

**SÍNTESIS DE PIGMENTOS DE HIERRO A PARTIR  
DE LOS LODOS ROJOS GENERADOS POR  
LA INDUSTRIA CVG BAUXILUM, C.A**



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL



**SÍNTESIS DE PIGMENTOS DE HIERRO A PARTIR DE LOS LODOS  
ROJOS GENERADOS POR LA INDUSTRIA CVG BAUXILUM, C.A**

**AUTOR:** Ing. Darwin López

**TUTOR:** Dr. Calor Felipe Linares

NAGUANAGUA, JULIO DE 2016



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL



**SÍNTESIS DE PIGMENTOS DE HIERRO A PARTIR DE LOS LODOS  
ROJOS GENERADOS POR LA INDUSTRIA CVG BAUXILUM, C.A**

**AUTOR:** Ing. Darwin López

**Trabajo presentado ante el área de  
Estudios de Postgrado de la Universidad  
de Carabobo para optar al título de  
Magister en Ingeniería Ambiental**

NAGUANAGUA, JULIO DE 2016



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL



**SÍNTESIS DE PIGMENTOS DE HIERRO A PARTIR DE LOS LODOS  
ROJOS GENERADOS POR LA INDUSTRIA CVG BAUXILUM, C.A**

**AUTOR:** Ing. Darwin López

**Aprobado en el Área de Estudios de Postgrado de la Universidad de  
Carabobo por Miembros de la Comisión Coordinadora del Programa:**

\_\_\_\_\_ (Nombre, Apellido y Firma)

\_\_\_\_\_ (Nombre, Apellido y Firma)

\_\_\_\_\_ (Nombre, Apellido y Firma)

NAGUANAGUA, JULIO DE 2016



UNIVERSIDAD DE CARABOBO  
ÁREA DE ESTUDIOS DE POSTGRADO  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
MAESTRÍA EN INGENIERÍA AMBIENTAL



## VEREDICTO

Nosotros, Miembros del Jurado designado para la evaluación del Trabajo de Grado titulado: **SÍNTESIS DE PIGMENTOS DE HIERRO A PARTIR DE LOS LODOS ROJOS GENERADOS POR LA INDUSTRIA CVG BAUXILUM, C.A.** presentado por: **Ing. Darwin López** para optar al Título de **Magister en Ingeniería Ambiental** estimamos que reúne los requisitos para ser considerado como:

---

**Profa. Angelina Correria**  
**Presidente**

---

**Profa. Vicky Mujica**  
**Miembro interno**

---

**Prof. Rafael Dautant**  
**Miembro externo**

NAGUANAGUA, JULIO DE 2016

## DEDICATORIA

*A mis Padres, Miriam y José Tomás*

## **AGRADECIMIENTOS**

A Dios, por darme la salud, el entendimiento y las energías para culminar con éxito la presente investigación.

Al Dr. Carlos Felipe Linares, por brindarme la oportunidad de desarrollar la presente investigación, por su guía y su paciencia en la ejecución de cada uno de los objetivos planteados.

Al Departamento de Química de la Facultad de Ciencia y Tecnología (FACYT) de la Universidad de Carabobo, por permitirme usar sus instalaciones para la ejecución de la fase experimental de la investigación.

A todas aquellas personas e instituciones que brindaron su apoyo en la realización de los diferentes análisis (IVIC, CIMBUC, FACYT-UC).

# RESUMEN

## SÍNTESIS DE PIGMENTOS DE HIERRO A PARTIR DE LOS LODOS ROJOS GENERADOS POR LA INDUSTRIA CVG BAUXILUM,C.A,

Autor: Ing. Darwin López

Tutor: Dr. Carlos Felipe Linares

Fecha: Naguanagua, julio de 2016

El propósito de la presente investigación fue sintetizar diferentes pigmentos de óxidos de hierro a partir de los lodos rojos producidos por la empresa CVG Bauxilum, C.A; bajo un tipo de investigación explicativa y un diseño experimental. De este modo, antes de extraer el hierro presente en el mencionado material, se realizó su caracterización mediante las técnicas analíticas de fluorescencia de rayos X (XRF), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). Posteriormente, se ejecutó el proceso de digestión de la mezcla lodo rojo – ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) en un equipo de reflujo, variando las condiciones de concentración de ácido, temperatura, relación sólido-líquido y tiempo. El efecto de cada una de las variables mencionadas, sobre la cantidad de hierro lixiviado, se determinó mediante la aplicación de un diseño de experimentos factorial de dos niveles ( $2^4$ ); una vez obtenidas estas condiciones se procedió a sintetizar el pigmento goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), utilizando un precursor férrico, producido de la evaporación de la solución ácida generada en la fase anterior. Las condiciones más apropiadas para la reacción se establecieron a partir de un diseño de experimentos factorial de dos niveles, utilizando como factores la temperatura, el tiempo y el pH inicial de la reacción ( $2^3$ ), y variable respuesta el índice de enrojecimiento de la goethita, sometida a una calcinación a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . La  $\alpha\text{-FeOOH}$  se calcinó a diferentes temperaturas ( $700 - 800\text{ }^\circ\text{C}$ ) para obtener hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), y observar su influencia sobre las características del pigmento; por otra parte el mismo sólido ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) fue deshidratado en una atmosfera reductora de hidrógeno, entre  $300$  y  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , a fin de producir la magnetita ( $Fe_3O_4$ ), la cual se oxidó a temperaturas comprendidas entre  $180\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ , para obtener la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ); cada pigmento sintetizado fue caracterizado mediante FT-IR, DRX, espectroscopia de reflectancia difusa (ERD), los espectros obtenidos a partir de la última técnica fueron parametrizados, para emplear la segunda derivada (SD) de la función de remisión (ecuación de Kubelka-Munk) y los atributos de color de cada pigmento en el espacio  $CIEL^*a^*b^*$ . Entre los resultados más importantes se tiene, que el lodo rojo bajo estudio contiene altas cantidades de aluminio ( $43,94\%$ ) e hierro ( $36,42\%$ ), que corresponden a las fases de goethita, hematita y gibbsita identificadas. Las mejores condiciones de extracción de hierro son  $30\%$  v/v  $H_2SO_4$ , tres (3) horas,  $1\text{ g}$  de lodo rojo/  $30\text{ mL}$  de ácido y  $100\text{ }^\circ\text{C}$  de reacción, el modelo seleccionado para predecir la variabilidad de la respuesta fue jerárquico (modelo factorial completo), con un valor de la  $R^2$ -ajustada de  $91,15\%$ , a pesar de que el único factor principal influyente es la temperatura, la interacción de cuarto orden contribuye a la variabilidad. Se lograron obtener los diferentes pigmentos de óxidos de hierro, que podrían tener buenas propiedades de absorción de aceite e intensidad de color, por su pequeño tamaño de partículas. Las mejores condiciones de síntesis de la goethita fueron pH 6, una hora (1),  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ; el modelo seleccionado para estudiar la variabilidad del índice de enrojecimiento fue de un solo factor (temperatura), por ser el único que contribuye a la respuesta.

**Palabras clave:** síntesis, óxidos de hierro, diseño factorial, extracción, lixiviación, precipitación, calcinación, reducción, oxidación.



# ÍNDICE GENERAL

	Pág.
<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>EL PROBLEMA</b>	
Planteamiento del problema	3
Formulación del problema	6
Objetivos de la investigación	6
Objetivo general	6
Objetivos específicos	6
Justificación de la investigación	7
Delimitación	8
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>MARCO TEÓRICO</b>	
Antecedentes de la investigación	9
Bases teóricas	11
Pigmento	11
Pigmentos de óxidos de hierro	11
Pigmentos de óxidos de hierro sintéticos	12
Procesos de precipitación	13
Pintura	13
Formulación de pinturas	13
Lodo rojo	14
Proceso Bayer	15
Disposición de los lodos rojos	16
Usos de los lodos rojos	17
Procesos de extracción	19
Diseño experimental	19
Diseño factorial 2 <sup>k</sup>	20
Fluorescencia de rayos X (XRF)	24
Difracción de rayos X (DRX)	24
Espectroscopia de infrarrojo (IR)	25
Espectroscopia de absorción atómica (AA)	25
Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD)	26
Índice de enrojecimiento	27
Sistema de hipótesis y variables	28
Operacionalización de variables	29
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>MARCO METODOLÓGICO</b>	
Nivel de la investigación	30
Diseño de la investigación	30
Técnicas e instrumentos de recolección de datos	31
Procedimiento	32
I. Caracterización del lodo rojo	32
Revisión bibliográfica	32
Aplicación de técnicas analíticas	32

	Pág
II. Análisis del proceso de extracción de hierro desde el lodo rojo	33
Digestión del lodo rojo en ácido sulfúrico	34
Caracterización del filtrado	34
Diseño de experimentos factorial proceso de extracción	35
Selección de factores y niveles	35
Construcción del diseño	35
Estimación de efectos e interacciones	35
Análisis de varianza	36
Verificación de los supuestos	37
III. Síntesis de Pigmentos de Hierro	38
Goethita	38
Hematita	40
Magnetita	41
Maghemita	42
Análisis de datos	42
<b>CAPITULO IV</b>	
<b>DISCUSIÓN DE RESULTADOS</b>	
I. Caracterización del lodo rojo	43
II. Análisis del proceso de extracción de hierro desde el lodo rojo	46
Proceso de extracción	46
Diseño de experimentos factorial proceso de extracción	47
Efectos de los factores	48
Análisis de varianza	49
Verificación de los supuestos	50
Modelo de regresión	52
III. Síntesis de pigmentos de óxidos de hierro	53
Síntesis de goethita	53
Caracterización por FT-IR	54
Caracterización por difracción de rayos X	57
Caracterización mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa	60
Caracterización colorimétrica	65
Análisis de diseño de experimento 2 <sup>3</sup>	66
Síntesis de hematita, magnetita y maghemita	77
Caracterización por FT-IR	77
Caracterización por difracción de rayos X	81
Caracterización mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa	84
Caracterización colorimétrica	87
<b>CONCLUSIONES</b>	90
<b>RECOMENDACIONES</b>	92
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	93
<b>ANEXO A: GRÁFICOS COMPLEMENTARIOS</b>	100
<b>ANEXO B: CÁLCULOS TÍPICOS</b>	107
<b>ANEXO C: TABLAS DE REFERENCIA</b>	113
<b>ANEXO D: PIGMENTOS SINTETIZADOS</b>	118

## ÍNDICE DE TABLAS

N°		Pág
1	Composición típica del lodo rojo	14
2	Análisis de varianza de un diseño $2^k$	22
3	Signos algebraicos para calcular los efectos en el diseño $2^4$	23
4	Cuadro de operacionalización de variables	29
5	Guía de observación	31
6	Variables y niveles seleccionados para diseño $2^4$	35
7	Diseño de experimento Factorial $2^4$ para la extracción de hierro	36
8	Variables y niveles seleccionados para diseño $2^3$	40
9	Diseño de experimento Factorial $2^3$ para la síntesis de goethita.	40
10	Composición elemental del lodo rojo proveniente de la industria CVG Bauxilum C.A.	44
11	Cantidades extraídas de hierro para cada corrida del diseño de experimentos $2^4$	47
12	Efectos de los factores y suma de cuadrados estimados para el diseño factorial aplicado al proceso de extracción de hierro	48
13	Análisis de varianza para los datos de extracción de hierro	49
14	Residuales y residuales estandarizados para extracción de hierro	51
15	Coefficientes para el modelo de regresión	52
16	Valores colorimétricos de muestras de goethita calcinadas (hematita) a $750\text{ }^\circ\text{C}$ y del estándar	65
17	Diseño de experimento Factorial $2^3$ para la síntesis de hematita por calcinación de la goethita.	67
18	Diseño de experimento Factorial $2^3$ para la síntesis de goethita determinada por su calcinación (aplicando transformación de Cox-Box, $\ln(R_{ab})$ )	70
19	Efectos de los factores y suma de cuadrados estimados para el diseño factorial aplicado a la síntesis de goethita determinado por su calcinación (datos transformados)	71
20	Análisis de varianza para los datos de síntesis de goethita determinado por su calcinación (datos transformados)	72
21	Residuales y residuales estandarizados para la síntesis de goethita determinado por su calcinación	73
22	Residuales y residuales estandarizados para el modelo reducido de síntesis de goethita	75
23	Coordenadas en el espacio CIEL*a*b* para las hematitas, magnetitas y maghemitas sintetizadas y los estándares	87
24	Tamaños de partícula estimados para los pigmentos sintetizados a las condiciones seleccionadas mediante el método de Scherrer.	89
25	Valores de absorbancia y volumen para cada corrida del diseño de extracción de hierro	107
26	Valores utilizados para determinar la reducción en masa del sólido	110
27	Distribución de la potencia espectral relativa de los iluminantes	113
28	Valores triestímulo y coordenadas de cromaticidad para el observador estándar CIELab 1964 ( $10^\circ$ )	114

29	Observador colorimétrico estándar CIELab 1964 (10°)	115
30	Función de probabilidad F porcentual para una confianza de 0,05	117

## ÍNDICE DE FIGURAS

N°		Pág
1	Esquema del proceso Bayer empleado en C.V.G.-Bauxilum	15
2	Arreglo de los atributos de color en el espacio CIE 1976 (L*a*b*).	27
3	Equipo de reflujo	34
4	Montaje usado para la síntesis de la magnetita.	41
5	Espectro FT-IR para el lodo rojo - industria CVG Bauxilum C.A.	45
6	Patrón de difracción de rayos X para el lodo rojo - industria CVG Bauxilum C.A	46
7	Curva de probabilidad normal	50
8	Residuales contra valores ajustados	51
9	Espectros FT-IR para las muestras de goethitas obtenidas a pH 6 y 100 °C y posteriormente calcinadas	55
10	Espectros FT-IR para las muestras de goethitas obtenidas a pH 9 y 100 °C y posteriormente calcinadas	55
11	Espectros FT-IR para las muestras de goethitas obtenidas a pH 6 y 70 °C y posteriormente calcinadas	56
12	Espectros FT-IR para las muestras de goethitas obtenidas a pH 9 y 70 °C y posteriormente calcinadas	57
13	Difractogramas de rayos X para las muestras de goethitas obtenidas a pH 6 y 100 °C y posteriormente calcinadas	58
14	Difractogramas de rayos X para las muestras de goethitas obtenidas a pH 9 y 100 °C y posteriormente calcinadas	59
15	Difractogramas de rayos X para las muestras de goethitas obtenidas a pH 6 y 70 °C y posteriormente calcinadas.	59
16	Difractogramas de rayos X para las muestras de goethitas obtenidas a pH 9 y 70 °C y posteriormente calcinadas.	60
17	Espectro RD-Vis para las muestras de goethita obtenidas a 100 °C y luego calcinadas	61
18	Espectro RD-Vis para las muestras de goethitas obtenidas a 70 °C y luego calcinadas	61
19	SD de la función de remisión para las muestras obtenidas a pH 6 y 100 °C.	62
20	SD de la función de remisión para las muestras obtenidas a pH 9 y 100 °C.	63
21	SD de la función de remisión para las muestras obtenidas a pH 9 y 70 °C.	64
22	SD de la función de remisión para las muestras obtenidas a pH 6 y 70 °C.	64
23	Ubicación de las muestras respecto a los estándares de la hematita y goethita en el espacio CIEL *a*b*	56
24	Gráfica de probabilidad normal para el diseño de síntesis de goethita determinado por su calcinación	68
25	Residuos vs valores ajustados para el diseño de síntesis de goethita determinada por su calcinación	68

N°		Pág
26	Gráfica de Box-Cox para la respuesta de índice de enrojecimiento de la hematita obtenida por calcinación de la goethita	69
27	Curva de probabilidad normal para la respuesta transformada	73
28	Residuales contra valores ajustados para la respuesta transformada	74
29	Curva de probabilidad normal para el modelo reducido de síntesis de goethita	75
30	Residuales contra valores ajustados para modelo reducido de síntesis de goethita.	76
31	FT-IR de las hematitas sintetizadas a diferentes temperaturas de calcinación	77
32	FT-IR de las magnetitas sintetizadas a diferentes temperaturas	79
33	FT-IR de las maghemitas sintetizadas a diferentes temperaturas, obtenidas a partir de la magnetita sintetizada a 300 °C	80
34	FT-IR de las maghemitas sintetizadas a diferentes temperaturas, obtenidas a partir de la magnetita obtenida a 400 °C	80
35	Difractograma de rayos X para las hematitas sintetizadas a diferentes temperaturas de calcinación	81
36	Difractograma de rayos X para las magnetitas sintetizadas a diferentes temperaturas	82
37	Difractograma de rayos X para las maghemitas sintetizadas a diferentes temperaturas, a partir de la magnetita obtenida a 300 °C	83
38	Difractograma de rayos X para las maghemitas sintetizadas a diferentes temperaturas, a partir de la magnetita obtenida a 400 °C	83
39	Espectro de reflectancia difusa para los diferentes óxidos de hierro sintetizados	84
40	SD de la función de remisión para las hematitas sintetizadas	85
41	SD de la función de remisión para las magnetitas sintetizadas	85
42	SD de la función de remisión para las maghemitas sintetizadas a diferentes temperaturas, a partir de la magnetita obtenida a 300 °C	86
43	SD de la función de remisión para las maghemitas sintetizadas a diferentes temperaturas, a partir de la magnetita obtenida a 400 °C	86
44	Patrón de difracción de la hematita.	100
45	Comparación entre patrones de difracción: maghemita y hematita	100
46	Diagrama de XRF para el lodo rojo – industria CVG Bauxilum	101
47	Espectro DRX para la goethita sintetizada a 70 °C y calcinada	102
48	Espectro DRX para la goethita sintetizada a 100 °C y calcinada	103
49	Espectro FT-IR para la goethita sintetizada a 70 °C y calcinada	104
50	Espectro FT-IR para la goethita sintetizada a 100 °C y calcinada	105
51	Espectro DRX del portamuestra y del soporte (aro plexiglass)	106
52	Curva de calibración	108
53	Goethitas obtenidas a las condiciones indicadas y luego calcinadas	118
54	.Goethita sintetizada a condiciones seleccionadas, y luego calcinada a hematita a 700 y 800 °C.	119
55	Goethita sintetizada a condiciones seleccionadas, y luego reducida a magnetita a 300 y 400 °C.	119
56	Magnetita reducida a 300 y 400 °C, oxidadas a maghemita a 180 y 250 °C	119



## INTRODUCCIÓN

El aluminio es uno de los metales más utilizados en la actualidad, debido a su ligereza, y resistencia a la corrosión, que permite emplearlo en la fabricación de diversos objetos de consumo masivo, que van desde embalajes, utensilios de cocina hasta envases. En Venezuela, la industria de fabricación de aluminio se encuentra ubicada en la región de Guyana, debido a los yacimientos de bauxita presentes en ella (materia prima). En dicha región se encuentran instaladas las plantas de Bauxilum, Vanalum, Alcasa y Carbonorca; en la primera es donde se realiza la extracción de la bauxita hasta su refinación a alúmina.

En la mencionada etapa, conocida como Proceso Bayer, la alúmina presente en la bauxita es disuelta en una solución de sosa cáustica a altas temperaturas; mientras que, las impurezas insolubles que componen a la materia prima se separan en forma de lodo rojo. En la solución permanece el aluminato de sodio, que posteriormente es parcialmente hidrolizado, produciéndose hidróxido de aluminio como precipitado. Finalmente este sólido es calcinado en alúmina anhidra.

Adicionalmente, en las normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos (Decreto 2635, 1998), en su anexo A, se establece que las actividades de refinación de alúmina son generadoras potenciales de materiales peligrosos recuperables y desechos peligrosos; por lo que, el lodo rojo, generado como subproducto debe ser dispuesto en la lagunas de sedimentación, cuyo periodo de vida es de alrededor de 15 años.

No obstante, en la actualidad el periodo de vida de los mencionados sitios de disposición, ha sido excedido. Además, el lodo rojo tiene un pH altamente alcalino, debido a la presencia de sosa cáustica que causa efectos negativos sobre la calidad de las aguas y el aire



adyacente a la zona. Asimismo, posee en su composición metales como aluminio, hierro, cromo, cinc, vanadio, manganeso, entre otros, los cuales pueden ser arrastrados mediante lluvias a los cuerpos de agua y suelos, impactando el equilibrio ecológico de la zona, tal como ocurrió en Ajka (Hungría) en el año 2010 (Ruyters et al, 2011).

En este sentido, el propósito de la presente investigación es sintetizar los pigmentos de óxidos de hierro (goethita, hematita, magnetita y maghemita), a partir del lodo rojo generado por la industria venezolana CVG Bauxilum C.A, a fin de establecer una posible alternativa de recuperación de este material peligroso.

Para ilustrar esto, el trabajo de grado se estructuró de la siguiente manera: cuatro capítulos y las secciones de conclusiones y recomendaciones. En el primer capítulo, se describe el problema bajo estudio, los objetivos de la investigación, los hechos que la justifican y su delimitación. En el segundo, se establecen los antecedentes y las bases teóricas. El esquema de la investigación, su clasificación y el desarrollo de los objetivos se presentan en el tercer capítulo. Finalmente, en el capítulo IV se realiza el análisis de los resultados obtenidos, de los cuales se desprendieron las conclusiones y recomendaciones presentadas.

# **CAPÍTULO I**

## **EL PROBLEMA**

### **Planteamiento del problema**

El aluminio es uno de los materiales más importantes de la actualidad debido a los múltiples usos que se le puede dar (fabricación de envases, embalajes, entre otros), ya que posee propiedades especiales como su ligereza y resistencia a la corrosión bajo la mayoría de las condiciones ambientales (Ramachandra, 2006).

El mencionado material es obtenido a través de la electrolisis de la alúmina calcinada; que es producida a partir de la bauxita (40 – 60 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mediante el proceso Bayer, desarrollado por Karl Josep Bayer hace 110 años. Normalmente, la alúmina en la alimentación de bauxita triturada se disuelve en una solución acuosa de soda cáustica a altas temperaturas. El lodo rojo, las impurezas insolubles de la bauxita, se separa de la alúmina soluble y la soda cáustica; y es lavado. El aluminato de sodio es entonces parcialmente hidrolizado produciendo un precipitado de hidróxido de aluminio. La calcinación del hidróxido de aluminio permite obtener el producto de alúmina anhidro (Shi et al, 2001).

El mayor subproducto del proceso Bayer es el lodo rojo, el residuo insoluble de la extracción de alúmina (Hind et al.1999, Prasad et al.1996 citado por Shi et al, 2001). Aproximadamente 70 millones de toneladas de lodo rojo se generan alrededor del mundo. Los problemas asociados con la disposición de este material incluyen su alto pH (entre 12 y 13), la filtración de álcali en las aguas subterráneas, la seguridad en el almacenamiento, y el polvo alcalino suspendido en el aire que impacta sobre la vida de las plantas (Shi et al, 2001). El lodo rojo se dispone en un estanque grande diseñado para almacenar y colectar sólidos durante un tiempo predeterminado, denominado laguna de sedimentación o laguna de desaguado (Kiely, 1999 citado por Chacón, 2008).

En Ajka, Hungría en el año 2010, debido a lluvias extremas, el lodo rojo altamente alcalino inundó colinas y zonas agrícolas adyacentes, siendo uno de los mayores accidentes registrados a nivel mundial asociados a este material. Este hecho ha Intensificado la necesidad de realizar investigaciones que permitan la utilización del mismo como materia prima en diversas actividades (Ruyters et al, 2011).

En Venezuela, la industria del aluminio se encuentra ubicada en la región de Guayana, debido a la gran cantidad de recursos naturales presentes en ella. En dicha región se encuentran instaladas las plantas de Bauxilum, Venalum, Alcasa y Carbonorca; en la primera es donde se realiza la extracción de la bauxita hasta su refinación a alúmina. La mencionada empresa la procesa usando la tecnología Bayer, generando una alta cantidad de lodo rojo, cercano a un 40 % del mineral procesado, equivalente a dos millones de toneladas métricas anuales (Velázquez, 2008).

Según Morales, 2005 citado por Chacón 2008, las lagunas de sedimentación se diseñaron con una vida útil de 15 años; sin embargo,

debido a los aumentos de producción su uso se ha prolongado a 24 años, haciéndose necesario aumentar la cota de los diques y la construcción de canales de recolección de sobrenadante. Además, de acuerdo a Guzmán y Guerra (1999), Chacón 2008, éstas reciben 250 m<sup>3</sup>/h de residuo tóxico, lo que ha provocado su colapso, que unido a la baja velocidad de descomposición de la soda cáustica y el no contar con un medio alterno de tratamiento han ocasionado una alteración importante en el equilibrio ecológico de su entorno.

Otro factor importante es la composición química del lodo rojo, que contiene silicio, aluminio, hierro, calcio, titanio y sodio, así como también una formación de menores elementos tales como K, Cr, V, Ba, Cu, Mn, Pb, Zn, P, F, S, As, entre otros (Suchita et al, 2012). El lodo rojo generado por la CVG Bauxilum contiene alrededor de un 44,7 % de hierro (Chacón, 2008). Estos metales podrían ser extraídos del material peligroso y reutilizado como materia prima en diversas áreas de la industria.

Las normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos (Decreto 2635, 1998), en su anexo A, clasifica a las actividades de producción de aluminio, extracción de bauxita, refinación de alúmina y refinación de aluminio como generadoras de materiales peligrosos recuperables y desechos peligrosos; además contempla el reúso de los primeros como materia prima luego de realizar un tratamiento específico.

Debido a lo anteriormente expuesto se han realizado esfuerzos en establecer usos alternos de dicha sustancia, en la remediación de suelos, tratamiento de aguas residuales, producción de pigmentos usado en la industria de cemento, cerámica, fabricación de plástico (como relleno), relleno de carreteras, y la recuperación de metales (Rubinos, 2007).

El problema principal es el alto pH presente en el lodo rojo, además del volumen de éste que se encuentra dispuesto en las lagunas de sedimentación. Por lo que se propone realizar la síntesis de pigmentos de óxidos de hierro que serán usados en la formulación de pinturas arquitectónicas.

### **Formulación del problema**

El proceso de extracción de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), genera grandes cantidades de lodo rojo; que de acuerdo a la normativa técnica ambiental es considerado un material peligroso recuperable (Decreto 2635, 1998). No obstante, al no tenerse en la empresa de una tecnología apropiada para su recuperación, es tratado como un desecho y dispuesto en lagunas de sedimentación, cuyo periodo de vida se ha agotado; además de los problemas asociados a su alto pH. Debido a tal situación, la presente investigación se orienta en reutilizar los lodos rojos como materia prima en la síntesis de pigmentos de hierro.

### **Objetivos de la investigación**

#### **Objetivo general**

Sintetizar pigmentos de óxidos de hierro para la formulación de pinturas a partir de los lodos industriales generados en la empresa CVG Bauxilum, C.A.

#### **Objetivos específicos**

1. Caracterizar el lodo rojo generado en la industria CVG Bauxilum C.A.

2. Analizar el proceso de extracción de hierro desde el lodo rojo.
3. Sintetizar los pigmentos de óxido de hierro (gohetita, la hematita, magnetita y la maghemita), a partir del precursor férrico extraído del lodo rojo.

### **Justificación**

Paramguru et al (2005), en su investigación citó algunos autores que consideran que los mayores problemas ambientales asociados al lodo rojo son su causticidad y la gran cantidad generada; ya que, mediante la aplicación de ensayos como el Proceso de Lixiviación Característica de Toxicidad (TCLP) y Procesos de Múltiples de Extracción (MEP), se determinó que las especies metálicas estaban por debajo de los límites regulatorios de la EPA y los estándares para agua potable.

Mediante el desarrollo del trabajo, se estableció un procedimiento para la reducción y reutilización del lodo rojo, usándolo como potencial materia prima en la producción de pigmentos, aliviando de esta manera las lagunas de sedimentación cuyo tiempo de vida útil ha sido excedido, ya que, desde 1983 a julio del 2000, se tenía una producción de alúmina acumulada de 24.000 toneladas, 14.000 toneladas de lodo rojo, y 4.000 toneladas de arena (Galarraga et al, 2002).

Además se obtiene una fuente de hierro para la fabricación de pigmentos, que contrario a lo que se piensa, debido a la reservas existentes de hierro, los óxidos aplicables para este uso son escasos (Rubinos, 2007). Estos pigmentos podrían ser aplicados en la industria de formulación de

pinturas, si sus propiedades son comparables a las de sus homólogos en el mercado.

Por otra parte, el reúso de un material que es considerado como desecho peligroso, contribuye a la reducción de la contaminación a los cuerpos de agua adyacentes a las lagunas de sedimentación y también prevenir situaciones de desastre como la ocurrida en Ajka (Hungría) en el año 2010.

### **Delimitación**

Para el desarrollo de la presente investigación se utilizó una muestra de lodo rojo suministrado por la empresa CVG – Bauxilum a la Facultad de Ciencia y Tecnología (FACYT) de la Universidad de Carabobo.

Para determinar las mejores condiciones de extracción, y las variables más influyentes en el proceso de extracción de hierro del lodo rojo, se usó un diseño factorial  $2^4$ ; mientras que para la síntesis del pigmento amarillo (goethita) se utilizó uno de tres factores ( $2^3$ ).

En los pigmentos restantes, hematita, magnetita y maghemita, se determinó el efecto de la temperatura sobre la calidad del pigmento sintetizado, las demás condiciones se fijaron mediante una revisión bibliográfica.

## **CAPÍTULO II**

### **MARCO TEÓRICO**

#### **Antecedentes de la investigación**

Debadatta y Pramanik (2013) estudiaron la extracción del hierro mediante lixiviación usando ácido sulfúrico, a través de un análisis de regresión de variables del proceso como la temperatura, el tiempo de contacto, la proporción sólido a líquido y la concentración del ácido, determinando su efecto sobre la extracción del hierro y establecieron las condiciones óptimas. Obtuvieron una recuperación de 47 % del metal bajo las siguientes condiciones: 100 °C, 24 horas, concentración del ácido 8N y 5:100 de relación sólido a líquido. De esta investigación se extrajeron las variables para la elaboración del diseño de experimentos, además de los niveles que deben tener cada una. Cabe destacar que la muestra de esta investigación fue tomada de la laguna de lodo rojo de la compañía M/S Vedanta Aluminium, ubicada en la India.

Gupta y Kamani (2009), realizaron la conversión del licor de decapado generado por la industria de hierro y acero local (La India) a pigmentos amarillo y rojo, además observaron el crecimiento de los núcleos (modelo de acreción) y la acidez libre. La goethita se obtuvo en un tanque cilíndrico de



acero inoxidable equipado con un anillo perforado de acero inoxidable y un agitador, luego ésta fue calcinada a temperaturas superiores a los 600 °C para producir la hematita, posteriormente se determinó sus propiedades de pigmentación, y se compararon con los comerciales siendo aceptables por la Oficina de Estándares de la India. Aporta a la presente investigación información sobre la síntesis de pigmentos de hierro, en especial de la hematita (rojo).

Liu, Ka, Wei y Ying (2008), estudiaron la cinética de la lixiviación del hierro presente en un lodo rojo usando ácido sulfúrico a presión atmosférica. La muestra usada contenía un alto contenido de hematita (64,33 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Los ensayos se realizaron en un reactor de 500 mL de tres bocas y fondo plano, el cual fue provisto de un agitador de vidrio y un termómetro. Entre los resultados más resaltantes que obtuvieron están, que la temperatura juega un rol importante en el proceso de lixiviación del hierro (III), favoreciéndose a altas temperaturas. Este antecedente permitirá establecer la temperatura a usar en el diseño de experimentos la cual debe estar por encima de 70 °C, ya que por debajo de este valor la extracción es muy baja, según los resultados obtenidos en esta investigación.

Legodi y De Waal (2007), prepararon algunos pigmentos de óxido de hierro vía precursores específicos (hierro II y III) partiendo de la escoria de hierro; se obtuvieron varios tonos de color rojo de hematita calcinando la goethita a temperaturas entre 600 y 900 ° C. La maghemita se obtuvo por tratamiento térmico de magnetita a 200 °C. Los resultados más relevantes que obtuvieron fue que los óxidos, se componen de partículas muy pequeñas (principalmente <0,1 micras) con elevada área superficial, lo que sugiere que dichos pigmentos mostrarán poder colorante alto, poder cubriente de calidad y buena absorción de aceite. En la presente investigación se obtendrán los pigmentos mediante un método similar a éste.

Epikhin y Krylova (2003), examinaron la posibilidad de preparar pigmentos de óxido de hierro para pinturas minerales a partir de residuos industriales de las plantas metalúrgica, química y de ingeniería mecánica. Para lograr tal propósito preparó una solución de sulfato de hierro, colocando los residuos en contacto con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ). Posteriormente, sintetizó la goethita (pigmento amarillo). Sobre la base de éste se prepararon los otros. Finalmente, se evaluaron la influencia ejercida por el tipo de residuo y las condiciones de la síntesis de goethita sobre las principales propiedades de los pigmentos. Este trabajo aporta información referente a las condiciones para sintetizar los pigmentos.

## **Bases teóricas**

### **Pigmento**

La palabra “pigmento” proviene del latín “pigmentum” y originalmente denotaba un color en el sentido de una sustancia colorante, pero fue más tarde que se extendió para indicar decoración de color.

Actualmente, denota una sustancia que consiste de pequeñas partículas que es prácticamente insoluble en el medio aplicado y es usado debido a sus propiedades de coloración, protección o magnéticas. La característica que distingue a los pigmentos de los colorantes orgánicos es su baja solubilidad en solventes y aglutinantes (Buxbaum, 1998)

### **Pigmentos de óxido de hierro**

De acuerdo a Buxbaum (1998); los pigmentos de óxidos de hierro poseen baja toxicidad, estabilidad química, y una amplia variedad de colores que van desde amarillo, naranja, rojo, marrón a negro, y un bajo precio, lo que incrementó gradualmente su importancia en el mercado. Los pigmentos

de óxidos de hierros naturales y sintéticos consisten de componentes bien definidos con estructuras cristalinas conocidas.

De este modo, la goethita ( $\alpha$ -FeOOH), posee una estructura de diáspora y su color cambia con el incremento del tamaño de partícula, desde amarillo – verdoso hasta amarillento – marrón. La lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH), tiene una estructura de bohemita, su color varía entre amarillo y naranja, según el tamaño de las partículas. La hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), posee una estructura de corindón, su color cambia con el aumento del tamaño de partícula desde rojo claro a violeta oscuro. La maghemita ( $\gamma$ - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), posee una superestructura de espinela y es ferromagnético, su color es marrón. La magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), es ferromagnético con una estructura de espinela y su color es negro Buxbaum (1998).

### **Pigmentos de óxido de hierro sintéticos**

Los pigmentos de óxido de hierro sintéticos se han vuelto cada vez más importantes debido a su matiz puro, propiedades consistentes, y su poder colorante. Las formas de componentes simples producen principalmente los colores amarillo, rojo, anaranjado y negro. Su composición corresponde a aquella de los minerales hematita, lepidocrita, goethita y magnetita. Los pigmentos de color marrón usualmente consisten de mezclas de rojo y/o amarillo y/o negro Buxbaum (1998).

Muchos procesos están disponibles para producir pigmentos de óxido de hierro de alta calidad con control del tamaño de partícula, distribución de tamaños, forma de la partícula, etc. Entre ellos se pueden mencionar:

1. Reacciones en estado sólido (pigmentos rojo, negro, marrón)
2. Precipitación e hidrólisis de soluciones de sales de hierro (pigmentos amarillo, rojo, anaranjado, negro).

3. Proceso Laux que involucra la reducción de nitrobenzeno (pigmentos negro, amarillo, rojo) Buxbaum (1998).

La materia prima es principalmente subproductos de otras industrias: chatarra de acero, obtenida de la embutición profunda, polvo de fundición,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  de la producción  $\text{TiO}_2$  o del decapado de acero, y el  $\text{FeCl}_2$  también del decapado. (Buxbaum, 1998)

### **Procesos de precipitación**

Según Buxbaum (1998), todas las fases de hidróxido de hierro pueden ser preparadas de soluciones acuosas. Sin embargo, la precipitación con álcali produce sales neutras (por ejemplo,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ) como subproductos los cuales entran en las aguas residuales. La precipitación es especialmente adecuada para producir pigmentos suaves con un matiz limpio y brillante.

En atención al enfoque de la presente investigación los pigmentos a sintetizar podrán ser usados en la formulación de pinturas, por lo que se definirán aspectos relacionados a este aspecto.

### **Pintura**

Según Calvo (2011): “Un recubrimiento o pintura líquida es una mezcla heterogénea de productos que una vez aplicada y seca se transforma en una película continua sin pegajosidad y con las características para las que ha sido concebida” (p.3).

### **Formulación de pinturas**

Linares (2011), define la formulación de pinturas como los procedimientos matemáticos utilizados para determinar las propiedades de la pintura una vez que se han seleccionado los componentes adecuados para obtener sus propiedades finales. Los compuestos se deben mezclar en

proporciones específicas para obtener un alto rendimiento del producto formulado, tanto en estado líquido, como en forma de película sólida.

Asimismo, los pigmentos de óxidos de hierro a generar se obtendrán del proceso de obtención de alúmina a partir de la bauxita (Proceso Bayer), por lo que a continuación se describe el lodo rojo y su proceso de origen.

### **Lodo rojo**

El lodo rojo es el residuo generado en la producción de alúmina a partir de bauxita. La producción de una tonelada de aluminio metálico requiere dos toneladas de alúmina, las cuales a su vez se necesitan cuatro toneladas de bauxita, debido a la presencia de óxidos de hierro y otras impurezas. Esto significa que se generan aproximadamente dos toneladas de lodo rojo por cada tonelada de aluminio metálico producida. La producción mundial de lodo rojo es de aproximadamente 60 millones de toneladas (en peso seco) por año (Rubinos, 2007).

El lodo rojo está constituido principalmente (Tabla 1) por óxidos de hierro, aluminio y titanio, y en menor cantidad por silicio, óxido de calcio, y álcalis. Generalmente, también contiene elementos traza como el fósforo, vanadio, manganeso, cromo, magnesio, estroncio, cinc, circonio y galio. (Rubinos, 2007).

**Tabla 1. Composición típica del lodo rojo**

<b>Composición</b>	<b>Porcentaje (%)</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30 – 60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10 – 20
SiO <sub>2</sub>	3 – 50
Na <sub>2</sub> O	2 – 10
CaO	2 – 8
TiO <sub>2</sub>	Trazas – 25 %

*Fuente.* Consultado por Suchita et al (2012) de [www.redmud.org](http://www.redmud.org)

## Proceso Bayer

Velázquez (2008) indica que el proceso de obtención de alúmina fue patentado por Karl Josef Bayer en el año de 1889, cuya base es la alta solubilidad del aluminio presente en la bauxita en soluciones alcalinas (NaOH) y altas temperaturas, también considera la poca solubilidad de los minerales remanentes facilitando su separación mediante procesos físicos. En la actualidad es un método muy utilizado por ser la vía más económica para sintetizar  $Al_2O_3$ .

En Venezuela, la planta encargada de esta tarea pertenece a la C.V.G Bauxilium, cuyo proceso consiste, básicamente, en la digestión de la bauxita procedente de los Pijigüaos (Figura 1), ubicado en la sección noroccidental del escudo de Guayana en Venezuela, correspondiente al municipio Cedeño del Estado Bolívar.

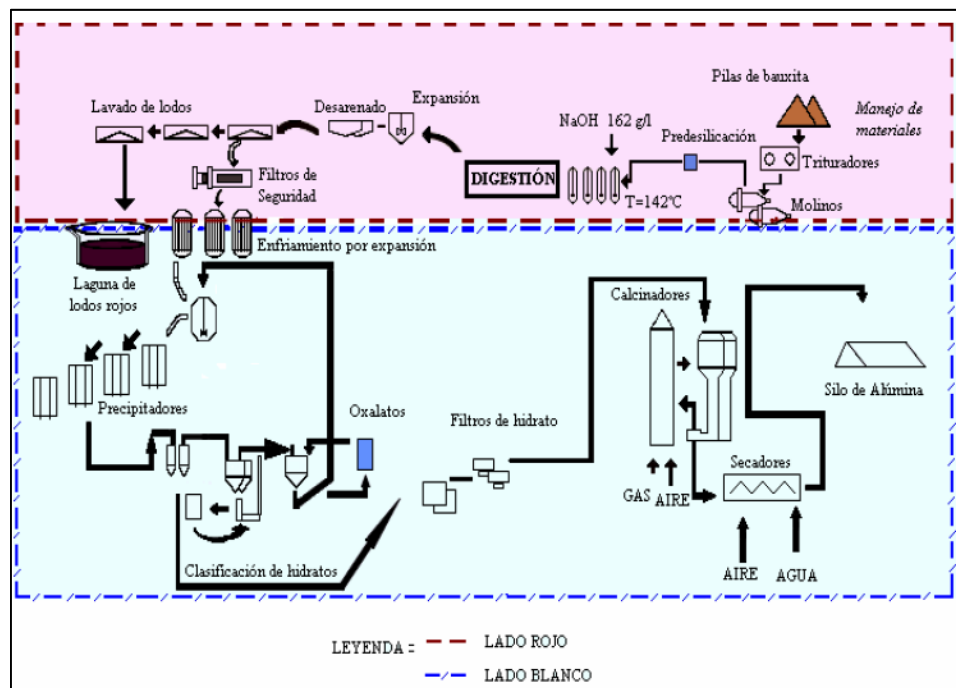


Figura 1. Esquema del proceso Bayer empleado en C.V.G.-Bauxilium.  
Fuente. Velázquez (2008)

La bauxita se digesta en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) a una temperatura de 140 °C y una presión relativa de 4 atm; el residuo insoluble es separado de la mezcla mediante proceso de decantación y filtración. La solución rica en aluminato de sodio (NaAlO<sub>2</sub>) y libre de contaminantes es enviada a la sección de precipitación, donde se agregan cristales finos de hidróxido de aluminio (Al(OH)<sub>3</sub>), en cantidades controladas a fin de asegurar el tamaño de partícula deseado. Finalmente, el NaAlO<sub>2</sub> es secado y calcinado para obtener el producto final, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con apariencia de polvo blanco. En la operadora de alúmina C.V.G.-Bauxilum el proceso consta de tres grandes áreas; las de Manejo de Materiales, Lado Rojo y Lado Blanco, que a su vez se subdividen en otras áreas.

### **Disposición de los lodos rojos**

Rubinos (2007) afirma:

El lodo rojo generalmente se deposita en grandes extensiones de terreno utilizando métodos diversos. Una vez que cesa la utilización de ese terreno, éste debe ser recuperado y sembrado. En ocasiones, se puede usar para la construcción, dependiendo del grado de humedad del residuo. Además del impacto ocasionado por la gran superficie de terreno ocupada por la balsa, los principales problemas ambientales que plantea el lodo rojo derivan de su alcalinidad, que obliga a su confinamiento en balsas y al control de los lixiviados; y de su susceptibilidad a la erosión, lo que puede ocasionar contaminación del aire y del agua por partículas en suspensión. La gestión de los lodos rojos representa, en todo el mundo, el principal problema ambiental de las refinerías de alúmina (p. 49).

En este orden de ideas, Chacón (2008) citó que:

El almacenamiento de estos lodos constituye un problema ambiental de grandes proporciones cualquiera sea el lugar del planeta donde se lleve a cabo (Stinson, 1999). Esto es debido a que es una de las fuentes de contaminación de aguas subterráneas según lo reportado por Kiely (1999), los reboses por condiciones climatológicas pueden provocar contaminación y muerte de formas de vida y acuíferos y ríos aledaños (Manrique y Crespo, 1998), la incorporación de mayores cantidades de lodo generados por aumentos en la producción de alúmina, unido a la

baja velocidad de sedimentación requieren extensiones de terreno más amplias o aumento de las paredes de los embalses ocasionando filtraciones por tanto, suelos básicos que afectan la flora y la fauna de la zona.

Ambos autores resaltan los problemas asociados al almacenamiento del lodo rojo, es de importancia resaltar las grandes extensiones de terreno que se requieren para este fin, por lo que una propuesta de reutilización de este material es una vía para disminuir los requerimientos de espacios para su disposición final.

### **Usos de los lodos rojos**

Según Parekh y Goldberger (1976) citado por Rubinos (2007), se han identificado usos potenciales para el lodo rojo, los cuales serán presentados a continuación:

- a. **Enmienda de suelos:** se ha usado como sustituto de la caliza agrícola para mejorar la productividad de los suelos. Mezclado con yeso para aumentar la retención de agua en suelos arenosos, de la misma manera se usa para mejorar la retención de nutrientes debido a su alta capacidad de adsorción de cationes y aniones.
- b. **Tratamiento de aguas residuales:** debido a su capacidad para retener, predominantemente mediante interacciones de tipo específico, un amplio espectro de contaminantes diversos, inorgánicos y orgánicos, y en presencia de sustancias complejantes, como las que se encuentran en los efluentes industriales. La resistencia química del material es también un aspecto a destacar, puesto que ha sido demostrada la regeneración del lodo rojo empleando bases o ácidos.
- c. **Pigmentos:** debido a su contenido de óxidos de hierro se ha examinado la posibilidad de producir pigmentos basados en éstos,



incorporando lodo rojo, para su utilización en la industria de la construcción y del cemento.

- d. **Cerámica:** una opción muy atractiva de utilización del lodo rojo es su uso en la industria cerámica pesada de los materiales de construcción, la cual requiere grandes tonelajes de materias primas, incluso se ha evaluado su utilización para la elaboración de ladrillo densos acumuladores de calor.
- e. **Plásticos:** muchos plásticos contienen materiales de relleno que deben ser molidos finamente y que deben ser químicamente inertes. El lodo rojo ha sido propuesto como relleno para el reforzamiento de polímeros
- f. **Recuperación de metales:** debido a las cantidades importantes de metales de valor comercial, presentes en el lodo rojo, su recuperación ha sido estudiada empleando varias tecnologías; encontrándose que los cationes metálicos como Al(III), Fe(III), Na(I) y Ti(IV), se pueden obtener a partir de soluciones ácidas del lodo rojo, empleando el proceso de Diálisis Donnan (proceso de equilibrio basado en membranas)

En el mismo orden de ideas, Sutar et al (2014) han resaltado entre otros usos: materiales para la construcción (geopolímeros, cementos, ladrillos, productos basados en arcilla, vidrios y bloques de concreto aireado); material de relleno (plásticos, minería y base para vías); control de la contaminación (mejora de los suelos y tratamiento de efluentes gaseosos que contienen óxidos de azufre); así como también en coagulantes, catalizadores y absorbentes.

Cabe considerar que el hierro fue obtenido del lodo rojo mediante un proceso de extracción, que se define de la siguiente manera:

## **Procesos de extracción**

En el presente trabajo se consideró principalmente la extracción sólido-líquido o lixiviación, que consiste en disolver materia soluble a partir de su mezcla con un sólido insoluble (McCabe et al, 1991). En el caso de los minerales se usa un lixiviante acuoso que disuelve todo o parte de éste; por tal motivo, se utilizó ácido sulfúrico diluido ( $H_2SO_4$ ).

Ahora bien, los procesos señalados anteriormente, extracción y síntesis de óxidos de hierro, se analizaron mediante un diseño de experimentos factorial, por lo que se considera conveniente definir los aspectos básicos relacionados a esta técnica de la estadística descriptiva.

## **Diseño experimental**

Montgomery (2004) indica que:

Investigadores de prácticamente todos los campos de estudio llevan a cabo experimentos, por lo general para descubrir algo acerca de un proceso o sistema particular. En un sentido literal, un experimento es una prueba. En una perspectiva más formal, un experimento puede definirse como una prueba o serie de pruebas en las que se hacen cambios deliberados en las variables de entrada de un proceso o sistema para observar e identificar las razones de los cambios que pudieran observarse en la respuesta de salida. (p. 1)

En este mismo orden de ideas, el diseño estadístico de experimento es el proceso de planificarlo para obtener datos apropiados, que puedan ser analizados mediante métodos estadísticos, con objeto de producir conclusiones válidas y objetivas. La metodología estadística es el único enfoque objetivo para analizar un problema que involucre datos de sujetos a errores experimentales.

Existen dos principios básicos para el diseño de experimentos: la obtención de réplicas que se refiere a una repetición del experimento básico

manteniendo las condiciones experimentales lo más homogéneas posible. Este concepto permite al experimentador obtener una estimación del error experimental; y la aleatorización que es la piedra angular que fundamenta el uso de los métodos estadísticos en el diseño de experimentos. Es entendida por el hecho de que tanto la asignación del material experimental como el orden en que se realizan las pruebas individuales o ensayos se determinan aleatoriamente. Al aleatorizar adecuadamente el experimento, se ayuda a cancelar los efectos de factores extraños que pudieran estar presentes (Montgomery, 2004).

### **Diseño factorial $2^k$**

Montgomery (2004), afirma que los diseños factoriales son muy utilizados en experimentos donde intervienen varios factores, con el objeto de estimar el efecto conjunto de éstos sobre la respuesta. Es importante resaltar la existencia de varios casos especiales que son usados en los trabajos de investigación, además que son la base de otros diseños valiosos desde el punto de vista práctico.

El de mayor importancia es aquel que tiene varios factores (" $k$ "), y cada uno de ellos consta de dos niveles, denominado diseño factorial  $2^k$ . Los niveles pueden ser cuantitativos (presión, temperatura o tiempo) o cualitativos (presencia o ausencia del factor, maquinas distintas, cambio de operador).

Asimismo, este tipo de diseño es muy útil en las primeras fases de un trabajo experimental, donde probablemente existan muchas variables a investigar. La ventaja reside en la disminución del número de corridas a partir de un diseño factorial completo, implicando un ahorro de tiempo, dinero y además se reduce la posibilidad de error en los datos experimentales, por el

menor número de corridas. De él se obtienen los factores que influyen significativamente a la variable respuesta.

Para ello se estima el **efecto de un factor**, que Montgomery (2004), lo define como:

El cambio en la respuesta producida por un cambio en el nivel del factor. Con frecuencia esto se conoce como efecto principal porque se refiere a los factores de interés primordial del experimento. En algunos casos puede encontrarse que la diferencia en la respuesta entre los niveles de un factor no es la misma en todos los niveles de los otros factores, esto significa que si se tienen dos factores A y B, existe una **interacción** entre ellos porque el efecto de A depende del nivel elegido de B. (p. 170)

De misma forma, en estos diseños se examina la **magnitud** y la **dirección** de los efectos de los factores a fin de determinar las variables que son de posible importancia. Luego la interpretación de mencionados parámetros es confirmada mediante un análisis de varianza.

El modelo estadístico para un diseño  $2^k$  incluiría k efectos principales, interacciones de dos factores, interacciones de tres factores, y una interacción de k factores. Es decir, para un diseño  $2^k$  el modelo completo contendría  $2^k - 1$  efectos. Las combinaciones de los tratamientos pueden escribirse en orden estándar introduciendo los factores uno a la vez y combinando sucesivamente cada nuevo factor con los que lo preceden. Por ejemplo, el orden estándar de un diseño 24 es (1), a, b, ab,c, ac, bc, abc, d, ad, bd, abd,cd, acd, bcdy abcd.(Montgomery,2004, p. 242)

El procedimiento para realizar el análisis de un diseño  $2^k$  es descrito por Montgomery 2004, como se indica a continuación:

1. Estimar los efectos de los factores y examinar sus signos y magnitudes.
2. Formar el modelo inicial, por lo general se toma el modelo completo (es decir, aquel que incluye todos los efectos principales y las interacciones).

3. Realizar las pruebas estadísticas, en la que se puede usar un análisis de varianza, como el indicado en la Tabla 2, para verificar la significación de los factores.
4. Refinar el modelo, consiste en eliminar las variables no significativas del modelo.
5. Analizar los residuales, para verificar la adecuación del modelo y los supuestos. En caso de el modelo sea inadecuado o haya violaciones serias a los supuestos, el modelo será refinado.
6. Interpretación de los resultados, generalmente un análisis gráfico.

Para estimar un efecto o calcular la suma de cuadrados de un efecto, primero debe determinarse el contraste asociado con ese efecto. Esto puede hacerse siempre utilizando una tabla de signos positivos y negativos, como la Tabla 3.

**Tabla 2. Análisis de varianza de un diseño  $2^k$**

Fuente de variación	Suma de cuadrados	Grados de libertad
K efectos principales		
A	$SS_A$	1
B	$SS_B$	1
⋮	⋮	⋮
K	$SS_K$	1
Interacciones de dos factores		
AB	$SS_{AB}$	1
AC	$SS_{AC}$	1
⋮	⋮	⋮
JK	$SS_{JK}$	1
Interacciones de dos factores		
ABC	$SS_{ABC}$	1
ABD	$SS_{ABD}$	1
⋮	⋮	⋮
IJK	$SS_{IJK}$	1
⋮	⋮	⋮
Interacción de k factores		
ABC... K	$SS_{ABC...K}$	1
Error	$SS_E$	1
Total	$SS_T$	1

Fuente. Adaptación Montgomery (2004)

Una vez que se han calculado los contrastes de los efectos, pueden estimarse los efectos y calcular las sumas de cuadrados de acuerdo con

$$AB\dots K = \frac{2}{n2^k}(\text{Contraste}_{AB\dots K}) \quad (1)$$

Fuente. Montgomery (2004)

Y

$$SS_{AB\dots K} = \frac{1}{n2^k}(\text{Contraste}_{AB\dots K})^2 \quad (2)$$

Fuente.

Montgomery (2004)

Donde n denota el número de réplicas

**Tabla 3.** Signos algebraicos para calcular los efectos en el diseño  $2^4$

Combinación de tratamientos	Efecto factorial														
	A	B	AB	C	AC	BC	ABC	D	AD	BD	ABD	CD	ACD	BCD	ABCD
(1)	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-	+	-	-	+
A	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-
B	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	+	-
Ab	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
C	-	-	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	+	+	-
Ac	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	-	-	+	+
Bc	-	+	-	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+
Abc	+	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
D	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	+	-
Ad	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+	+
Bd	-	+	-	-	+	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+
Abd	+	+	+	-	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-
Cd	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+
Acđ	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-	+	+	-	-
Bcđ	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Abcđ	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Fuente. Adaptación Montgomery (2004)

Para la identificación y determinación de las características de los distintos sólidos bajo estudio, se usaron diferentes técnicas analíticas, las cuales serán desarrolladas a continuación:

### **Fluorescencia de rayos X (XRF)**

Consiste en la irradiación de un elemento, o uno de sus compuestos, con radiación continua proveniente de un tubo de rayos X, la que produce iones excitados electrónicamente que vuelven a su estado fundamental mediante transiciones en las que intervienen electrones de los niveles de mayor energía, en estas transiciones se emite radiación X (fluorescencia) de longitudes de onda idénticas a las que resultaron de la excitación producida por el bombardeo de electrones (Skoog et al, 2008). Los rayos X fluorescentes característicos emitidos por un elemento son usados para la identificación cualitativa de elementos con números atómicos mayores que el oxígeno (>8); además también utiliza para el análisis semicuantitativo o cuantitativo (Skoog, et al 1992)

### **Difracción de rayos X (DRX)**

Cuando la radiación X atraviesa una muestra, el vector eléctrico de la radiación interactúa con los electrones de los átomos de la materia para producir difusión. Cuando los rayos X se difunden por el entorno ordenado de un cristal, hay interferencias tanto constructivas como destructivas entre los rayos dispersados porque las distancias entre los centros de difusión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación, el resultado neto se conoce como difracción (Skoog et al, 2008). En este sentido es una técnica que permite conocer la estructura del cristal, y las fases presentes en una mezcla de compuestos.

### **Espectroscopia de infrarrojo (IR)**

La región infrarroja del espectro (IR), comprende la radiación con número de onda entre 12800 y  $10\text{ cm}^{-1}$ . Los espectros de absorción son el resultado de distintos cambios energéticos producidos por las transiciones de las moléculas de unos estados energéticos vibraciones y rotacionales en otros. Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe sufrir un cambio neto en el momento dipolar cuando vibra o gira. Sólo en estas circunstancias el campo eléctrico alternante de la radiación puede interactuar con la molécula y modificar la amplitud de alguno de sus movimientos (Skoog et al 2008). Por medio de este análisis, se pueden conocer los grupos funcionales, y tener un indicio de los enlaces, de los compuestos que conforman una muestra.

Para el análisis de la muestra, se pueden utilizar espectrómetros que dependen de la transformada de Fourier para descodificar la señal, y difieren de los equipos ordinarios en que todos los elementos de resolución de un espectro se miden de manera simultánea, reduciendo el tiempo para obtener el espectro en cualquier relación señal-ruido (Skoog et al 1992). La técnica se conoce como espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

### **Espectroscopia de absorción atómica (AA)**

En ella, las muestras se vaporizan a temperaturas comprendidas entre 2000 – 6000 K, y la concentración de los átomos en la fase vapor se determina midiendo la absorción o emisión a diferentes longitudes de onda. Para soluciones diluidas medida de absorción es proporcional a la concentración de la especie absorbente (ley de Beer), por lo que, para determinar los constituyentes mayoritarios de una muestra, ésta se debe diluir para reducir las concentraciones a partes por millón (Harris, 2006).



### **Espectroscopia de reflectancia difusa (ERD)**

Cuando un haz de luz incidente choca sobre la superficie de los materiales en polvo, solamente una pequeña fracción se refleja especularmente, el resto penetra en la masa y, experimenta dispersión y absorción dependiente de la longitud de onda dentro del material coloreado. Parte de esta radiación, finalmente, sale de la masa en todas las direcciones y constituye la llamada luz reflectada difusamente. La técnica es muy útil para identificar y caracterizar diferentes óxidos de hierro (Torrent y Barrón, 2002)

Los espectros de reflectancia difusa, por si solos, brindan muy poca información sobre las características de la mezcla, por lo que debe parametrizarse mediante el uso de la función de remisión, también conocida como la ecuación de Kubelka-Munk (ecuación 3). Ésta se cumple cuando las dimensiones de las partículas son comparables con, o menores a, la longitud de onda de la luz incidente, y la reflexión difusa, ya no permite separar la contribución de la reflexión, la refracción y la difracción. Posteriormente, las curvas se derivan dos veces (Segunda derivada, SD) para determinar (mediante los puntos mínimos) las absorciones características de los compuestos. En el caso del hierro se observan bandas en las longitudes de onda de las regiones UV e IR-cercano originadas por las transiciones de la capa  $3d^5$  del ion férrico (Torrent y Barrón, 2002)

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \equiv F(R_{\infty}) \quad (3)$$

*Fuente.* Torrent y Barrón, 2002

Donde:

K: coeficiente de absorción

S: coeficiente de dispersión

$R_{\infty}$ : reflectancia limitante

Por otra parte, el espectro de reflectancia difusa, puede convertirse a color, mediante el uso de los conceptos básicos que fundamentan la percepción de este atributo por el ojo humano. En la presente investigación se usó el espacio de color CIE 1976 ( $L^*a^*b^*$ ), el cual proporciona un significado efectivo para la visualización del color: el eje  $L^*$  representa “luminosidad-oscuridad”, el eje  $a^*$  “rojizo-verdoso” y el eje  $b^*$  “amarillento-azulado” (Figura 2) (Torrent y Barrón, 2002).

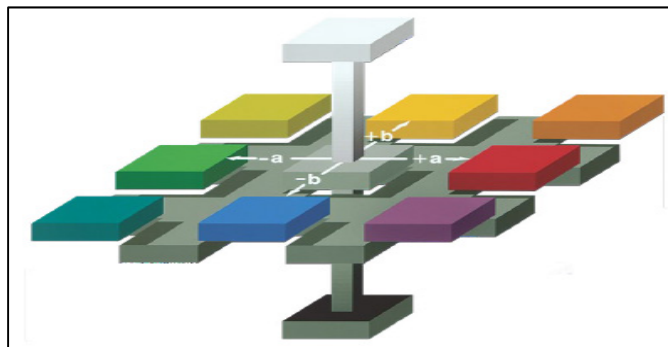


Figura 2. Arreglo de los atributos de color en el espacio CIE 1976 ( $L^*a^*b^*$ ).  
Fuente. [www.hunterlab.com/](http://www.hunterlab.com/)

Finalmente, conviene definir el índice de enrojecimiento, variable utilizada para cuantificar la cantidad de hematita presente en las muestras.

### Índice de enrojecimiento

El efecto obvio de enrojecimiento de la hematita ha llevado a varios autores a desarrollar los índices de “enrojecimiento”, los cuales permiten una estimación del contenido de hematita en suelos (Barrón y Torrent, 1986). Este índice puede ser estimado mediante las coordenadas en el espacio de color, para el Munsell CIE ( $L^*a^*b^*$ ) 1976, se tiene:

$$R_{Lab} = \frac{a^* (a^{*2} + b^{*2})^{\frac{1}{2}} 10^{10}}{b^* L^{*6}} \quad (4)$$

Barrón y Torrent, 1986

Donde:

$R_{Lab}$ : índice de enrojecimiento

### **Sistema de hipótesis y variables**

De acuerdo con Arias (2006). “La hipótesis es una suposición que expresa la posible relación entre dos o más variables, la cual se formula para responder tentativamente a un problema o pregunta de investigación (p. 47).”

En este sentido para la presente investigación se plantearon un conjunto de hipótesis nulas, en las que se negará (Arias, 2006) el efecto de las variables dependientes sobre las dependientes. A continuación se presentan las hipótesis planteadas:

$H_0$ : “Un cambio en la concentración de ácido sulfúrico no producirá alteraciones en la cantidad de hierro extraída del lodo rojo.”

$H_0$ : “La variación del tiempo de reacción entre el lodo y el ácido sulfúrico no afectará la cantidad de hierro extraída.”

$H_0$ : “La relación entre la masa de lodo y el volumen de ácido sulfúrico utilizados no tendrán influencia sobre la cantidad de hierro extraída.”

$H_0$ : “La variación de la temperatura de la reacción entre el lodo rojo y el ácido sulfúrico no afectará la cantidad de hierro extraída.”

$H_0$ : “Un cambio en el pH al que se realiza la reacción de síntesis de goethita no influye en la cantidad obtenida de este pigmento.”

H<sub>0</sub>: “El tiempo en que se ejecuta la reacción de síntesis de goethita no tiene un efecto significativo sobre la cantidad obtenida del pigmento.”

H<sub>0</sub>: “La cantidad de goethita obtenida no será afectada por la temperatura a la que se realiza la reacción.”

H<sub>0</sub>: “Las coordenadas de color para los pigmentos hematita, magnetita y maghemita, no son influenciadas por la temperatura de su síntesis.”

### Operacionalización de variables

Objetivo general: Sintetizar pigmentos de óxidos de hierro para la formulación de pinturas a partir de los lodos industriales generados en la empresa CVG Bauxilum, C.A.

**Tabla 4. Cuadro de operacionalización de variables**

Variable	Definición conceptual	Dimensiones	Indicadores	Instrumento
Dependiente	Cantidad de hierro extraído	Gramos de hierro extraído por cada gramo de lodo usado	Combinación de los diferentes niveles de las variables independientes	Espectrofotómetro de absorción atómica
Independiente	Temperatura de extracción	Grados Celsius (°C)	Reacción a 70 y 100 °C	Termómetro de bulbo
Independiente	Tiempo de reacción	Horas (h)	Reacción en 2 y 3 horas	Cronómetro
Independiente	Concentración de ácido sulfúrico	Porcentaje en volumen (% v/v)	ácido sulfúrico al 20 y 30 % v/v	Medición de volumen
Independiente	Relación sólido a líquido	Gramos de lodo por mililitros de ácido sulfúrico (g lodo / mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	1 g de lodo/ 20 mL de ácido sulfúrico 1 g de lodo / 30 mL de ácido sulfúrico	Medición de masa y volumen
Dependiente	Cantidad de goethita sintetizada	Índice de enrojecimiento (cantidad de hematita)	Combinación de los diferentes niveles de las variables independientes	Espectrómetro de reflectancia difusa
Independiente	Temperatura de reacción	Grados Celsius (°C)	Reacción a 70 y 100 °C	Termómetro de bulbo
Independiente	Tiempo de reacción	Horas (h)	Reacción entre 1 y 2 horas	Cronómetro
Independiente	pH al que se realiza la reacción	Adimensional (Adim)	Reacción a pH 6 y pH 9	pH – metro
Dependiente	Coordenadas en el espacio Munsell CIE 1976 (L*a*b*)	Adimensional (Adim)	Cambio de la temperatura de síntesis	Espectrómetro de reflectancia difusa
Independiente	Temperatura de la síntesis	Grados Celsius (°C)	Reacción a dos valores de temperatura	Termómetro de bulbo



## **CAPÍTULO III**

### **MARCO METODOLÓGICO**

#### **Nivel de la investigación**

Según Arias (2006), el nivel de investigación se refiere al grado de profundidad con que se aborda un fenómeno u objeto en estudio. La presente investigación es explicativa, ya que, se determinaron relaciones de causa-efecto entre variables independientes como la temperatura, tiempo, relación sólido-líquido y concentración de ácido sobre el porcentaje de extracción de hierro (variable respuesta); de la misma forma se hizo para la síntesis de la goethita donde se analizó la relación entre la cantidad de pigmento obtenido y las variables temperatura, relación hierro – hidróxido de sodio, tiempo y tamaño de la muestra, obteniéndose así el punto de partida para la síntesis de los pigmentos restantes .

#### **Diseño de la investigación**

El diseño de la investigación es la estrategia general que adopta el investigador para responder al problema planteado (Arias, 2006); en el

presente trabajo se utilizó un diseño experimental, pues la variables mencionadas en la sección anterior se manipularon a fin de determinar su efecto sobre la extracción del hierro y en la síntesis de la goethita, hematita, maghemita y magnetita.

### Técnicas e instrumentos de recolección de datos

Según Arias (2006), las técnicas de recolección de datos son las distintas maneras de obtener la información. En la presente investigación la información fue obtenida mediante experimentación, que según Torres (2006) mediante ésta se manipulan las variables en condiciones que permitan reunir los datos, conociendo los efectos de los estímulos recibidos y creados para su apreciación; mientras que el instrumento es cualquier recurso, dispositivo o formato usado para obtener, registrar o almacenar la información (Arias, 2006). En este caso se utilizó la guía de observación (Tabla 5), donde se esquematizaron las variables a medir.

**Tabla 5. Guía de observación**

Variable	Indicador	instrumento	Unidades
Cantidad de hierro en el lodo rojo	Concentración	Fluoroscopia de rayos X (XRF)	% peso – peso
Cantidad de Hierro Extraído	Absorbancia	Espectrofotómetro de absorción atómica	Adimensional
Efecto sobre la cantidad de hierro	Temperatura	Termómetro de bulbo	Grados Celsius
	Concentración de ácido	Volumétrico	% volumen – volumen
	Tiempo	Cronómetro	Horas
	Relación sólido – líquido	Masa y volumen	masa/volumen
Cantidad de pigmento producido	Fases presentes	Difracción de rayos X	---
	Estructura del compuesto	Espectroscopia de infrarrojo con trasformada de Fourier	
	Color del compuesto	Espectroscopia de reflectancia difusa	
Efecto sobre la cantidad de goethita obtenida	Temperatura	Termómetro de bulbo	Grados Celsius
	Tiempo	Cronómetro	Horas
	Potencial de hidrógeno	pH – metro	Adimensional
Efecto en las síntesis de los otros pigmentos	Temperatura	Termómetro de bulbo	Grados Celsius

## Procedimiento

A continuación se presentan las fases requeridas para alcanzar los objetivos de la investigación:

### **Fase I: Caracterización del lodo rojo**

El propósito de esta etapa es conocer las características de la muestra de lodo rojo utilizada, la cual afecta el desempeño de los resultados obtenidos en las fases posteriores; asimismo, antes de ello se hizo una revisión documental de trabajos relacionados al área de estudio.

#### **a) Revisión Bibliográfica**

Se realizaron visitas a bibliotecas de la universidad y del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) con la finalidad de revisar material bibliográfico especializado y relacionado a la síntesis de óxidos e hidróxidos de hierro. De la misma forma, se buscó información en las páginas web de universidades y en la base de datos de la EBESCO, así como también de los pigmentos a sintetizar en el presente trabajo.

#### **b) Aplicación de técnicas analíticas**

La composición elemental del lodo rojo se determinó mediante el método de fluorescencia de rayos X (XRF), empleando el espectrómetro de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva EDAX modelo 8400. Las fases presentes en el sólido, se identificaron mediante su patrón de difracción de rayos X, obtenido mediante el difractómetro Phillips PW 3442 con una radiación de cobre  $\text{CuK}\alpha = 1,54060 \text{ \AA}$ , en un intervalo de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  ( $2\theta$ ), con un paso de  $0,1^\circ$ , el espectro obtenido se analizó mediante el uso del software Match 2, contrastándolo con la base de datos libre de información cristalográfica (COD, por sus siglas en inglés).



Asimismo, la presencia de grupos funcionales, que permiten tener una idea de algunos enlaces de los compuestos, se obtuvieron mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), utilizando el espectrofotómetro SHIMATZU FTIR-4800S, trabajando en un rango de barrido de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , la muestra sólida se diluyó en un soporte de bromuro de potasio anhidro (KBr).

## **Fase II: Análisis del proceso de extracción de hierro desde el lodo rojo**

Una vez conocidas las características del lodo rojo, se procedió a la aplicación del proceso de lixiviación, y la determinación de aquellas variables influyentes en su rendimiento.

### **a) Digestión del lodo rojo en ácido sulfúrico**

En esta sección se consideró el aumento de la solubilidad de los metales en condiciones ácidas, como medio de extracción se usó ácido sulfúrico diluido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), a continuación se describe el procedimiento y técnicas utilizadas para este fin:

1. Se pesó un gramo de lodo rojo, en una balanza de apreciación de 1 mg, y posteriormente el sólido fue transferido a un balón esmerilado de 100 mL, provisto de dos bocas.
2. Luego usando un cilindro graduado de 50 mL, se midió un volumen determinado (20 o 30 mL) de ácido sulfúrico concentrado al 20 o 30 % v/v.
3. La mezcla obtenida fue colocada en el equipo de reflujo mostrado en la Figura 3.
4. El sólido se mantuvo en digestión por un tiempo específico (dos o tres horas), contado desde el momento en que la mezcla alcanzó la temperatura deseada (70 o 100 °C). El control de la

última se realizó de manera manual, usando un termómetro de bulbo.



*Figura 3. Equipo de reflujo.*

5. Finalizada la reacción, se procedió a filtrar y lavar la muestra. conservándose únicamente el primer lavado.

#### **b) Caracterización del filtrado**

La determinación de la concentración de hierro presente en la fase líquida se realizó mediante espectroscopia de absorción atómica (AA) por aspiración directa en llama de aire-acetileno, empleando el espectrofotómetro GBC 932 AA, utilizando un rango de barrido entre (2 – 80) ppm y una longitud de onda de 372 nm. En este sentido, se realizó una dilución de la muestra en una proporción de 1/100. El espectrofotómetro fue calibrado usando patrones con concentraciones comprendidas entre (5 – 80) ppm, y mediante interpolación en la curva obtenida se determinó la concentración de hierro en la muestra.

### c) Diseño de experimentos factorial 2<sup>4</sup> aplicado al proceso de extracción

#### c.1) Selección de factores y niveles

Para la realización del diseño de experimentos, se tomaron cuatro factores temperatura, tiempo, concentración de ácido, y relación sólido – líquido; estos fueron extraídos de las investigaciones realizadas por Magalhães et al (2012) y Debadatta y Premanik (2013). De la misma forma, los niveles de cada factor fueron establecidos según lo obtenido por estos autores, excluyendo la temperatura para la cual se consideró un valor superior a 70 °C, ya que de acuerdo a Liu et al (2009), bajo este valor la extracción de hierro es poco significativa. En la Tabla 6, se muestran los niveles de cada factor.

**Tabla 6.** Variables y niveles seleccionados para diseño 2<sup>4</sup>

Factores		Min	Max
Concentración de ácido (% v/v)	A	20	30
Tiempo de reacción (h)	B	2	3
Relación solido – líquido (g/mL)	C	1/20	1/30
Temperatura de calentamiento (°C)	D	70	100

#### c.2) Construcción del diseño

Posteriormente, se construyó la matriz del diseño apoyándose en el software Minitab 16, como se trabajó con dos réplicas se obtuvo un total de 32 corridas (Tabla 7). La variable respuesta de interés es la cantidad de hierro extraído por gramos de lodo rojo (g Fe/g de lodo rojo).

**Tabla 7. Diseño de experimento Factorial 2<sup>4</sup> para la extracción de hierro**

Orden estándar	Orden corrida	Efecto factorial				Etiqueta
		A	B	C	D	
1	9	20	2	1/20	70	(1)
2	12	30	2	1/20	70	A
3	13	20	3	1/20	70	B
4	11	30	3	1/20	70	Ab
5	10	20	2	1/30	70	C
6	15	30	2	1/30	70	Ac
7	14	20	3	1/30	70	Bc
8	16	30	3	1/30	70	Abc
9	3	20	2	1/20	100	D
10	1	30	2	1/20	100	Ad
11	4	20	3	1/20	100	Bd
12	2	30	3	1/20	100	Abd
13	8	20	2	1/30	100	Cd
14	5	30	2	1/30	100	Acđ
15	7	20	3	1/30	100	Bcd
16	6	30	3	1/30	100	Abcd
17	25	20	2	1/20	70	(1)
18	28	30	2	1/20	70	A
19	29	20	3	1/20	70	B
20	27	30	3	1/20	70	Ab
21	26	20	2	1/30	70	C
22	31	30	3	1/30	70	Abc
23	30	20	2	1/20	100	D
24	32	30	2	1/20	100	Ad
25	19	20	3	1/20	100	Bđ
26	17	30	3	1/20	100	Abđ
27	20	20	2	1/30	100	Cđ
28	18	30	2	1/30	100	Acđ
29	24	20	3	1/30	100	Bcd
30	21	30	3	1/30	100	Abcd
31	23	30	3	1/30	70	Abc
32	22	20	2	1/20	100	D

### **c.3) Estimación de efectos e interacciones**

En este paso se obtuvieron las magnitudes y signos de los efectos principales de cada factor, y sus interacciones, esto permitió conocer preliminarmente aquellos que contribuyen en mayor grado sobre la variable

respuesta. Para ello, se tomó el modelo completo, es decir, aquel que contempla todos efectos e interacciones.

#### **c.4)Análisis de varianza**

Mediante éste se determinaron aquellos factores que afectan significativamente la variable respuesta, mediante el uso de la prueba F, la cual permitió establecer si el coeficiente que acompaña al factor o a la interacción en el modelo de la respuesta es importante.

Ella se basa en la aceptación o rechazo de la hipótesis nula, en caso que el valor de F estimado para el factor ( $F_0$ ) es mayor que el obtenido de la distribución de probabilidades para una significancia del 5 por ciento, y los grados de libertad de la corrida y el error ( $F_{\alpha, v_1, v_2}$ ) (anexo C, Tabla 28), entonces se rechaza la hipótesis nula (planteadas en el capítulo II) y la variable contribuye de forma significativa al modelo de la respuesta.

#### **c.5)Verificación de los supuestos**

El supuesto de normalidad se comprobó mediante el análisis de la gráfica de probabilidad normal, donde los datos se deben ajustar bien a la línea recta sobre éste. La presencia de valores atípicos o aberrantes, se verificó mediante el análisis de los residuales, que son la diferencia entre la respuesta obtenida y el valor predicho por el modelo (Gutiérrez y de la Vara, 2008). En este caso, cerca del 68 % de los residuales estandarizados deben estar incluidos dentro de los límites  $\pm 1$ , cerca del 95 % deberán estar incluidos dentro de  $\pm 2$ , virtualmente todos ellos deberían estar dentro de  $\pm 3$  (Montgomery, 2004).

El supuesto de varianza constante se determinó mediante el análisis del gráfico de los residuales contra los valores predichos, en la que estos se

deben ubicar aleatoriamente sobre la banda horizontal (Gutiérrez y De La Vara, 2008).

### **Fase III: Síntesis de pigmentos de hierro**

#### **a) Procedimiento utilizado para obtener la goethita**

El diseño anterior permitió seleccionar las mejores condiciones de extracción de hierro en el lodo rojo, con un 95 % de confianza, éstas fueron utilizadas para obtener la solución de iones férricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Para ello, se realizó la extracción del hierro a partir de 18 g de lodo rojo a las mejores condiciones obtenidas. Sin embargo, para asegurar la reproducibilidad de los resultados obtenidos se procedió a realizar montajes idénticos a los realizados en la sección anterior por lo que se realizaron 18 corridas.

El precursor férrico, sugerido por Legodi y De Waal (2006), se obtuvo mediante el calentamiento de la mezcla de las soluciones obtenidas, a una temperatura de 100 °C por 30 minutos, y la posterior adición de 15 mL de una solución de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) al 65 %. Finalmente, ésta se evaporó a sequedad a fin de obtener el sólido que debe poseer el hierro en la forma de ion férrico ( $\text{Fe}^{3+}$ ).

Luego se preparó la goethita aplicando el método sugerido por Khoiroh *et al* (2013), el cual es una modificación del método especificado por Legodi y De Waal (2006):

Inicialmente, se pesaron dos (2) gramos de precursor férrico, éste se mezcló con 100 mL de agua destilada, seguidamente se añadieron 20 mL de solución de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ) 1 M, y finalmente el pH se ajustó mediante la adición de hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ) 1 M (entre 6 y 9). La mezcla obtenida se calentó a una temperatura específica (70 – 100) °C en un

reflujo (Figura 3) por un tiempo determinado (1 a 2 horas), la mezcla resultante se enfrió a temperatura ambiente para facilitar la precipitación. El sólido se filtró, y se lavó hasta obtener un pH neutro, luego se secó a temperatura ambiente, posteriormente se calcinó a una temperatura de 750 °C por tres horas (Khoiroh et al, 2013), en una mufla Barnstead / Thermolyne 6000 con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

El óxido resultante (hematita), se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX) y mediante fluorescencia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT –IR). Adicionalmente, se obtuvo su espectro de reflectancia difusa (RD) y la coordenadas en el espacio de color CIE 1976 ( $L^*a^*b^*$ ), mediante el espectrofotómetro MiniScan XE Plus modelo N° D/8-S. Utilizando un campo de visión de 10° (CIE 1964), un iluminante D65 (correspondiente a la luz del día a 6500 K) (anexo C, Tablas 25, 26 y 27), la señal producida se registró en forma de reflectancia R cubriendo un rango de 400 – 700 nm, es decir, solo cubrió una parte de la región visible, para denotar esto, el mencionado espectro se identificó como RD-Vis.

Finalmente, el espectro fue suavizado (mediante el software Matlab R2015b) y parametrizado mediante la ecuación de Kubelka-Munk, para la posterior estimación de su segunda derivada (SD) respecto a la longitud de onda aplicando el algoritmo Savitzky-Golay (disponible en el software The Unscrambler X 10.3), en la curva de la SD se identificaron los mínimos que corresponden a las transiciones electrónicas del hierro, en la capa  $3d^5$ .

En este punto también se aplicó un diseño factorial, pero con tres factores ( $2^3$ ). De la revisión bibliográfica se obtuvo que las variables más importantes a considerar que son el tiempo, la temperatura, el pH (Montes-Hernández et al, 2011) (Tabla 8). Se seleccionó como variable respuesta el índice de enrojecimiento ( $Ra_b$ ), que permitió la estimación de la hematita

presente en el sólido. Luego, se usó el software Minitab 16 para generar la matriz completa del diseño, que contó con 16 corridas, debido al uso de dos réplicas por cada una (Tabla 9). El análisis de varianza y verificación de los supuestos tiene el mismo razonamiento usado en el primer diseño realizado (fase II).

**Tabla 8.** Variables y niveles seleccionados para diseño  $2^3$

Factores		Min	Max
Temperatura (°C)	A	70	100
pH (adim)	B	6	9
Tiempo de reacción (h)	C	1	2

**Tabla 9.** Diseño de experimento Factorial  $2^3$  para la síntesis de goethita.

Orden estándar	Orden corrida	Efecto factorial			Etiqueta
		A	B	C	
1	7	70	6	1	(1)
2	14	100	6	1	A
3	1	70	9	1	B
4	13	100	9	1	Ab
5	5	70	6	2	C
6	11	100	6	2	Ac
7	2	70	9	2	Bc
8	10	100	9	2	Abc
9	8	70	6	1	(1)
10	15	100	6	1	A
11	4	70	9	1	B
12	16	100	9	1	Ab
13	6	70	6	2	C
14	9	70	6	1	Ac
15	3	100	6	1	Bc
16	12	70	9	1	Abc

**b) Procedimiento utilizado para obtener la hematita**

El diseño anterior permitió seleccionar las mejores condiciones para la síntesis de la goethita, éstas fueron usadas para sintetizar el óxido precursor de la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). El pigmento rojo se obtuvo mediante la calcinación de 800 mg de goethita a las temperaturas de 700 y 800 °C (HT-700 y HT-800) por tres horas (Khoiroh et al, 2013), en una mufla Barnstead / Thermolyne 6000 con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Finalmente,



el residuo se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX), mediante fluorescencia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT –IR) y mediante espectroscopia de reflectancia difusa-vis.

### c) Procedimiento utilizado para obtener la magnetita

La magnetita, se obtuvo mediante la reducción de la goethita ( $\alpha$ -FeOOH), bajo las condiciones seleccionadas en el diseño de experimentos. Para ello, se pesó 500 mg del pigmento y se colocó en un reactor tubular de lecho fijo, posteriormente el reactor se dispuso en el sistema mostrado en la Figura 4, donde se hizo circular un flujo de nitrógeno a 30 mL/min•g hasta que se alcanzó una temperatura cercana al punto de ajuste (una diferencia alrededor de 100 °C), en ese momento el nitrógeno se reemplazó por hidrógeno hasta alcanzar un flujo de 25 mL/min•g (Epikhin y Krylova, 2003). Las temperaturas de la síntesis fueron 300 y 400 °C (MT-300 y MT-400), y un tiempo de reacción de una hora. El sólido resultante se caracterizó mediante difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT –IR) y espectroscopia de reflectancia difusa-vis.

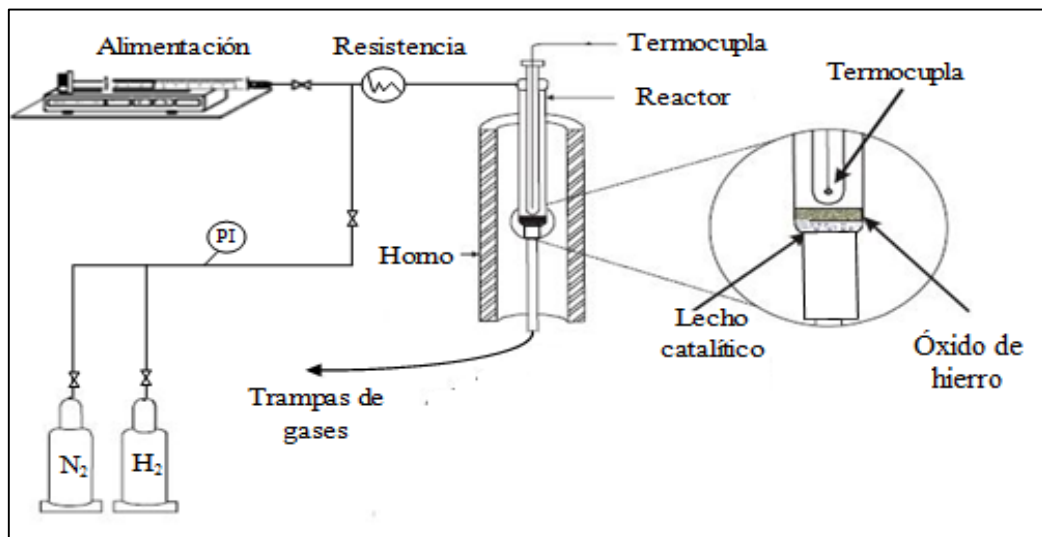


Figura 4. Montaje usado para la síntesis de la magnetita.

Fuente. Adaptado de Bretto (2016)

#### **d) Procedimiento utilizado para obtener maghemita**

Las magnetitas obtenidas en la sección anterior, se sometieron a oxidación a 180 y 250 °C por tres horas (Legodi y De Waal 2006), en una mufla Barnstead /Thermolyne 6000 con una rampa de calentamiento de 5 °C/min. Los pigmentos resultantes, se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), fluorescencia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT – IR) y espectroscopia de reflectancia difusa-vis. En este punto se obtuvieron cuatro (4), muestras que se identificaron como MH-183, MH-184, MH-253 y MH-254, donde los dos primeros dígitos indican la temperatura de oxidación, y el último la temperatura de síntesis de la magnetita (tres para 300 °C y cuatro para 400 °C).

#### **e) Estimación del tamaño de partícula**

Una vez conocidas las mejores condiciones de síntesis de cada pigmento, se procedió a evaluar su tamaño de partícula mediante el método de Scherrer, disponible en el programa Xpoder versión 2010.01.45 PRO.

### **Análisis de datos**

En cuanto al análisis de datos, Arias (2006) menciona las técnicas lógicas (inducción, deducción, análisis-síntesis) o estadísticas (descriptivas o inferenciales). En este caso se usó un diseño de experimento factorial que según Montgomery (2008) es donde todas las posibles combinaciones de los niveles son investigadas para cada ensayo completo o réplica del experimento; el objetivo es ver el efecto del cambio de cada factor en la variable respuesta. El tipo de diseño usado es de dos niveles ( $2^k$ )

## CAPITULO IV

### DISCUSIÓN DE RESULTADOS

#### **Fase I: Caracterización del lodo rojo generado en la industria CVG Bauxilum C.A.**

El lodo rojo bajo estudio, está compuesto de varios elementos entre los que resaltan silicio, calcio, manganeso, bismuto, cinc, estaño, aluminio e hierro (Tabla 10); pero además, se observa la presencia de vanadio y rodio (Figura 46, anexo A).

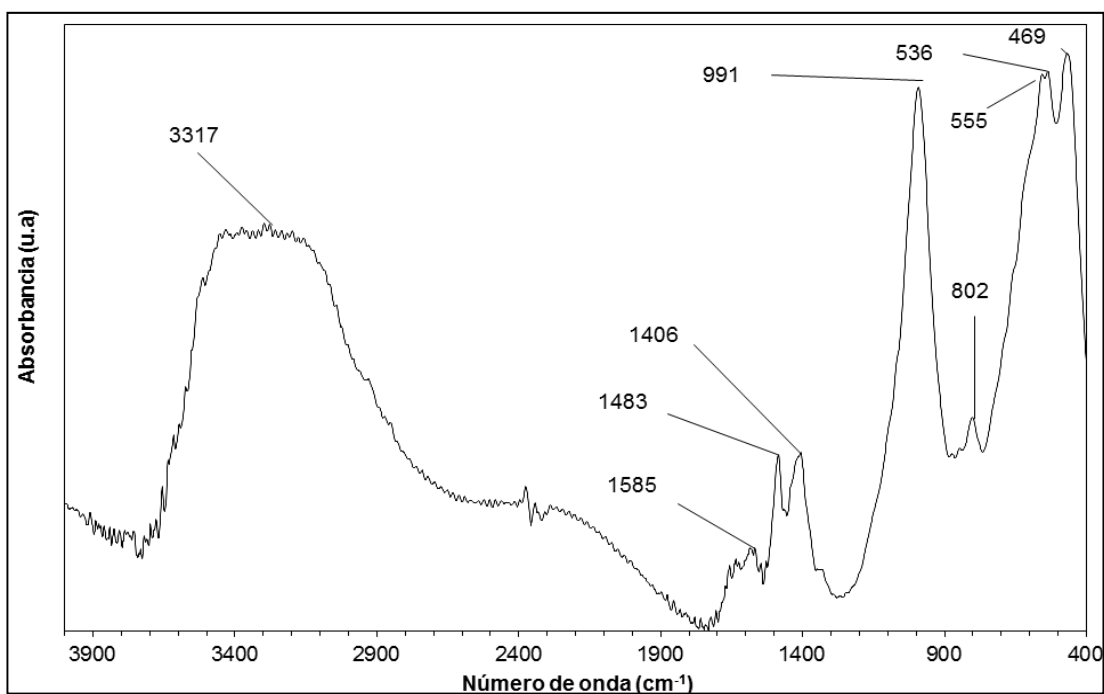
Sin embargo, la concentración de rodio y vanadio es tan baja que no se obtiene de manera apreciable durante el análisis. También se esperaba una menor concentración de aluminio, ya que, este elemento es el extraído en la síntesis de alúmina (Velázquez, 2008), por lo que, el valor observado puede atribuirse a factores operativos durante la fase de extracción; el segundo elemento de mayor concentración es el hierro, seguido del silicio. Es importante resaltar que la composición del lodo rojo es dependiente de la fuente de bauxita usada (Magalhães et al, 2012), lo que a su vez influirá en el comportamiento de éste en los tratamientos posteriores.

**Tabla 10.** Composición elemental del lodo rojo proveniente de la industria CVG Bauxilum C.A.

Elemento	Composición $\pm 0,001$ %
Aluminio (Al)	43,944
Hierro (Fe)	36,432
Silicio (Si)	13,111
Titanio (Ti)	3,315
Calcio (Ca)	2,480
Circonio (Zr)	0,281
Azufre (S)	0,199
Manganeso (Mn)	0,060
Cromo (Cr)	0,049
Bismuto (Bi)	0,031
Niobio (Nb)	0,025
Galio (Ga)	0,023
Estaño (Sn)	0,022
Cobre (Cu)	0,014
Cinc (Zn)	0,012

Por otra parte, el análisis FT-IR de la muestra (Figura 5), presenta una banda ancha alrededor de  $3317\text{ cm}^{-1}$ , que puede atribuirse a múltiples grupos OH solapados, en especial aquellos asociados a metales y el agua (Wentao, 2013). La banda mostrada en  $1585\text{ cm}^{-1}$  se puede relacionar a las vibraciones de flexión de la molécula de agua (Gotic' y Music', 2007), mientras que las observadas cerca de  $1406$  y  $1483\text{ cm}^{-1}$  se deben a las vibraciones del ion carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) (Becker et al, 2003).

En la región inferior a  $1000\text{ cm}^{-1}$ , 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 (Castaldi et al, 2010 citado por Wentao, 2013). La banda ubicada en  $802\text{ cm}^{-1}$ , se asocia a las vibraciones de flexión de Fe-O-H en la goethita (Gotic' y Music', 2007). De acuerdo a Cornell y Schwertmann (2000), la hematita presenta bandas en  $345$ ,  $470$  y  $540\text{ cm}^{-1}$ , las que corresponden a las observadas en  $536$  y  $468\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente, se puede notar que la banda situada en  $555\text{ cm}^{-1}$  y solapada por las anteriores, se debe a las vibraciones de tensión de Al-O (Morgan, 2011).



**Figura 5. Espectro FT-IR para el lodo rojo proveniente de la industria CVG Bauxilum C.A.**

La composición mineralógica del lodo rojo, se obtuvo de su patrón de difracción (Figura 6), donde se distinguen distintas fases como: SiO<sub>2</sub> (COD: 9013321), α-FeOOH goethita (COD: 9002158), α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hematita (COD: 9009782), gibbsita (COD: 1011081), anatasa (COD: 9008216), ilmenita (COD: 9010915), carbonato de calcio (COD: 9013565), cancrinita (COD: 9004054) y albita (COD: 9001634). Los componentes identificados concuerdan con la composición elemental (Tabla 10), y las bandas identificadas en el espectro de infrarrojo (Figura 5), donde las vibraciones del carbonato pueden asociarse a la vaterita (CaCO<sub>3</sub>) o la cancrinita carbonatada.

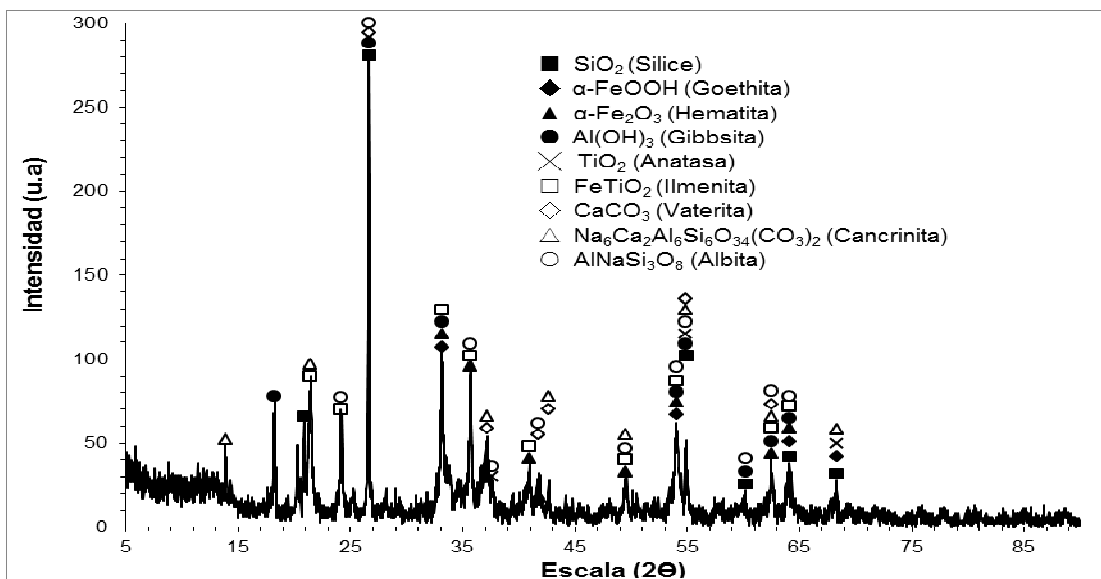
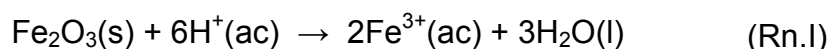


Figura 6. Patrón de difracción de rayos X para el lodo rojo proveniente de la industria CVG Bauxilum C.A.

## Fase II: Análisis del proceso de extracción de hierro desde el lodo rojo

### a) Proceso de extracción

La siguiente reacción describe el proceso de lixiviación del hierro, en el cual se alcanza la neutralización total del lodo rojo. El óxido férrico se convierte en su sulfato (Debadatta y Pramanik, 2013):



Este cambio químico, justifica que después de realizada la lixiviación, existiese una pérdida del color rojo característico de la hematita presente en el lodo rojo; en algunos casos, la pérdida de color era total, quedando un sólido de color amarillo, atribuible a fases no solubles como el cuarzo ( $\text{SiO}_2$ ), o compuestos de aluminio en forma de k-feldespato (Liu et al, 2009), como es la albita (Figura 6). Asimismo, la extracción de este metal y de otros presentes como impurezas en el lodo rojo (tabla 10), explicarían la disminución en masa observada del residuo que varía entre 71,2 y 86,6 %, lo

que se considera un resultado favorable desde el punto de vista ambiental, ya que representa una reducción de la cantidad del material peligroso.

### Diseño de experimentos factorial

En la matriz de diseño (Tabla 11), se muestran las cantidades de hierro extraídas, al variar la concentración de ácido sulfúrico (A), el tiempo (B), la relación sólido- líquido (C) y la temperatura (D).

**Tabla 11.** *Cantidades extraídas de hierro para cada corrida del diseño de experimentos 2<sup>4</sup>*

Orden Estándar	Factor				Etiqueta	(Reducción ± 0,1) % m/m	(m <sub>Fe</sub> ± 0,003) g Fe/g lodo
	A (%v/v)	B (h)	C (g/mL)	D (°C)			
1	20	2	1/20	70	(1)	73,6	0,147
2	30	2	1/20	70	a	74,8	0,130
3	20	3	1/20	70	b	73,2	0,150
4	30	3	1/20	70	ab	76,0	0,150
5	20	2	1/30	70	c	75,0	0,113
6	30	2	1/30	70	ac	74,3	0,162
7	20	3	1/30	70	bc	75,9	0,117
8	30	3	1/30	70	abc	74,9	0,140
9	20	2	1/20	100	d	82,0	0,181
10	30	2	1/20	100	ad	86,5	0,191
11	20	3	1/20	100	bd	84,7	0,205
12	30	3	1/20	100	abd	86,1	0,201
13	20	2	1/30	100	cd	84,0	0,212
14	30	2	1/30	100	acd	84,8	0,210
15	20	3	1/30	100	bcd	86,6	0,216
16	30	3	1/30	100	abcd	86,5	0,221
17	20	2	1/20	70	(1)	71,2	0,123
18	30	2	1/20	70	a	73,3	0,146
19	20	3	1/20	70	b	73,8	0,146
20	30	3	1/20	70	ab	77,3	0,162
21	20	2	1/30	70	c	73,9	0,111
22	30	2	1/30	70	ac	75,2	0,162
23	20	3	1/30	70	c	75,0	0,144
24	30	3	1/30	70	abc	75,8	0,142
25	20	2	1/20	100	d	82,3	0,188
26	30	2	1/20	100	ad	85,7	0,199
27	20	3	1/20	100	bd	85,9	0,189
28	30	3	1/20	100	abd	87,8	0,205
29	20	2	1/30	100	cd	85,1	0,217
30	30	2	1/30	100	acd	85,2	0,199
31	20	3	1/30	100	bcd	85,7	0,182
32	30	3	1/30	100	abcd	85,3	0,230

### b.1) Efectos de los factores

A partir del diseño (Tabla 11), se obtuvieron los efectos de cada factor y sus interacciones, donde los efectos principales debidos a la variación de la concentración del ácido (A), y la temperatura (C) contribuyen en un 84,43 por ciento en el cambio de la cantidad de hierro extraído del lodo rojo; de éstas la temperatura es la más significativa (Tabla 12).

**Tabla 12.** Efectos de los factores y suma de cuadrados estimados para el diseño factorial aplicado al proceso de extracción de hierro

Término del modelo	Estimación del efecto $\pm 0,000001$	Suma de cuadrados $\pm 0,000001$	Contribución porcentual $\pm 0,01$ %
A	0,013061	0,001365	3,54
B	0,006759	0,000365	0,95
AB	0,004301	0,000001	0,00
C	0,062423	0,000148	0,38
AC	-0,000339	0,000287	0,74
BC	0,005984	0,000280	0,73
ABC	-0,005036	0,000002	0,01
D	-0,005919	0,031173	80,89
AD	-0,000323	0,000203	0,53
BD	0,011853	0,000001	0,00
ABD	-0,000503	0,000546	1,42
CD	0,008259	0,001124	2,92
ACD	-0,006346	0,000322	0,84
BCD	0,002442	0,000048	0,12
ABCD	0,010726	0,000920	2,39

Adicionalmente, la interacción entre la relación sólido – líquido y la temperatura (CD) es la que presenta el efecto más grande (segundo orden). Para las interacciones de tres factores, tales como concentración, tiempo y temperatura (ABD) contribuye en un 1,42 por ciento. Finalmente, la influencia de los cuatros factores (ABCD) tienen sólo una contribución de 2,39 por ciento. Por lo tanto, el modelo que mejor describirá la respuesta es aquel que involucre todos los coeficientes.



### b.3) Análisis de varianza

En todo caso, para confirmar la magnitud de los efectos se debe usar un análisis de varianza (Tabla 13). Se realizó la evaluación de la significancia calculada (conocida como valor-P) para una significancia del 5 por ciento, obteniéndose que las fuentes más importantes de variación en la respuesta son los factores A, D, CD, ABD y ABCD. En estos casos se rechazó la hipótesis nula ( $H_0$ , establecidas en el sistema de hipótesis y variables (capítulo II), ya que sus valores de P eran menores a 0,05.

**Tabla 13. Análisis de varianza para los datos de extracción de hierro**

Fuente de variación	Suma de cuadrados ± 0,00001	Grados de libertad	Cuadrado medio ± 0,00001	F <sub>0</sub>	Valor P
A	0,00136	1	0,00136	12,45	0,003
B	0,00037	1	0,00036	3,33	0,071
C	0,00000	1	0,00000	0,01	0,336
D	0,00015	1	0,00015	1,35	0,000
AB	0,00029	1	0,00029	2,62	0,939
AC	0,00028	1	0,00028	2,56	0,124
AD	0,00000	1	0,00000	0,02	0,194
BC	0,03117	1	0,03117	284,31	0,153
BD	0,00020	1	0,00020	1,85	0,974
CD	0,00000	1	0,00000	0,01	0,009
ABC	0,00055	1	0,00055	4,98	0,698
ABD	0,00112	1	0,001124	10,25	0,034
ACD	0,00032	1	0,000322	2,94	0,100
BCD	0,00005	1	0,000048	0,43	0,524
ABCD	0,00092	1	0,000920	8,39	0,009
Error	0,00175	16			

Otra manera de evaluar la importancia de los efectos, es considerar la distribución F que se estima para la significancia considerada (5%) y los grados de libertad del numerador y denominador del cuadrado medio. Así  $F_{0,05;1;16}$  es 4,49 (Tabla 28, anexo C). Para los efectos antes mencionados el valor de  $F_0$  excede al obtenido de la tabla, lo que permite rechazar la hipótesis nula ( $H_0$ ) establecida en el sistema de hipótesis y variables (capítulo II), por lo que los factores son significativos. La conclusión obtenida es

equivalente a la que se deriva del valor P. Debido a la importancia de la interacción de cuarto orden ABCD, se consideró mantener el modelo de regresión completo para predecir el porcentaje de extracción de hierro, y así asegurar la obtención de una respuesta más estable, mediante un modelo jerárquico.

Se debe resaltar que, los datos estadísticos indican un buen ajuste del modelo, la  $R^2$  – ajustada es de 91,15 por ciento, en otras palabras, el modelo describe adecuadamente la variabilidad total de la respuesta (Yamane, 1974 citado por Garza 2013); es un parámetro muy útil, ya que disminuye cuando se adicionan factores no significativos al modelo, contrario a la  $R^2$  ordinaria (95,44 %) que aumenta aunque éstos se sean añadidos (Montgomery, 2004).

### b.3) Verificación de los supuestos

El supuesto de normalidad se verificó mediante la curva de probabilidad normal de los residuos (Figura 7), se obtuvo un comportamiento aproximadamente lineal, lo que indica que se cumple dicho supuesto, es decir el modelo es adecuado. Mientras que el supuesto de varianza constante, se comprobó mediante el gráfico de residuales contra valores ajustados (Figura 8), en el cual se debe observar una dispersión de los valores sobre la horizontal.

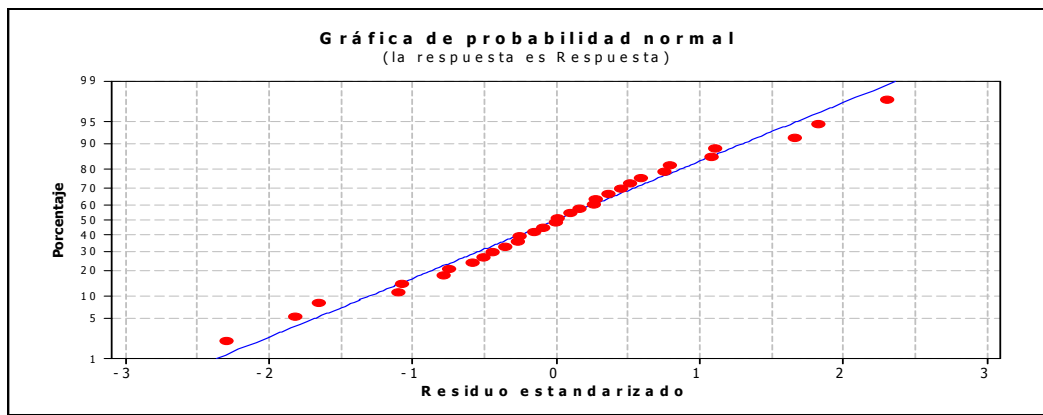


Figura 7. Curva de probabilidad normal.

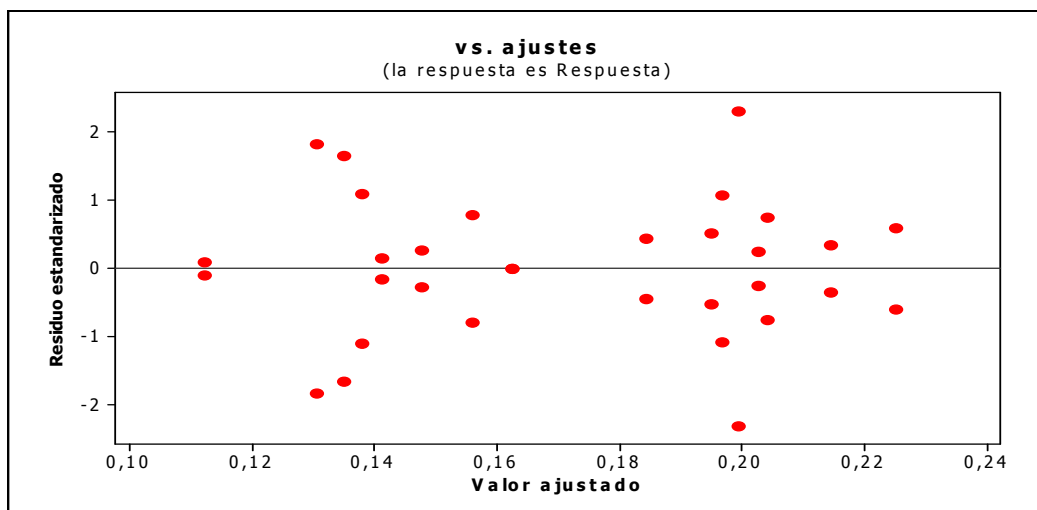


Figura 8. Residuales contra valores ajustados.

Igualmente, se determinó la existencia de posibles puntos atípicos a través de los residuales estandarizados (Tabla 14), se puede observar que el 93,75 por ciento de los valores entran dentro de las dos desviaciones estándar (sólo las corridas 15 y 31 tienen residuales de 2,19 y -2,19 respectivamente), además todos se encuentran dentro de las tres desviaciones estándar, esto indica que no existen valores atípicos.

Tabla 14. Residuales y residuales estandarizados para extracción de hierro

Orden estándar	Respuesta $\pm 0,0001$	Valor ajustado $\pm 0,0001$	Residual $\pm 0,0001$	Residual estandarizado $\pm 0,01$
1	40,8221	37,2183	3,6038	1,78
2	35,8184	37,7388	-1,9204	-0,95
3	40,7265	40,3446	0,3819	0,19
4	41,2098	42,8077	-1,5979	-0,79
5	30,9631	30,5807	0,3824	0,19
6	44,5764	44,6862	-0,1097	-0,05
7	32,3677	36,1384	-3,7706	-1,87
8	38,1582	38,6273	-0,4691	-0,23
9	50,0108	50,8208	-0,8099	-0,40
10	52,4426	53,4321	-0,9895	-0,49
11	56,2398	53,9989	2,2409	1,11
12	55,3268	55,9521	-0,6253	-0,31
13	57,6672	58,4189	-0,7517	-0,37
14	57,0327	55,5933	1,4394	0,71
15	59,1213	54,6978	4,4235	2,19
16	60,1442	61,5790	-1,4348	-0,71
17	33,6145	37,2183	-3,6038	-1,78
18	39,6592	37,7388	1,9204	0,95

Tabla 14. Residuales y residuales estandarizados para extracción de hierro (continuación)

Orden estándar	Respuesta $\pm 0,0001$	Valor ajustado $\pm 0,0001$	Residual $\pm 0,0001$	Residual estandarizado $\pm 0,01$
19	39,9627	40,3446	-0,3819	-0,19
20	44,4056	42,8077	1,5979	0,79
21	30,1984	30,5807	-0,3824	-0,19
22	44,7959	44,6862	0,1097	0,05
23	39,9090	36,1384	3,7706	1,87
24	39,0964	38,6273	0,4691	0,23
25	51,6307	50,8208	0,8099	0,40
26	54,4215	53,4321	0,9895	0,49
27	51,7580	53,9989	-2,2409	-1,11
28	56,5774	55,9521	0,6253	0,31
29	59,1706	58,4189	0,7517	0,37
30	54,1539	55,5933	-1,4394	-0,71
31	50,2743	54,6978	-4,4235	-2,19
32	63,0138	61,5790	1,4348	0,71

#### b.4) Modelo de regresión

A continuación se presenta el modelo seleccionado (Tabla 15), que es aquel que considera la contribución de todos los factores: para este caso se debe trabajar con variables codificadas .

Tabla 15. Coeficientes para el modelo de regresión

Término	Notación	Coefficiente $\pm 0,00001$
Constante	$\beta_0$	0,17157
A	$\beta_1$	0,00653
B	$\beta_2$	0,00338
C	$\beta_3$	0,00215
D	$\beta_4$	0,03121
AB	$\beta_{12}$	-0,00017
AC	$\beta_{13}$	0,00299
AD	$\beta_{14}$	-0,00252
BC	$\beta_{23}$	-0,00296
BD	$\beta_{04}$	-0,00016
CD	$\beta_{34}$	0,00593
ABC	$\beta_{123}$	-0,00025
ABD	$\beta_{124}$	0,00413
ACD	$\beta_{134}$	-0,00317
BCD	$\beta_{234}$	0,00122
ABCD	$\beta_{1234}$	0,00536

De manera resumida, se puede indicar que la concentración de ácido (A) es un factor importante, ya que su aumento favorece la presencia de iones hidronio ( $H^+$ ), lo cuales son los encargados de disolver el hierro presente en el lodo rojo (reacción I). Por otra parte, el tiempo a pesar de ser un factor importante, debido a la naturaleza del proceso de lixiviación (intraparticular), tiende a presentar tiempos de vida media de 92 min a 70 °C y aun menores a temperaturas superiores (Liu et al, 2008), lo que justifica su poca incidencia en el rango de temperaturas seleccionado.

En el mismo orden de ideas, no es de extrañar que la temperatura sea el factor que más contribuye en la variación de la respuesta, considerando que la constante de equilibrio de la reacción se incrementa con la temperatura (Liu et al, 2008), lo que también justifica el cambio de color significativo que se observó en el lodo rojo, al variar esta condición. La relación sólido-líquido, afecta directamente la solubilidad el hierro para una mayor cantidad de líquido se espera una mejor solubilización (Debadatta y Pramanik, 2013), sin embargo como efecto principal su contribución es baja.

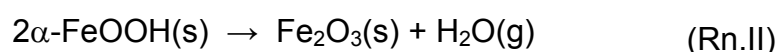
Lo anterior, y el hecho que la interacción de cuarto orden (ABCD) sea significativa, permite seleccionar las siguientes condiciones como las óptimas para la extracción de hierro: 30 % v/v, 3 h, 1g de lodo/100 mL de ácido, y 100°C, para éstas se espera que la respuesta entre dentro del siguiente rango de predicción de (0,1981 – 0,2524) g de Fe/g de lodo rojo, para un 95 por ciento de confianza.

### **Fase III: Síntesis de pigmentos de óxidos de hierro**

#### **a) Síntesis de Goethita ( $\alpha$ – FeOOH)**

El primer paso en la síntesis de los pigmentos a base de óxidos de hierro fue la preparación de la goethita. Este sólido generalmente, debido al

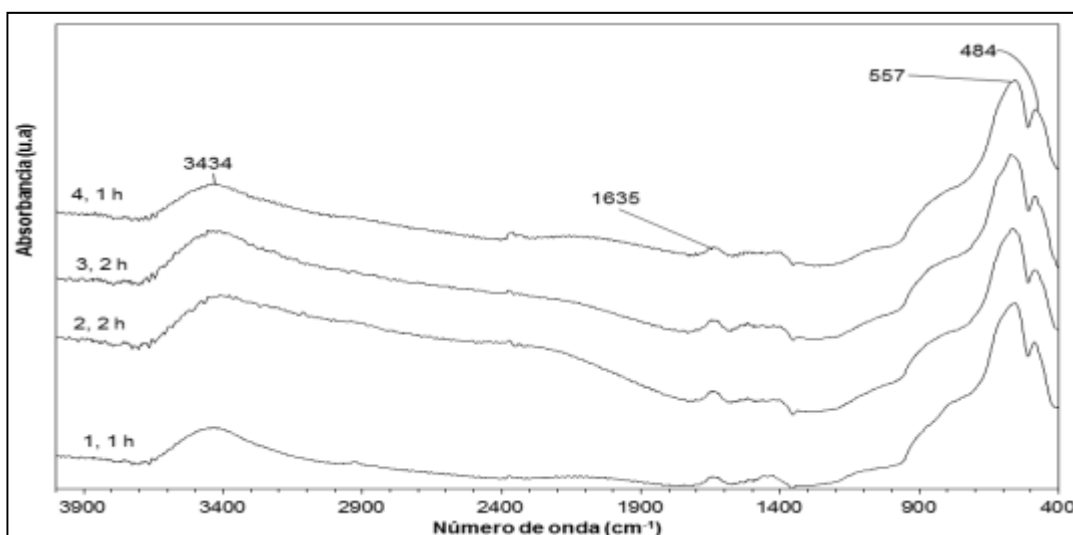
elevado contenido de humedad e impurezas (cromo, aluminio o níquel), presenta poca cristalinidad (Khùnel et al, 1975) por lo que su caracterización por las técnicas usuales de difracción de rayos X e infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) son poco útiles (Figuras 47 a 50, anexo A). Para determinar la identificación y caracterización de esta fase inicial, se llevó la calcinación de las muestras de goethita a hematita (Rn.II) mediante la siguiente reacción de deshidratación/calcinación a 750 °C (Khoiroh et al, 2013):



#### **a.1) Caracterización por FT-IR**

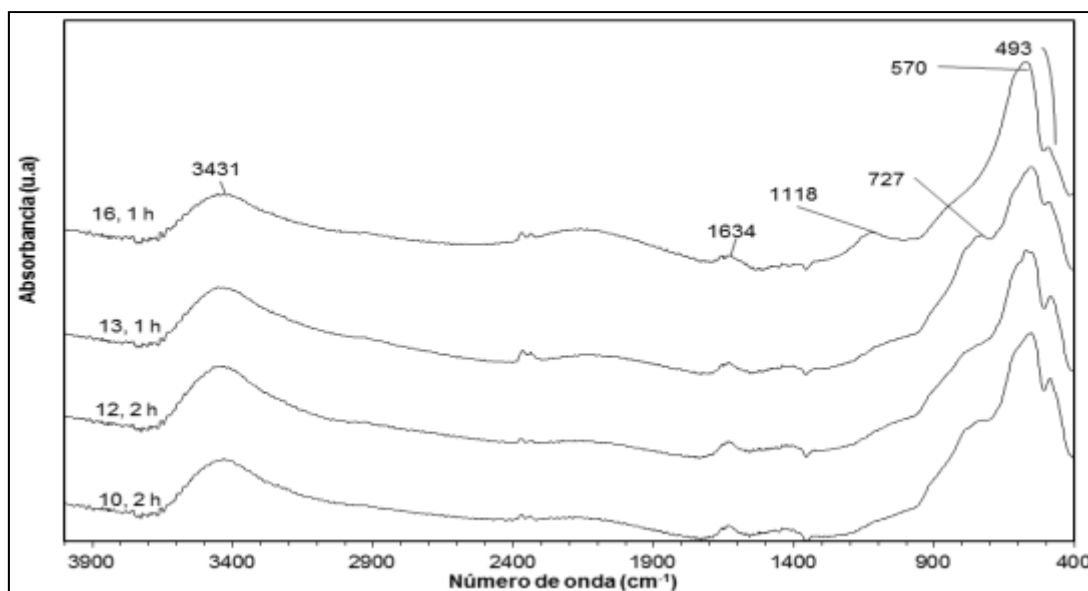
La hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), obtenida del cambio químico anterior, se identificó mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), obteniéndose los siguientes espectros (Figuras 9 – 12):

El espectro para las goethitas sintetizadas a pH 6 y 100 °C, y luego calcinadas, presenta una banda ancha alrededor de  $3434\text{ cm}^{-1}$ , atribuida a las vibraciones de extensión de los grupos OH superficiales enlazados al hidrógeno (Gotic y Music, 2007, y Cornell y Schwertmann, 2003); mientras que, la observada a  $1635\text{ cm}^{-1}$ , puede deberse al modo flexión de las moléculas de agua (White, 1971). Por otra parte, las ubicadas a  $557$  y  $484\text{ cm}^{-1}$ , se pueden asociar a los modos de flexión Fe-O y Fe-O-Fe en la hematita (Wentao, 2013), las cuales son sensibles al tamaño de partícula y forma del sólido (Cornell y Schwertmann, 2003). No obstante, la primera banda posiblemente se solapa con la debida a la vibración de extensión Al-O en la alúmina (Morgan, 2011), que contamina al óxido férrico, ya que ésta está presente en la materia prima.



**Figura 9. Espectros FT-IR para las muestras de goethitas obtenidas a pH 6 y 100 °C y posteriormente calcinadas.**

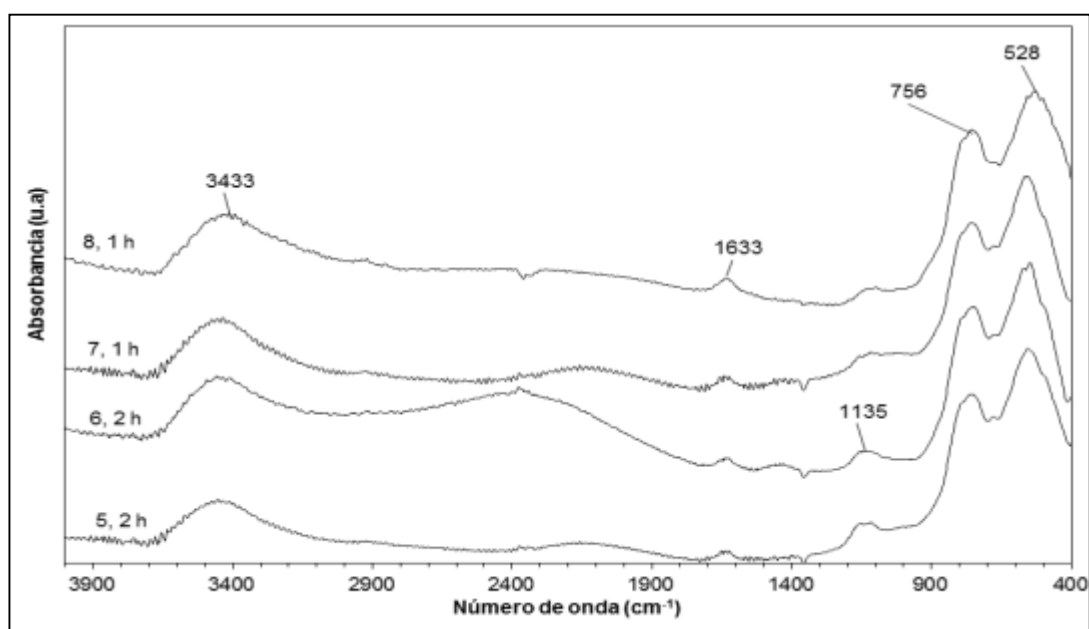
Los espectros de las muestras obtenidas a pH 9 y 100 °C (Figura 10), presentan bandas similares a las del caso anterior, en la región de 4000 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . Adicionalmente, la muestra 16, sintetizada a un tiempo de reacción de 1 hora, exhibió una banda a 1118  $\text{cm}^{-1}$  (Gotic y Music, 2007) debida a la presencia de grupos sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) absorbidos en el óxido.



**Figura 10. Espectros FT-IR para las muestras de goethitas obtenidas a pH 9 y 100 °C y posteriormente calcinadas.**

De la misma forma, las bandas situadas aproximadamente a  $727\text{ cm}^{-1}$  y  $570\text{ cm}^{-1}$  (Morgan, 2011), se producen por las vibraciones de extensión ( $\nu_{\text{Al-O}}$ ), en la alúmina, la segunda es más pronunciada en estas condiciones que a pH 6, debido a una mayor precipitación del  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Finalmente, la observada a  $493\text{ cm}^{-1}$ , se asocia a las vibraciones de flexión en la hematita (Wentao, 2013).

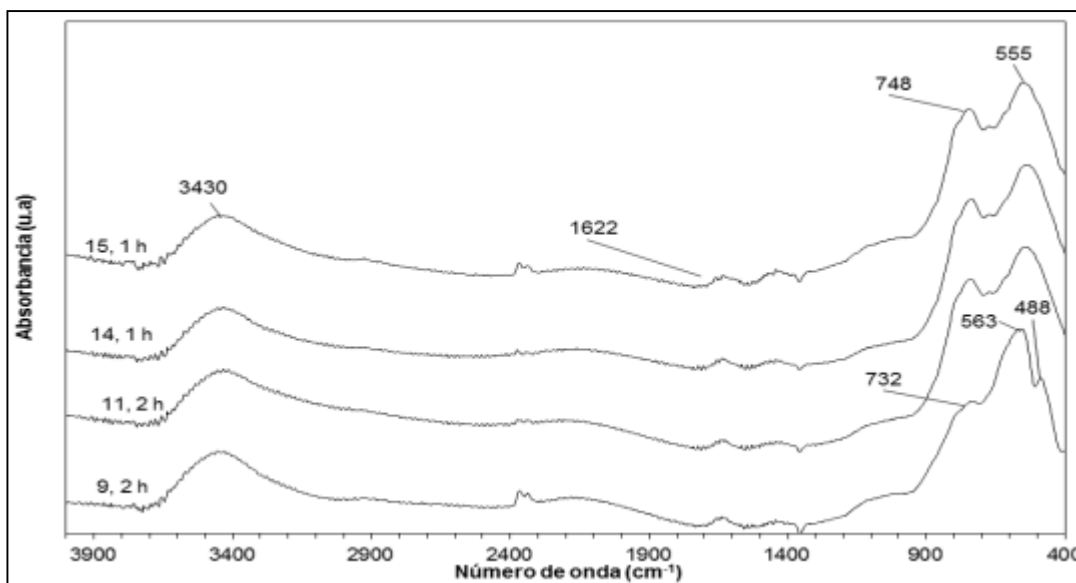
En el mismo orden de ideas, para los óxidos férricos obtenidos al calcinar la goethita sintetizada a pH 6 y  $70\text{ °C}$  (Figura 11), se presentan las bandas asociadas a los grupos OH y a los modos de flexión de la molécula de agua a  $3433$  y  $1633\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. Para las muestras, 5 y 6, se tiene la banda a  $1135\text{ cm}^{-1}$  que es producto de los grupos sulfatos adsorbidos en la hematita (Gotic y Music, 2007). Alrededor de  $756\text{ cm}^{-1}$ , se observa una banda correspondiente a las vibraciones de extensión de los enlaces Al-O en la alúmina; la banda a  $528\text{ cm}^{-1}$  es aquella característica de la hematita antes mencionada (Cornell y Schwertmann, 2003).





**Figura 11. Espectros FT-IR para las muestras de goethitas obtenidas a pH 6 y 70 °C y posteriormente calcinadas.**

Finalmente, los óxidos sintetizados a pH 9 y 70 °C (Figura 12), al igual que los anteriores espectros, exhibe las diferentes bandas de absorción relacionadas a la molécula de agua, además la banda a  $555\text{ cm}^{-1}$  muestra los modos de tensión relacionados con los enlaces Al-O (Morgan, 2011), mientras que la muestra 9 es la única de esta serie, en mostrar, débilmente, la banda característica de la hematita a  $488\text{ cm}^{-1}$  (Iglesias y Sirena, 1985 citado por Gotic y Music, 2007). Lo que probablemente indica un solapamiento de la mencionada banda en las restantes muestras.



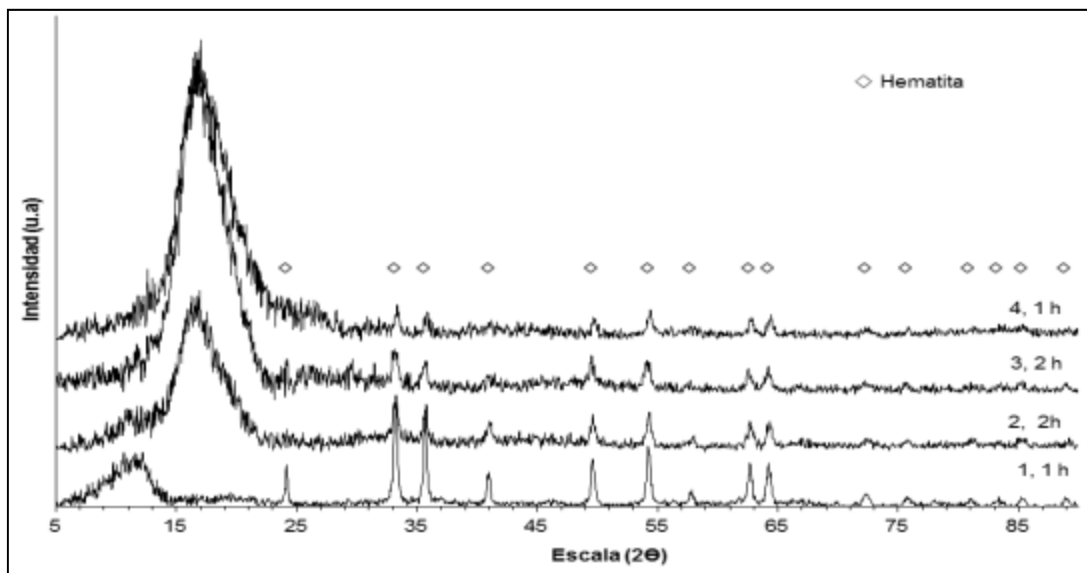
**Figura 12. Espectros FT-IR para las muestras de goethitas obtenidas a pH 9 y 70 °C y posteriormente calcinadas.**

### a.2) Caracterización por difracción de rayos X

Al analizar el patrón de difracción de rayos X de cada una de las muestras (Figuras 13 – 16), se observa que la única especie identificada es la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), ya que, los picos presentan posiciones similares a lo del estándar COD: 9015065 (Figura 44, anexo A), cuyo valor más intenso está en  $2\theta = 33,2^\circ$  con una distancia interplanar de 2,5124. Adicionalmente, en la Figura 13, se observa la ausencia del pico ubicado alrededor de  $24,22^\circ$

$2(\Theta)$  para las muestras 2, 3 y 4, el cual está posiblemente solapado por pico ancho situado entre  $8^\circ$  y  $22^\circ$  producido por el soporte del portamuestra (aro plexiglass); el patrón de difracción de éste se presenta en el anexo A (Figura 51), la mencionada interferencia no afectó la identificación de los picos más intensos de los pigmentos sintetizados.

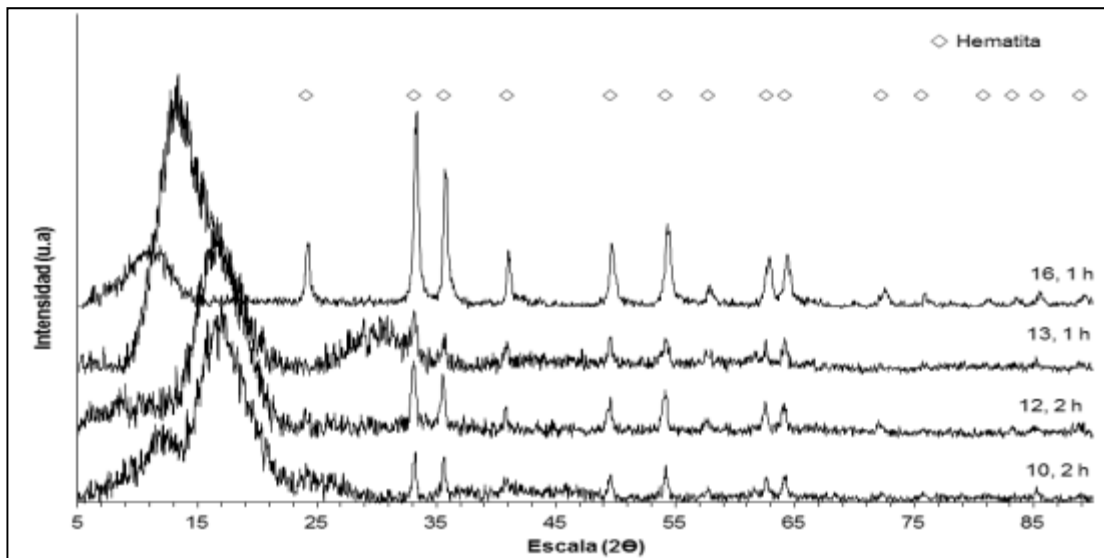
En la muestra 4, ocurre algo similar con el pico presente a  $57,80^\circ$  ( $d=1,5952$ ); lo que puede atribuirse a defectos en el cristal o a la formación de cristales más pequeños los cuales les dificulta difractar (Khoiroh et al, 2013).



**Figura 13. Difractogramas de rayos X para las muestras de goethitas obtenidas a pH 6 y  $100^\circ\text{C}$  y posteriormente calcinadas.**

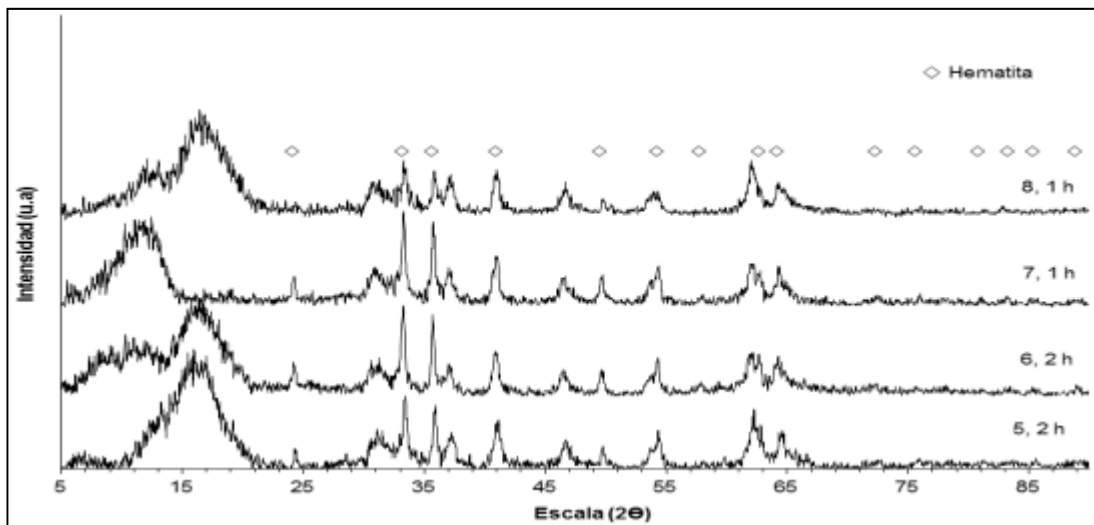
En la Figura 14, se presenta un comportamiento similar al mostrado por las muestras obtenidas a pH 6, la muestra 16 tiene un grado elevado de cristalinidad, ya que exhibe los picos correspondientes al estándar COD: 9015065. En la misma serie las muestras 10 y 12, no muestran de forma definida los situados a  $2\Theta = 24,22^\circ$ , debido a la interferencia del soporte del portamuestra. La muestra 13, presenta un mayor carácter amorfo

(Khoiroh et al, 2013), ya que el pico intenso del sólido ( $2\theta = 33,2^\circ$ ,  $d = 2,5124$ ) no aparece bien definido.



**Figura 14. Difractogramas de rayos X para las muestras de goethitas obtenidas a pH 9 y 100 °C y posteriormente calcinadas.**

En el caso de las muestras obtenidas a pH 6 y 70 °C (Figura 15), se puede notar una menor variación en cuanto su grado de cristalinidad, por lo que se puede decir que a estas condiciones el tiempo no influye significativamente en la mencionada variable. Todas exhiben picos intensos, en posiciones similares al estándar (COD: 9015065), no obstante, los picos por encima de  $2\theta = 65^\circ$  aparecen menos definidos.



**Figura 15. Difractogramas de rayos X para las muestras de goethitas obtenidas a pH 6 y 70 °C y posteriormente calcinadas.**

De manera similar, para las goethitas sintetizadas a pH 9 y 70 °C. y luego calcinadas (Figura 16), la muestra 9 fue la que presentó picos más intensos. Las muestras 11 y la 15, son menos cristalinas que la primera, ya que, están ausentes algunos picos característicos ( $2\theta = 72,22; 72,55; 81,01; 83,27; 85,24$  y  $88,89$ ). Finalmente la muestra 14, exhibió un patrón menos definido que las demás muestras, esto se puede deber a la poca cristalinidad o muy pequeño tamaño de cristal presentado por el óxido de hierro (Glasby, 1977).

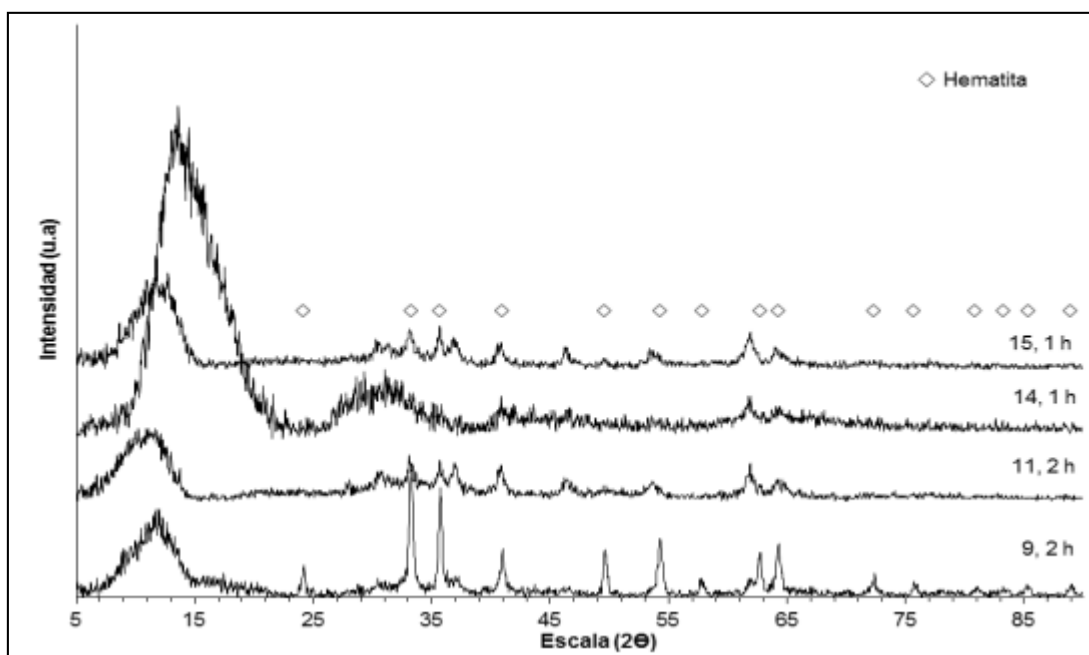


Figura 16. Difractogramas de rayos X para las muestras de goethitas obtenidas a pH 9 y 70 °C y posteriormente calcinadas.

### a.3) Caracterización mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa

Las Figuras 17 y 18, muestran los espectros de reflectancia difusa (suavizados) para las muestras obtenidas a 100 °C y 70 °C respectivamente. El patrón de éstos es similar al reportado por Torrent y Barron (1986) y Sellitto et al (2009). Se observa un cambio de pendiente entre 500 y 600 nm característico de los materiales con tonos rojizos (Metas & Metrólogos Asociados, 2009). En ellos también se puede observar el efecto de la temperatura sobre el patrón del espectro, los correspondientes a la condición de 70 °C (Figura 18), presentan una mayor homogeneidad que los pigmentos obtenidos a 100 °C.

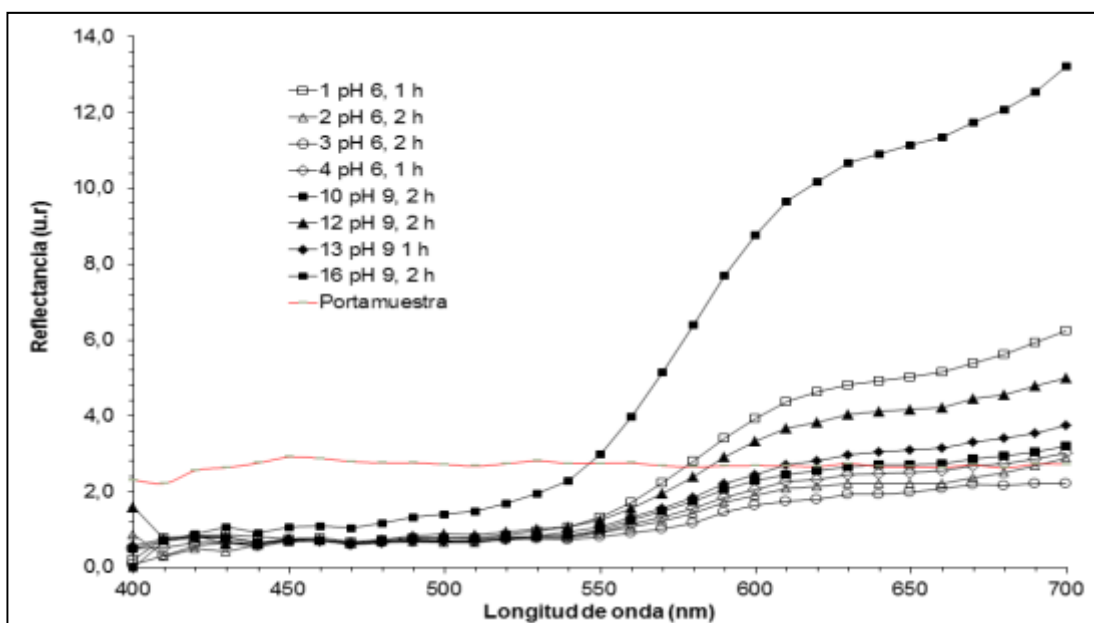


Figura 17 Espectro RD-Vis para las muestras de goethita obtenidas a 100 °C y luego calcinadas. .

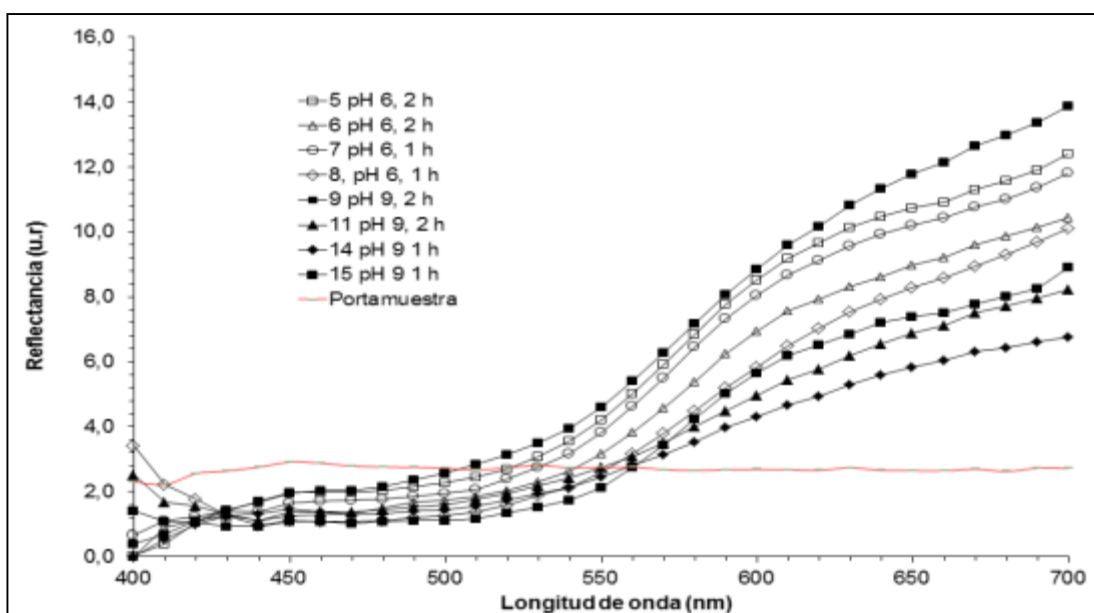


Figura 18. Espectro RD-Vis para las muestras de goethitas obtenidas a 70 °C y luego calcinadas. .

En el caso de los espectros anteriores, sólo se puede observar visualmente el comportamiento de la curva. Para realizar una identificación más adecuada se debe parametrizar, mediante la segunda derivada de la función de remisión, que según Schwertmann y Cornell (2006) citados por

Torrent y Barrón (2002), para los óxidos de hierro exhibe cuatro bandas que pueden ser asociadas las siguientes transiciones de campo ligando:  ${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4T_2(4G)$  a 404 nm y 649 nm, y  ${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4E; {}^4A_1(4G)$  a 444 nm. La última transición se asigna a la transición de par electrónico (EPT) o  ${}^6A_1 ({}^6S)$  doble excitón  $2 ({}^6A_1) \rightarrow 2[{}^4T_1(4G)]$ , ésta, generalmente, es la banda más fuerte y que para el caso de la hematita se encuentra alrededor de los 530 nm, y es la responsable del color rojo observado el mencionado pigmento.

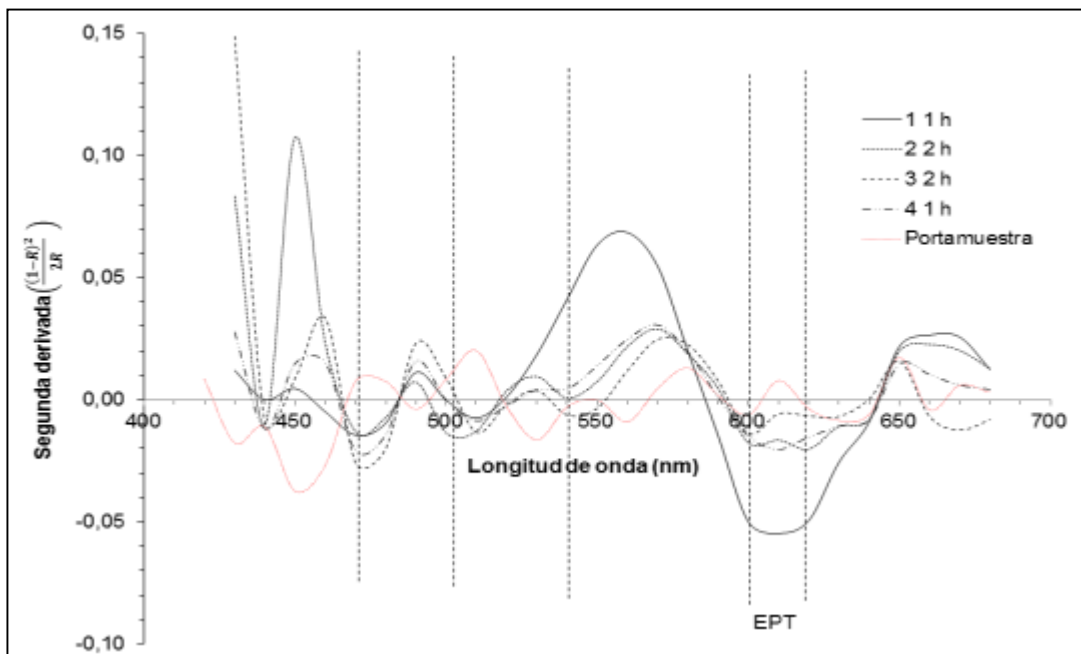


Figura 19. SD de la función de remisión para las muestras obtenidas a pH 6 y 100 °C.

El segunda derivada de la función de Kubelka-Munk para los óxidos sintetizadas a pH 6 y 100 °C (Figura 19), muestra una banda a ~440 nm que se puede asociar a la transición  ${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4E; {}^4A_1(4G)$ . Entre 610 y 620 nm, se observa una banda bastante pronunciada, que puede ser atribuida al EPT. Aunque presenta una seria desviación del valor teórico, ésta se puede atribuir a la presencia de impurezas en el sólido (Liu et al, 2011), recordando que el lodo rojo (materia prima), contiene ciertas cantidades de cromo (Cr) y cobre (Cu) (Tabla 10) los cuales tienden a formar compuestos que absorben

radicación en el espectro visible (Weckhuysen et al, 1996). De manera similar, se distinguen dos bandas características a la hematita a 440 y 600 nm (EPT), para aquellas muestras sintetizadas a pH 9 y 100 °C (Figura 20).

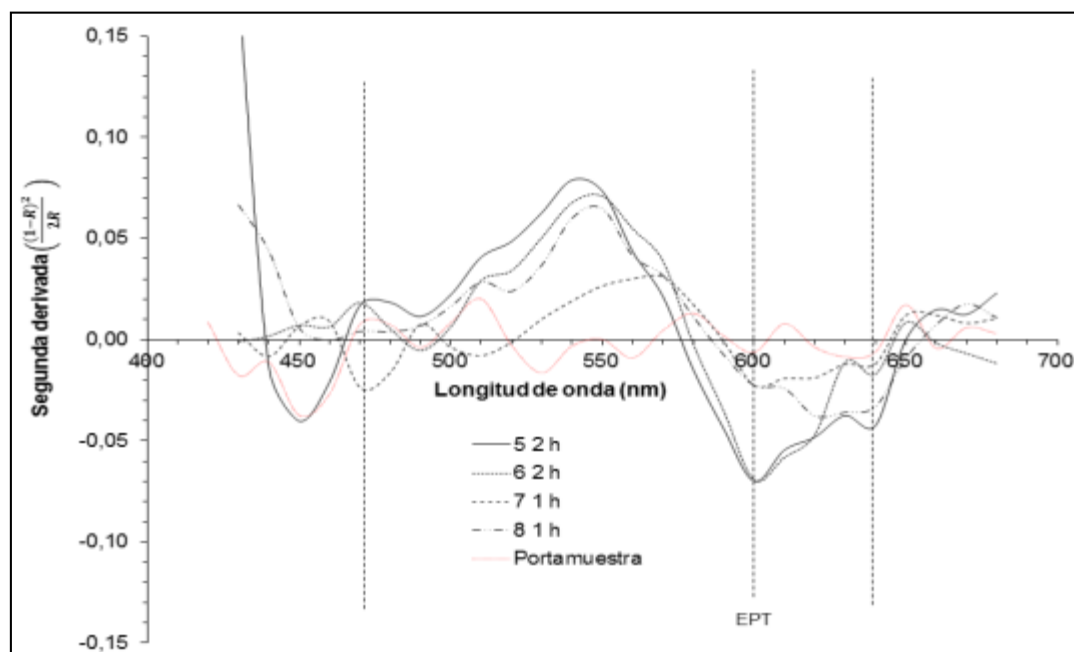


Figura 20 SD de la función de remisión para las muestras obtenidas a pH 9 y 100 °C. .

En el mismo orden de ideas, las muestras obtenidas a 70 °C (Figuras 21 y 22), exhiben las bandas características de la hematita entre 440 y 460 nm. El EPT se encuentra ubicado entre 600 y 610 nm y la transición  ${}^6A_1 ({}^6S) \rightarrow {}^4T_2(4G)$  alrededor de 640 nm. Esta última transición no fue observada en las muestras obtenidas a 100 °C. En ninguno de los casos, se distingue la transición a 404 nm, debido a la pérdida de puntos al realizar la derivada de la ecuación de k/s. Las observadas a 450-460 nm se pueden atribuir al portamuestra (línea punteada clara).



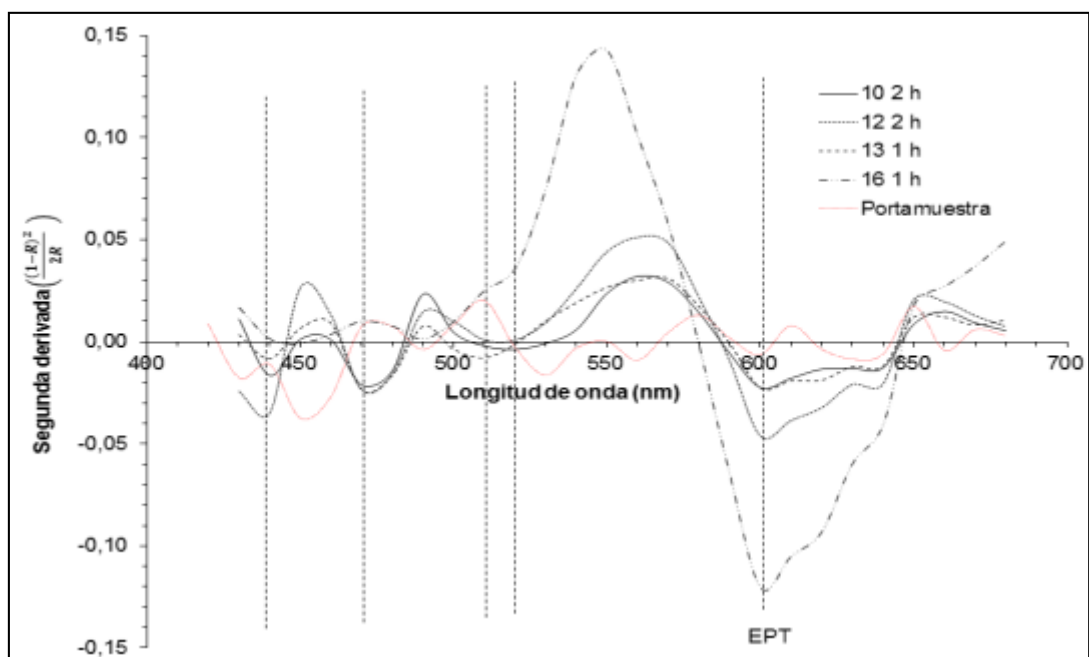


Figura 21. SD de la función de remisión para las muestras obtenidas a pH 6 y 70 °C.

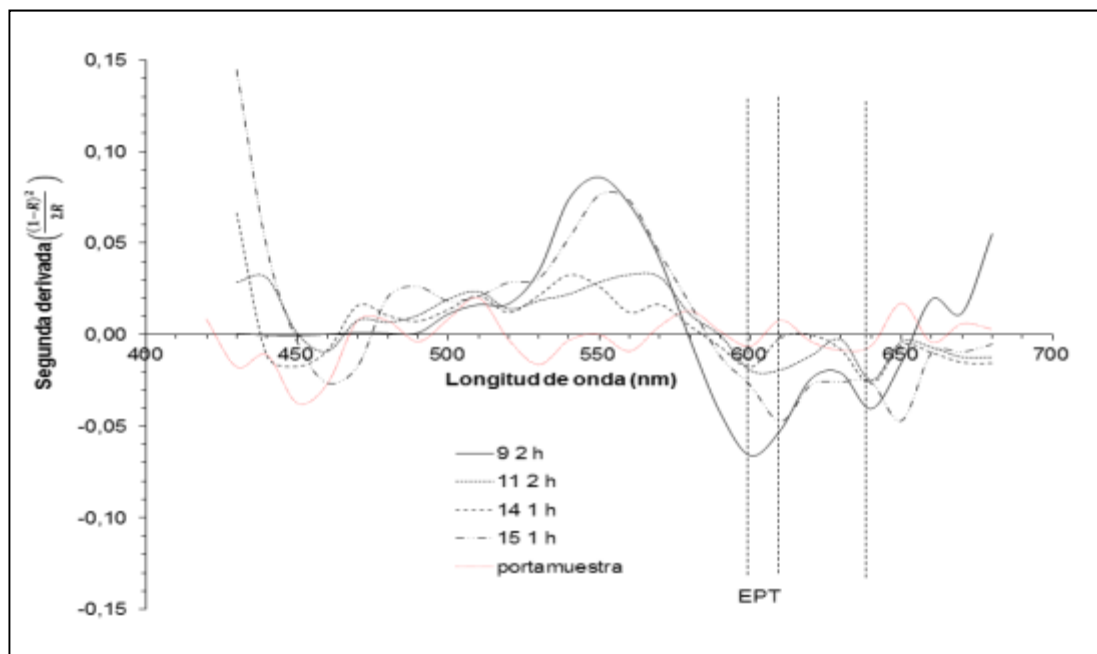


Figura 22. SD de la función de remisión para las muestras obtenidas a pH 9 y 70 °C.

#### a.4) Caracterización colorimétrica

Los valores de color presentados en el espacio CIEL\*a\*b\* (Tabla 16), indican que las muestras (Figura 53, anexo D) se encuentran dentro del estándar reportado por Cornell y Schwertmann (2003), relacionados con los valores de a\* (rojizo-verdoso) y b\* (amarillento-azulado), pero, a excepción de las muestras 5, 7, 8 y 16, presentan valores de L\* (luminosidad) por debajo del mencionado estándar, lo que indica la formación de pigmentos poco brillantes; el cual es un resultado poco esperado, considerando la cantidad de aluminio presente en el lodo rojo (Tabla 10), y su tamaño de partículas pequeño, inferido del ligero ensanchamiento observado en los picos de su espectro DRX (Legodi y De Waal, 2006). Las últimas características podrían afectar positivamente el brillo (L\*) (Cornell y Schwertmann, 2003 y Torrent y Barrón, 2002).

**Tabla 16.** Valores colorimétricos de muestras de goethita calcinadas (hematita) a 750 °C y el estándar

Orden corrida	L* ± 0,01	a* ± 0,01	b* ± 0,01
1	15,46	15,88	14,73
2	10,19	8,59	8,38
3	9,15	7,45	6,30
4	10,77	9,43	8,50
5	26,84	14,94	21,67
6	23,50	15,04	21,42
7	25,72	15,52	21,68
8	21,22	16,24	18,38
9	19,99	16,68	18,44
10	11,49	10,03	9,17
11	20,66	11,67	15,29
12	14,31	13,18	13,66
13	12,02	11,26	9,91
14	19,18	10,72	13,50
15	27,88	14,31	22,92
16	24,82	20,50	26,68
Estándar <sup>+</sup>	37 25 – 45	21,55 8,40 – 22,87	19,40 3,23 – 35,22

<sup>+</sup> Adaptado de Cornell y Schwertmann, 2003. Los valores entre paréntesis corresponden a la desviación recomendada del valor promedio, los valores fueron transformados desde el espacio CIEL\*C\*H\*

En este sentido, Torrent y Barrón (2002) indican que es difícil racionalizar el efecto del tamaño de partícula y su forma sobre la luminosidad ( $L^*$ ) y el matiz (hue). Por otra parte, se tiene la composición compleja del lodo rojo, donde están presentes otros metales con transiciones electrónicas propias (cromo, manganeso y cobre); que podrían favorecer el desplazamiento positivo observado en el EPT, que indica una mayor absorción de luz por parte de la muestra; lo que explicaría el bajo valor de  $L^*$  obtenido; la presencia de tales impurezas dificulta su caracterización mediante color (Cornell y Schwertmann, 2003). No obstante, Schwertmann y Cornell (2006), indican que la hematita, lepidocrocitas y goethitas se pueden diferenciar en el espacio de color  $a^*-b^*$ , considerando las gran tonalidad rojiza y amarilla característica de las hematitas, en contraste a las goethitas (Figura 23).

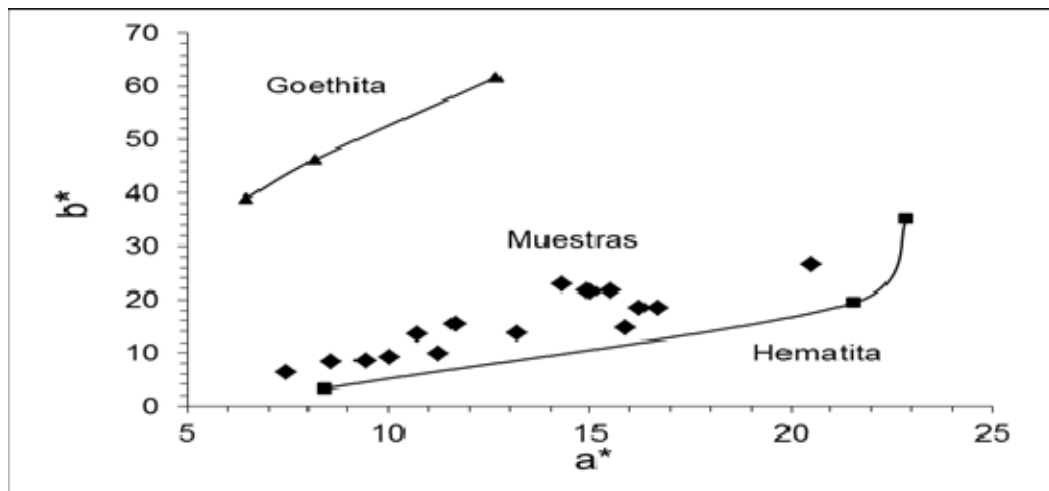


Figura 23. Ubicación de las muestras respecto a los estándares de la hematita y goethita en el espacio CIEL\*a\*b\*.

#### a.5) Análisis de diseño de experimento $2^3$

A partir de las coordenadas de color se puede estimar la cantidad de hematita presente en el sólido, mediante el índice de enrojecimiento, lo que permitirá establecer el efecto de las condiciones de síntesis de goethita como el pH (A), la temperatura (B) y el tiempo (C), sobre la mencionada variable

respuesta. De manera general, los mayores resultados se encuentran en las muestras sintetizadas a 100 °C, lo que indica un mayor rendimiento hacia la formación de la hematita (Tabla 17)

**Tabla 17.** *Diseño de experimento Factorial 2<sup>3</sup> para la síntesis de hematita por calcinación de la goethita.*

Orden Estándar	Factor			Etiqueta	R <sub>Lab</sub> ± 300
	A (adim)	B (°C)	C (h)		
1	6	70	1	(1)	660
2	9	70	1	a	2754
3	6	100	1	b	17087
4	9	100	1	ab	56560
5	6	70	2	c	485
6	9	70	2	ac	1887
7	6	100	2	bc	109440
8	9	100	2	abc	64639
9	6	70	1	(1)	2370
10	9	70	1	a	359
11	6	100	1	b	90237
12	9	100	1	ab	1105
13	6	70	2	c	1092
14	9	70	2	ac	3524
15	6	100	2	bc	196975
16	9	100	2	abc	21307

Ahora bien, la estimación de los efectos de cada factor y el respectivo análisis de varianza, no se muestran para el índice de enrojecimiento, ya que el modelo presenta una desviación apreciable en la curva de probabilidad normal (Figura 24), varios valores se disponen perpendicularmente respecto a la línea recta; por lo tanto, la respuesta no sigue una distribución normal. Por otra parte, se observa que en la curva de residuos contra valores

ajustados (Figura 25), algunos de éstos convergen en un solo punto, concluyéndose que el supuesto de varianza constante no se cumple.

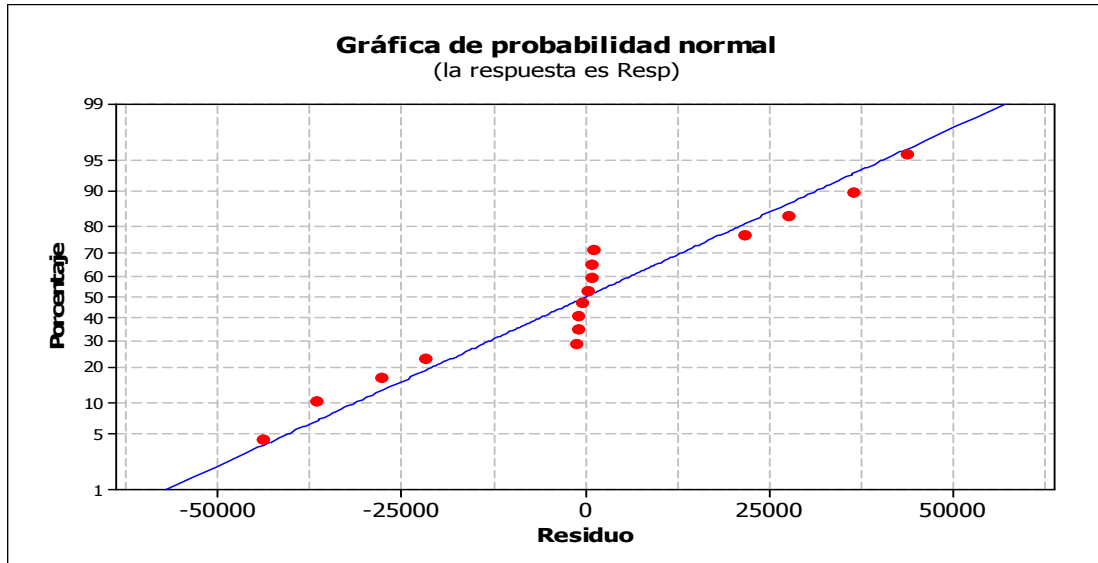


Figura 24. Gráfica de probabilidad normal para el diseño de síntesis de goethita determinado por su calcinación.

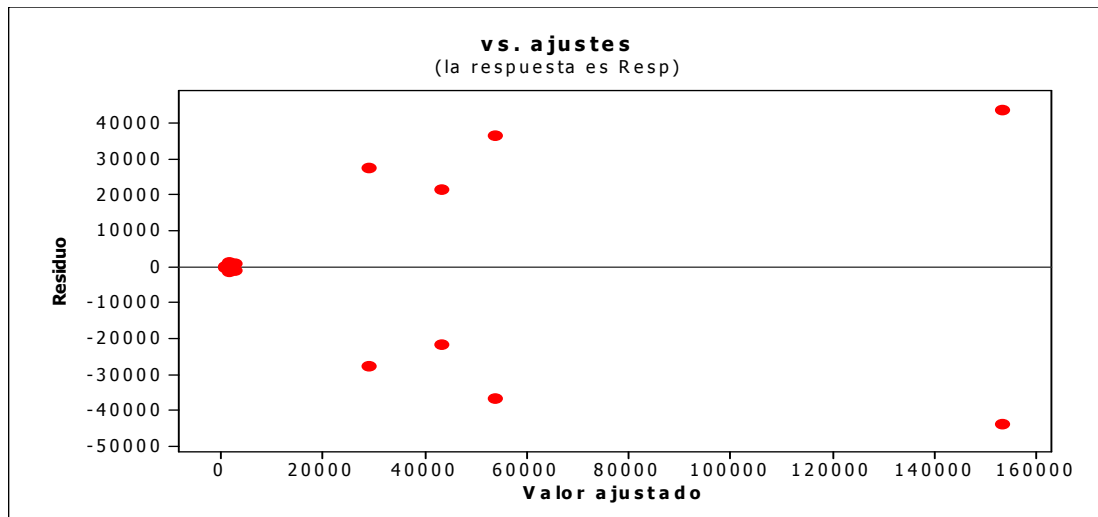
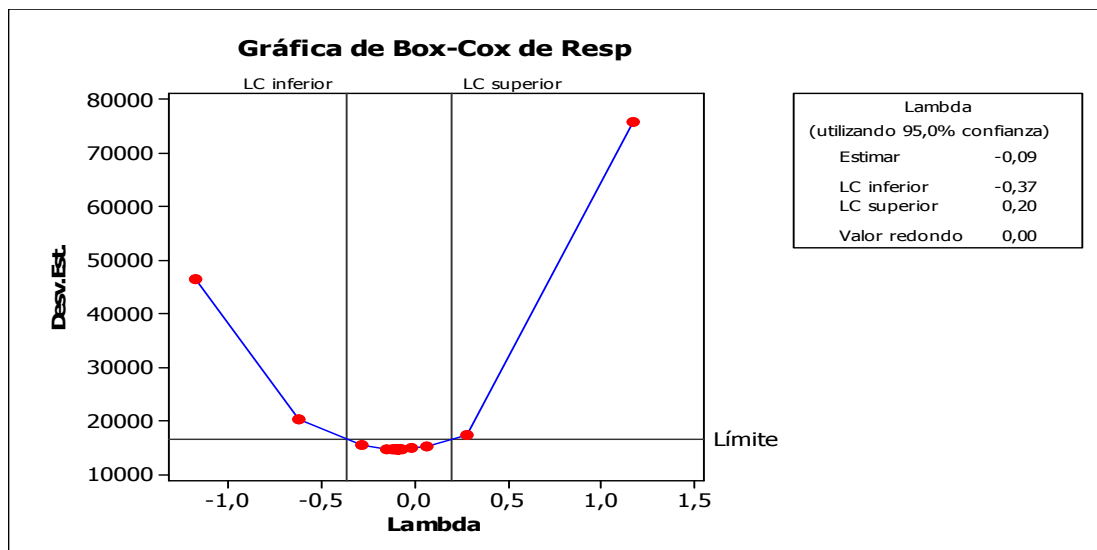


Figura 25. Residuos vs valores ajustados para el diseño de síntesis de goethita determinada por su calcinación.

Sin embargo, aunque esto no representa un problema, ya que, algunas variables no siguen una distribución normal e incluso los mencionados supuestos no deben cumplirse de manera estricta; esta

desviación podría deberse a que factores como el pH y tiempo sean realmente significativos (Gutiérrez y De La Vara, 2008), debido al uso de rangos muy reducidos. En este sentido, para estabilizar la varianza de la respuesta y ajustarla a una distribución de probabilidades, se aplicó la transformación de Cox-Box (Figura 26), obteniéndose como límites de confianza al 95 %  $\lambda = -0,37$  y  $\lambda = 0,20$ ; este intervalo no incluye el valor de  $\lambda = 1$  (que corresponde a la respuesta sin transformar), entonces se concluyó que los datos soportan la aplicación de una transformación (Montgomery, 2004). Por consiguiente, se utilizó el valor de  $\lambda = 0$ , es decir, los datos fueron convertidos mediante la expresión del logaritmo neperiano ( $\ln R_{Lab}$ ).



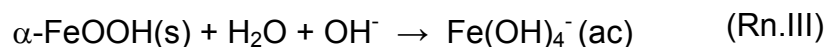
**Figura 26 Gráfica de Box-Cox para la respuesta de índice de enrojecimiento de la hematita obtenida por calcinación de la goethita.**

Mediante la transformación aplicada, se observó que los datos obtenidos se distribuyen según una distribución log-normal, la cual es encontrada con frecuencia para medidas de una serie de ejemplares (Miller y Miller, 2002) Los valores obtenidos mediante la transformación del índice de enrojecimiento (tabla 18), exhiben una tendencia similar a los datos iniciales de la mencionada variable respuesta, por lo tanto, las conclusiones derivadas de éstos, serán proporcionales al índice de enrojecimiento.

**Tabla 18.** *Diseño de experimento Factorial 2<sup>3</sup> para la síntesis de goethita determinada por su calcinación (aplicando transformación de Cox-Box, Ln(R<sub>Lab</sub>))*

Orden Estándar	Factor			Etiqueta	Ln [R <sub>Lab</sub> ] ± 0,005
	A (adim)	B (°C)	C (h)		
1	6	70	1	(1)	6,492
2	9	70	1	a	7,921
3	6	100	1	b	9,746
4	9	100	1	ab	10,943
5	6	70	2	c	6,185
6	9	70	2	ac	7,543
7	6	100	2	bc	11,603
8	9	100	2	abc	11,077
9	6	70	1	(1)	7,771
10	9	70	1	a	5,884
11	6	100	1	b	11,410
12	9	100	1	ab	7,008
13	6	70	2	c	6,996
14	9	70	2	ac	8,167
15	6	100	2	bc	12,191
16	9	100	2	abc	9,967

Los efectos principales y las interacciones estimadas (Tabla 19), indican que el efecto principal A que corresponde al pH, presenta una contribución negativa a la respuesta. Por lo tanto, se espera que al aumentar el pH inicial de la síntesis la cantidad de goethita sintetizada sea menor. Lo cual, se debe a la posible redisolución del pigmento. La FeOOH formada se transforma en Fe(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup>, que es una especie que predomina en un medio altamente alcalino (Khoiroh et al, 2013), el cambio químico se puede representar por la siguiente reacción:



**Tabla 19.** Efectos de los factores y suma de cuadrados estimados para el diseño factorial aplicado a la síntesis de goethita determinado por su calcinación (datos transformados)

<b>Término del modelo</b>	<b>Estimación del efecto <math>\pm 0,0001</math></b>	<b>Suma de cuadrados <math>\pm 0,0001</math></b>	<b>Contribución porcentual <math>\pm 0,01 \%</math></b>
A	-0,4855	0,9430	1,36
B	3,3733	45,5153	65,82
AB	-1,0035	4,0280	5,83
C	0,8191	2,6834	3,88
AC	0,4303	0,7405	1,07
BC	0,6135	1,5057	2,18
ABC	-0,3165	0,4008	0,58

Adicionalmente, los efectos B y C (temperatura y tiempo de reacción), presentan contribuciones positivas, lo cual es lógico, considerando el efecto de la temperatura sobre la cinética de la reacción, y del tiempo sobre la formación y crecimiento de los cristales (Gupta y Kamani, 2009). De la misma forma, se observa que la mayor contribución a la variabilidad de la respuesta es la temperatura (65,82 %).

Para verificar estadísticamente si los factores son significativos, se estableció el análisis de varianza (Tabla 20), donde puede inferirse que la temperatura (B), es el único factor que contribuye al índice de enrojecimiento del pigmento obtenido (por lo tanto, en la cantidad de óxido férrico producido). Ya que, el valor de la distribución  $F_0$  para ésta supera al obtenido a un 5 % de confianza ( $F_{0,05, 8, 1} = 5,32$ ), permitiendo rechazar la hipótesis nula ( $H_0$ ), establecida en el sistema de hipótesis (capítulo II). De manera análoga, se concluye con el estadístico valor-P, cuyo valor es 0,001 (menor a 0,05).



**Tabla 20.** *Análisis de varianza para los datos de síntesis de goethita determinado por su calcinación (datos transformados)*

<b>Fuente de variación</b>	<b>Suma de cuadrados ± 0,01</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Cuadrado medio ± 0,01</b>	<b>F<sub>0</sub></b>	<b>Valor P</b>
A	0,94	1	0,94	0,57	0,473
B	45,52	1	45,52	27,31	0,001
C	2,68	1	2,68	1,61	0,24
AB	4,03	1	4,03	2,42	0,1590
AC	0,74	1	0,74	0,44	0,5240
BC	1,51	1	1,51	0,90	0,3700
ABC	0,40	1	0,40	0,24	0,637
Error	13,33	8			
Total	69,15	15			

Por otra parte, el estadístico  $R^2$ -ajustada indica que el modelo explica un 63,85% de la variabilidad de la respuesta, mientras que la  $R^2$ -ordinaria es de 80,72% esta diferencia indica que se pueden eliminar factores del modelo para que ésta sea menos significativa. La  $R^2$  de la predicción es de 22,88 % por lo que sólo explica este porcentaje de la variabilidad de nuevas observaciones.

El supuesto de normalidad se verificó mediante la curva de probabilidad normal (Figura 27), en la que se observa un mejor ajuste a la línea recta con respecto a la respuesta no transformada, aunque se tienen dos valores a los extremos algo alejados de la curva, los cuales se pueden considerar puntos potencialmente atípicos, éstos corresponden a las experiencias 4 y 12 (orden estándar).

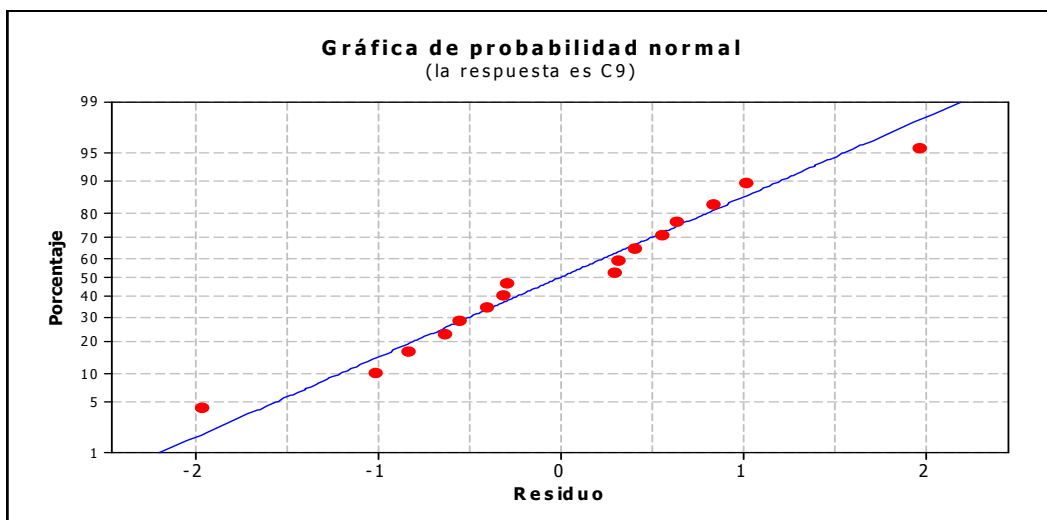


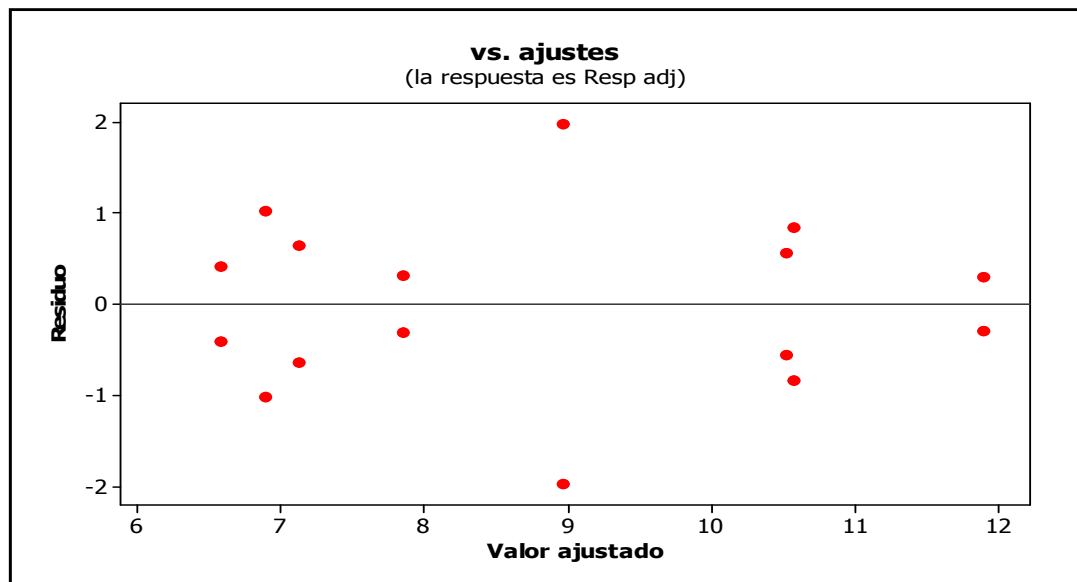
Figura 27. Curva de probabilidad normal para la respuesta transformada.

Para verificar la presencia de valores atípicos se utilizó el residual estandarizado (Tabla 21), donde se tiene que las corridas mencionadas (4 y 12), exceden las dos desviaciones estándar (un 87,5 % de los datos entran en el rango). Por lo tanto, son posibles puntos atípicos, ya que, según Montgomery (2004), al menos el 93,75 % deben estar dentro de la mencionada condición. Sin embargo, como no exceden las tres desviaciones estándar, se mantuvieron dentro del modelo.

**Tabla 21.** Residuales y residuales estandarizados para la síntesis de goethita determinado por su calcinación

Orden estándar	Respuesta $\pm$ 0,01	Valor ajustado $\pm$ 0,01	Residual $\pm$ 0,0001	Residual estandarizado $\pm$ 0,01
1	6,49	7,13	-0,6392	-0,7
2	7,92	6,90	1,0182	1,12
3	9,75	10,58	-0,8321	-0,91
4	10,94	8,98	1,9677	2,16
5	6,18	6,59	-0,4056	-0,44
6	7,54	7,85	-0,3123	-0,34
7	11,60	11,90	-0,2938	-0,32
8	11,08	10,52	0,5549	0,61
9	7,77	7,13	0,6392	0,7
10	5,88	6,90	-1,0182	-1,12
11	11,41	10,58	0,8321	0,91
12	7,01	8,98	-1,9677	-2,16
13	7,00	6,59	0,4056	0,44
14	8,17	7,85	0,3123	0,34
15	12,19	11,90	0,2938	0,32
16	9,97	10,52	-0,5549	-0,61

En cuanto al supuesto de varianza constante, se observa que la gráfica (Figura 28) mejora significativamente, respecto a los datos sin transformar (índice de enrojecimiento). Sin embargo, es posible la realización de cambios en el modelo para evitar la generación de patrones en el mismo, ya que esto indicaría problemas en la descripción de la variabilidad por parte del modelo.



**Figura 28. Residuales contra valores ajustados para la respuesta transformada.**

De acuerdo al análisis precedente, el valor de los estadísticos  $R^2$  indican que se pueden eliminar factores del modelo de la respuesta completo para mejorar su ajuste. Considerando esto, se utilizó un modelo reducido que sólo incluye a la temperatura (único factor significativo). Sin embargo, se debe comprobar que la calidad del modelo sea igual o mejor que el modelo completo.

La curva de probabilidad normal (Figura 29), muestra un comportamiento similar que la obtenida para el modelo de regresión completo (Figura 27); no obstante aun uno de los puntos se encuentra

alejado de la línea recta (corrida 12, según el orden estándar). Al analizar su residual estandarizado (Tabla 22), cuya magnitud es de -2,87, se puede inferir que un 93,75 % de los valores se encuentran dentro de dos desviaciones estándar (Montgomery, 2004), y ninguno excede las tres, por consiguiente, no existen valores atípicos.

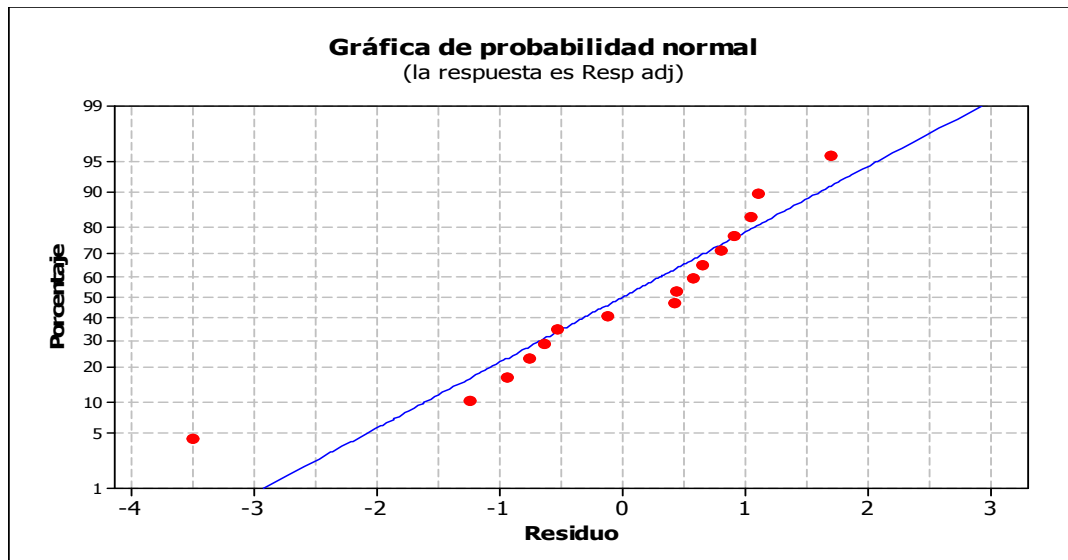


Figura 29. Curva de probabilidad normal para el modelo reducido de síntesis de goethita.

Tabla 22. Residuales y residuales estandarizados para el modelo reducido de síntesis de goethita

Orden estándar	Respuesta $\pm 0,01$	Valor ajustado $\pm 0,01$	Residual $\pm 0,0001$	Residual estandarizado $\pm 0,01$
1	6,49	7,12	-0,6276	-0,52
2	7,92	7,12	0,801	0,66
3	9,74	10,49	-0,747	-0,61
4	10,94	10,49	0,4500	0,37
5	6,18	7,12	-0,9352	-0,77
6	7,54	7,12	0,4228	0,35
7	11,60	10,49	1,1101	0,91
8	11,08	10,49	0,5835	0,48
9	7,77	7,12	0,6509	0,54
10	5,88	7,12	-1,2354	-1,02
11	11,41	10,49	0,9172	0,75
12	7,01	10,49	-3,4854	-2,87
13	7,00	7,12	-0,1240	-0,1
14	8,17	7,12	1,0474	0,86
15	12,19	10,49	1,6978	1,4
16	9,97	10,49	-0,5262	-0,43

En el mismo orden de ideas, los valores de los estadísticos  $R^2$ -predicción y  $R^2$ -ajustada, mejoran significativamente, ahora tienen valores 55,36 % y 63,38 % respectivamente. En otras palabras el modelo explica 63,38 % de la variabilidad de la respuesta, y un 55,36 de la variabilidad de nuevas observaciones. La disminución de la  $R^2$  ordinaria a 65,82% sólo indica la eliminación de los factores del modelo. Finalmente, se observa en el gráfico de residuales contra valores predichos (Figura 30) un comportamiento más apropiado, el único punto que se encuentra alejado es el número 12.

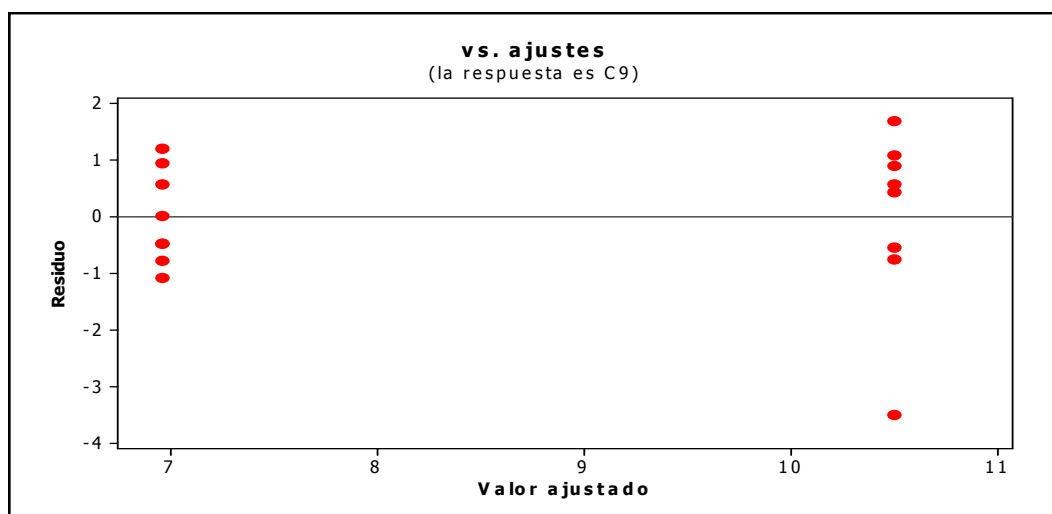


Figura 30. Residuales contra valores ajustados para modelo reducido de síntesis de goethita.

El modelo reducido, cuenta con los siguientes coeficientes  $\beta_0 = -0,75114$  para el término independiente y  $\beta_1 = 0,112442$  para la temperatura. Es importante resaltar que, aunque para los niveles analizados se obtuvo una contribución muy pequeña del pH y el tiempo, estos factores no necesariamente son poco significativos para rangos más amplios. Probablemente, se debe incrementar el periodo de tiempo en la reacción para observar una mayor variabilidad, y facilitar la maduración de los cristales del pigmento.

En cuanto al pH, se observó que este parámetro se incrementó a valores comprendidos entre 9-11, al finalizar la reacción, generándose condiciones alcalinas capaces de disolver parte de la goethita. Finalmente, en base al modelo obtenido se trabajaron con la condición de temperatura que produjo un mayor rendimiento; el tiempo y el pH se fijaron en el nivel inferior, obteniéndose pH 6, 100 °C y 1 h de reacción.

## b) Síntesis de hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ )

### b.1) Caracterización por FT-IR

Para analizar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la síntesis de la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), la reacción representada en la Rn. II, se realizó a las temperaturas de 700 y 800 °C, y se identificó mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), obteniéndose los espectros (Figura 31).

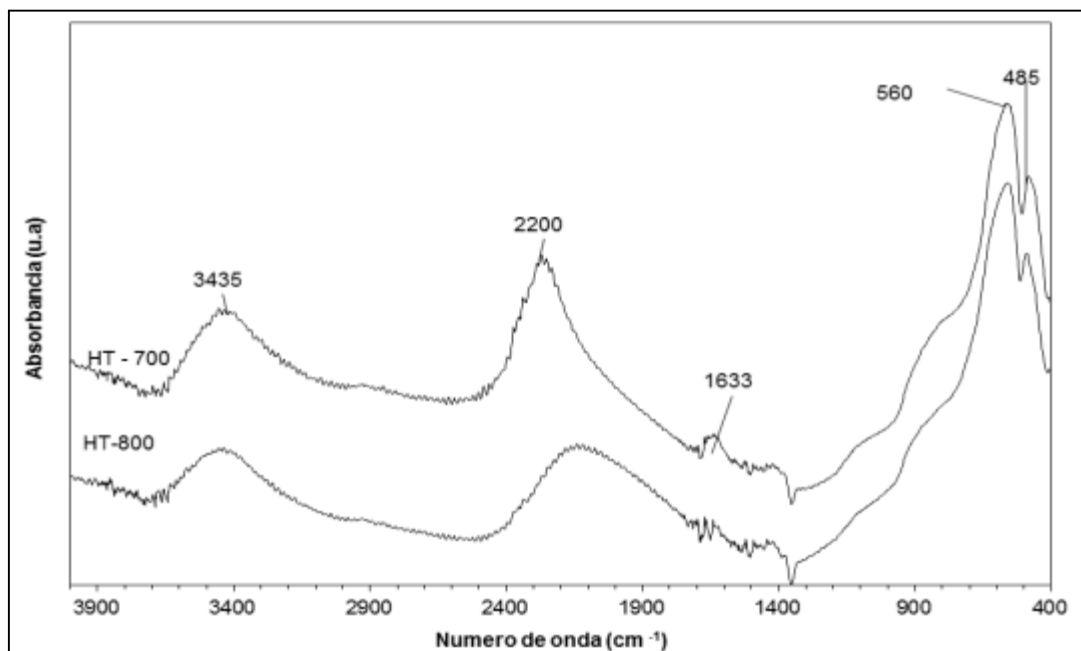


Figura 31. FT-IR de las hematitas sintetizadas a diferentes temperaturas de calcinación.

La banda de absorción exhibida a  $3435\text{ cm}^{-1}$ , se debe a las vibraciones de extensión de los grupos OH superficiales enlazados al hidrógeno (Gotic y Music, 2007, y Cornell y Schwertmann, 2003); asimismo la observada a  $1633\text{ cm}^{-1}$  se asoció al modo flexión de las moléculas de agua (White, 1971). Las mostradas alrededor de  $560$  y  $485\text{ cm}^{-1}$  se relacionaron a los modos de flexión Fe-O y Fe-O-Fe en la hematita, recordando su sensibilidad al tamaño de partícula y forma del sólido (Wentao, 2013 y Cornell y Schwertmann, 2003). Es importante considerar que, estas bandas pueden ser solapadas por aquella relacionada al modo de extensión Al-O en la alúmina (Morgan, 2011), que contamina al óxido férrico, ya que está presente en la materia prima (lodo rojo).

Posteriormente, la goethita ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), fue deshidratada en una atmósfera reductora de hidrógeno a fin de obtener la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Rn. IV). Para determinar el efecto de temperatura sobre la síntesis de este sólido, se realizó la reacción a  $300$  y  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . El espectro FT-IR obtenido (Figura 32), permitió identificar el producto.



Las bandas exhibidas alrededor de  $3400$  y  $1639\text{ cm}^{-1}$ , se atribuyen a los grupos OH absorbidos y a las vibraciones de extensión de las moléculas de agua, como se discutió en la sección precedente. La situada a  $1058\text{ cm}^{-1}$ , es originada por los grupos sulfato absorbidos en el sólido (Gotic y Music, 2007). La banda ancha observada a  $592\text{ cm}^{-1}$ , se puede deber a los modos de vibración Fe-O-Fe en la magnetita (Andrade et al, 2009 y Gotic y Music, 2007). Finalmente, la banda mostrada en  $484\text{ cm}^{-1}$ , para el óxido de hierro sintetizado a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , se asocia a modo de flexión Fe-O en la hematita. (Wentao, 2013 y, Cornell y Schwertmann, 2003). La banda situada alrededor de  $2000\text{ cm}^{-1}$ , se deben interferencias en el equipo.

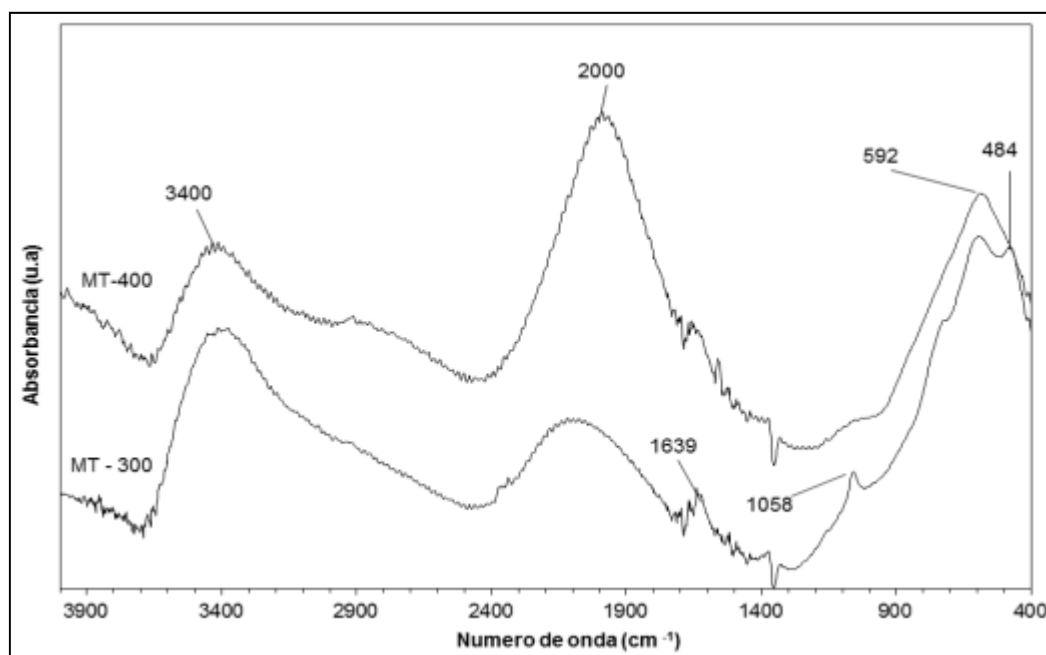
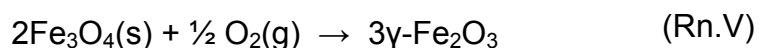
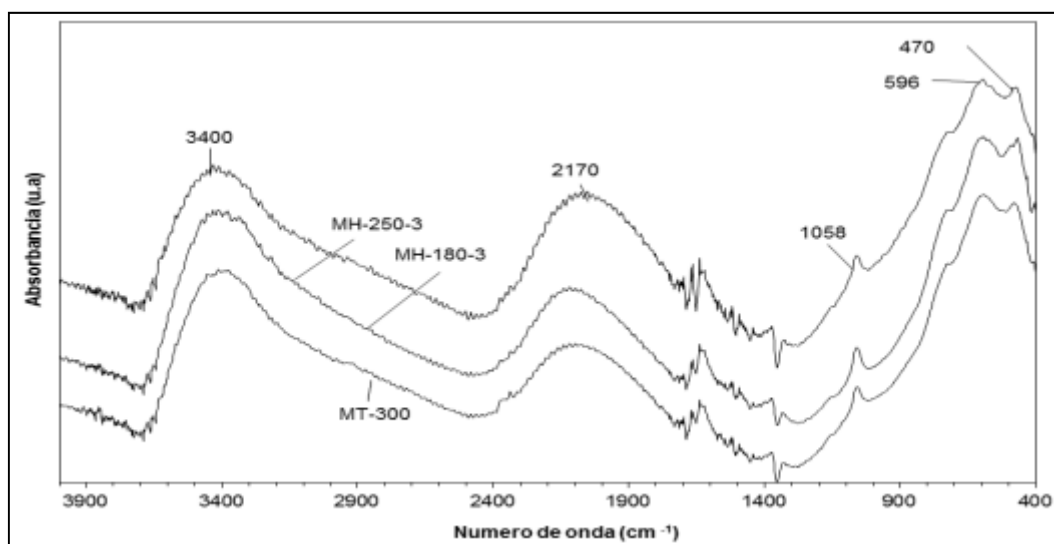


Figura 32. FT-IR de las magnetitas sintetizadas a diferentes temperaturas.

La hematita observada en la muestra obtenida a 300 °C, se pudo formar durante la síntesis de goethita como hidrohematita (Cornell y Schwertmann, 2003), ésta pudo permanecer sin reaccionar completamente a la mencionada temperatura quedando como traza. Luego este producto fue calentado a 180 °C y 250 °C, a fin de permitir la oxidación de la magnetita a maghemita (Rn. V). En los espectros obtenidos (Figura 33), no se observaron cambios significativos, por lo que se puede inferir que a esta condición no hay una conversión apreciable para el óxido.

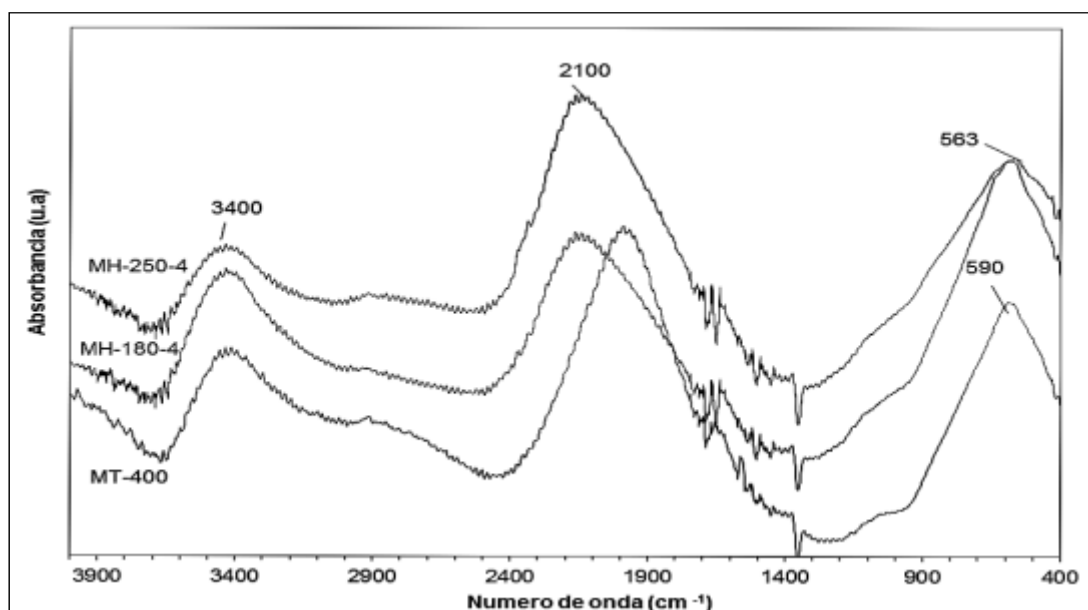






**Figura 33. FT-IR de las maghemitas sintetizadas a diferentes temperaturas, obtenidas a partir de la magnetita sintetizada a 300 °C.**

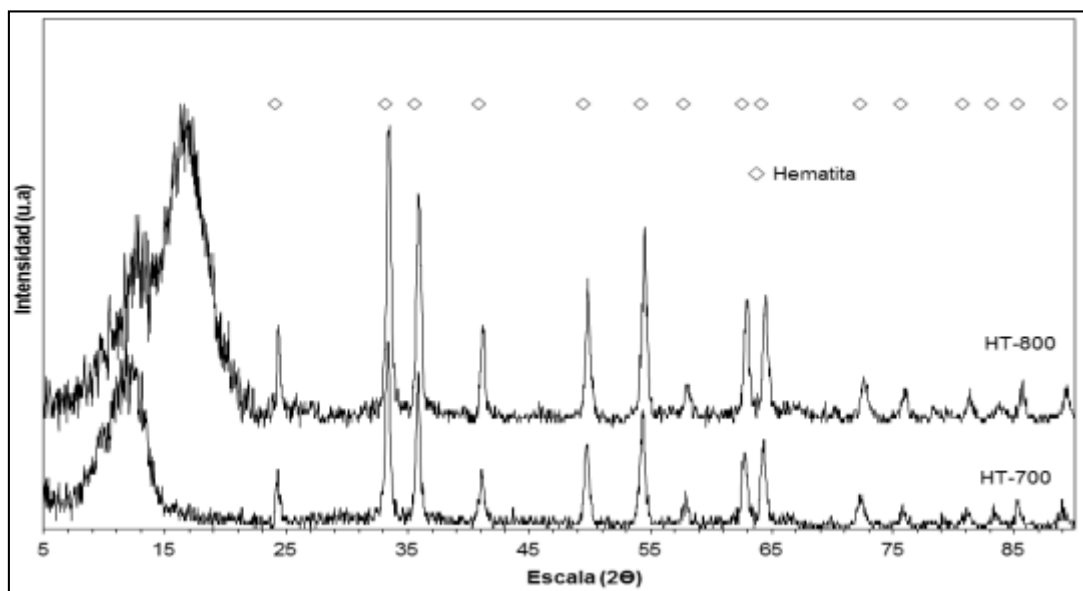
En el mismo orden de ideas, la magnetita obtenida a 400 °C, se sometió a temperaturas de 180 y 250 °C, el espectro FT-IR de éstas (Figura 34), muestra un desplazamiento en la banda exhibida a 592 cm<sup>-1</sup> a 563 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a la deformación  $\nu(\text{Fe-O})$  en los sitios octaédricos de la maghemita (The Royal Society of Chemistry, 2011).



**Figura 34. FT-IR de las maghemitas sintetizadas a diferentes temperaturas, obtenidas a partir de la magnetita obtenida a 400 °C.**

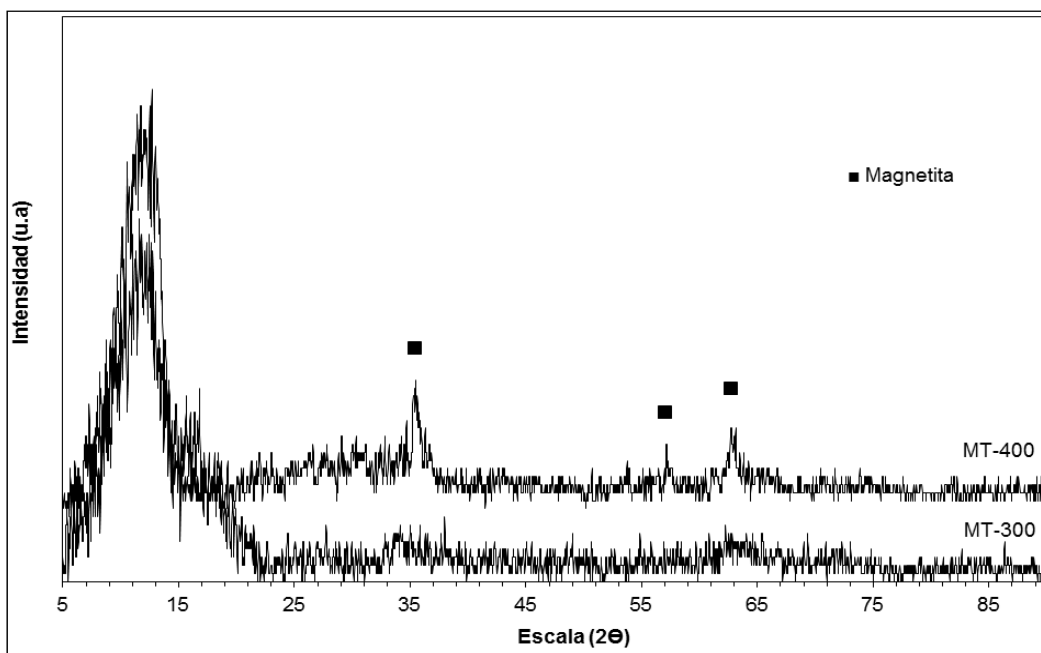
### b.3) Caracterización por rayos X

El patrón de difracción de rayos X, para las hematitas sintetizadas a 700 y 800 °C (Figura 35), exhibe dieciséis picos que al ser comparadas con las distancias interplanares y valores de dos theta del estándar (COD: 9015065), confirman la presencia del mencionado óxido férrico, cuyo pico más intenso corresponde a 33,2° ( $d = 2,5124$ ). Se observa que el sólido presenta buena cristalinidad, y las fases son más intensas a 800 °C.



**Figura 35. Difractograma de rayos X para las hematitas sintetizadas a diferentes temperaturas de calcinación.**

Por otra parte, los óxidos obtenidos al reducir la hematita a 300 °C presenta un patrón de difracción (Figura 36), que no muestra las fases presente, factor que puede ser atribuido a la poca cristalinidad del sólido y al reducido tamaño de los cristales (Glasby, 1977). Mientras que, la sintetizada a 400 °C presentó las líneas características de la magnetita (COD: 9002317), en los siguientes valores de dos theta y de las distancias interplanares 35,45; 2,5278, 57,25, 1,6134 y 62,66; 1,4820 (Figura 45, anexo A).

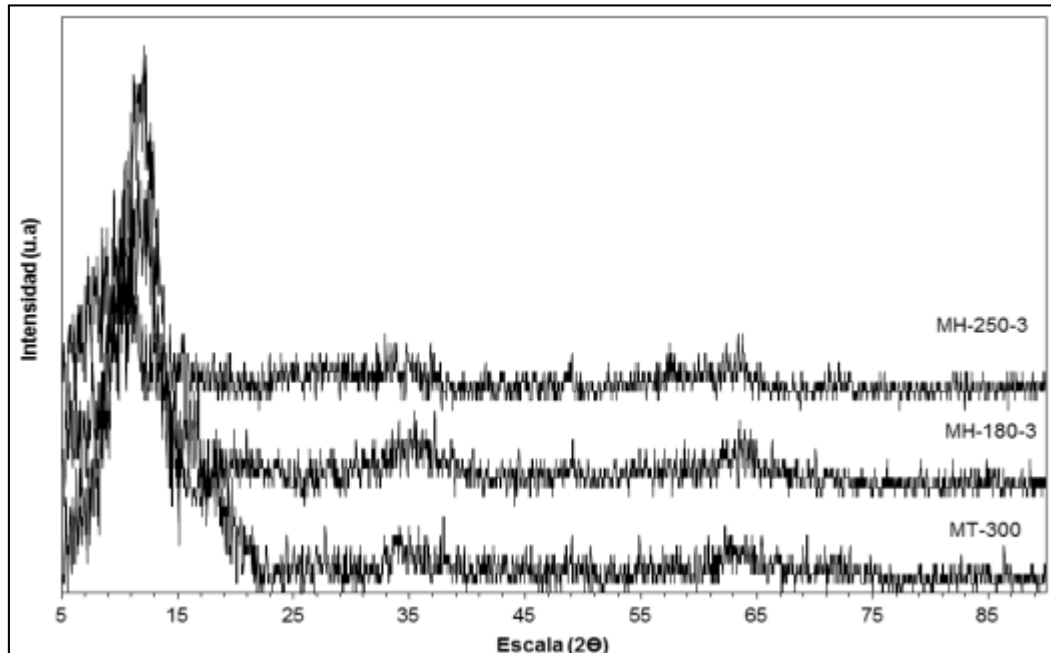


**Figura 36. Difractograma de rayos X para las magnetitas sintetizadas a diferentes temperaturas.**

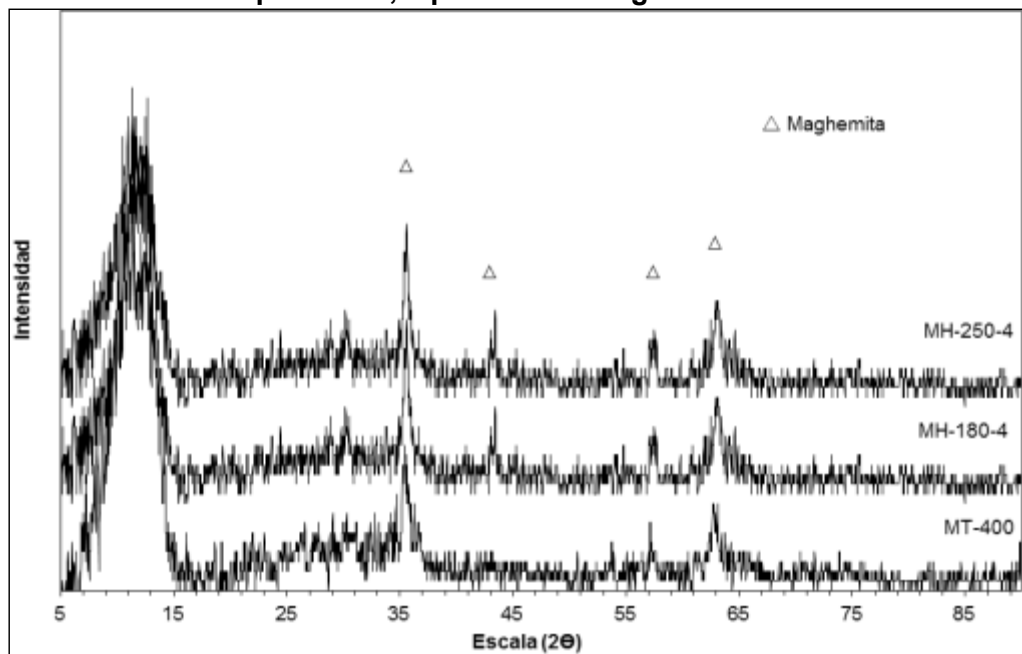
La magnetita sometida a temperaturas de 180 y 250 °C, mostró un patrón de difracción (Figura 37), similar al de su precursor a 300 °C. Por lo que no se pudo distinguir las fases presentes, lo que puede atribuirse a defectos en la estructura del sólido y al tamaño de las partículas, tal como se discutió en la sección anterior. En este sentido, se considera que la cristalinidad de la magnetita afecta las características de la maghemita que puede producirse al oxidarla.

Por otra parte, para la magnetita sintetizada a 400 °C, se observó que después de la reacción a 180 y 250 °C (Figura 38), se mostró una nueva fase entre 43,02 y 43,79 (2θ). Además, se pudo evidenciar un desplazamiento apreciable en los valores correspondientes a los picos. Al compararlo con el estándar (COD: 9006316), se evidenció la presencia de la maghemita (35,90;  $d=2,5116$ ; 43,45;  $d=2,0825$ , 57,62;  $d=1,6036$ ; 63,15;  $d=1,4725$ ). Es importante destacar la similitud entre los patrones de difracción de los

estándares para la magnetita y la maghemita, cuyas fases más intensas están situadas en  $35,46^\circ$  y  $35,90^\circ$  respectivamente (Figura 45, anexo A).



**Figura 37.** Difractograma de rayos X para las maghemitas sintetizadas a diferentes temperaturas, a partir de la magnetita obtenida a 300 °C.



**Figura 38.** Difractograma de rayos X para las maghemitas sintetizadas a diferentes temperaturas, a partir de la magnetita obtenida a 400 °C.

### b.3) Caracterización por reflectancia difusa (ERD)

El espectro de reflectancia difusa para los óxidos de hierro sintetizados (Figura 39), se muestra el aumento de la reflectancia para todas las muestras cuando la luz va desde el azul (~450 nm) hasta el rojo (~650 nm) (Torrent y Barrón, 2002). Además se observa que la magnetita obtenida a 400 °C (MT-400), presenta una tendencia casi constante en la región visible. En este sentido, se puede destacar que las muestras MT-300, MH-180-3 y 250-3, presentan un comportamiento similar, es posible que el pequeño tamaño de los cristales (Figura 37), influye en la calidad de los espectros obtenidos (Pike Technologies, s.f). Finalmente, para las hematitas (HT-700 y HT-800), se presenta un mayor incremento en la región roja del espectro.

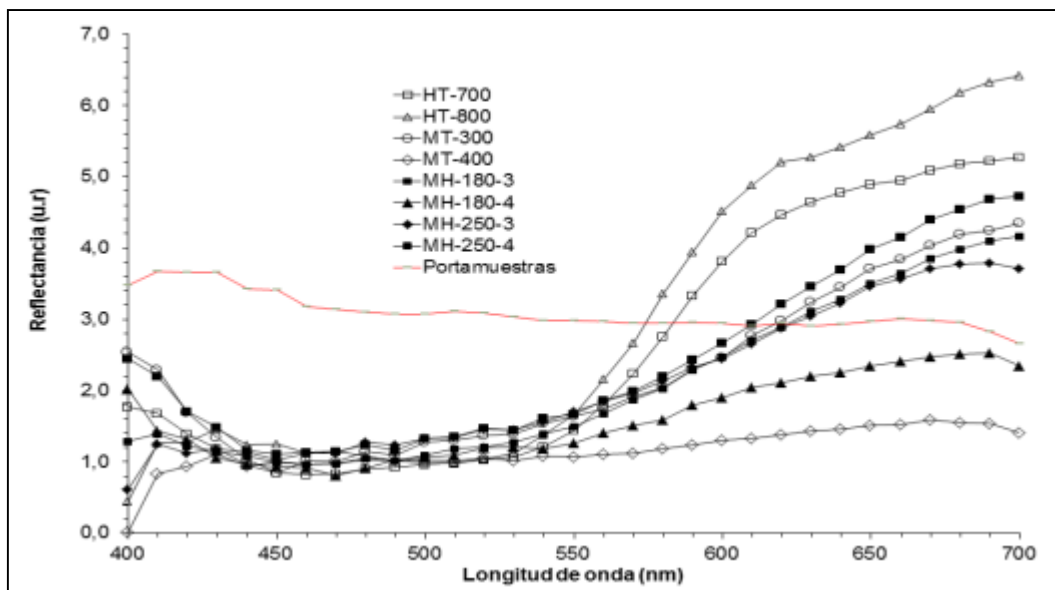
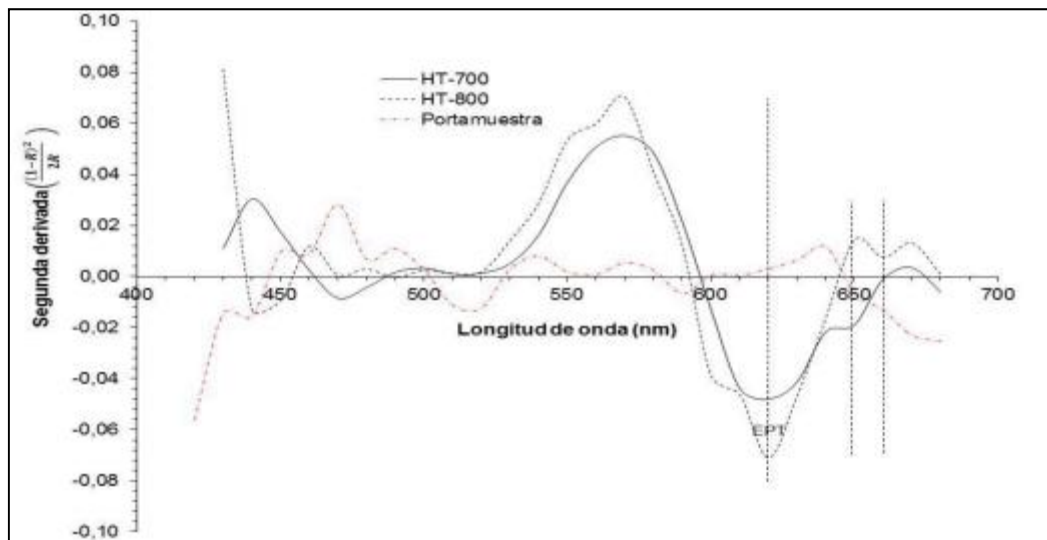


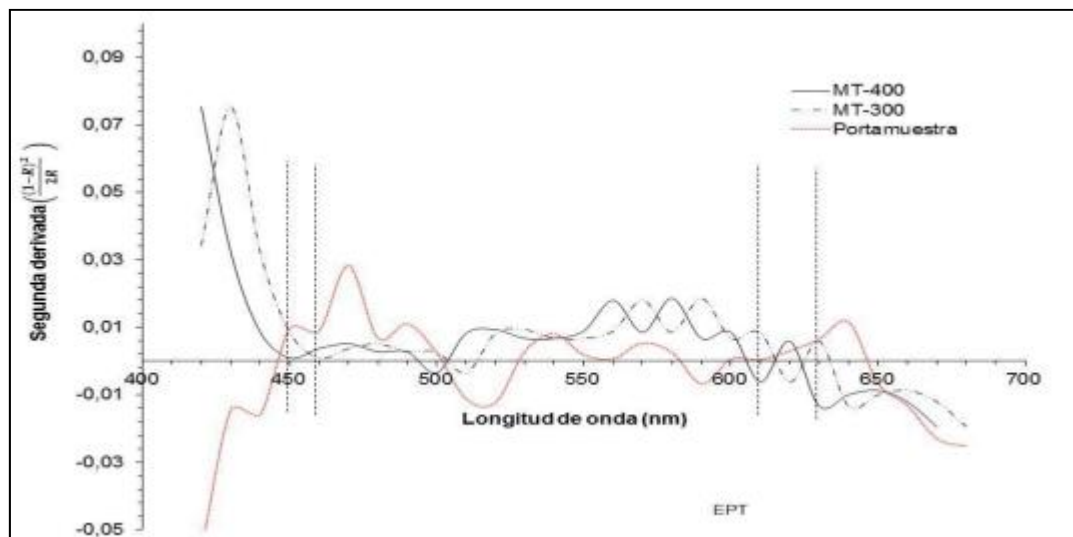
Figura 39. Espectro de reflectancia difusa para los diferentes óxidos de hierro sintetizados.

Al respecto de la segunda derivada de la ecuación de Kubelka-Munk (Figura 40), se destacan las bandas correspondientes a las transiciones electrónicas de la hematita a 470 nm y 620 nm (EPT), tal como se discutió durante el análisis del diseño de síntesis de goethita. En el caso de la

magnetita (Figura 41), no existen transiciones electrónicas en la región de 400 a 700 nm; sólo presenta dos bandas características a 300 y 1400 nm, debidas a la transición de campo cristalino (Cornell y Schwertmann, 2003) las exhibidas a 450-460 nm y 610-630 nm, se pueden atribuir a la presencia de trazas de hematita (Figura 33) o la interferencia de los metales como el cromo provenientes del lodo rojo.

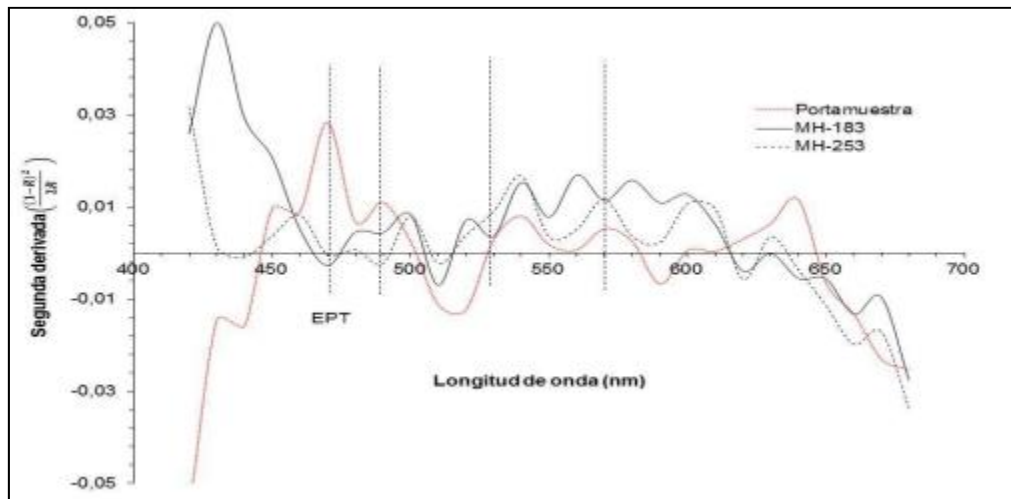


**Figura 40. SD de la función de remisión para las hematitas sintetizadas a diferentes temperaturas de calcinación.**

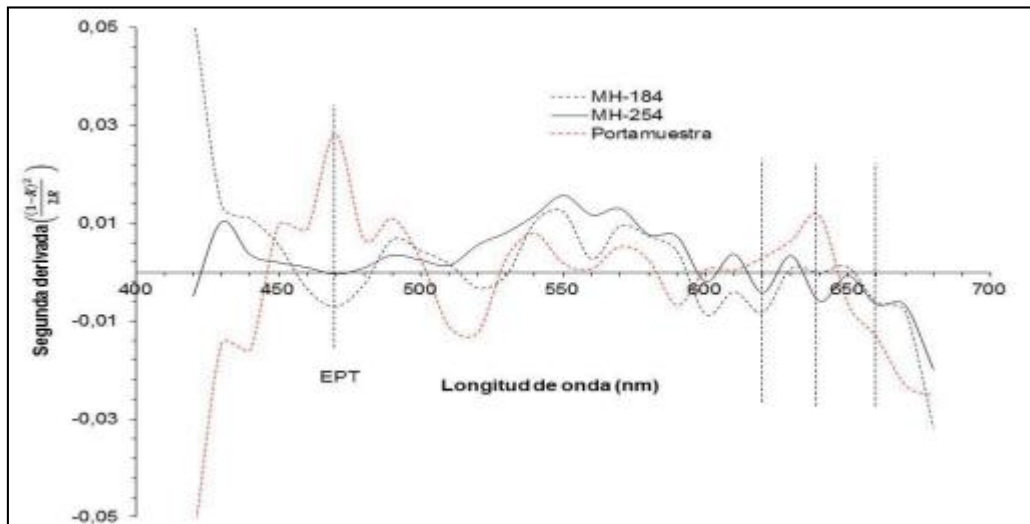


**Figura 41. SD de la función de remisión para las magnetitas sintetizadas a diferentes temperaturas de calcinación.**

La parametrización de las curvas resultantes para las maghemitas (Figuras 42 y 43) permiten identificar el EPT ( $2\ (^6A_1) \rightarrow 2[{}^4T_1({}^4G)]$ ) correspondiente al mencionado óxido entre 470 – 490 nm (Scheinost et al, 1998). Las bandas exhibidas a mayores valores de longitud de onda, se pueden atribuir a las trazas de hematita (~630 nm), y a las impurezas presentes en el lodo rojo, que contaminan al óxido férrico sintetizado.



**Figura 42.** SD de la función de remisión para las maghemitas sintetizadas a diferentes temperaturas, a partir de la magnetita obtenida a 300 °C.



**Figura 43.** SD de la función de remisión para las maghemitas sintetizadas a diferentes temperaturas, a partir de la magnetita obtenida a 400 °C.

#### b.4) Caracterización colorimétrica

Al realizar un análisis a los atributos de color en el espacio CIEL\*a\*b\*, para las muestras de los óxidos sintetizados (Tabla 23), se observa que todas las muestras presentan valores de luminosidad (L\*) que se encuentran por debajo de los obtenidos para los estándares; lo cual se atribuye a la presencia de impurezas provenientes de la materia prima, como el cromo, manganeso y cobre; que producen desplazamientos positivos en el par de transición electrónico (EPT) (Cornell y Schwertmann, 2003). Adicionalmente, afectan los atributos a\* y b\* (Torrent y Barrón, 2002).

**Tabla 23.** *Coordenadas en el espacio CIEL\*a\*b\* para las hematitas, magnetitas y maghemitas sintetizadas y los estándar*

Identificación	L* ± 0,01	a* ± 0,01	b* ± 0,01
HT-700	15,75	14,55	12,01
HT-800	17,34	15,96	11,63
MT-300	14,48	7,60	7,54
MT-400	10,00	2,17	2,04
MH-180-3	15,09	8,18	6,95
MH-250-3	12,11	5,37	5,51
MH-180-4	14,69	6,17	7,92
MH-250-4	13,97	8,15	7,77
Hematita <sup>+</sup> (estándar)	37 (25-45)	21,55 (8,40-22,87)	19,40 (3,23-35,22)
Maghemita <sup>+</sup> (estándar)	20 (25-37)	7,49 (7,27-7,42)	18,54 (13,12-22,83)

<sup>+</sup>: Adaptado de Cornell y Schwertmann, 2003. Los valores entre paréntesis corresponden a la desviación recomendada del valor promedio, los valores fueron transformados desde el espacio CIEL\*C\*H\*

En el caso de la hematita (Figura 54, anexo D), se tiene que los atributos a\* y b\*, se encuentran dentro del rango del estándar, asimismo se tiene que a 800 °C el sólido presenta un tono ligeramente más rojo y más



amarillento que la obtenida a 700 °C. El índice de enrojecimiento determinado para cada una es de 14974 y 9970 adim, respectivamente, lo que indica que a 700 °C se obtiene una mayor cantidad de hematita, en base a esto se establece que entre estas condiciones la más apropiada para la reacción es la primera.

En el mismo orden de ideas, se consideró que la mejor condición de síntesis de la magnetita (Figura 55, anexo D) es de 400 °C, a pesar de no tenerse un estándar de comparación en los espacios de color, en esta condición se obtuvo el óxido de hierro con los valores de luminosidad, tonalidad rojiza y amarillenta más bajos. Finalmente, las maghemitas sintetizadas (Figura 56, anexo D) presentan bajos valores de tonalidad amarilla ( $b^*$ ), en todos los casos; mientras que las muestras MH-180-3 y 180-4 presentan valores de tonalidad rojiza ( $a^*$ ) que superan ligeramente al estándar (las restantes se encuentran por debajo), estos resultados se pueden deber a la presencia de magnetita mezclada con la maghemita, De acuerdo a Schwertmann y Cornell (2006), las magnetitas parcialmente oxidadas también presentan tonos oscuros. Por lo tanto, la mejor condición se seleccionó en base a los resultados obtenidos mediante los análisis de DRX y FT-IR, de los cuales se desprende que la mejor condición para la reacción es 250 °C.

En resumen, los pigmentos obtenidos presentan patrones de difracción de rayos X (DRX) con picos ligeramente anchos, lo cual se puede deber a su poca cristalinidad, presencia de impurezas y tamaño de partícula pequeño (Legodi y De Waal, 2006 y Glasby, 1977). A las condiciones seleccionadas en el análisis precedente, se obtuvieron pigmentos con tamaños de partícula menor a 1  $\mu\text{m}$  (Tabla 24); de acuerdo con Legodi y De Waal (2006) y Lambourne y Strivents (1999), pigmentos con estas características, normalmente, muestran buenas propiedades que incluyen

alta intensidad de color y absorción de aceite, que son de gran importancia en la formulación de pinturas.

**Tabla 24.** Tamaños de partícula estimados para los pigmentos sintetizados a las condiciones seleccionadas mediante el método de Scherrer.

Muestra	$d_{hkl} \pm 0,00001 \text{ \AA}$	Plano			Tamaño de partícula $\pm 0,001 \text{ \mu m}$
		h	k	l	
1	2,68796	1	0	1	0,026
16	2,69432	1	0	1	0,028
HT-700	2,68256	1	0	1	0,022
MT-400	2,53108	3	3	1	0,056
MH-254	2,49299	3	3	1	0,027

## CONCLUSIONES

1. El lodo rojo posee una composición mineralógica compleja, constituida principalmente por gibbsita ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), óxidos de hierro ( $\alpha\text{-FeOOH}$  y  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), sílice ( $\text{SiO}_2$ ), y otras impurezas que influyen en el proceso de lixiviación del hierro presente en él.
2. Se logró realizar el proceso de extracción de hierro (III), desde el lodo rojo, observándose una disminución del color característico de la hematita presente en el mismo; además se determinó la presencia del ion metálico en la solución acuosa.
3. Al analizar el efecto de los factores principales, se evidenció que la concentración de ácido sulfúrico (%v/v), la temperatura de digestión contribuyen positivamente a la extracción del hierro presente en el lodo rojo; así como también la interacción de cuarto orden (concentración-tiempo-relación sólido/líquido-temperatura). Sin embargo, la de segundo orden (relación sólido/líquido-temperatura) presentó un efecto negativo.
4. Debido al aporte de la interacción de cuarto orden en la variabilidad de la cantidad de hierro extraído, se consideró conservar el modelo de regresión completo para el análisis de la mencionada variable respuesta. El cual se consideró un buen descriptor de su variabilidad y es un excelente predictor.
5. La condición seleccionada, a partir del diseño de experimentos, como la más apropiada para realizar el proceso de extracción de hierro es 30 %v/v de ácido sulfúrico, 3 horas de reacción, relación sólido a líquido 1/30 g/mL y una temperatura de 100 °C.

6. Se logró sintetizar los diferentes pigmentos de óxido de hierro: goethita, hematita, magnetita y maghemita, a partir del lodo rojo generado por la empresa CVG Bauxilium C.A; cuya presencia se comprobó mediante su patrón de difracción de rayos X, su vibraciones moleculares en el infrarrojo y sus transiciones electrónicas en la región visible.
7. La temperatura tiene un efecto positivo sobre el índice de enrojecimiento de goethita calcinada a 750 °C, siendo el único factor significativo del modelo; por lo tanto, se seleccionó un modelo de regresión reducido ( $\text{Ln}[R_{ab}] = 0,112442 - 0,75114B$ ) para analizar el proceso de síntesis de goethita.
8. Las condiciones seleccionadas, a partir del diseño de experimentos, para realizar la síntesis de goethita son: pH 6, tiempo de reacción de una hora, y la temperatura de reacción de 100 °C.
9. La temperatura más apropiada para la síntesis de la hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), es 700 °C; mientras que, para la magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) y la maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) son 400 °C y 250 °C, respectivamente.
10. Los pigmentos de óxido de hierro, sintetizados a partir del lodo rojo, a pesar de presentar valores de luminosidad ligeramente inferior al estándar ( $L^*$ ); podrían presentar buenas características para la formulación de pinturas como intensidad de color y absorción de aceite gracias a su tamaño de partícula pequeño.

## RECOMENDACIONES

1. Evaluar el efecto del método de síntesis de la goethita sobre las características de los otros pigmentos, a fin de obtener precursores con diferente grado de cristalinidad.
2. Establecer otros rangos de tiempo y pH en el proceso de síntesis de goethita, a fin de cubrir intervalos más amplios que permitan establecer el efecto de estas variables sobre la respuesta.
3. Evaluar la síntesis de magnetita, mediante el proceso de calcinación reductiva del lodo rojo generado por la empresa CVG Bauxilium.
4. Realizar las pruebas de aplicabilidad a los pigmentos obtenidos mediante los procedimientos realizados en la presente investigación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andrade, A.L., Souza, D.M., Pereira, M.C., Fabris, J.D., Domingues, R.Z (2009). Synthesis and characterization of magnetic nanoparticles coated with silica through a sol-gel approach. *Cerâmica*, 55, 420 – 424.
- Arias, F. (2006). *El Proyecto de investigación – introducción a la metodología científica* (5ta ed). Caracas, Venezuela.:Episteme.
- Barrón, V y Torrent, J. (1986). Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. *Eur. J. Soil. Sci.*, 37, 449-510.
- Becker, A., Bismayer, U., Epple, M., Fabritius, H., Hasse, B., Shi, J., Ziegler., A (2003). Structural characterization of X-ray amorphous calcium carbonate (ACC) in sternal deposits of the crustacea *Porcellio Scaber*. *Dalton Trans*, 4, 551-555.
- Bretto, P. (2016). *Evaluación de catalizadores como/niobia-alúmina (sílica) en el hidrotreamiento de una carga de LCO, enfocados hacia reacciones de hidrosulfuración e hidrogenación*. Tesis de maestría no publicada. Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela.
- Buxbaum, G. (1998). Industrial inorganic pigments (2da ed.). Alemania.: WILEY-VCH.
- Calvo, J. (2011). Pinturas y Recubrimientos: Introducción a su tecnología. [Libro en línea]. Recuperado el 11 de febrero de 2014 de: <https://books.google.co.ve>
- Chacón, M. (2008). *Propuesta de procedimiento físico para el tratamiento del hidróxido de sodio en desechos industriales. Caso: CVG Bauxilum* Tesis

de maestría no publicada. Universidad Nacional Experimental de Guayana, Ciudad Guayana, Venezuela.

Cornell, R., y Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides* (2da ed). Alemania.: Wiley – VCH

*Crystallography Open Database (COD)*. Recuperado el 15 de febrero de 2016 de: <http://www.crystallography.net/>

Debadatta, D y Pramanik, K. (2013). A study on chemical leaching of iron from red mud using sulphuric acid. *Res. J. Chem. Environ.*, 7 (7), 50-56

Epikhin, A.N. y Krylova, A.V. (2003). Preparation of iron oxide pigments for mineral paints from solid iron-containing waste. *Russ. J. Appl. Chem*, 76(1), 20-22.

Galarraga, R., Carneiro, R., Nguyen, G. (2002). CVG-Bauxilum red mud neutralization. *Light Metals*. Sesiones técnicas presentadas por el comité del aluminio de la Sociedad de Minerales, Metales y Materiales (TMS, siglas en Inglés). Warrendale, Pensilvania, 133 – 140.

Garza, J. (2013). Aplicación de diseño de experimentos para el análisis de secado de un producto. *Innovaciones de Negocios*, 10(19), 145 – 158.

Glasby, G.P. (Editor) (1977). *Marine manganese deposits*. Recuperado el 10 de enero de 2015 de: <https://books.google.co.ve/>

Gotic, M. y Music, S. (2007). Mossbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO<sub>4</sub> solutions. *J. Mol. Struct*, 834, 454 – 453.

- Gupta, M. y Kamani P. (2009). Synthesis of iron oxide yellow and red by using waste pickled liquor and to study the behavior of growth of nuclei, free acid and iron during reacting. *Paintindia*, 59(3), 105-114.
- Gutiérrez, H. y De La Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* (2da ed), Caracas, Venezuela.: Mc Graw Hill.
- Harris, D. (2006). *Análisis químico cuantitativo* (3ra ed). Caracas, Venezuela.: Editorial Reverté, S.A.
- HunterLab the world's true measure of color. Recuperado el 06 de febrero de 2016 de: <http://www.hunterlab.com/es>.
- Khoiroh, M., Diah, M., Akhmad, S., Bambang, I. (2013). Synthesis of hematite pigments ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) by thermal transformations of FeOOH. *Pure Appl. Chem.*, 2(1), 27 – 34.
- Khuhnel, R. A., Roorda, H. J., Steensma J. J. (1975). The crystallinity of minerals---a new variable in pedogenetic processes: a study of goethite and associated silicates in laterites. *Clays Clay Miner.*, 23 (5), 349 – 354.
- Law.Resource.Org. *Bulk Access to Primary Legal Materials*. Recuperado el 09 de febrero de 2016 de:  
<https://law.resource.org/pub/.../cie.15.2004.tables.xls>
- Lambourne, R. y Strivens, T (1999). *Paint and surface coatings – theory and practice* (2da ed). Cambridge, Inglaterra.: Woodhead Publishing Ltd..
- Legodi, M.A. y De Waal, D. (2006). The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes Pigments*, 74, 161 – 168.



- Linares, D. (2011). *Determinación de la resistencia al amarillamiento del clear mitsubishi (MMC), propuesto en la empresa Dupont Performance Coatings de Venezuela S.A.* Informe de pasantía. Recuperado el 20 de diciembre de 2014 de: <http://portal.facyt.uc.edu.ve/>
- Liu, Q. S., Torrent, J., Barrón, V., Duan, Z.Q., Bloemendal, J. (2011). Quantification of hematite from the visible diffuse reflectance spectrum: effects of aluminum substitution and grain morphology. *Clay Miner*, 46, 137 – 147.
- Liu, Z., Kai, Z., Wei Z., Ying, L. (2008). Effect of temperature on iron leaching from bauxite residue by sulfuric acid. *Bull Environ Contam Toxicol*, 82, 55–58.
- Magalhães, E.M., Macêdo, E.N., Quaresma, D.D., Souza, J.A.d.S y Quaresma, J.N.N. (2012). *Extraction of iron oxide and concentration of titanium compounds in red mud*, en Congreso del 2012 de la EPD (eds. L. Zhang, J.A. Pomykala y A. Ciftja), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, N.J, USA, 345 - 352.
- McCabe, W.L., Smith, J.C, Harriot, P. (1991) *Operaciones unitarias en ingeniería química* (4ta ed). Madrid, España. McGraw-Hill.
- Metas & Metrólogos Asociados (2009, julio). *Medición de Color. La Guía MetAs.* Recuperado el 25 de marzo de 2016 de: <http://www.metas.com.mx/guiametas/la-guia-metas-09-07-medicion-de-color.pdf>
- Miller, J.N. y Miller, J.C. (2002). *Estadística y Quimiometría para Química Analítica* (4 ed.). México. . McGraw-Hill.

- Montes-Hernández, G., Beck, P., Renard, F., Quirico, E., Lason, B., Chiriac, R., Findling, N. (2011). Fast precipitation of acicular goethite from ferric hydroxide gel under moderate temperature (30 and 70 °C). *Cryst. Growth Des*, 11 (6), 2264 – 2272.
- Montgomery, D. (2004). *Diseño y análisis de experimentos*. (2da ed). México.: Limusa Wiley.
- Morgan, C. (2011). *Síntesis, desarrollo y optimización de un catalizador para la producción verde de biodiesel*. Tesis de maestría no publicada. Instituto Politécnico Nacional – Escuela Superior de Química y Ciencias Extractivas, México.
- Normas para el control de la recuperación de materiales peligrosos y el manejo de los desechos peligrosos*. Decreto 2635. Gaceta Oficial Extraordinaria No 5245 del 3 de agosto de 1998. Caracas – Venezuela.
- Paramguru, R. K., Rath, P. C., Misra V. N. (2005). Trends in red mud utilization - a review. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 26 (1), 1-29.
- Pike Technologies (s.f). *Diffuse reflectance – theory and applications* Recuperado el 24 de marzo de 2016 de: <http://www.piketech.com/files/pdfs/DiffuseAN611.pdf>
- Ramachandra, S. (2006). *Resource recovery and recycling from metallurgical wastes* (1ra ed). Waste Management Series Department of Mining. Montreal, Quebec, Canada.: Metals and Materials Engineering McGill University, El Sevier
- Rubinos, D. (2007). *Utilización de lodos rojos de bauxita en la contención e inactivación de residuos tóxicos y peligrosos*. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela. España.

- Ruyters, S., Mertens, J., Vassilieva, E., Dehandschutter, B., Poffijn, A., Smolders, E. (2011). The red mud accident in Ajka (Hungary): Plant toxicity and trace metal bioavailability in red mud contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 45- (4), 1616–1622.
- Scheinost, A. C., Chavernas, A., Barrón, V., Torrent, J. (1998). Use and limitations of second-derivative diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near-infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in soils. *Clays Clay Miner*, 46 (5), 528 – 536.
- Schwertmann, U. y Cornell, R. M. (2000). *Iron oxides in the laboratory* (2da ed). Alemania.: Wiley – VCH
- Sellitto, V., Fernandes, R., Barrón, V., Colombo, C. (2009). Comparing two different spectroscopic techniques for the characterization of soil ironoxides: Diffuse versus bi-directional reflectance. *Geoderma*, 149, 2-9.
- Shi, C., Xu, J., Beckman, E., Enick, R., (2001). Carbon dioxide sequestration via pH reduction of red mud using liquid CO<sub>2</sub>. *Energ. Fuels.*, 15, 256 – 262.
- Skoog, D., Holler, J., Nieman, T. (1992). *Principios de Análisis Instrumental* (5ta Edición). Caracas, Venezuela.: Mc Graw Hill..
- Skoog, D., Holler, J., Nieman, T. (2008). *Principios de Análisis Instrumental* (6ta ed). Mexico, D.F. Cengage Learning.
- Suchita, R., Wasewar, K.L., Mukhopadhyay, J., Chang, K., Hasan, U. (2012). Neutralization and utilization of red mud for its better waste management. *Arch. Environ. Sci*, 6, 13 – 33.

- Sutar, H., Mishra, S., Sahoo, S., Chakraverty, A., Maharana, H (2014). Progress of Red Mud Utilization: An Overview. *Am. Chem. Sci. J*, 4(3), 255 - 279
- The Royal Society of Chemistry (2011). *Electronic supplementary material (ESI) for journal of materials chemistry*. Recuperado el 23 de marzo de 2016 de: <http://www.rsc.org/journals-books-databases/>
- Torrent, J. y Barrón, V. (2002). Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Recuperado el 17 de noviembre de 2015 de: <http://www.uco.es/>
- Torres, M. (2006). Métodos de recolección de datos para una investigación. Facultad de Ingeniería – Universidad Rafael Landívar. Boletín electrónico N° 3. Recuperado el 08 de mayo de 2014 de: <http://www.tec.url.edu.gt/boletin/>
- Velásquez, A. (2008). *Efecto de las condiciones de predesilicación y digestión sobre el nivel de sílice usando bauxita los Pijiguaos durante el proceso Bayer en C.V.G.-Bauxilum*. Trabajo de Grado no publicado. Universidad de Oriente.
- Weckhuysen, B., Verberckmoes, De Baets, A., Schoonheydt, R (1997). Diffuse reflectance spectroscopy of supported chromium oxide catalysts: a self-modeling mixture analysis. *J. Catal*, 166, 160 – 171.
- Wentao, L (2013). Characterization and reuse of solid wastes. Trabajo de maestría no publicado. Australia. Queensland University of Technology.
- White, W.(1971). Infrared characterization of water and hydroxyl ion in the basic magnesium carbonate minerals. *Am. Mineral.*, 56, 46-53

## ANEXO A

### GRÁFICOS COMPLEMENTARIOS

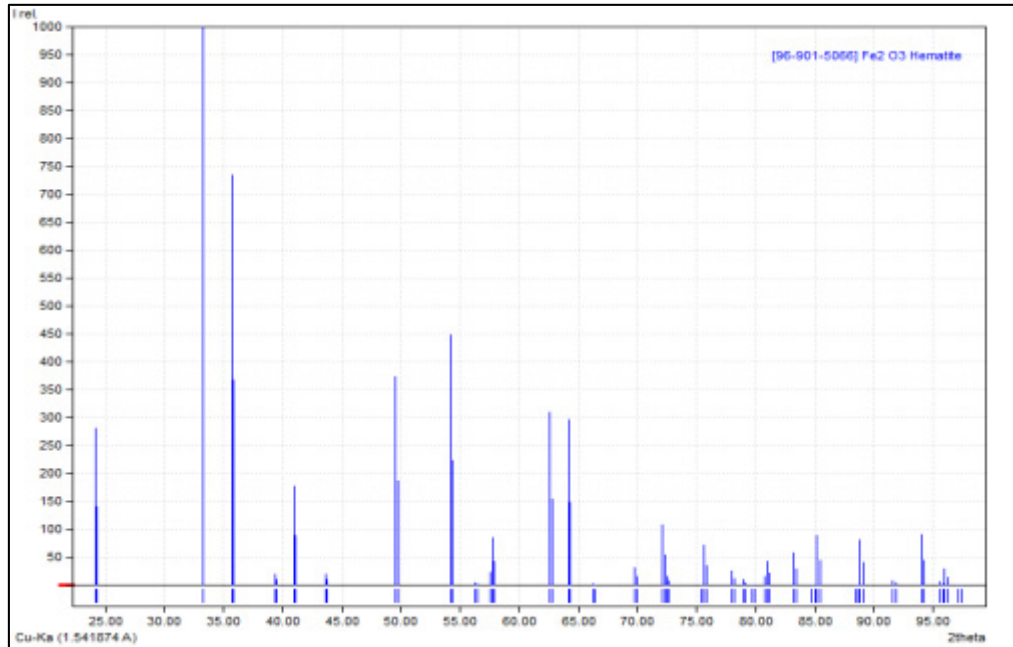


Figura 44. Patrón de difracción de la hematita. Fuente. COD: 9015065

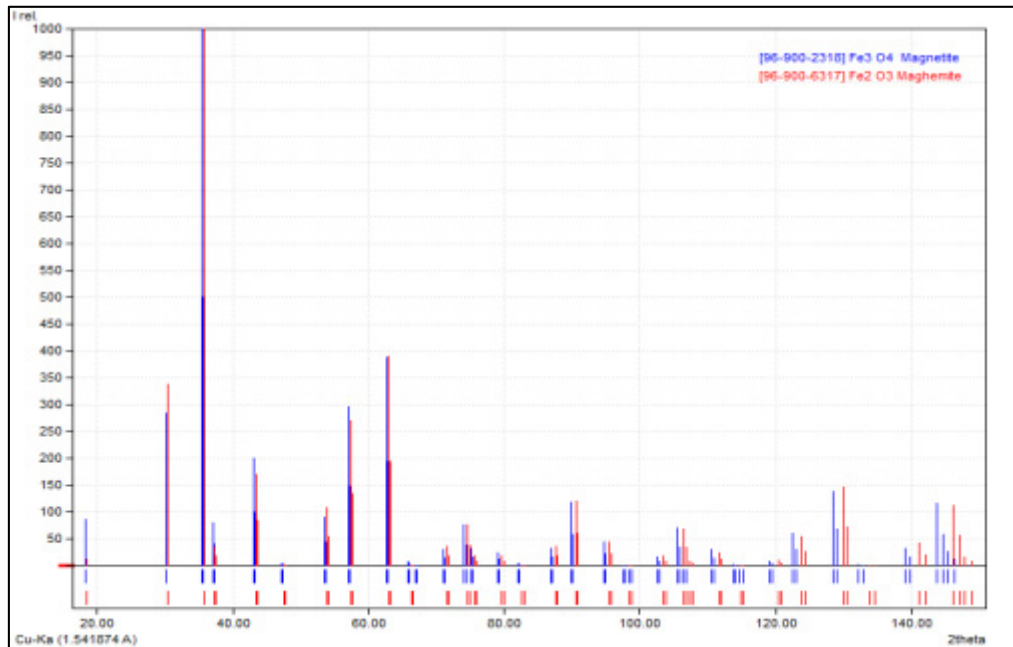


Figura 45. comparación entre patrones de difracción para la maghemita y hematita. Fuente. COD: 9002317 y COD: 9006316

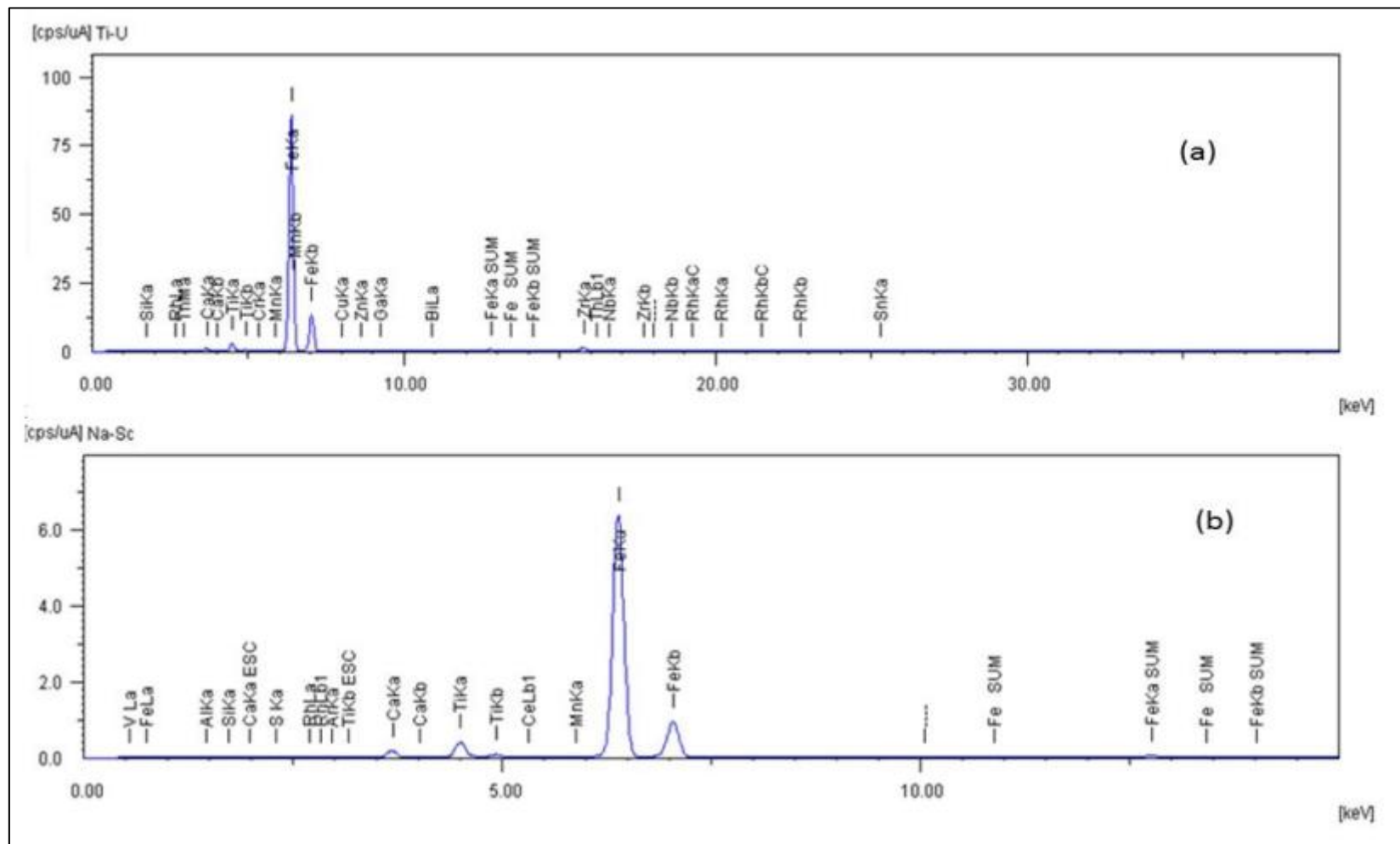


Figura 46. Diagrama de XRF para el lodo rojo proveniente de la industria CVG-Bauxilum: canal de Ti-U (a), canal de Na-Sc (b).

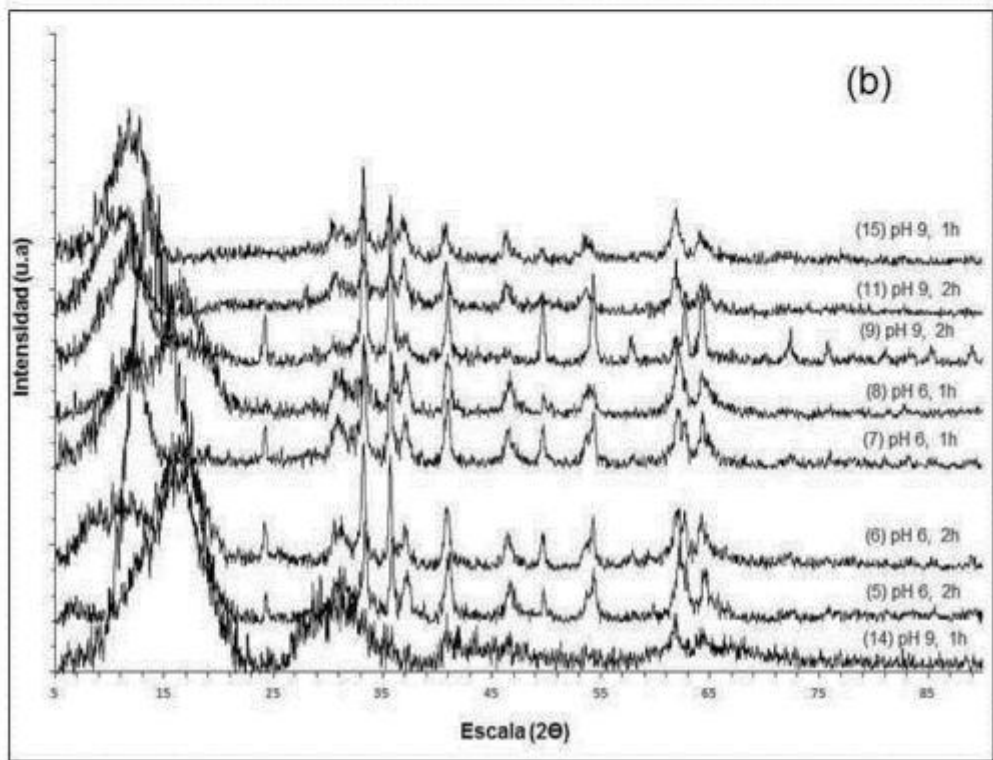
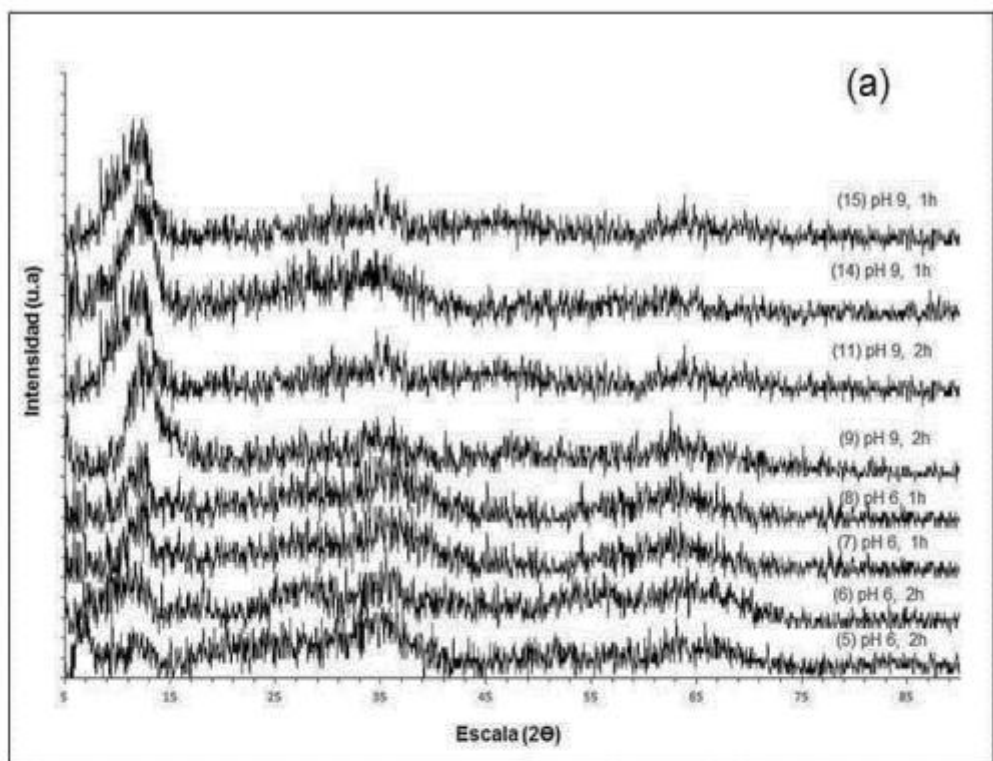


Figura 47. Espectro DRX para la goethita sintetizada a 70 °C (a) calcinada a 750 °C (b).

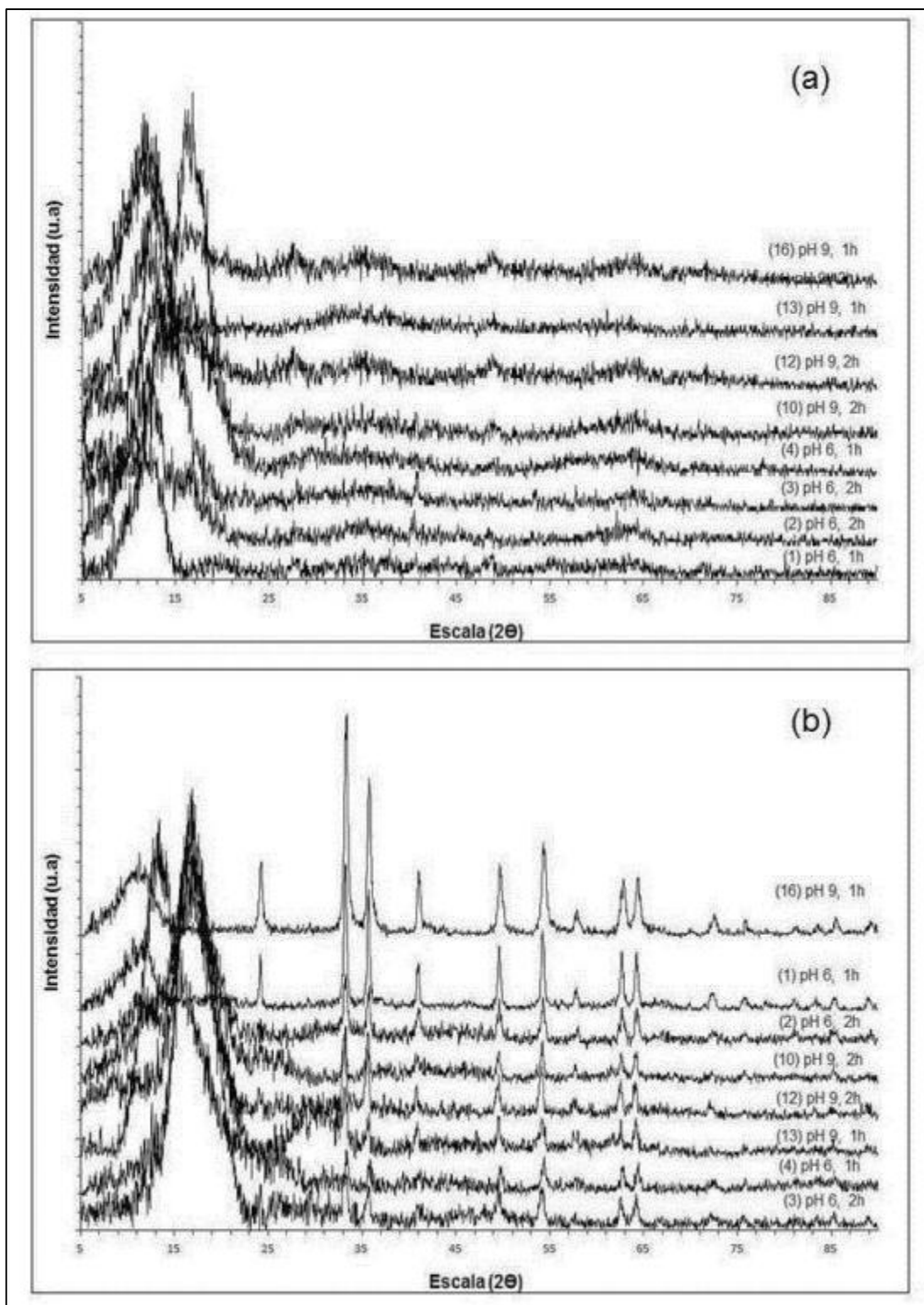


Figura 48. Espectro DRX para la goethita sintetizada a 100 °C (a) calcinada a 750 °C (b).



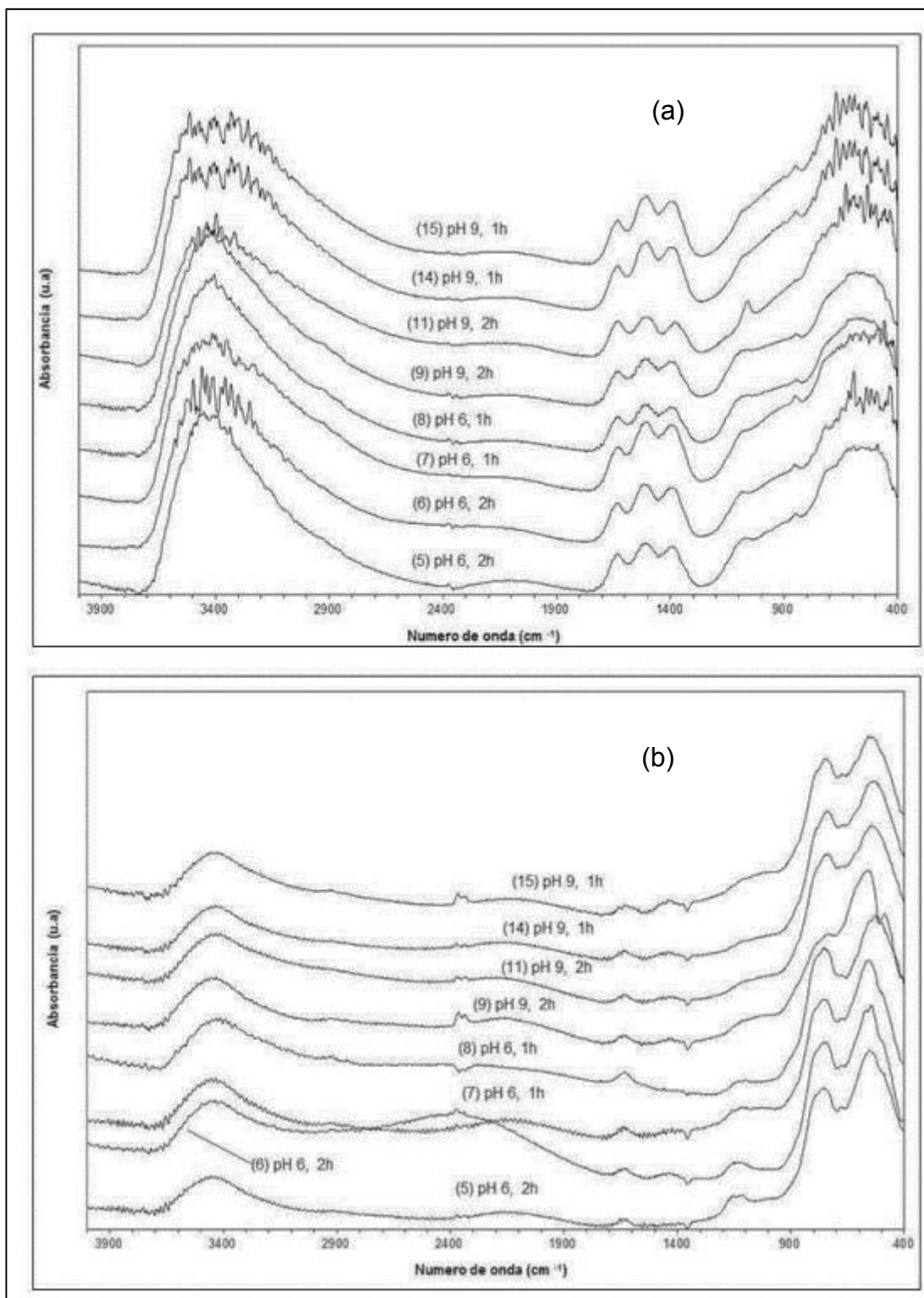


Figura 49. Espectro FT-IR para la goethita sintetizada a 70 °C (a) calcinada a 750 °C (b).

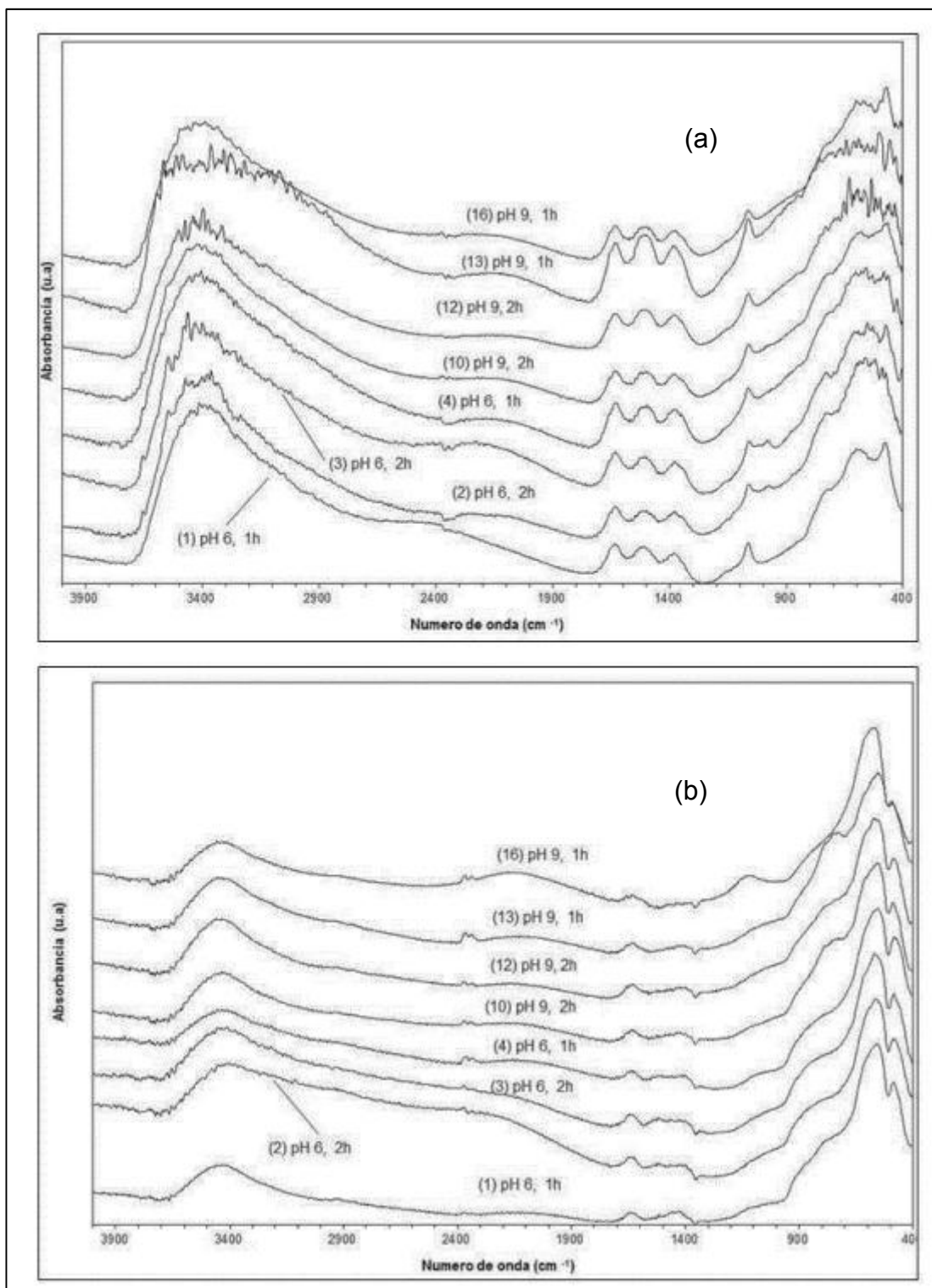


Figura 50. Espectro FT-IR para la goethita sintetizada a 100 °C (a) calcinada a 750 °C (b).

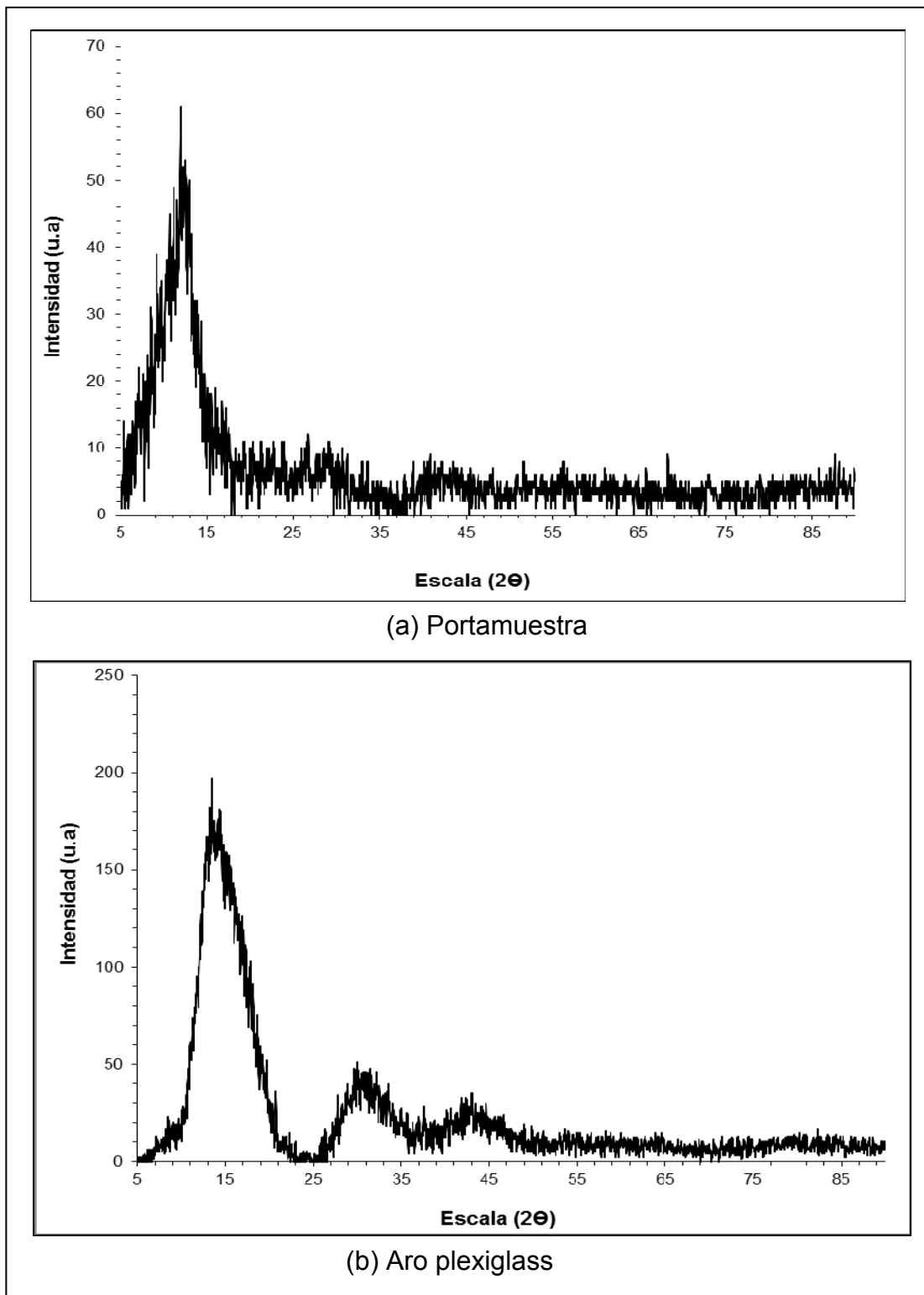


Figura 51. Espectro DRX del portamuestra y del soporte (aro plexiglass)

## ANEXO B

### CÁLCULOS TÍPICOS

#### B-1. Determinación de la masa de hierro extraída por gramo de lodo rojo

$$m_{Fe} = 1 \times 10^{-6} \left( \frac{C_{Fe} V_m}{f_d m_{LR}} \right) \quad (5)$$

Donde:

$m_{Fe}$ : masa de hierro extraída, g/g lodo rojo

$C_{Fe}$ : concentración de hierro obtenida mediante AA, ppm

$V_m$ : volumen de la muestra, mL

$f_d$ : factor de dilución usado en el análisis de AA, adim

$m_{LR}$ : masa de lodo rojo, g

Para determinar la concentración de hierro, se usaron los datos de absorbancia (Tabla 24) medidos en el equipo, usando un factor de dilución de 1/100:

**Tabla 25.** Valores de absorbancia y volumen para cada corrida del diseño de extracción de hierro

Corrida	Volumen ± 0,5 mL	Absorbancia ± 0,001 u.a	Corrida	Volumen ± 0,5 mL	Absorbancia ± 0,001 u.a
1	44,0	0,070	15	51,0	0,052
2	42,0	0,079	16	55,0	0,042
3	45,0	0,065	17	43,0	0,074
4	51,0	0,065	18	50,0	0,066
5	63,0	0,054	19	40,0	0,075
6	64,0	0,057	20	44,0	0,069
7	68,0	0,052	21	50,0	0,064
8	64,0	0,054	22	72,0	0,053
9	55,0	0,044	23	90,0	0,034
10	64,0	0,030	24	76,0	0,047
11	59,0	0,042	25	32,0	0,044
12	40,0	0,053	26	71,0	0,030
13	51,0	0,048	27	58,0	0,042
14	46,0	0,042	28	50,0	0,053
29	52,0	0,048	31	53,0	0,052
30	48,0	0,042	32	52,0	0,042

Posteriormente, estos valores permiten estimar la concentración de hierro en las muestras, a través de la curva de calibración (Figura 51):

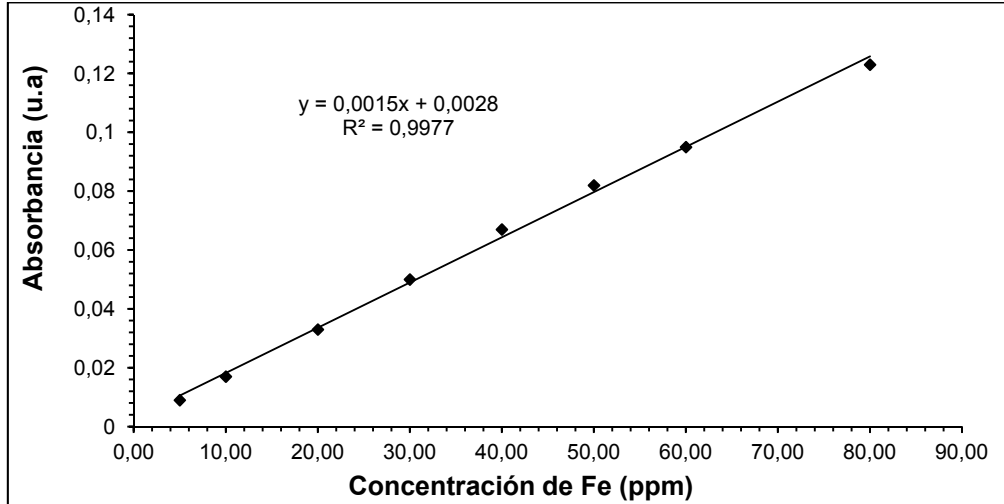


Figura 52. Curva de calibración.

Para la corrida 9 (orden estándar 1), del diseño de experimentos, se tiene una concentración de 26,81 ppm de Fe. Al sustituir en la ecuación 5:

$$m_{Fe} = 1 \times 10^{-6} \left( \frac{(26,81 \text{ ppm Fe})(55,0 \text{ mL})}{(1/100)(1,0026 \text{ g})} \right)$$

$$m_{Fe} = 0,191 \text{ g Fe/g lodo rojo}$$

Adicionalmente, el error asociado a la medición puede estimarse mediante la aplicación de las derivadas parciales, obteniéndose la siguiente expresión:

$$\Delta m_{Fe} = \left( \frac{\Delta C_{Fe}}{C_{Fe}} + \frac{\Delta Vm}{Vm} + \frac{\Delta m_{Fe}}{m_{Fe}} + \frac{\Delta f_d}{f_d} \right) \times m_{Fe}$$

Sustituyendo los valores correspondientes se tiene:

$$\Delta m_{Fe} = \left( \frac{0,01ppm}{26,81ppm} + \frac{0,5mL}{55,0mL} + \frac{0,0001g}{1,0026g} + \frac{0,00007}{1/100} \right) \times 0,191gFe / g \text{ lodo rojo}$$

$$\Delta m_{Fe} = 0,003gFe / g \text{ lodo rojo}$$

Por consiguiente, la medida queda expresada:

$$m_{Fe} = 0,191 \pm 0,003 gFe / g \text{ lodo rojo}$$

De manera similar, se procede para los demás datos, obteniéndose los resultados presentados en la Tabla 11

## **B-2. Cálculo la reducción de masa del lodo rojo, después de la extracción:**

El cálculo para cada tratamiento se realizó en base a la siguiente expresión:

$$\text{Reducción} = \frac{m_f - m_0}{m_{LR}} \times 100 \quad (6)$$

Donde:

$m_f$ : masa del papel de filtro más residuo, g

$m_0$ : masa del papel de filtro, g

Realizando la estimación correspondiente para la corrida 9 (tabla 26), se obtiene:

$$\text{Reducción} = \frac{(2,3686 - 2,1042)g}{1,0026g} \times 100$$

$$\text{Reducción} = 71,23 \%$$

**Tabla 26. Valores utilizados para determinar la reducción en masa del sólido.**

Corrida	$m_0 \pm 0,0001 \text{ g}$	$m_f \pm 0,0001 \text{ g}$	Corrida	$m_0 \pm 0,0001 \text{ g}$	$m_f \pm 0,0001 \text{ g}$
1	2,1128	2,2486	15	2,1155	2,2587
2	2,1434	2,2879	16	2,1179	2,2401
3	2,1493	2,3303	17	2,1016	2,2784
4	2,1058	2,2600	18	2,1306	2,2719
5	2,0892	2,2410	19	2,1048	2,2532
6	2,1320	2,2695	20	2,1240	2,2741
7	2,1077	2,2426	21	2,1532	2,2970
8	2,1224	2,2829	22	2,1409	2,2900
9	2,1042	2,3686	23	2,1061	2,3952
10	2,1007	2,3506	24	2,1487	2,4099
11	2,1350	2,3759	25	2,1231	2,3414
12	2,1275	2,3812	26	2,1170	2,3856
13	2,1403	2,4085	27	2,1317	2,3940
14	2,1066	2,3477	28	2,0973	2,3469
29	2,1156	2,3723	31	2,1116	2,3595
30	2,1381	2,3889	32	2,1316	2,3734

La incertidumbre asociada se obtuvo mediante derivadas parciales:

$$\Delta \text{Reducción} = \left( \frac{\Delta m_f + \Delta m_0}{m_f - m_0} + \frac{\Delta m_{LR}}{m_{LR}} \right) \times \text{Reducción} \quad (7)$$

Resolviendo se tiene:

$$\Delta \text{Reducción} = \left( \frac{0,0002 \text{ g}}{(2,3686 - 2,1042) \text{ g}} + \frac{0,0001 \text{ g}}{1,0026 \text{ g}} \right) \times 71,23 \%$$

$$\Delta \text{Reducción} = 0,06 \%$$

En este caso, la medida queda expresada como:

$$\text{Reducción} = (71,23 \pm 0,06) \%$$

### B-3. Cálculo del índice de enrojecimiento de la hematita:

De acuerdo a la ecuación 4 (capítulo II):

$$R_{Lab} = \frac{a^* (a^{*2} + b^{*2})^{\frac{1}{2}} 10^{10}}{b^* L^{*6}}$$

Barrón y Torrent, 1986

Para la muestra 7 (orden corrida), del diseño de experimentos de la hematita (Tabla 16), se tiene:

$$R_{Lab} = \frac{15,52(15,52^2 + 21,68^2)^{\frac{1}{2}} 10^{10}}{21,68 * 25,72^6}$$
$$R_{Lab} = 660$$

Asimismo, se estimó el error asociado a la medición por el método de las derivadas parciales:

$$\Delta R_{Lab} = \left[ \frac{2a^{*2} + b^{*2}}{a^{*2} + b^{*2}} \frac{\Delta a^*}{a^*} + \frac{a^{*2}}{a^{*2} + b^{*2}} \frac{\Delta b^*}{b^*} + 6 \frac{\Delta L^*}{L^*} \right] \times R_{Lab} \quad (8)$$

Sustituyendo, se tiene:

$$\Delta R_{Lab} = \left[ \frac{2(15,52)^2 + (21,68)^2}{(15,52)^2 + (21,68)^2} \frac{0,01}{15,88} + \frac{(15,52)^2}{(15,52)^2 + (21,68)^2} \frac{0,01}{21,68} + 6 \frac{0,01}{25,72} \right] \times 660$$
$$\Delta R_{Lab} = 2$$

Finalmente, la medida queda expresada:

$$R_{Lab} = 660 \pm 2$$



Análogamente, se procedió con los demás datos, los resultados se presentan en la Tabla 17.

Al transformar la respuesta (Tabla 18) mediante la expresión  $y = \ln(R_{ab})$ , usando el programa minitab, también se estimó el error, obteniéndose.

$$\Delta \ln[R_{Lab}] = \frac{\Delta R_{Lab}}{R_{Lab}} \quad (9)$$

$$\Delta \ln[R_{Lab}] = \frac{2}{660}$$

$$\Delta \ln[R_{Lab}] = 0,003$$

## ANEXO C

### TABLAS DE REFERENCIA

**Tabla 27. Distribución de la potencia espectral relativa de los iluminantes**

$\lambda, \text{nm}$	Standard Illuminant A	Standard Illuminant D65	Illuminant C	IlluminantD50	IlluminantD55	IlluminantD75
400	14,708000	82,754900	63,30	49,308	60,949	101,929
405	16,148000	87,120400	71,81	52,910	64,751	106,911
410	17,675300	91,486000	80,60	56,513	68,554	111,894
415	19,290700	92,458900	89,53	58,273	70,065	112,346
420	20,995000	93,431800	98,10	60,034	71,577	112,798
425	22,788300	90,057000	105,80	58,926	69,746	107,945
430	24,670900	86,682300	112,40	57,818	67,914	103,092
435	26,642500	95,773600	117,75	66,321	76,760	112,145
440	28,702700	104,865000	121,50	74,825	85,605	121,198
445	30,850800	110,936000	123,45	81,036	91,799	127,104
450	33,085900	117,008000	124,00	87,247	97,993	133,010
455	35,406800	117,410000	123,60	88,930	99,228	132,682
460	37,812100	117,812000	123,10	90,612	100,463	132,355
465	40,300200	116,336000	123,30	90,990	100,188	129,838
470	42,869300	114,861000	123,80	91,368	99,913	127,322
475	45,517400	115,392000	124,09	93,238	101,326	127,061
480	48,242300	115,923000	123,90	95,109	102,739	126,800
485	51,041800	112,367000	122,92	93,536	100,409	122,291
490	53,913200	108,811000	120,70	91,963	98,078	117,783
495	56,853900	109,082000	116,90	93,843	99,379	117,186
500	59,861100	109,354000	112,10	95,724	100,680	116,589
505	62,932000	108,578000	106,98	96,169	100,688	115,146
510	66,063500	107,802000	102,30	96,613	100,695	113,702
515	69,252500	106,296000	98,81	96,871	100,341	111,181
520	72,495900	104,790000	96,90	97,129	99,987	108,659
525	75,790300	106,239000	96,78	99,614	102,098	109,552
530	79,132600	107,689000	98,00	102,099	104,210	110,445
535	82,519300	106,047000	99,94	101,427	103,156	108,367
540	85,947000	104,405000	102,10	100,755	102,102	106,289
545	89,412400	104,225000	103,95	101,536	102,535	105,596
550	92,912000	104,046000	105,20	102,317	102,968	104,904
555	96,442300	102,023000	105,67	101,159	101,484	102,452
560	100,000000	100,000000	105,30	100,000	100,000	100,000
565	103,582000	98,167100	104,11	98,868	98,608	97,808
570	107,184000	96,334200	102,30	97,735	97,216	95,616
575	110,803000	96,061100	100,15	98,327	97,482	94,914
580	114,436000	95,788000	97,80	98,918	97,749	94,213
585	118,080000	92,236800	95,43	96,208	94,590	90,605

Fuente. <https://law.resource.org/pub/.../cie.15.2004.tables.xls>

Tabla 27. Distribución de la potencia espectral relativa de los iluminantes (continuación)

$\lambda, \text{nm}$	Standard Illuminant A	Standard Illuminant D65	Illuminant C	Illuminant D50	Illuminant D55	Illuminant D75
590	121,731000	88,685600	93,20	93,499	91,432	86,997
595	125,386000	89,345900	91,22	95,593	92,926	87,112
600	129,043000	90,006200	89,70	97,688	94,419	87,227
605	132,697000	89,802600	88,83	98,478	94,780	86,684
610	136,346000	89,599100	88,40	99,269	95,140	86,140
615	139,988000	88,648900	88,19	99,155	94,680	84,861
620	143,618000	87,698700	88,10	99,042	94,220	83,581
625	147,235000	85,493600	88,06	97,382	92,334	81,164
630	150,836000	83,288600	88,00	95,722	90,448	78,747
635	154,418000	83,493900	87,86	97,290	91,389	78,587
640	157,979000	83,699200	87,80	98,857	92,330	78,428
645	161,516000	81,863000	87,99	97,262	90,592	76,614
650	165,028000	80,026800	88,20	95,667	88,854	74,801
655	168,510000	80,120700	88,20	96,929	89,586	74,562
660	171,963000	80,214600	87,90	98,190	90,317	74,324
665	175,383000	81,246200	87,22	100,597	92,133	74,873
670	178,769000	82,277800	86,30	103,003	93,950	75,422
675	182,118000	80,281000	85,30	101,068	91,953	73,499
680	185,429000	78,284200	84,00	99,133	89,956	71,576
685	188,701000	74,002700	82,21	93,257	84,817	67,714
690	191,931000	69,721300	80,20	87,381	79,677	63,852
695	195,118000	70,665200	78,24	89,492	81,258	64,464
700	198,261000	71,609100	76,30	91,604	82,840	65,076

Fuente: <https://law.resource.org/pub/.../cie.15.2004.tables.xls>

Tabla 28. Valores triestímulo y coordenadas de cromaticidad para el observador estándar CIE Lab 1964 ( $10^\circ$ )

	Standard Illuminant A	Standard Illuminant D65	Illuminant C	Illuminant D50	Illuminant D55	Illuminant D75
$X_{10}$	111,14	94,81	97,29	96,72	95,80	94,42
$Y_{10}$	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
$Z_{10}$	35,20	107,32	116,14	81,43	90,93	120,64
$x_{10}$	0,45117	0,31381	0,31039	0,34773	0,33412	0,29968
$y_{10}$	0,40594	0,33098	0,31905	0,35952	0,34877	0,31740
$u'_{10}$	0,25896	0,19786	0,20000	0,21015	0,20507	0,19305
$v'_{10}$	0,52425	0,46954	0,46255	0,48886	0,48165	0,46004

Fuente: <https://law.resource.org/pub/.../cie.15.2004.tables.xls>

**Tabla 29. Observador colorimétrico estándar CIE Lab 1964 (10°)**

$\lambda, \text{nm}$	$\bar{x}_{10}(\lambda)$	$\bar{y}_{10}(\lambda)$	$\bar{z}_{10}(\lambda)$	$x_{10}(l)$	$y_{10}(l)$
400	0,019110	0,002004	0,086011	0,178390	0,018710
405	0,043400	0,004509	0,197120	0,177120	0,018400
410	0,084736	0,008756	0,389366	0,175490	0,018130
415	0,140638	0,014456	0,656760	0,173230	0,017810
420	0,204492	0,021391	0,972542	0,170630	0,017850
425	0,264737	0,029497	1,282500	0,167900	0,018710
430	0,314679	0,038676	1,553480	0,165030	0,020280
435	0,357719	0,049602	1,798500	0,162170	0,022490
440	0,383734	0,062077	1,967280	0,159020	0,025730
445	0,386726	0,074704	2,027300	0,155390	0,030020
450	0,370702	0,089456	1,994800	0,151000	0,036440
455	0,342957	0,106256	1,900700	0,145940	0,045220
460	0,302273	0,128201	1,745370	0,138920	0,058920
465	0,254085	0,152761	1,554900	0,129520	0,077870
470	0,195618	0,185190	1,317560	0,115180	0,109040
475	0,132349	0,219940	1,030200	0,095730	0,159090
480	0,080507	0,253589	0,772125	0,072780	0,229240
485	0,041072	0,297665	0,570060	0,045190	0,327540
490	0,016172	0,339133	0,415254	0,020990	0,440110
495	0,005132	0,395379	0,302356	0,007300	0,562520
500	0,003816	0,460777	0,218502	0,005590	0,674540
505	0,015444	0,531360	0,159249	0,021870	0,752580
510	0,037465	0,606741	0,112044	0,049540	0,802300
515	0,071358	0,685660	0,082248	0,085020	0,816980
520	0,117749	0,761757	0,060709	0,125240	0,810190
525	0,172953	0,823330	0,043050	0,166410	0,792170
530	0,236491	0,875211	0,030451	0,207060	0,766280
535	0,304213	0,923810	0,020584	0,243640	0,739870
540	0,376772	0,961988	0,013676	0,278590	0,711300
545	0,451584	0,982200	0,007918	0,313230	0,681280
550	0,529826	0,991761	0,003988	0,347300	0,650090
555	0,616053	0,999110	0,001091	0,381160	0,618160

Fuente. <https://law.resource.org/pub/.../cie.15.2004.tables.xls>

Tabla 29. Observador colorimétrico estándar CIE Lab 1964 (10° (continuación))

$\lambda, \text{nm}$	$\bar{x}_{10}(\lambda)$	$\bar{y}_{10}(\lambda)$	$\bar{z}_{10}(\lambda)$	$x_{10}(l)$	$y_{10}(l)$
560	0,705224	0,997340	0,000000	0,414210	0,585790
565	0,793832	0,982380	0,000000	0,446920	0,553080
570	0,878655	0,955552	0,000000	0,479040	0,520960
575	0,951162	0,915175	0,000000	0,509640	0,490360
580	1,014160	0,868934	0,000000	0,538560	0,461440
585	1,074300	0,825623	0,000000	0,565440	0,434560
590	1,118520	0,777405	0,000000	0,589960	0,410040
595	1,134300	0,720353	0,000000	0,611600	0,388400
600	1,123990	0,658341	0,000000	0,630630	0,369370
605	1,089100	0,593878	0,000000	0,647130	0,352870
610	1,030480	0,527963	0,000000	0,661220	0,338780
615	0,950740	0,461834	0,000000	0,673060	0,326940
620	0,856297	0,398057	0,000000	0,682660	0,317340
625	0,754930	0,339554	0,000000	0,689760	0,310240
630	0,647467	0,283493	0,000000	0,695480	0,304520
635	0,535110	0,228254	0,000000	0,700990	0,299010
640	0,431567	0,179828	0,000000	0,705870	0,294130
645	0,343690	0,140211	0,000000	0,710250	0,289750
650	0,268329	0,107633	0,000000	0,713710	0,286290
655	0,204300	0,081187	0,000000	0,715620	0,284380
660	0,152568	0,060281	0,000000	0,716790	0,283210
665	0,112210	0,044096	0,000000	0,717890	0,282110
670	0,081261	0,031800	0,000000	0,718730	0,281270
675	0,057930	0,022602	0,000000	0,719340	0,280660
680	0,040851	0,015905	0,000000	0,719760	0,280240
685	0,028623	0,011130	0,000000	0,720020	0,279980
690	0,019941	0,007749	0,000000	0,720160	0,279840
695	0,013842	0,005375	0,000000	0,720300	0,279700
700	0,009577	0,003718	0,000000	0,720360	0,279640

Fuente. <https://law.resource.org/pub/.../cie.15.2004.tables.xls>

Tabla 30

Función de probabilidad F porcentual para una confianza de 0,05

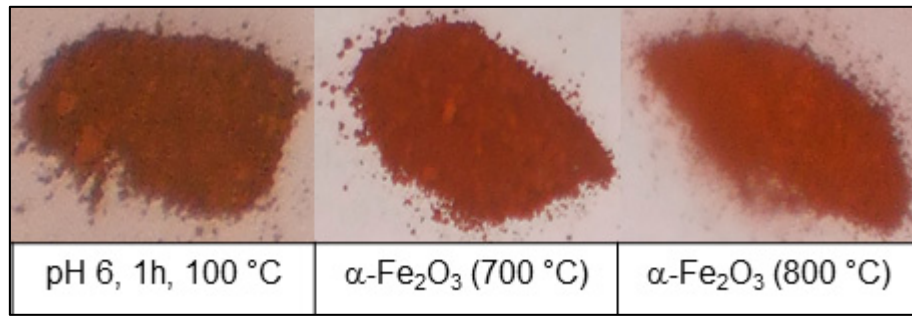
		$F_{0,05; p_1, p_2}$																			
		Grados de libertad del numerador ( $p_1$ )																			
$p_2$	$p_1$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$	
	2	2	161.4	199.5	215.7	224.6	230.2	234.0	236.8	238.9	240.5	241.9	243.9	245.9	248.0	249.1	250.1	251.1	252.2	253.3	254.3
3		18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.41	19.43	19.45	19.46	19.47	19.48	19.49	19.50		
3	3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53	
	4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63	
4	5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36	
	6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67	
5	7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23	
	8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93	
6	9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71	
	10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.85	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54	
7	11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40	
	12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30	
8	13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21	
	14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13	
9	15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07	
	16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01	
10	17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96	
	18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92	
11	19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88	
	20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	1.99	1.95	1.90	1.84	
12	21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81	
	22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78	
13	23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.01	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76	
	24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73	
14	25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71	
	26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69	
15	27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67	
	28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65	
16	29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64	
	30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62	
17	40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51	
	60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39	
18	120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.17	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25	
	$\infty$	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00	

Fuente: Montgomery (2004)

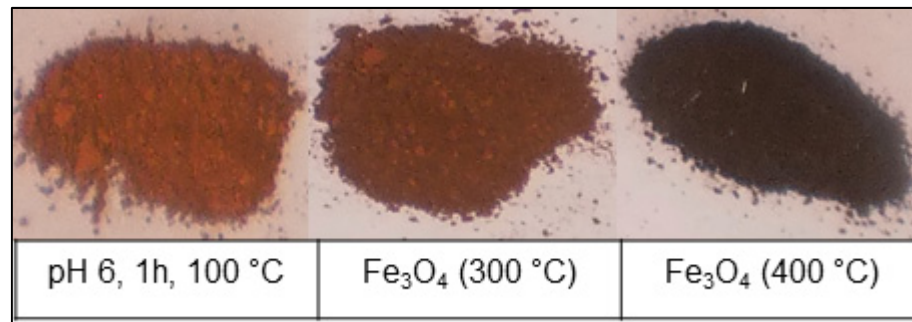
**ANEXO D**  
**PIGMENTOS SINTETIZADOS**



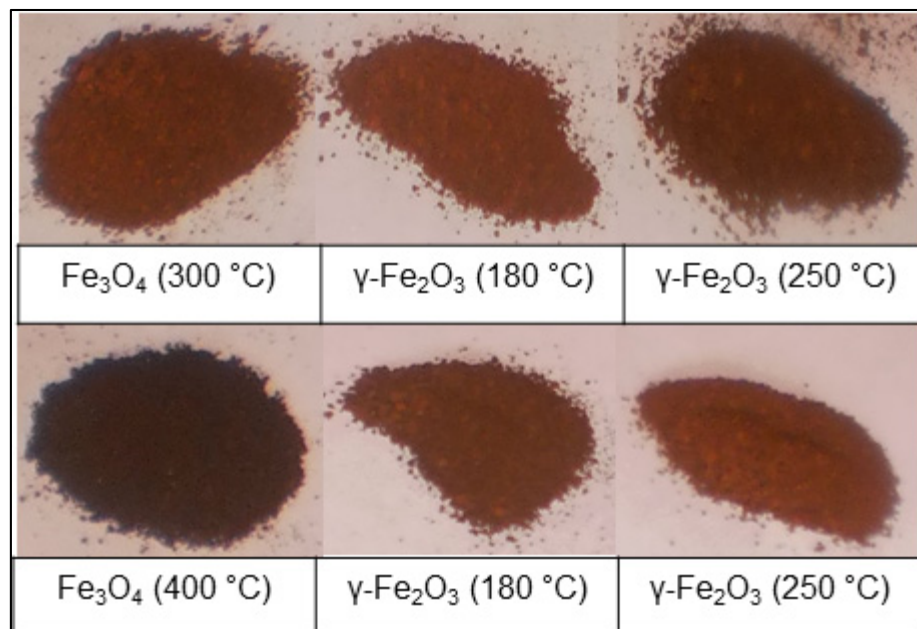
*Figura 53. Goethitas obtenidas a las condiciones indicadas y luego calcinadas a 750 °C.*



**Figura 54. Goethita sintetizada a condiciones seleccionadas, y luego calcinada a hematita a 700 y 800 °C.**



**Figura 55. Goethita sintetizada a condiciones seleccionadas, y luego reducida a magnetita a 300 y 400 °C.**



**Figura 56. Magnetita reducida a 300 y 400 °C, oxidadas a maghemita a 180 y 250 °C.**