], quienes evidencian en su estudio un incremento del área superficial en un factor de 30 mediante la adición de HCl y un secado a 110°C. Logrando una descomposición del Naranja de metilo mediante una lámpara UV en un 92,4%. Evidenciando el uso reciente del lodo rojo como fotocatalizador heterogéneo de bajo costo en los procesos de oxidación avanzada.

En esta investigación se estudia el efecto de varios tratamientos de neutralización y activación térmica de los lodos rojos CVG-Bauxilum sobre sus propiedades fisicoquímicas, con el fin de seleccionar el tratamiento con el que adquieran las mejores características catalíticas para el empleo en procesos

de oxidación avanzada. Esto permitiría dar utilidad a un desecho generado por la industria metalúrgica, y a su vez disminuiría los costos asociados a la síntesis de catalizadores férricos empleados en dichos procesos de oxidación.

III. METODOLOGÍA

1. Materiales y Equipos

A continuación se presentan las Tablas I y II donde se muestran las listas de reactivos, materiales y equipos utilizados para el desarrollo de la investigación:

Tabla I. Reactivos y materiales utilizados para el desarrollo metodológico

Reactivos y Materiales
-Lodo rojo CVG-Bauxilum
-Agua desionizada
-Peróxido de hidrógeno al 50% de EKA Chemicals
-Salmuera de ósmosis inversa PDVSA
-Cloruro de magnesio Sigma-Aldrich al 98%
-Filtros Whatman N°40
-Kitasatos
-Filtros buncher
-Cilindros
-Fiolas

Tabla II. Equipos utilizados en la preparación y análisis del sólido

Equipos
-Bomba de vacío Siemens ELMO-G 2BH1500
-Agitador magnético con calentamiento MS7-H550-S - LabBrands Pro,
-pHmetro Orion 330 THERMO,
-Balanza analítica Mettler- Toledo modelo AI204,
-Estufa JP Selecta Digitheat,
-La porosidad y área de superficie mediante el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) mediante isoterma de adsorción-desorción de N ₂ con el equipo TriStar 3000,
-La cristalografía se analizó mediante la técnica de difracción de rayos x (DRX), y se realizó con el difractómetro PANalytical modelo X'pert PRO,
-El estudio micrográfico, se realizó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) y el análisis semicuantitativo superficial con una espectroscopia por dispersión de energía de rayos X por microscopia electrónica de barrido (EDX-SEM) con un microscopio electrónico de barrido marca FEI Quanta 250 FEG,
-La espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se hizo mediante un equipo Thermo modelo Nicolet 6700,
-La técnica de fluorescencia de rayos X (XRF) se obtuvo mediante un equipo Shimadzu EDX-700HS.

A. Tratamiento de la muestra de lodo rojo

Las muestras de lodo rojos fueron lavadas y pretratadas siguiendo el procedimiento descrito por González [24] en el que establece una serie de lavados, que consistieron en colocar la muestra de lodo en una cápsula de porcelana. Se agregaron 300 mL de agua destilada por cada 5 g de lodo rojo CVG-Bauxilum, pesados en una balanza analítica Mettler-Toledo modelo AI204, esto con el fin de desplazar los iones de sodio y poder bajar el pH efectivamente.

Luego se agitó el material con la finalidad de homogeneizar las partículas sólidas en la suspensión, para después ser filtrado utilizando un filtro Whatman N°40 y se midió el pH de la suspensión acuosa con un pHmetro Orion 330 THERMO.

B. Neutralización de los Lodos Rojos

Se probaron tres tipos de neutralizaciones:

1. Neutralización con salmuera del sistema de ósmosis inversa de la industria petrolera: sabiendo que su caracterización química mostró una disminución de cloruro de magnesio con respecto al patrón de caracterización química estándar de salmuera marina, se procedió a la adición de cloruro de magnesio de Sigma-Aldrich al 98%, permitiendo obtener un doble efecto en el lodo, primero para lograr la concentración estándar de una salmuera marina necesaria para el desplazamiento de los iones sodio del lodo rojo, y segundo aprovechar las características de promotor catalítico que posee el magnesio, aumentando la transferencia de electrones entre los reactivos y el catalizador, modificando los niveles de energía electrónica del agente activo [25,26]. Luego se procedió a definir la alícuota necesaria para obtener un pH neutro, dejando la suspensión en agitación por entre 15 y 30 min [27].

2. Neutralización con peróxido de hidrógeno: la adición de peróxido se realizó con un reactivo marca EKA Chemicals al 50%, luego se adicionó por pequeños volúmenes al slurry del lodo y se mantuvo en agitación durante 30 min, hasta alcanzar un pH aproximadamente neutro [7].

3. Neutralización con agua desionizada: se realizó mediante el lavado y agitación sucesiva del lodo, hasta obtener una disminución significativa del pH cercano al neutro en la suspensión del lodo rojo. Los lodos neutralizados con agua desionizada serán utilizados como referencia del lodo rojo original, sin adición de productos químicos.

Después de obtener una cantidad de lodo rojo suficiente para la fase experimental, se toman 200 g de lodo rojo neutralizado, se diluyen en 500 mL de agua destilada, se deja reposar la mezcla entre 15 y 30 min. Luego se filtra la mezcla para separar las fases, y se midió el pH del lodo rojo suspendido en agua destilada para garantizar su neutralidad.

C. Secado y calcinación del Lodo Rojo

Luego de obtenidas las proporciones de neutralidad, se filtró el material y se secó en una estufa JP Selecta Digitheat a 100 °C por 24 h. Una vez seco, se procedió a la etapa de calcinación.

Las temperaturas de calcinación tienen un efecto en la estructura y la actividad catalítica, según estudio realizado por Qiang et al [28] donde recomiendan una temperatura de calcinación de entre 200 y 1000 °C, obteniéndose como resultado para ese estudio el mejor rendimiento catalítico la calcinación a 200 °C durante 5h. Al mismo tiempo, Costa et al [19]; Qi et al [20] y Kim et al [29] proponen para tratamientos catalíticos del lodo rojo una calcinación a 400°C para mejorar las propiedades catalíticas del lodo, por lo que para esta investigación se consideraron como temperaturas de calcinación 200 y 400 °C.

D. Caracterización del lodo rojo neutralizado y activado

La caracterización del sólido, tiene como finalidad conocer cualitativa y cuantitativamente cómo está constituido el catalizador y qué transformaciones sufre como consecuencia del tratamiento fisicoquímico al cual fue sometido en la neutralización y calcinación. Las técnicas aplicadas fueron:

BET, DRX, SEM, EDX-SEM, FTIR y XRF.

El tamaño del dominio cristalino se determinó mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 1) [30,32]:

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

Donde:

D: tamaño promedio del cristal.

k: factor de forma del cristal, su valor es de 0,9.

λ : longitud de onda de la radiación utilizada.

β (FWHM): es el ancho de la altura media de la señal de mayor intensidad.

Θ : es el ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal de la señal de mayor intensidad.

E. Diseño de experimento factores influyentes en el incremento de la superficie específica del lodo rojo:

Se desarrolló un diseño de experimento (DDE) Factorial Multinivel 3x2 para determinar los factores que afectan significativamente el comportamiento de un sistema o proceso [33, 34]. Para el diseño de experimentos realizado se consideraron como factores la temperatura de calcinación del lodo tratado, teniendo como valor bajo 200 °C y como valor alto 400 °C, y el tratamiento el tipo de lavado aplicado al lodo, que en este caso particular tomó tres valores, bajo (-1) para el tratamiento con peróxido de hidrógeno al 50 %, medio (0) para el tratamiento con agua desionizada, y alto (1) para el tratamiento de neutralización con salmuera. Como variable de respuesta se tuvo la superficie específica (SE) y el porcentaje de incremento de la SE. Los diseños de experimentos permiten realizar un análisis de datos a partir de la caracterización del material en estudio, y así determinar las variables influyentes significativamente en los tratamientos del mismo [33, 37]. El análisis de los datos se realizó mediante la aplicación del paquete estadístico Statgraphic Centurion XVI, versión libre.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Efecto del tratamiento de neutralización y calcinación del lodo rojo en la superficie específica.

El valor de área específica determinada para la muestra de lodo rojo CVG-Bauxilum fue de 16 m²/g determinado por Arteaga en el 2015 [5], este valor concuerda con los resultados obtenidos por diversos autores para este tipo de muestra para lodo rojo de diferentes orígenes; lodo rojo de Brasil con 13 m²/g, según Rivas y colaboradores [38] y Mercury y col [39]; el Lodo Rojo (ALCOA, España) con 24 m²/g según Rubinos [7] y el Lodo Rojo indio (lavado en agua) con 14 m²/g según Apak y colaboradores [40] y otros [41,45].

En la Tabla III se presentan los resultados obtenidos para la superficie específica (SE), área y volumen de microporos a los diferentes tratamientos aplicados. También se muestra el porcentaje de incremento de la superficie específica, variable empleada para la realización del análisis de varianza (ANOVA).

Como puede observarse en la Tabla III, el valor de área específica obtenido para el lodo rojo calcinados a una temperatura de 200 °C, se encuentra dentro los valores reportados por los anteriores autores.

Tabla III. Cuadro de superficie específica, con área y volumen de microporos para las muestras de lodo rojo tratadas con diferentes neutralizaciones y temperaturas de calcinación

Temperatura de Calcinación (°C)	Tipo de Lavado	Código	Superficie específica m ² /g ± 1,9163	% de incremento de SE ± 2,00%	Área de microporos m ² /g ± 1,9163	Volumen de microporos cm ³ /g ± 2,00%
200	Salmuera	LRS 200	19,0927	19,32	5,8740	0,001172
400	Salmuera	LRS 400	63,6989	298,11	42,5884	0,024431
200	H ₂ O ₂ al 50%	LRP 200	21,7447	35,90	6,7197	0,001215
400	H ₂ O ₂ al 50%	LRP 400	62,5782	291,11	41,3111	0,023460
200	Agua	LRA 200	20,0611	25,38	6,2900	0,001142
400	Agua	LRA 400	61,9488	287,18	41,0333	0,023935

El tratamiento aplicado al lodo rojo a 200 °C produjo un incremento del área superficial de aproximadamente una media de 26,86% con respecto

al área reportada por Arteaga [9] para el lodo CVG-Bauxilum, dicho incremento del área es un indicador de la distribución de los sitios activos que presenta el material debido a la química superficial del mismo. En el caso de los lodos tratados con una calcinación de 400 °C, se observa el incremento significativo de los valores de SE, donde promedia un incremento de la superficie específica alrededor del 290% con respecto a la superficie específica reportada [5].

En este caso particular, Arteaga [5], Rubinos [7], [46] Wentao Liang, López y Linares [25], y otros [39, 43], reportan un incremento significativo de la superficie específica y en consecuencia en el área y volumen de los microporos del lodo rojo tratados tomando en cuenta principalmente la activación con calor [7, 20, 25]. Dentro de los tres tratamientos realizados el que tuvo un mayor incremento de la SE fue el lodo rojo tratado con salmuera a 400°C, teniendo un incremento de estos parámetros en casi un 300%, lo que pondría de manifiesto la disponibilidad de sitios activos y por ende de las especies químicas presentes en la superficie, evidenciando esta activación con respecto a los otros en estudio, a la hora de estudiar la actividad catalítica de un material uno de los parámetros más influyentes es la porosidad del mismo [1,2,9,10], afectando directamente la distribución superficial de los sitios activos del material. Este resultado es de interés ambiental debido a que este procedimiento de neutralización, calcinación e incremento de la SE hace un aporte relevante en el área de la química verde debido al uso de materiales de desecho industrial minero como el lodo rojo y la utilización de un desecho industrial petrolero como la salmuera de osmosis inversa para la neutralización de un material con aplicación catalítica, dando como resultado un incremento exponencial de su SE y del volumen de poros en el sólido.

A continuación se presenta la Tabla IV, donde se observan los factores y la codificación utilizada para la aplicación del diseño de experimento factorial mixta aplicada al tratamiento de neutralización y calcinación realizado al lodo rojo. Las variables de entrada son la

temperatura de calcinación (variable A) y el tipo de lavado (variable B). Además, se puede notar en la

Tabla IV el código del DDE que tomó cada uno de los niveles estudiados y las variables de respuestas que se utilizaron para la aplicación del análisis de varianza correspondiente para el diseño ejecutado

Tabla IV. Codificación del DDE factorial mixto

Variable A: Temperatura de calcinación (°C)	Código DDE	Variable B: Tipo de Lavado	Código DDE	Variable de Respuesta: SE m ² /g ± 1,9163	Variable de Respuesta: % de incremento de SE ± 2,00%
200	-1	Salmuera	1	19,0927	19,32%
400	1	Salmuera	1	63,6989	298,11%
200	-1	H ₂ O ₂ al 50%	-1	21,7447	35,90%
400	1	H ₂ O ₂ al 50%	-1	62,5782	291,11%
200	-1	Agua	0	20,0611	25,38%
400	1	Agua	0	61,9488	287,18%

Luego de la aplicación del análisis de varianza (ANOVA) correspondiente se presentan las Tablas V y 6, donde se demuestran de manera estandarizada la influencia sobre variables de respuesta de los cambios que ocurren en factores o variables de entrada, en ambas, se aprecia la influencia significativa que tiene la temperatura de calcinación sobre la superficie específica y el porcentaje de incremento de la superficie específica obtenida mediante el análisis BET. Estas Tablas muestran la significancia estadística del efecto temperatura de calcinación (Valor-p 0,0059) para ambos análisis con un valor-P menor que 0,05, indicando que son significativamente diferentes de cero con un nivel de confianza del 95,0%.

Tabla VI. Análisis de varianza para la Superficie Específica

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Temp de Calcinación	2702,05	1	2702,05	11708,89	0,0059
B:Tipo de Lavado	0,58622	1	0,58622	2,54	0,3567
AB	3,55832	1	3,55832	15,42	0,1587
BB	0,798201	1	0,798201	3,46	0,3141
Error total	0,230769	1	0,230769		
Total (corr.)	2707,22	5			

Tabla VI. Análisis de varianza para el porcentaje del incremento de la SE

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:Temp de Calcinación	105552,01	1	105552,01	11755,85	0,0059
B:Tipo de Lavado	22,9441	1	22,9441	2,56	0,3559
AB	139,004	1	139,004	15,48	0,1584
BB	35,7075	1	35,7075	3,98	0,2959
Error total	8,9787	1	8,9787		
Total (corr.)	105759,0	5			

El estadístico R-cuadrado indica que el modelo estadístico explica el 99,9915% de la variabilidad en la SE y del porcentaje de incremento de la superficie específica [33], [34]. Y el estadístico R-cuadrado ajustado, que es más adecuado para comparar modelos estadísticos con diferente número de variables independientes, es 99,9574%, prediciendo correctamente valores del campo objetivo [34], en este caso en particular las variables de respuesta superficie específica y el % de incremento de la superficie específica.

Como se observa en la Tabla V para la superficie específica y la Tabla VI para el porcentaje de incremento de la superficie específica en los lodos rojos, la temperatura de calcinación presenta un comportamiento que es significativo en los valores altos del factor (Valor-p 0,0059). A medida que aumenta la temperatura de calcinado del lodo rojo se genera un aumento en la superficie específica y en el porcentaje de incremento de la misma. En cuanto al factor tipo de lavado este no presenta un aporte significativo (Valor-p 0,3559) para las variables de respuesta y esto se puede notar en las Tablas V y VI, indicando que la respuesta es la misma para todos los niveles experimentales [33], [34]. En el caso de la ANOVA de la superficie específica el efecto lavado tiene un comportamiento no significativo (Valor-p 0,3567) con respecto a las variables de respuesta.

A. Fluorescencia de rayos X (XRF)

Los diferentes tratamientos de lavado y calcinación aportaron una diferenciación de las especies presentes en los lodos rojos tratados, pudiéndose observar en la Tabla VII las cantidades de óxido férrico, titanio y manganeso; pero se observa una diferencia entre los tratados a 200 °C y los de 400 °C. En aquellas donde el tratamiento térmico fue de 400 °C, se puede notar el incremento en los óxidos de hierro III y titanio. Es importante resaltar el incremento del manganeso en la neutralización de lodo rojo con salmuera y calcinado a 400 °C (LRS400), pudiéndose deber esto a la presencia de este compuesto en la salmuera de ósmosis inversa.

Tabla VII. Caracterización de los lodos rojos tratados mediante fluorescencia de rayos X (XRF)

Compuesto	LRA200	LRA400	LRP200	LRP400	LRS200	LRS400
Al ₂ O ₃	29,1%	31,5%	31,5%	32,9%	30,1%	31,3%
Fe ₂ O ₃	26,3%	28,6%	27,2%	28,3%	27,4%	28,5%
SiO ₂	15,2%	14,7%	14,9%	15,1%	14,2	14,1
TiO ₂	3,50%	3,69%	3,50%	3,70%	3,47%	3,67%
CaO	5,50%	5,94%	5,80%	6,18%	4,96%	5,13%
MnO	0,222%	0,229%	0,194%	0,24%	2,01%	2,24%
Na	2,84%	3,58%	2,76%	3,06%	3,16%	3,20%

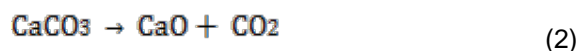
Se esperaba una menor concentración del óxido de aluminio, ya que, este compuesto es el extraído del proceso Bayer para la obtención de alúmina [47], por lo que, el valor observado puede atribuirse a factores operativos durante la fase de extracción; el segundo compuesto de mayor concentración fue el óxido férrico, seguido del óxido de silicio y el óxido de titanio [5, 7, 10, 25, 48].

En esta técnica analítica se evidencia la complejidad de la muestra de lodo rojo y cómo ésta reacciona bajo diferentes condiciones de neutralización y calcinación, afectando su relación porcentual. Es importante resaltar que la composición del lodo rojo es dependiente de la fuente de bauxita usada [49], lo que a su vez influye en el comportamiento de éste en los tratamientos posteriores. En la Tabla VII se observa que los elementos mayoritarios son Al, Fe, Si y Ti sumando aproximadamente el 70 % de la masa

total, lo que le confiere al lodo rojo una posible reactividad superficial [5, 6].

Otro aspecto a considerar es la composición de sodio, el cual proviene fundamentalmente del proceso de digestión, que se lleva a cabo en el proceso Bayer y debería estar entre 1,5 y 4%, para un lodo sin tratamiento. Al respecto Barrow [50], sugirió que el sodio contenido es el producto de la separación de sílice o desilicación (DSP) del proceso Bayer, se libera lentamente como consecuencia de la descomposición del DSP, lo que puede explicar el resultado obtenido con respecto a la cantidad presente de sodio en los lodos rojos [51]. Es de interés señalar que el proceso de lavado y neutralización disminuyó la cantidad de sodio presente en la muestra estando esta entre 3,2 y el 2,7 %, incrementándose estos valores para aquellos lodos lavados con salmuera debido al alto contenido de la cloruro de sodio de las salmueras. También es importante resaltar que el contenido de sodio tiene un impacto importante en el pH del material [57], y este compuesto no tiene una intervención en la actividad fotoquímica y fotocatalítica del mismo [12, 13].

Con respecto a la aparición del óxido de calcio, éste pudiese deberse a la descomposición térmica del carbonato de calcio (varita) debido al proceso de calcinación [25, 51, 52, 53], el cual se expresa de acuerdo a la siguiente reacción (Ecuación 2):



B. Difracción de Rayos X (DRX)

Los resultados obtenidos para las muestras tratadas térmicamente a 200 °C se muestran en la Figura 1. En los difractogramas, se observa que las estructuras cristalinas predominantes son el cuarzo, hematita, gibbsita, bohemitita y la anatasa, también se identificó la presencia de otras especies como la cancrinita tipo sodalita [5, 7, 10, 25]. La determinación de las fases cristalinas presentes en la muestra de lodo rojo aporta información sobre sus propiedades, reactividad y estabilidad química.

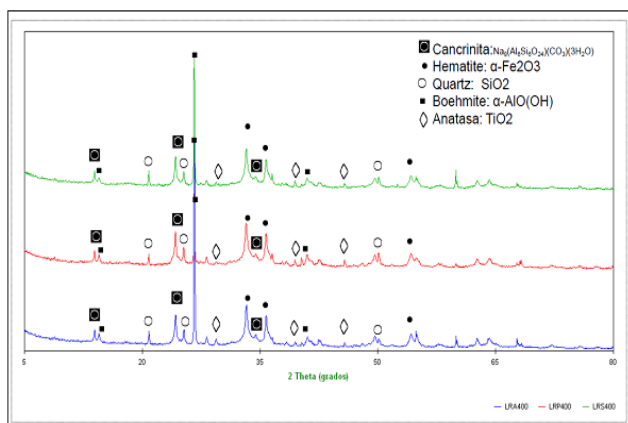


Figura 1. Composición mineralógica mediante difracción de rayos X del lodo rojo tratado a 200 °C. LRA200 (línea superior), se refiere al lodo rojo con agua y calcinado a esa temperatura; LRP200 (línea central), se refiere al lodo rojo tratado con peróxido de hidrogeno al 50% y calcinado a 200 °C y LRS200 (línea inferior) corresponde al lodo neutralizado con salmuera y tratado térmicamente a esa temperatura. **Fuente:** Elaboración propia

En la Figura 1 se puede observar como el lodo rojo con agua (línea superior), no se diferencia de los lodos tratados con peróxido de hidrógeno al 50 % (en el centro del gráfico) y el lodo rojo tratado con salmuera (línea inferior), poniendo de manifiesto que estos lavados no afectan la composición cristalográfica del lodo rojo tratado. Entre las principales especies cristalinas identificadas para el lodo rojo generado por CVG Bauxilum neutralizado y calcinado a 200 °C (Figura 3), se encuentra el cuarzo SiO_2 (COD: 01-087-2096), goetita $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})_3$ (COD: 04-013-6665), hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (COD: 01-076-4579), gibbsita $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (COD: 01-080-6432), anatasa TiO_2 (COD: 01-075-2547), cancrinita $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)(3\text{H}_2\text{O})$ (COD: 01-089-9099) y boehmita $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ (COD: 01-073-9095).

Estas especies coinciden con las reportadas por Moronta [1], Arteaga [5], Rubinos [7], López y Linares [25], entre otros [19], [37], [54]. Se puede observar que las especies que presentaron mayor señal en el difractograma fueron aquellas que contienen aluminio en su estructura cristalina: 18,28

para la gibbsita y 28,31 para la boehmita, evidenciando el alto contenido de las especies que contienen aluminio en las muestras estudiadas.

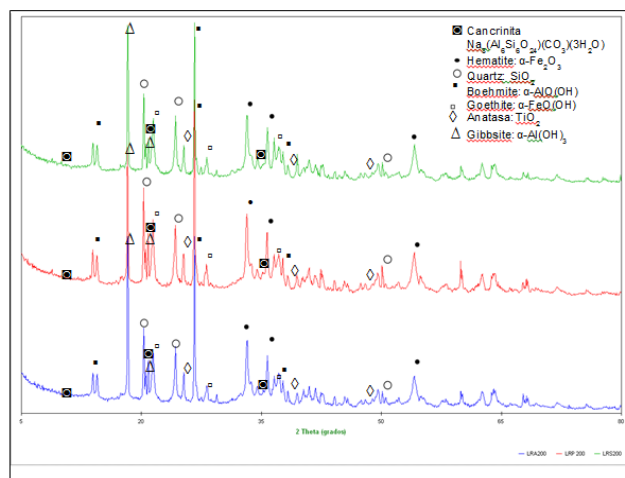
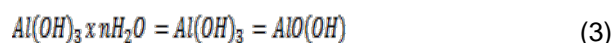


Figura 2. Composición mineralógica mediante difracción de rayos X del lodo rojo tratado a 400 °C. Donde LRA400 (línea superior), se refiere al lodo rojo con agua y calcinado a esa temperatura; LRP400 (línea central), se refiere al lodo rojo tratado con peróxido de hidrógeno al 50% y calcinado a 400°C y LRS400 (línea inferior) corresponde al lodo neutralizado con salmuera y tratado térmicamente a esa temperatura. **Fuente:** Elaboración propia

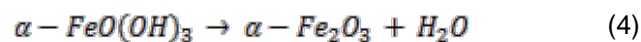
En el análisis cristalográfico realizado a los lodos tratados neutralizados y calcinados a 400 °C (Figura 2), se evidencia que las especies cristalinas presentes son las mismas para las tres muestras en estudio, donde la línea superior corresponde al lodo rojo tratado con agua destilada la línea del medio corresponde al lodo tratado con peróxido de hidrógeno a 50 % y la línea inferior pertenece al lodo rojo tratado con salmuera. Como se observa en la figura 4 las especies presentes en los lodos calcinados a 400°C corresponden a aquellas especies de mayor deshidratación que las que se encuentran en la Figura 1 de calcinación a 200°C. Evidenciando la influencia de la temperatura en la composición cristalina de las especies presentes en el lodo rojo. En este sentido se observan que la cancrinita $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{CO}_3)(3\text{H}_2\text{O})$, hematita $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, cuarzo SiO_2 , boehmita $\alpha\text{-AlO}(\text{OH})$ y anatasa TiO_2 son las especie que se encuentra presente en el lodo tratado a 200 y 400 °C [9, 7, 20, 25].

Es de hacer notar que la especie gibbsita, que aparecen en los tratamientos a 200 °C, desaparecen en la calcinación a 400 °C, pero se sigue observando fuerte señal de la boehmita 28 grados 2Theta especie de mayor deshidratación que la gibbsita [55], [56]. Esto se debe a que la gibbsita corresponde a un ion de aluminio rodeado de seis OH⁻ en disposición atómica octaédrica y formando estructuras polimerizadas, al deshidratarse, la gibbsita pasa a formar boehmita α-AlO(OH) [57, 58]. El proceso de deshidratación de los óxidos de aluminio produce un equilibrio dinámico de diferentes óxidos de acuerdo a la siguiente expresión (Ecuación 3):



En la reacción de deshidratación se puede observar que este proceso va a depender de la relación agua/óxido de aluminio para poder definir la especie deshidratada, debido a que en cada etapa se desprende agua, a valores altos de esta relación más drástica es la reacción.

Ahora bien, las líneas de difracción identificadas a 21,30 y 33,43 grados 2Theta asociada a las señales correspondientes a la goetita, presente normalmente en el lodo rojo [47], y observadas en la Figura 1 correspondiente al tratamiento térmico a 200 °C; no se observan en los difractogramas a 400 °C (Figura 2), esto se debe a que la goetita se deshidrata a hematita, [59, 60], tal como lo expresa la siguiente reacción (Ecuación 4):



Es por esta razón que entre los componentes mayoritarios de los lodos rojos, luego de la calcinación a 400 °C, destaca la hematita (Fe₂O₃), un óxido de hierro con una estructura conformada por capas de octaedros, con empaquetamiento hexagonal compacto; este mineral es responsable del color rojo característico del lodo rojo [57, 60]. En general, los óxidos de hierro, se presentan frecuentemente como cristales muy pequeños, lo cual supone una gran superficie reactiva, a pesar de su

pequeño tamaño de partícula tienen solubilidades muy bajas, presentan carga eléctrica superficial variable, es decir, dependiendo del pH del medio presentan un predominio de cargas positivas o negativas en su superficie, muestran una reactividad superficial muy alta, son capaces de adsorber aniones, cationes metálicos y ácidos orgánicos, de allí la gran capacidad de adsorción y catalítica que tienen los lodo rojo [7].

Entre los compuestos de aluminio identificados en el Difractograma, se encuentran una forma de aluminosilicatos como es la cancrinita de tipo sodalita, la cual presenta una estructura similar a las zeolitas, según afirma Robertson y col, 1987 citado por Rubinos [7] y Wong y Ho [61, 62]. Las propiedades del lodo rojo se ven influenciadas en gran medida por la presencia de estos compuestos de tipo zeolíticos, los cuales le confieren una gran porosidad. Además, actúan como tamices moleculares, permitiendo el paso de átomos y moléculas pequeñas e impidiendo el paso de átomos y moléculas de gran tamaño, debido al tipo de estructura que tiene en forma de red tridimensional con canales [5, 7, 25, 51].

C. Espectroscopia infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR)

En la Figura 3 se muestran los espectros FTIR de las muestras de lodo rojo en tratadas a 200 °C, en todos ellos se observa que no existe una variación significativa en los espectros FTIR, pudiéndose deber esto que el pH fue controlado en los tratamientos muy cercano al neutro [18]. Como se evidencia en la Figura 3, las primeras bandas de acuerdo a Cornell y Schwertmann [63], pueden corresponder a la hematita, ya que estas se presentan entre los 470 y 540 cm⁻¹, por lo que para las muestras en estudio estarían entre las bandas que corresponden a las observadas en 560 y 468 cm⁻¹ [5], [25], [48], [62], [64].

Por otra parte, la banda ubicada entre los 800 cm⁻¹, se asocia a las vibraciones de flexión de Fe-O-H en la goethita [65]. En la región inferior a 1000 cm⁻¹, se observan bandas correspondientes a vibraciones de tensión de Si-Al-O, posiblemente asociados a la

cancrinita presente como fase mineralógica detectada en el lodo rojo [5, 25, 66]. La banda mostrada entre 1406 y 1480 cm^{-1} se deben a las vibraciones del ion carbonato (CO_3^{2-}) [67], mientras que las observadas cercanas a 1600 cm^{-1} se puede relacionar a las vibraciones de flexión de la molécula de agua [25, 65]. La banda ancha alrededor de 3000 y 3400 cm^{-1} , que puede atribuirse a múltiples grupos OH^- , en especial aquellos asociados a metales y el agua, en especies como la boehmita y la gibbsita [5, 20, 25, 66].

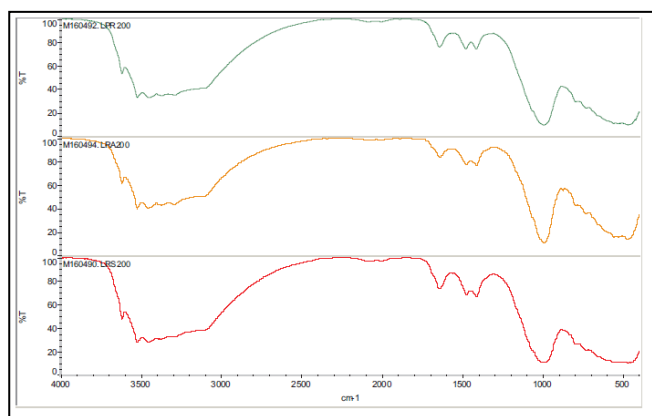


Figura 3. Espectros infrarrojo con transformada de furrier para los lodos tratados y calcinados a $200\text{ }^\circ\text{C}$. El espectro superior corresponde al lodo rojo tratado con peróxido de hidrogeno al 50% y calcinado a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (LRP200); la línea central es para el lodo neutralizado con agua y tratado térmicamente a $200\text{ }^\circ\text{C}$ (LRA200), y la línea inferior para el lodo tratado con salmuera y calcinado a esa temperatura (LRS200). **Fuente:** Elaboración propia

Los espectros obtenidos para los lodos neutralizados y calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ se muestran en la Figura 4, en el área superior se presenta el lodo tratado con peróxido de hidrógeno, en la línea central el lodo tratado con agua y el espectro inferior corresponde al lodo rojo tratado con salmuera, al igual que el caso anterior no existe una diferencia significativa entre los espectros de los tratamientos debido al control de pH durante su neutralización [18].

La conversión de la goetita a hematita y de la gibbsita a boehmita como consecuencia de someter a la

muestra a una mayor temperatura de calcinación explica la aparición de las señales características [64], que para la hematita presenta bandas entre 470 y 540 cm^{-1} , siendo las que corresponden a las observadas en 560 y 460 cm^{-1} en estos espectros [5, 25, 68, 69]. Los grupos funcionales identificados en los lodos rojos con ácido por FTIR, concuerdan con los resultados obtenidos por los métodos de DRX y MEB-EDX [5, 18, 25, 64, 69].

En la región inferior a 1000 cm^{-1} , se observan bandas correspondientes a vibraciones de tensión de Si-Al-O, posiblemente asociados a la cancrinita presente como fase mineralógica detectada en el lodo rojo [5, 25, 63, 66]. Las bandas observadas cerca de 1406 y 1483 cm^{-1} se deben a las vibraciones del ion carbonato (CO_3^{2-}) [64, 67]. Mientras que la mostrada a 1585 y 1600 cm^{-1} se deben a las vibraciones de flexión de la molécula de agua [5, 20, 25, 65]. En los espectros se presenta una banda ancha en el intervalo entre 3000 cm^{-1} y 3400 cm^{-1} , pero en menos proporción que las bandas mostradas en los espectros correspondiente a la calcinación a $200\text{ }^\circ\text{C}$, a consecuencia de la pérdida de agua físicamente adsorbida y aquella enlazada químicamente debido al incremento de la temperatura de tratamiento [5, 20, 25, 64, 69, 70], además también puede atribuirse a los diferentes grupos OH^- solapados, en especial aquellos asociados al aluminio, al hierro así como al agua de hidratación de la cancrinita [5, 20, 25, 66, 69, 71, 72].

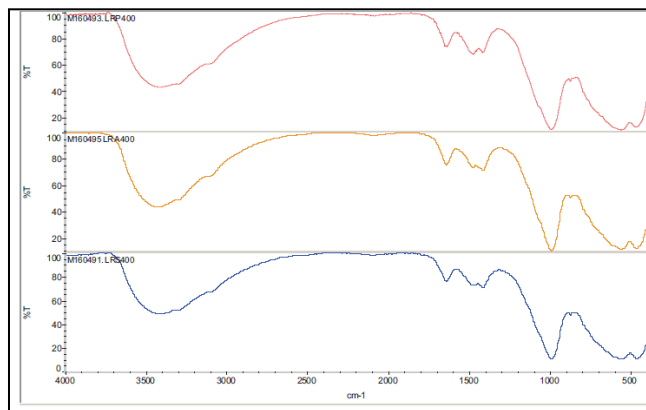


Figura 4. Espectroscopia infrarrojo con transformada de furrier para los lodos tratados y calcinados a 400 °C. el espectro superior corresponde al lodo rojo tratado con peróxido de hidrogeno al 50% y calcinado a 400°C (LRP400); la línea central es el espectro para el lodo neutralizado con agua y tratado térmicamente a 400°C (LRA400), y la línea inferior para el lodo tratado con salmuera y calcinado a esa temperatura (LRS400). **Fuente:** Elaboración propia

D. Espectroscopia por dispersión de energía de rayos X por microscopia electrónica de barrido (EDX-SEM)

En el análisis EDX-SEM mostrado en la Tabla VIII se puede evidenciar que las condiciones de temperatura afecta la presencia de los elementos en la superficie del lodo rojo tratado. El análisis semicuantitativo de la química superficial del material realizado en las seis muestras, arrojó que la disponibilidad superficial de hierro esta alrededor del 21,4% en peso, esto permite una alta estabilidad química y al mismo tiempo le proporciona reactividad superficial que puede ser aprovechado en procesos catalíticos y fotoquímicos [5, 6, 7, 28]. También se puede observar que en los lodos tratados a 400°C la proporción de hierro disminuye alrededor del 20 %, pudiendo esto deberse a deshidratación de especies férricas en la superficie [57, 60], debido al tratamiento térmico, asegurando en la superficie suficiente metal para poder realizar actividades catalíticas, fotocatalíticas y fotoquímicas que involucren el hierro y al titanio, esto aunado al incremento de SE que presentan estos lodos tratados.

Otro de los elementos presente en alta proporción es el aluminio, que representa el segundo mayor elemento presente en la superficie del lodo rojo tratado, (con un promedio de alrededor del 15,67 % en peso) [57, 58, 73]. El silicio, correspondiente a las especies de cuarzo presentes en la muestra, también se manifiestan de forma superficial estando alrededor del 12 %, [5, 7, 9, 25]. El titanio también está presente en la superficie del lodo, siendo este elemento de alto interés debido a su comportamiento catalítico y fotocatalítico [74, 75, 76], estando alrededor de 2,41 %, lo cual evidencia la disponibilidad del elemento en la superficie del lodo rojo tal como se observa en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Composición semicuantitativa elemental mediante espectroscopia por dispersión de energía de rayos x (EDX-SEM) para el lodo rojo 200 y 400 °C.

ELEMENTO	LRA200 (Wt %)	LRP200 (Wt %)	LRS200 (Wt %)	LRA400 (Wt %)	LRP400 (Wt %)	LRS400 (Wt %)
C	6,44	4,64	15,83	10,10	3,89	3,29
O	30,41	38,17	40,73	36,30	35,51	34,38
Na	3,21	3,54	4,11	4,25	3,26	4,45
Al	13,43	15,91	12,99	17,23	16,87	17,60
Si	11,31	9,50	6,74	7,75	15,40	10,08
P	0,00	0,26	0,00	0,00	0,27	0,00
S	0,20	0,21	0,23	0,25	0,00	10,08
K	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ca	2,85	2,95	1,62	2,36	2,82	2,47
Ti	3,00	2,58	1,60	2,31	2,33	2,65
Fe	28,86	22,24	15,08	19,45	19,65	23,20
Mn	0,00	0,00	1,08	0,00	0,00	0,67
Cl	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,32

Otra de las especies presente en los lodos con alta actividad catalítica es el manganeso [77], como se observa en la Tabla VIII, este elemento aparece en los lodos tratados con salmuera, pudiendo entonces decir que esta presencia del elemento en la superficie del sólido pudiese deberse a un aporte del tratamiento de neutralización con salmuera en el lodo rojo, para el tratamiento a 200 °C el manganeso presenta una mayor proporción 1,08% y para el tratamiento a 400 °C con 0,67%, lo cual se infiere su potencial catalítico en los procesos de oxidación. De igual forma otro de los elementos presente en los lodos que pudiese deberse al aporte químico realizado por el proceso de lavado es el cloro, que se encuentra presente en el lodo rojo tratado con salmuera a 400 °C (LRS400).

En las micrografías (Figura 5) se puede apreciar la complejidad de la estructura de los lodos rojos empleados, encontrándose hasta 11 elementos químicos diferentes en la superficie de los sólidos mediante la técnica EDX-SEM (Tabla VIII), siendo mayoritarios la presencia del hierro y el oxígeno, debido a la estructura de los óxidos. En las micrografías se destaca la dispersión del hierro en la estructura, representada por la diferencia de numero atómico, notándose como puntos brillantes en la superficie [78, 79]. Es evidente el alto grado de dispersión del hierro en toda la estructura, lo cual

incrementa la cantidad de sitios activos disponibles, incidiendo directamente en la actividad catalítica a alcanzar una vez puestos en contacto el lodo y el sustrato a utilizar [12, 80, 8], 82, 83].

Los lodos rojos presentan una complejidad típica de la litología del cual proceden, lo cual les confiere una variedad de tamaño de partículas que se pueden apreciar en las micrografías y están van a depender directamente de las especies cristalinas presentes en el sólido y en este caso particular el agregado que le proporciona la técnica de neutralización del mismo. Las micrografías muestran una morfología irregular, presentando partículas con tamaños variados. En cuanto a las imágenes b (LRP200) y c (LRS200) se observan aglomerados más grandes que se pueden visualizar con aumento de 20000X, lo cual evidencia los diferentes tamaños de partículas que forman las muestras. La magnificación de las imágenes permite visualizar la porosidad superficial del material en los materiales en las imágenes e (LRP400) y f (LRS400), observándose un tamaño de partícula inferior que el resto de las muestras estudiadas, y por ende la mayor exposición de los sitios activos como hierro, titanio y manganeso [78]. Por medio del análisis EDX-SEM, se determinó la presencia de hierro, oxígeno, aluminio y silicio en mayores cantidades que otros elementos encontrados, como el sodio, calcio, magnesio y titanio tal y como se observa en la Tabla VIII, coincidiendo esto con los resultados obtenidos por DRX.

Los resultados obtenidos por EDX-SEM (Tabla VI) muestran que el lodo rojo es un material cuya composición química superficial es variada, donde se puede ver claramente que los minerales mayoritarios son los de hierro y aluminio, sin embargo, su distribución depende del tamaño del particulado y de la SE. Donde, se aprecia una mayor cantidad de minerales con partículas más finas (muestras a, d, e y f) que el particulado más grueso. Debido a la heterogeneidad del material, pudiera ser considerado como un catalizador y absorbente, ya que la reactividad de la superficie de los minerales óxidos del lodo rojo, impulsa la movilización de electrones y

la adsorción de iones en aguas naturales y residuales, tal como lo afirma Li [10, 18, 84, 85].

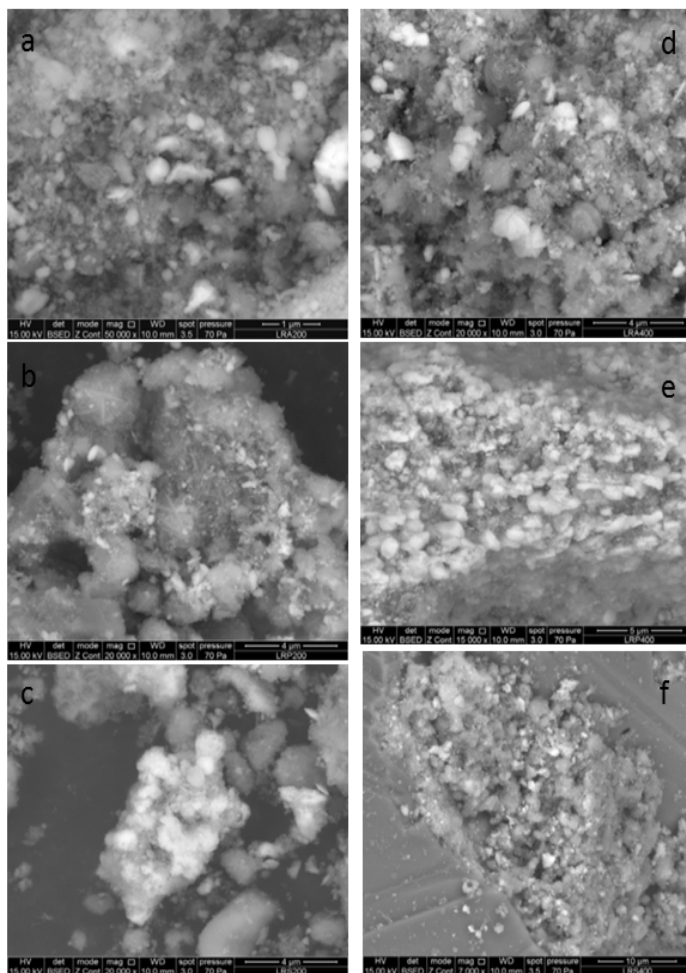


Figura 5: Micrografías para lodos rojos tratados con neutralización y calcinación a 200 °C y 400 °C. Donde en el lado izquierdo corresponden los tratados a 200 °C a.- lodo rojo tratado con agua, b.- lodo rojo con peróxido al 50%, c.- el lodo rojo neutralizado con salmuera. En el lado derecho se tienen los lodos calcinados a 400°C d.- para el lodo rojo tratado con agua, e.- se refiere a la muestra neutralizada con peróxido de hidrógeno, f.- se refiere al lodo rojo tratado con salmuera. **Fuente:** Elaboración propia

E. Tamaño de dominio cristalino mediante la fórmula de Scherrer para el lodo rojo neutralizado y calcinado a 200 y 400 °C (D)

El tamaño promedio de partícula estimado en la Tabla XI, evidencia una disminución del dominio cristalino presente en los lodos rojos tratados cuando la

muestra se calcinó 400 °C con respecto a los lodos tratados a 200 °C, esto se puede asociar a la descomposición de sustancias como el carbonato de calcio (CaCO_3) [25], [52], la goetita $\alpha\text{-FeO(OH)}_3$ [55, 62] y la gibbsita $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ [57, 58], y a la pérdida de agua adsorbida en los cristales.

Tabla IX: Tamaños de dominio cristalino del lodo rojo tratados con neutralización y calcinación mediante la fórmula de Scherrer

Tipo de Muestra	Dominio cristalino en nm $\pm 0,02$
LRA 200	92,2
LRP200	40,1
LRS200	106,1
LRA 400	29,65
LRP400	23,02
LRS400	18,86

Una vez calcinada la muestra, se observó que la temperatura influye sobre esta variable, manteniéndose en el orden de los 20 nm [25] para la mayor temperatura de trabajo. La disminución del tamaño de los cristales presentes en la muestra va a permitirle al lodo un incremento de los sitios activos debido a que se favorece la dispersión de las especies catalíticas de interés, incidiendo directamente en la actividad catalítica [15, 86]. Por lo que se deduce que a menor tamaño de cristales más superficie activa expuesta en el sólido estudiado.

Una vez realizada la neutralización y la calcinación al lodo rojo con las diferentes variaciones aplicadas en este estudio, se puede decir que el material que presenta mejor comportamiento según la caracterización fisicoquímica realizada es el lodo rojo

tratado con salmuera y calcinado a 400 °C LRS400. Al mismo tiempo a esta temperatura se favorece las especies cristalinas presentes, que van presentar mayor actividad catalítica. Pues esta variación en el tamaño del cristalito representa una mayor cantidad de óxido férrico disponible, así como también una mayor cantidad de óxido de titanio y otras especies activas fotoquímicas y fotocatalíticas, al mismo tiempo presenta una mayor superficie específica y el menor tamaño de dominio cristalino, por lo tanto se va favorecer la catálisis heterogénea, debido a que se incrementa la dispersión de los sitios activos en la superficie del material.

CONCLUSIONES

El tratamiento de activación del lodo rojo mediante la neutralización y calcinación, mostró que independientemente de la técnica de lavado y neutralización, la temperatura de calcinación es el factor que afecta significativamente las especies presentes en el material, debido a que estas especies cristalinas sufren deshidratación en la muestra de lodo rojo tal y como se observó en el material tratado a 400 °C con la descomposición de la vaterita (CaCO_3), la conversión de goetita ($\alpha\text{-FeOOH}$) a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y de gibbsita ($\alpha\text{-Al(OH)}_3$) a boehmita ($\alpha\text{-AlO(OH)}$).

También se demostró que en la superficie del material, se encuentran sitios activos típicos de los procesos fotoquímicos (Fe^{+3}) y fotocatalíticos (Ti y Mn). De la misma forma la temperatura determinó un cambio significativo en el tamaño del dominio cristalino del material, reduciendo significativamente su tamaño. Desde el punto de vista estadístico se pudo demostrar como la temperatura de calcinación es un factor determinante en el incremento de la superficie específica del lodo rojo.

En este estudio se obtuvo que el mejor tratamiento de neutralización fue la realizada con salmuera y calcinada a 400°C, debido que fue éste material el que presentó las especies cristalinas necesarias para la aplicación fotoquímica y fotocatalítica, además éste tipo de lodo tratado resulto tener la mayor superficie específica y el mayor incremento porcentual de la superficie específica combinado con el menor tamaño de cristalito determinado según la fórmula de Sherrer, lo cual permite suponer una mejor dispersión de los sitios activos en la superficie del material.

Estos resultados obtenidos con el desecho de la industria minera como lo es el lodo rojo y al mismo tiempo tratado con un desecho de la industria petrolera como lo es la salmuera de ósmosis inversa, resulta de gran interés como un aporte significativo para la mitigación de estos pasivos ambientales y al mismo tiempo un aporte en la aplicación de los principios de la química verde con el fin de obtener un material catalítico.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Moronta (2014) Estudio comparativo de la actividad catalítica de nanopartículas de óxido de hierro y lodos rojos como posibles catalizadores en la liberación de hidrógeno de tipo boranos. Trabajo especial de grado. Universidad central de Venezuela.
- [2] Folgoso (2015) Utilización de lodos rojos como absorbentes. Tesis doctoral. Universidade da Coruña. España.
- [3] Chacón A., María. (2008). Propuesta de procedimiento físico para el tratamiento de hidróxido de sodio en desechos industriales. Caso: CVG Bauxilum. Tesis de maestría. Inédito. Universidad Nacional Experimental de Guayana. Ciudad Guayana.
- [4] Gaceta oficial de la República Bolivariana de Venezuela número 5245 (1998) disponible en línea : www.sefar.org.ve/legalpdf/pdf22 [consulta: 25 de noviembre 2017]
- [5] Arteaga (2015) Evaluación de catalizadores Mo/lodos rojos modificado empleando diseño de experimento para el hidrotreatmento de corrientes LCO. Trabajo especial de grado. Universidad de Carabobo.
- [6] Rivas, J, Gomes L., Ernandes-Macedo A., Alves A., & Simões A (2009). Influencia del contenido de lodo rojo (residuo de bauxita) en las propiedades físico-mecánicas de materiales cerámicos conformados por extrusión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 29(2), 93-100.
- [7] Rubinos (2007) utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos. Tesis doctoral. Universidad de Santiago de Compostela
- [8] Sutar, H, Mi shra S, Sahoo S, Chakraverty & Maharana, H (2014) Progress of Red Mud Utilization: An Overview *American Chemical Science Journal* 4(3): 255-279.
- [9] CAVSA. (2001). Bauxilum ejecuta proyectos en lagunas de relaves. Corporación Aluminios de Venezuela Sociedad Anónima.
- [10] Li (2011) preparation and performance of Bayer progress red mud dry mixed masonry mortar. Chongqing University.
- [11] Garcés et al. (2011) La fotocatalisis como alternativa para el tratamiento de aguas residuales. Disponible en: <http://www.lasallista.edu.co/fxcul/media/pdf/Revista/Vol1n1/08392%20La%20fotocat%20C3%A1lisis%20como%20alternativa%20para%20el%20tratamiento.pdf>. [Consulta: 05 de agosto de 2018]
- [12] Pereira & Oliveira (2012), E. Murad, Iron oxide catalysts: Fenton and Fenton-like reactions: a review, *Clay Minerals* 47, 285-302.
- [13] Gualoto, G., & Jessenia, K. (2017). Estimación experimental en condiciones de laboratorio de las concentraciones óptimas de Fenton (Bachelor's thesis).
- [14] Teichner and M. Formenti. 1985. *Photoelectrochemistry: Photocatalysis and Photoreactors*, M. Schiavello Ed. Reidel, Dordrecht, 457-489.
- [15] Fox M. A. & Dulay M. T. 1993, *Heterogeneous Photocatalysis*, *Chemical Reviews*, Vol. 93, 341-357.
- [16] Xu, P., Zeng, G, Huang, D, Feng, C, Hu, Zhao, M & Liu, Z (2012). Use of iron oxide nanomaterials in wastewater treatment: a review. *Science of the Total Environment*, 424, 1-10.
- [17] Centeno, G y Jimenez, Y (2018). Uso de Lodos Rojos como catalizador en los procesos de oxidación avanzada: una aproximación al estado del arte. *Rev. Tekhné*. Vol. 21, Núm 4:026-040.
- [18] Bhatnagar et al., (2011) A review of the use of red mud as adsorbent for the removal of toxic pollutants from water and wastewater, *Environmental Technology*, 32:3, 231-249, Disponible en línea: 10.1080/09593330.2011.560615 [consultado: 10 julio 2018].
- [19] Costa, R. C., Moura, F. C., Oliveira, P. E., Magalhães, F., Ardisson, J. D., & Lago, R. M. (2010). Controlled reduction of red mud waste to produce active systems for environmental applications: heterogeneous Fenton reaction and reduction of Cr (VI). *Chemosphere*, 78(9), 1116-1120.
- [20] Qi, F., Li, H., Xu, B., & Sun, D. (2014). Heating activated red mud catalytic ozonation for degradation nitrobenzene from aqueous solution: Performance and influence of preparation factors. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14(9), 6984-6990.
- [21] Saputra, E., Muhammad, S., Sun, H., Ang, H. M., Tade, M. O., & Wang, S. (2012). Red mud and fly ash supported Co catalysts for phenol oxidation. *Catalysis Today*, 190(1), 68-72.

- [22] Galbičková, B., Soldán, M., Belčík, M., & Balog, K. (2014). Removal Of Phenol From Wastewater By Using Low-Cost Catalyst From Metal Production. Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology, 22(341), 55-59.
- [23] Ma, M., Wang, G., Yang, Z., Huang, S., Guo, W., & Shen, Y. (2015). Preparation, characterization, and photocatalytic properties of modified red mud. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015.
- [24] González (2013) Estudio de equilibrio de absorción en la remoción de trazas metálicas en agua empleando lodos rojos y su determinación por espectroscopía de la absorción atómica. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela.
- [25] López, D., & Linares, C. (2018). Characterization of the red mud calcined to different temperatures. *INGENIERIA UC*, 25(1), 86-92.
- [26] Ocaña, M (2006) Síntesis de hidrotalcitas y materiales derivados: aplicación en catálisis Básica. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid, España. Documento disponible: <https://eprints.ucm.es/7131/1/T28523.pdf> [consulta: 12 de Julio 2019]
- [27] Sarmiento N, Moreno S y Gutiérrez J (2015) Evaluación de la efectividad de las salmueras marinas en la neutralización de los residuos producidos por la refinería de bauxita de los Pijigüaos, edo. Bolívar-Venezuela. *Venezuelan Journal of Earth Sciences* p. 150-151. Nº 47
- [28] Qiang et al (2012) application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production. *Journal environmental sciences* Vol 24 DOI: 10.1016/s1001-0742(12)60067-9.
- [29] Kim, S. C., Nahm, S. W., & Park, Y. K. (2015). Property and performance of red mud-based catalysts for the complete oxidation of volatile organic compounds. *Journal of hazardous materials*, 300, 104-113.
- [30] Aguilar, C. (2009). Análisis del tamaño de cristallita en aleaciones Cu-Mo procesadas por aleado mecánico. *Revista de la facultad de ingeniería*, 23, 1-8.
- [31] Ochoa, J. (2006). Estudio de las transformaciones estructurales producidas por el proceso de aleación mecánica en el sistema Fe-Al. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 21(1), 39-47.
- [32] Aparicio Ceja, M. E., & Carbajal Arizaga, G. G. (2010). Utilidad de la difracción de rayos x en las nanociencias. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*, 3(2).
- [33] Miller J y Miller J (2002) Estadística y quimiometría para química analítica. 4ta edición. Editorial Pearson educación, s.a. Madrid.
- [34] Montgomery, D (2015) Diseño y análisis de Experimento, 2da edición. Editorial Limusa Wiley. México.
- [35] Box, G., Hunter, W. G., & Hunter, J. S. (1989). Estadística para investigadores. *Introducción al diseño de experimentos, análisis de los datos y construcción de modelos*. USA Edit. Reverté SA.
- [36] Ramos, K., & Jiménez, Y. (2016). Aplicación de diseño de experimentos en la degradación de desechos por el proceso foto-Fenton heterogéneo usando un óxido mixto de MgFeAl. *Saber*, 28(3), 574-582.
- [37] Torres Enk, J. E. (2006). *Caracterización de materiales compuestos mediante el método de diseño de experimentos* (Bachelor's thesis, Universidad EAFIT). saavedra lopez, y. o. n. h. y. (2012). *técnicas experimentales de alta capacidad aplicadas al desarrollo de nuevos materiales catalizador/adsorbente para su utilización en la desulfuración del gas natural* (Doctoral dissertation).
- [38] Rivas Mercury, J. M., Gomes Galdino, L., Ernandes Macedo Paiva, A., Alves Cabral Junior, A., & Simões Angélica, R. (2009). Influencia del contenido de lodo rojo (residuo de bauxita) en las propiedades físico-mecánicas de materiales cerámicos conformados por extrusión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 29(2), 93-100.
- [39] Mercury, J. R., Cabral, A. A., Paiva, A. E. M., Angélica, R. S., Neves, R. F., & Scheller, T. (2011). Thermal behavior and evolution of the mineral phases of Brazilian red mud. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 104(2), 635-643.)
- [40] Apak, R.; Atun, G.; Güçlü, K.; Tütem, E.; Keskin, G. 1995. Sorptive removal of Cesium-137 and Strontium-90 from water by unconventional sorbents. 1. Usage of bauxite wastes red muds. *J. Nucl. Sci. Technol.* 32, 1008-1017.
- [41] Chvedov, D., Ostap, S., & Le, T. (2001). Surface properties of red mud particles from potentiometric titration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 182(1-3), 131-141.
- [42] Fillali, L. (2015). Síntesis y caracterización microestructural de alúminas obtenidas a partir de un precursor no convencional.
- [43] Rubinos, D., Spagnoli, G., & Barral, M. T. (2015). Assessment of bauxite refining residue (red mud) as a liner for waste disposal facilities. *International Journal of Mining, Reclamation and Environment*, 29(6), 433-452.

- [44] Wang, S., Ang, H. M., & Tadé, M. O. (2008). Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. *Chemosphere*, 72(11), 1621-1635.
- [45] Tor, A., Cengeloglu, Y., Aydin, M. E., & Ersoz, M. (2006). Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *Journal of colloid and interface science*, 300(2), 498-503.
- [46] Wentao Liang. Characterisation and reuse of solid wastes. Master's Thesis, Queensland University of Technology, Australia, 2014.
- [47] Velásquez Rincones Alejandra José(2008) . Efecto de las condiciones de predesilicación y digestión sobre el nivel de sílice usando bauxita los Pijiguaos durante el proceso Bayer en CVG-Bauxilum. Trabajo Especial de Grado, Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente, Venezuela.
- [48] Martínez, S. M. 2012 Valorización de lodos rojos residuales de la producción de aluminio para la fabricación de cementos belíticos.
- [49] Edilson Marques Magalhães, Emanuel Negrão Macedo, Danielly Da Silva Quaresma, Jose Antonio da Silva Souza, and João Nazareno Nonato Quaresma (2012). Extraction of iron oxide and concentration of titanium compounds in red mud. In *EPD Congress*, pages 345–352. Wiley Online Library.
- [50] Barrow, N.J. 1982. *Possibility of using caustic residue from bauxite for improving the chemical and physical properties of sandy soils*. Aust. J. Agric. Res., 33, 275 –285.
- [51] Velásquez, R. (2008). *Efecto de las condiciones de predesilicación y digestión sobre el nivel de sílice usando bauxita los pijiguaos durante el proceso bayer en CVG-BAUXILUM* (Doctoral dissertation)..
- [52] Grossi, C. M., & Esbert, R. M. (1994). Las sales solubles en el deterioro de rocas monumentales. Revisión bibliográfica. *Materiales de Construcción*, 44(235), 15-30.
- [53] Rucks, L., García, F., Kaplán, A., Ponce de León, J., & Hill, M. (2004). Propiedades físicas del suelo. *Universidad de la República: Facultad de agronomía. Montevideo, Uruguay*.
- [54] Rivas, J, Gomes L., Ernandes-Macedo A., Alves A., & Simões A (2009). Influencia del contenido de lodo rojo (residuo de bauxita) en las propiedades físico-mecánicas de materiales cerámicos conformados por extrusión. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 29(2), 93-100.
- [55] Espinoza, D., & Melendez, W. (2012). Estudio geoquímico de minerales neoformados presentes en la bauxita de los Pijiguaos, Venezuela. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 27(3), 039-052.
- [56] Porto, J. (2010) Deshidratación instantánea de hidróxido de aluminio: ! estudio fenomenológico de la cinética del proceso.
- [57] Rodriguez, G. P., Rivera, F. G., & Aza, S. (1999). Obtención industrial de materiales cerámicos a partir de lodos rojos del proceso Bayer. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 38(3), 220-226.
- [58] Lo Mónaco, S., & López, C. (2010). Estudio de perfiles de meteorización lateríticos de los alrededores de Upata, estado Bolívar. *Revista de la Facultad de Ingeniería Universidad Central de Venezuela*, 25(2), 29-39.
- [59] Capitán, A., Nieto, J. M., Sáez, R., & Almodóvar, R. (2003). Caracterización textural y mineralógica del gossan de Filón Sur (Tharsis, Huelva). *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, (26), 45-58.
- [60] Minervini, M. G., Morrás, H. J., & Taboada, M. Á. (2018). Efectos del fuego en la matriz del suelo. Consecuencias sobre las propiedades físicas y mineralógicas. *Ecología Austral*, 28(1), 012-027.
- [61] Wong, J.W.C.; Ho, G.E. 1995. Cation exchange behavior of bauxite refining residues from Western Australia. *J. Environ. Qual.*, 24, 461 – 466.
- [62] Yan-Na Zhang and Zhi-Hua Pan. (2005) Characterization of red mud thermally treated at different temperatures. *Journal of Jinan University (Science and Technology)*, (4):293–297.
- [63] Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. John Wiley & Sons.
- [64] Liu, X., Zhang, N., Sun, H., Zhang, J., & Li, L. (2011). Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue—Red mud. *Cement and Concrete Research*, 41(8), 847-853.
- [65] Gotić, M., & Musić, S. (2007). Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO4 solutions. *Journal of Molecular Structure*, 834, 445-453.
- [66] Villacís-García, M., Ugalde-Arzate, M., Vaca-Escobar, K., Villalobos, M., Zanella, R., & Martínez-Villegas, N. (2015). Síntesis en laboratorio de goethita y ferrihidrita de tamaños de partícula controlados. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 67(3), 433-446.
- [67] Liu, X., Zhang, N., Sun, H., Zhang, J., & Li, L. (2011). Structural investigation relating to the cementitious activity of bauxite residue—Red mud. *Cement and Concrete Research*, 41(8), 847-853.
- [68] Ingram-Jones, V. J., Slade, R. C., Davies, T. W., Southern, J. C., & Salvador, S. (1996). Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: study of differences between soak and flash calcination and of particle-size

- effects. *Journal of Materials Chemistry*, 6(1), 73-79.
- [69] Castaldi, P., Silveti, M., Santona, L., Enzo, S., & Melis, P. (2008). XRD, FTIR, and thermal analysis of bauxite ore-processing waste (red mud) exchanged with heavy metals. *Clays and Clay Minerals*, 56(4), 461-469.
- [70] Liu, Y., Lin, C., & Wu, Y. (2007). Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method. *Journal of Hazardous materials*, 146(1-2), 255-261.
- [71] Gok, A., Omastova, M. y Proken, J. (2007). *Synthesis and characterization of red mud/polyaniline composites: Electrical properties and thermal stability*. European Polymer Journal. 43, 2471–2480.
- [72] Jankovic, B., Smiciklas, I., Stajic-Trosic, J. y Antonovic, D. (2013). Thermal characterization and kinetic analysis of non-isothermal decomposition process of Bauxite red mud. Estimation of density distribution function of the apparent activation energy. *International Journal of Mineral Processing*, 123, 46–59.
- [73] Kalkan, E., Nadaroglu, H., Dikbaş, N., Taşgın, E., & Çelebi, N. (2013). Bacteria-Modified Red Mud for Adsorption of Cadmium Ions from Aqueous Solutions. *Polish Journal of Environmental Studies*, 22(2).
- [74] Galeano, L., Navío, J. A., Restrepo, G. M., & Marín, J. M. (2013). Preparación de Sistemas Óxido de Titanio/Óxido de Silicio (TiO₂/SiO₂) mediante el Método Solvotérmico para Aplicaciones en Fotocatálisis. *Información tecnológica*, 24(5), 81-92.
- [75] López, D., Lozada, W., Blanco, S., Durán, G., Madriz, L., & Vargas, R. (2011). Fotocatálisis de p-nitrofenol sobre películas de TiO₂ nanoestructurado. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, 2(4), 47-58.
- [76] Gálvez, J. B., Rodríguez, S. M., Gasca, C. A. E., Bandala, E. R., Gelover, S., & Leal, T. (2001). Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte. *Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado da arte. La Plata*.
- [77] Paredes, J. R., Ordóñez, S., Vega, A., & Díez, F. V. (2004). Catalytic combustion of methane over red mud-based catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47(1), 37-45.
- [78] Sahu, R. C., Patel, R. K., & Ray, B. C. (2010). Neutralization of red mud using CO₂ sequestration cycle. *Journal of hazardous materials*, 179(1-3), 28-34.
- [79] Álvarez, J., Ordóñez, S., Rosal, R., Sastre, H., & Díez, F. V. (1999). A new method for enhancing the performance of red mud as a hydrogenation catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 180(1-2), 399-409.
- [80] Soon & Hameed (2011), Heterogeneous catalytic treatment of synthetic dyes in aqueous media using Fenton and photo-assisted Fenton process, *Desalination* 269, 1-16.
- [81] Amigó J., Buhigas G., Ortega E.. (2008). Tesis doctoral. Caracterización de la degradación de Sulfametazina mediante Foto-Fenton (POA's). Departamento de Ingeniería Química. Universidad Politécnica de Catalunya.
- [82] Ribeiro, A. R., Nunes, O. C., Pereira, M. F., & Silva, A. M. (2015). An overview on the advanced oxidation processes applied for the treatment of water pollutants defined in the recently launched Directive 2013/39/EU. *Environment International*, 75, 33-51.
- [83] Borra, C. R., Blanpain, B., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2016). Smelting of bauxite residue (red mud) in view of iron and selective rare earths recovery. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2(1), 28-37.
- [84] Yadav, V. S., Prasad, M., Khan, J., Amritphale, S. S., Singh, M., & Raju, C. B. (2010). Sequestration of carbon dioxide (CO₂) using red mud. *Journal of hazardous materials*, 176(1-3), 1044-1050.
- [85] Pérez-Villarejo, L., Corpas-Iglesias, F. A., Martínez-Martínez, S., Artiaga, R., & Pascual-Cosp, J. (2012). Manufacturing new ceramic materials from clay and red mud derived from the aluminium industry. *Construction and Building Materials*, 35, 656-665.
- [86] Fujishima, A; Hashimoto, K y Watanabe, T TiO₂ Photocatalysis: fundamentals and applications, Bkc, Inc. Koyo printing Co., Ltd, Japan, (1999).