

Characterization of the red mud calcined to different temperatures

Darwin López^{*,a} y C. Linares^b

^a*Departamento de Ingeniería Ambiental, Escuela de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Universidad de Carabobo, Venezuela*

^b*Departamento de Química, Facultad de Ciencia y Tecnología, Unidad de Síntesis de Materiales y Metales de Transición, Universidad de Carabobo, Valencia, Venezuela*

Abstract.- No calcined red mud samples and calcined between 600 and 800 °C were characterized by techniques such as: X-ray diffraction (XRD), Fourier Transformed infrared spectroscopy (FT-IR), and diffuse reflectance of UV-visible (RD-vis) of the solid state. In addition, the color coordinate in CIEL*a*b* space, and the particle size by using the Scherrer equation were determined. Results showed the decomposition of vaterite (CaCO₃) and the transformation of goethite to hematite at superior temperature higher at 600 °C. Moreover, few variations in the color coordinates of samples were observed for temperatures superior to 600 °C. The redness index maximum was determined at 600 °C. The crystal size was dramatically decreased with the calcination process, and then the crystal size was constant with the increment of calcination temperature. Obtained results could be used for uses futures of the red mud.

Keywords: red mud; calcination; characterization.

Caracterización del lodo rojo calcinado a diferentes temperaturas

Resumen.- Muestras de lodo rojo no calcinado y calcinado en el intervalo entre 600 y 800 °C fueron caracterizadas por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), y reflectancia difusa de UV-visible (RD-vis) del estado sólido. Adicionalmente, se determinaron las coordenadas de color en el espacio CIEL*a*b* y el tamaño de partícula, mediante la ecuación de Scherrer. Los resultados obtenidos indicaron la descomposición de la vaterita (CaCO₃) y la transformación de la goethita a hematita a temperaturas superiores de 600 °C. Adicionalmente, se observó poca variación en las coordenadas de color de la muestra por encima de la mencionada temperatura, obteniéndose el mayor índice de enrojecimiento a 600 °C. El tamaño promedio de cristal disminuyó considerablemente al calcinarlo; luego, el tamaño de cristal se mantiene constante con el aumento de la temperatura. Los resultados obtenidos pueden ser utilizados para usos futuros del lodo rojo.

Palabras claves: lodo rojo; calcinación; caracterización.

Recibido: septiembre 2017

Aceptado: marzo 2018

1. Introducción

El lodo rojo es el residuo generado durante la producción de alúmina (Al₂O₃) a partir de la bauxita. De acuerdo al proceso de producción se pueden tener diferentes tipos de éste, el Bayer, el sinterizado, y el que resulta de un proceso combinado. Por cada tonelada de Al₂O₃ se genera entre 0,8 y 1,5 toneladas de lodo rojo. Cada año, alrededor del mundo se descargan más de 50

millones de metros cúbicos de este residuo [1]. En Venezuela se tenía una producción acumulada de 14 millones de toneladas acumuladas entre los años 1983 y 2000 [2].

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 [3]. El accidente registrado en Ajka, Hungría (2010), donde el lodo rojo altamente alcalino inundó colinas y zonas agrícolas adyacentes, intensificó la necesidad de buscar alternativas para su uso compresivo en diversas actividades [4]. Entre ellos se pueden destacar, la recuperación de metales (Fe, Al, Ti,

*Autor para correspondencia:

Correo-e: delopez22@gmail.com (Darwin López)

V), en la producción de materiales de construcción (cemento, ladrillos, bloques de concreto aireado), material de relleno (plásticos, minería y base para vías), tratamiento de aguas residuales debido a su capacidad de retener diversos contaminantes orgánicos e inorgánicos, y en el control de la contaminación (mejora de los suelos y tratamiento de efluentes gaseosos que contienen óxidos de azufre) [5].

Se han realizado diferentes estudios con el propósito de mejorar la comprensión sobre la utilización del lodo rojo, muchos de ellos empleando tratamiento térmico para observar su efecto sobre las propiedades físicas y químicas del residuo [1]. De la misma forma se han analizado en las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM): el diámetro promedio de partícula, la densidad y la resistencia del material [1].

La presente investigación tiene como propósito estudiar el efecto de la temperatura sobre las características colorimétricas de un lodo rojo venezolano y su tamaño de cristal, además se analizó su composición mediante las técnicas de DRX, FT-IR y RD-vis.

2. Materiales y métodos

Materiales. La muestra de lodo rojo utilizada es proveniente de la planta refinadora de alúmina CVG Bauxilum C.A., ubicada en Guayana, Venezuela, la cual fue seleccionada mediante un muestreo no probabilístico, del tipo casual o accidental. Se calcinó aproximadamente 1 g del residuo, a temperaturas de 600, 700 y 800 °C por tres horas. Los sólidos fueron extraídos de la mufla, y enfriados a temperatura ambiente.

Método experimental. La composición elemental del lodo rojo original se determinó mediante el método de fluorescencia de rayos X (XRF), empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos X de energía dispersiva EDAX modelo 8400. El análisis de difracción de rayos X (DRX), se realizó mediante un difractómetro Phillips PW 3442 con una radiación de cobre $\text{CuK}\alpha = 1,54060 \text{ \AA}$, en un intervalo de 5° a 80° (2 θ), con un paso

de 0,1°. El espectro obtenido se contrastó con la base de datos libre de información cristalográfica (COD, por sus siglas en inglés).

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 un espectrofotómetro SHIMATZU FTIR-4800S, trabajando en un intervalo de barrido de 4000 a 400 cm^{-1} , la muestra sólida se diluyó en bromuro de potasio anhidro (KBr) para la formación de una fina pastilla.

Adicionalmente, se obtuvo el espectro de reflectancia difusa (RD) y las coordenadas en el espacio de color CIE 1976 ($L^*a^*b^*$), mediante un espectrofotómetro MiniScan XE Plus modelo N° D/8-S, utilizando un campo de visión de 10° (CIE 1964) y un iluminante D65 (correspondiente a la luz del día a 6500 K). La señal producida se registró en forma de reflectancia R cubriendo un intervalo entre 400 y 700 nm.

Finalmente, el espectro fue suavizado 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. En la curva de la SD se identificaron los mínimos que corresponden a las transiciones electrónicas del hierro, en la capa 3d⁵. A partir de las coordenadas de color se determinó el índice de enrojecimiento del lodo rojo, mediante el cual se estimó el contenido de hematita en las muestras [6], según la siguiente ecuación (1).

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

Donde:

R_{Lab} : índice de enrojecimiento, adim

L^* : luminosidad, adim

a^* : coordenada rojo/verde

b^* : coordenada amarillo/azul

El tamaño de cristal se estimó mediante la ecuación de Scherrer [7] (vea la ecuación (2)).

$$\beta = \frac{k\lambda}{FWHM(S) \cos(\theta)} \quad (2)$$

Donde:

β : tamaño promedio del cristal.

k : factor de forma del cristal, su valor es de 1,0.

λ : longitud de onda de la radiación utilizada (λ_{Cu}).

$FWHM(S)$: ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

La calcinación a las temperaturas de 600, 700 y 800 °C, se realizó en una mufla Barnstead / Thermolyne 6000 con una rampa de calentamiento de 5 °C/min.

3. Resultados y discusión

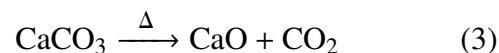
Análisis de fluorescencia de rayos X (XRF). El lodo rojo bajo estudio, está compuesto de varios elementos entre los que resaltan silicio, calcio, manganeso, bismuto, cinc, estaño, aluminio e hierro (Tabla 1). Sin embargo, se esperaba una menor concentración de aluminio, ya que, este elemento es el extraído en la síntesis de alúmina [8], 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 [9], lo que a su vez influirá en el comportamiento de éste en los tratamientos posteriores.

Tabla 1: Composición elemental del lodo rojo proveniente de la industria CVG Bauxilum C.A..

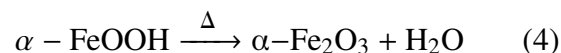
Elemento	Composición \pm 0,001 %
Aluminio (Al)	43,944
Hierro (Fe)	36,432
Silicio (Si)	13,111
Titanio (Ti)	3,315
Calcio (Ca)	2,480
Circonio (Zr)	0,281
Azufre (S)	0,199
Manganeso (Mn)	0,060
Cromo (Cr)	0,049
Bismuto (Bi)	0,031
Niobio (Nb)	0,025
Galio (Ga)	0,023
Estaño (Sn)	0,022
Cobre (Cu)	0,014
Cinc (Zn)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

Difracción de rayos X (DRX). El análisis elemental y la caracterización de las fases del lodo rojo se ha reportado muchas veces [1, 8, 10]. No obstante, estos datos no son uniformes [1]. Entre las principales fases identificadas para el lodo rojo generado por CVG Bauxilum C.A (Figura 1), se encuentra la sílice SiO₂ (COD: 9013321), α -FeOOH goethita (COD: 9002158), α -Fe₂O₃ hematita (COD: 9009782), gibbsita (COD: 1011081), anatasa (COD: 9008216), ilmenita (COD: 9010915), carbonato de calcio (COD: 9013565), cancrinita (COD: 9004054) y albita (COD: 9001634).

El pico ubicado a 26,63 presenta una intensidad apreciablemente significativa en la muestra original, debido a la presencia de diversas sustancias; una vez calcinada por encima de 600 °C, hay una disminución apreciable en su magnitud, lo que puede atribuirse a la descomposición de la vaterita (CaCO₃), de acuerdo a la ecuación (3).



La línea de difracción identificada a 68,28 se asociaba a la suma de las señales correspondientes a la anatasa, la cancrinita y la goethita presentes normalmente en el lodo rojo [8]; no obstante su ausencia a temperaturas superiores de 600 °C permite relacionarla únicamente a la goethita que se deshidrata a hematita (ecuación (4)), las dos primeras sustancias no tienden a descomponerse bajo esta condición.



Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). El espectro obtenido (Figura 2), presenta una banda ancha en el intervalo entre 2700 cm⁻¹ y 3700 cm⁻¹, que puede atribuirse a los diferentes grupos OH solapados, en especial aquellos asociados a los metales y al agua [11]; mientras que la mostrada a 1585 cm⁻¹ se debería a las vibraciones de flexión de la molécula de agua [12]. Al calcinar la muestra, se observó que la primera banda disminuye al aumentar la temperatura de calcinación, y la segunda está ausente a temperaturas superiores de 600 °C, a

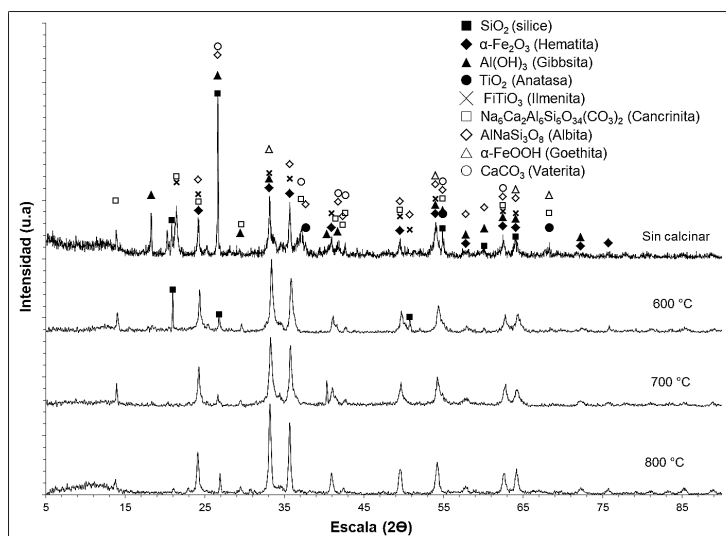


Figura 1: Patrón de DRX del lodo rojo sin calcinar y de las muestras calentadas a 600, 700 y 800 °C.

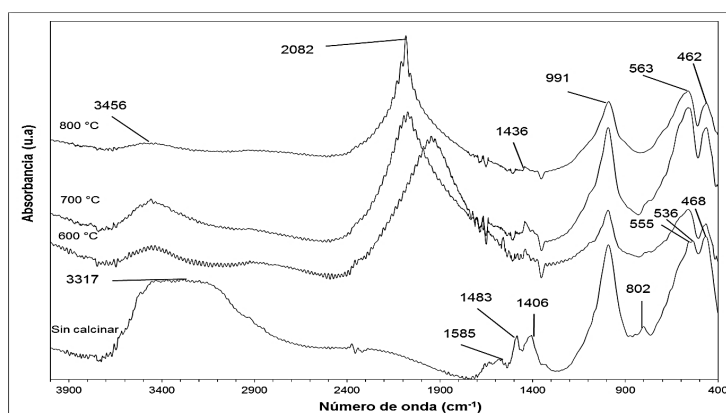


Figura 2: Espectro FT-IR del lodo rojo calcinado a diferentes temperaturas.

consecuencia de la pérdida de agua físicamente absorbida y aquella enlazada químicamente [1].

Las bandas observadas cerca de 1406 y 1483 cm^{-1} se deben a las vibraciones del ion carbonato (CO_3^{2-}) [13], su disminución a temperaturas superiores de 600 °C es atribuible a la pérdida de dióxido de carbono (CO_2), por la conversión del carbonato de calcio (CaCO_3) a óxido de calcio (CaO). Por otra parte, la cancrinita se descompone totalmente a temperaturas superiores de 949 °C [14], lo que justifica la existencia de la banda alrededor de 1436 cm^{-1} a la temperatura de 800 °C, asociada a las vibraciones del CO_3^{2-} presentes en dicha sustancia. En la región inferior a 1000 cm^{-1} , se observan bandas correspondientes a vibraciones de tensión de Si(Al)-O, posiblemente asociados a la cancrinita presente como fase mineralógica

detectada en el lodo rojo [11], así como también aquellas asociadas a los metales presentes en la muestra hierro (Fe) y calcio (Ca).

De acuerdo a Gotić [12], la goethita presenta vibraciones de flexión cerca de 802 cm^{-1} , y debido a su conversión a hematita cuando se sometió el lodo rojo a calcinación explica que no se observara en los respectivos espectros (por encima de 600 °C). Cornell [15] indican que la hematita presenta bandas en 345, 470 y 540 cm^{-1} las que corresponden a las observadas en 536 y 468 cm^{-1} . Finalmente, se puede notar que la banda situada en 555 cm^{-1} y solapada por las anteriores, se debe a las vibraciones de tensión de Al-O [16]. Sin embargo, por encima de 600 °C sólo se puede ver una banda a 462 cm^{-1} que se asocia a la hematita, y otra a 563 cm^{-1} que representa al enlace Al-O. Es importante

destacar que, la banda observada alrededor de 2082 cm^{-1} representa una interferencia del equipo de medición.

Espectroscopia de reflectancia difusa (RD). Al analizar las gráficas obtenidas (Figura 3), se puede observar que presenta un cambio de pendiente entre 500 y 600 nm, que es característico de sustancias con colores rojizos [17]. En el mismo orden de ideas, las mencionadas curvas presentan pocas variaciones al aumentar la temperatura de calcinación. Sin embargo, estas curvas, por si solas, brindan muy poca información sobre las características de la mezcla [18].

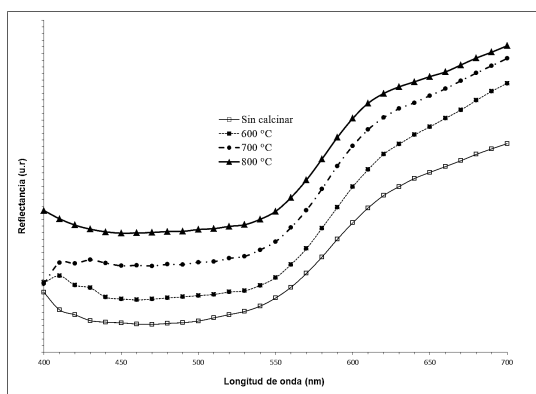


Figura 3: Espectro de reflectancia difusa (RD) para el lodo rojo calcinado a diferentes temperaturas.

Posteriormente, una vez parametrizada la curva con la función de Kubelka – Munk y aplicada la segunda derivada respecto a la longitud de onda (Figura 4), se identificó un mínimo bastante pronunciado a ≈ 610 nm, el cual se puede asociar a la transición de pares electrónicos, $2(^6A_1) \rightarrow 2(^4T_1)$, en la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) presente en la muestra; no obstante se observó un desplazamiento de ésta desde ≈ 529 nm, lo que podría deberse a la composición química del lodo rojo (Tabla 1), donde se identificaron diferentes metales como el manganeso y vanadio. Los mencionados elementos pueden sustituir al hierro en la estructura de la hematita influenciando la posición de las bandas [15].

Por otra parte, la banda observada a ≈ 490 nm para las muestras calcinadas a 600 °C y 700 °C, podría ser asignada a la transición electrónica, $^6A_{1g} \rightarrow ^4T_{1g}$ (4G) la cual es característica de

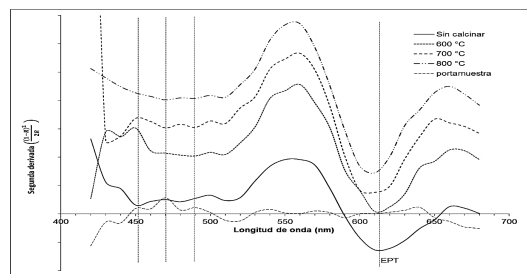


Figura 4: segunda derivada de la función de remisión para el lodo rojo calcinado a diferentes temperaturas.

complejos octaédrica del manganeso (II) [19]. Finalmente, las observadas a ≈ 450 nm para la muestra sin calcinar y la de ≈ 470 nm para aquella obtenida 700 °C, se asignan a la transición $^6A_1 \rightarrow ^4E^4A_1$, en la hematita. Los mínimos restantes, se asociaron a la interferencia del portamuestra utilizado.

Caracterización colorimétrica. Las coordenadas de color para cada muestra, en el sistema CIEL*a*b* (Tabla 2), en general presentan valores similares a los valores reportados por Comell y Schwertmann [15], para la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), lo que permite evidenciar el alto contenido de este óxido de hierro en el lodo rojo; adicionalmente se observó un incremento en los valores correspondiente al rojo (a^*) y amarillo (b^*) al calcinar la muestra a 600 °C; sin embargo al aumentar la temperatura no se presentó una correlación en la coordenada b^* . En el caso de a^* , se evidenció una ligera disminución. Mientras que, la luminosidad (L^*) presentó variaciones muy leves ($\approx 5\%$).

Para explicar este comportamiento, se pueden considerar los posibles cambios en la composición del lodo rojo al incrementarse la temperatura, el aumento inicial en el índice de enrojecimiento se justifica por la conversión de la goethita a hematita (II). Sin embargo, las descomposición de otras sales al aumentarse la temperatura, como es el caso de la gibsita [1] pudo contribuir en el incremento de la concentración de otras especies, como es el caso del manganeso (Mn) y el vanadio (V) las cuales presentan sus propias bandas, que llevan cambios de color hacia el verde [15]; en consecuencia el

valor de a^* disminuye, afectando de esta manera al índice de enrojecimiento (1). En este sentido, la mayor concentración de hematita corresponde a la muestra calcinada a 600 °C (Tabla 2).

Tabla 2: Coordenadas de color CIEL*a*b* e índice de enrojecimiento para el lodo rojo calcinado a diferentes temperaturas.

Muestra	$L^* \pm 0,01$	$a^* \pm 0,01$	$b^* \pm 0,01$	$R_{ab} \times 10^{-3} \pm 0,03$
Sin calcinar	24,81	17,95	17,45	1,10
600 °C	23,55	22,04	19,74	1,94
700 °C	24,13	21,67	22,03	1,54
800 °C	23,49	21,26	20,86	1,81
Hematita	37	21,55	19,40	
(Estándar ⁺)	25 – 45	8,40 –	3,23 –	
		22,87	35,22	

⁺: Adaptado de Cornell [15].

Los valores entre paréntesis corresponden a la desviación recomendada del valor promedio, los valores fueron transformados desde el espacio CIEL*C*H*.

Tamaño de cristal. El tamaño promedio de partícula estimado (Tabla 3), evidencia una disminución cuando la muestra se calcinó a 600 °C, esto se puede asociar a la descomposición de sustancias como el carbonato de calcio (CaCO_3), y a la pérdida de agua absorbida en los cristales (Figura 2). Una vez calcinada la muestra, no se observó un efecto significativo de la temperatura sobre esta variable, manteniéndose en el orden de los ≈ 20 nm.

Tabla 3: Tamaños de cristal estimados el lodo rojo a diferentes temperaturas de calcinación mediante el método de Scherrer.

Muestra	Tamaño de cristal ± 1 nm
Sin calcinar	71
600 °C	27
700 °C	22
800 °C	28

4. Conclusiones

Al calcinar la muestra de lodo rojo se observó la descomposición de la vaterita (CaCO_3) y la conversión de goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$); lo cual se evidenció mediante un incremento significativo del índice de enrojecimiento del lodo rojo. De la misma forma hubo un cambio significativo en las coordenadas de color y en el tamaño de cristal. Sin embargo, una vez calcinada la muestra, por encima de 600 °C no se observó una variación significativa en las mencionadas propiedades. Estos resultados pueden ser utilizados en estudios futuros que pretendan explorar las aplicaciones del lodo rojo en catálisis, síntesis de pigmentos, materiales de construcción, entre otros.

5. Referencias

- [1] Chuan-sheng Wu and Dong-yan Liu. Mineral phase and physical properties of red mud calcined at different temperatures. *Journal of Nanomaterials*, 2012:1–6, 2012.
- [2] Ricardo Alfredo Galarraga, Rodrigo R. Carneiro, Robert E. Keane, and Giao Nguyen. CVG-bauxilum red mud neutralization. In *Light Metals-Warrendale-Proceedings*, pages 133–140. TMS, 2002.
- [3] Pascale Vachon, Rajeshwar D. Tyagi, Jean Christian Auclair, and Kevin J. Wilkinson. Chemical and biological leaching of aluminum from red mud. *Environmental science & technology*, 28(1):26–30, 1994.
- [4] S. Ruyters, J. Mertens, E. Vassilieva, B. Dehandschutter, A. Poffijn, and E. Smolders. The red mud accident in Ajka (Hungary): plant toxicity and trace metal bioavailability in red mud contaminated soil. *Environmental Science & Technology*, 45(4):1616–1622, 2011.
- [5] Harekrushna Sutar, Subash Chandra Mishra, Santosh Kumar Sahoo, Ananta Prasad chakraverty, and Himanshu Sekhar Maharana. Progress of red mud utilization: An overview. *American Chemical Science Journal*, 4(3):255–279, 2014.
- [6] Vidal Barrón and Jose Torrent. Use of the Kubelka-Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour. *European Journal of Soil Science*, 37(4):499–510, 1986.
- [7] Ma. Luisa Ramón García. *Determinación del tamaño de cristal utilizando el software Jade 6.5*. Centro de Investigación en Energía, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2007.
- [8] Velásquez Rincones Alejandra José. Efecto de las condiciones de predeasilación y digestión sobre el nivel

- de sílice usando bauxita los Pijiguaos durante el proceso Bayer en CVG-Bauxilum. Trabajo Especial de Grado, Departamento de Química, Escuela de Ciencias, Núcleo de Sucre, Universidad de Oriente, Venezuela, 2008.
- [9] Edilson Marques Magalhães, Emanuel Negrão Macedo, Danielly Da Silva Quaresma, Jose Antonio da Silva Souza, and João Nazareno Nonato Quaresma. Extraction of iron oxide and concentration of titanium compounds in red mud. In *EPD Congress 2012*, pages 345–352. Wiley Online Library, 2012.
- [10] Yan-Na Zhang and Zhi-Hua Pan. Characterization of red mud thermally treated at different temperatures. *Journal of Jinan University (Science and Technology)*, (4):293–297, 2005.
- [11] Wentao Liang. Characterisation and reuse of solid wastes. Master's Thesis, Queensland University of Technology, Australia, 2014.
- [12] Marijan Gotić and Svetozar Musić. Mössbauer, FT-IR and FE SEM investigation of iron oxides precipitated from FeSO₄ solutions. *Journal of Molecular Structure*, 834-836:445 – 453, 2007. MOLECULAR SPECTROSCOPY AND MOLECULAR STRUCTURE 2006.
- [13] Alexander Becker, Ulrich Bismayer, Matthias Epple, Helge Fabritius, Bernd Hasse, Jianmin Shi, and Andreas Ziegler. Structural characterisation of X-ray amorphous calcium carbonate (ACC) in sternal deposits of the crustacea *Porcellio scaber*. *Dalton Transactions*, pages 551–555, 2003.
- [14] I. Hassan. The thermal behavior of cancrinite. *The Canadian Mineralogist*, 34:893–900, 1996.
- [15] R. M. Cornell and Udo Schwertmann. *The Iron oxides : structure, properties, reactions, occurrences, and uses*. Wiley-VCH, 2 edition, 2003.
- [16] Christian Ignacio Morgan Villela. Síntesis, desarrollo y optimización de un catalizador para la producción verde de biodiesel. Tesis de Maestría, Escuela Superior de Química y Ciencias Extractivas, Instituto Politécnico Nacional, México, 2011.
- [17] CIE. Colorimetry. Technical report, International Commission on Illumination, 2004. 3rd Edition.
- [18] J. Torrent and V. Barrón. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. In Arthur T. Hubbard, editor, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, pages 1438–1446. Marcel Dekker, 2002.
- [19] Marie-Louise Gerwien, HeLga Hartwig, Uwe NohL, Hans-Jurgen Richter-Ditten, PauL VeLic, and RudolF Warncke. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*. Springer-Verlag, 8th edition, 1983.